



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κατασκευή αντιδραστήρα για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές υπό πίεση και αξιολόγηση της λειτουργίας με νέα φωτοκαταλυτικά υλικά

Βερόνικα Όλγα Χαντζάκου

Πτυχιούχος Τμήματος Επιστήμης των Υλικών Πανεπιστημίου Πατρών

ΑΜ: 51118026

Επιβλέπων: Χρήστος Αργυρούσης, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κατασκευή αντιδραστήρα για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές υπό πίεση και αξιολόγηση της λειτουργίας με νέα φωτοκαταλυτικά υλικά

Βερόνικα Όλγα Χαντζάκου

Πτυχιούχος Τμήματος Επιστήμης των Υλικών Πανεπιστημίου Πατρών

ΑΜ: 51118026

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Χρήστος Αργυρούσης, Καθηγητής, Σχολής Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

Αντώνης Καραντώνης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών,

Ε.Μ.Π.

Άγγελος Μαρκόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών,

Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2021

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας, κύριο Χρήστο Αργυρούση, καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο ερευνητικό θέμα αλλά και για την καθοδήγηση του σε όλη την διάρκεια παραμονής μου στο εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών. Πρέπει επίσης να ευχαριστήσω έναν από τους σημαντικότερους συνεργάτες μου τον Δρ. Παύλο Πανδή, μεταδιδακτορικό συνεργάτη του τμήματος Χημικών Μηχανικών στο εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών, που με την συνεχή καθοδήγηση, με τις γνώσεις και την εμπειρία του προσέφερε μεγάλη βοήθεια στον σχεδιασμό και την κατασκευή της φωτοκαλυτικού αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία. Θα ήθελα επίσης να πω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, την μαμά μου Σάντα Λαγκέκα και τον μπαμπά μου Θεόδωρο Χαντζάκο που με στήριξαν όλο αυτό το χρονικό διάστημα έτσι ώστε να ολοκληρώσω το μεταπτυχιακό μου. Άλλο ένα μεγάλο ευχαριστώ πρέπει να πω στις αδερφές μου Φραντζέσκα και Έφη Χαντζάκου, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που προσέφερε σε υπολογιστικά και σχεδιαστικά θέματα καθώς και στην συγγραφή της εργασίας. Δεν θα μπορούσα να μην δείξω την ευγνωμοσύνη μου για την καθημερινή βοήθεια, των συναδέλφων διδακτορικών του εργαστηρίου Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών, Χρήστο Βαίτσης και Ειρήνη Κανέλλου στην διεξαγωγή πειραμάτων και στην επίλυση προβλημάτων - δυσκολιών που προέκυπταν κατά καιρούς. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το μηχανουργείο και τον ιδιοκτήτη του Παντελή Γόβατζη, με το οποίο υπήρχε άψογη συνεργασία και καταφέραμε να κατασκευάσουμε τον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων. Τέλος τους φίλους μου Αγγελική Καρακασίδη και Γιάννη Παπαγεωργίου που με στηρίξανε σ' όλη αυτή την διαδρομή για την ολοκλήρωση του μεταπτυχιακού μου.

Περίληψη

Ο στόχος της μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η κατασκευή ενός φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Έτσι κατασκευάστηκε ένας κυλινδρικού σχήματος αντιδραστήρας αλουμινίου. Στο κέντρο του προσαρμόζεται ο κυλινδρικός χαλαζίας, στο εσωτερικό του οποίου τοποθετείται η πηγή ακτινοβολίας. Όλα τα μέρη του αντιδραστήρα είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μόνωση του.

Οι καταλύτες που επιλέχθηκαν ήταν εμπορικές τιτανίες και πραγματοποιήθηκε διακόσμηση τιτανίας (Degussa) με χαλκό (Cu). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των φωτοκαταλυτών με την χρήση διαλύματος χρωστικής Μπλε του μεθυλενίου (Methylene Blue, MB), ενώ τα δείγματα επίσης χαρακτηρίστηκαν μέσω περίθλασης ακτίνων Χ.

Η λειτουργία της διάταξης είχε ως στόχο την υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα υπό πίεση, με υπεριώδη ακτινοβολία για παραγωγή μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα. Χρησιμοποιήθηκε υπεριώδη ακτινοβολία α (UV-A) και γ (UV-C) και η συγκέντρωση των αερίων CO₂ και H₂ ήταν 1:5. Το σύστημα τέθηκε σε πιέσεις 2, 4, 6 και 7 bar. Η ανάλυση των αερίων δειγμάτων του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε με αέρια χρωματογραφία (GC).

Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα επιλέχθηκαν να τοποθετηθούν δύο καταλύτες, η τιτανία νανομετρικής κλίμακας (Degussa) και η διακοσμημένη τιτανία. Η πηγή ακτινοβολίας που πραγματοποίησε την μετατροπή ήταν η υπεριώδης ακτινοβολία γ (UV-C). Στα πειράματα, τα αέρια στον αντιδραστήρα ήταν αραιωμένα και καθαρά. Τέλος, με βάση την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, η διακοσμημένη τιτανία με χαλκό οδήγησε σε αποτελεσματικότερη μετατροπή.

Λέξεις-Κλειδιά: Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας, Υψηλές πιέσεις, Υδρογόνωση, Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), Τιτανία (TiO₂), Cu/TiO₂, UV-A, UV-C.

Abstract

The aim of the master's thesis was to build a high-pressure photocatalytic reactor for photocatalytic applications. Thus, was constructed a cylindrical aluminum reactor. In the center is positioned the cylindrical quartz, inside which is placed the radiation source. All parts of the reactor are connected together in such a manner so as to obtain the insulation.

The catalysts selected were commercial titanium, decorated titanium (Degussa), with copper (Cu). Experiments were performed to study the photocatalytic efficiency of photocatalysts, using a solution of methylene blue dye (Methylene Blue, MB), also, the samples were characterized by X-ray diffraction.

The operation of the device was aimed at the hydrogenation of carbon dioxide under pressure, with ultraviolet radiation to produce methane and carbon monoxide. Ultraviolet α (UV-A) and γ (UV-C) radiation was used and the concentration of CO_2 and H_2 gases was 1:5. System's pressure was 2, 4, 6 and 7 bar. The analysis of the reactor's gas samples was performed by gas chromatography (GC).

Inside the reactor were placed two catalysts, nano-scale titania (Degussa) and the decorated titania. The source of radiation which carried out the conversion was ultraviolet γ (UV-C) radiation. In the experiments, the gases in the reactor were diluted and clean. Finally, based on the processing of the results, the decorated titanium with copper led to a more efficient conversion.

Keywords: Photocatalytic reactor, High pressures, Hydrogenation, Carbon dioxide (CO_2), Titanium (TiO_2), Cu/TiO_2 , UV-A, UV-C.

Περιεχόμενα

1. ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	2
1.1 Κατάλυση.....	2
1.2 Φωτοκατάλυση	4
1.3 Ομογενής και Ετερογενής κατάλυση	6
1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	7
2. ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ	8
2.1 Θεωρία των ημιαγωγών	8
2.2 Ημιαγωγοί n και p τύπου	9
2.3 Ενέργεια και Στάθμη Fermi	10
2.4 Διέγερση ημιαγωγών μέσω φωτεινής ακτινοβολίας.....	12
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	15
3. ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	16
3.1 Εισαγωγή	16
3.2 Διοξείδιο του Τιτανίου TiO_2	16
3.3 Κρυσταλλικές δομές του TiO_2	18
3.4 Ιδιότητες της Τιτανίας	19
3.5 Φωτοκαταλυτική ενεργότητα της τιτανίας	20
3.6 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα.....	21
3.7 Φωτοκαταλυτικές Εφαρμογές της Τιτανίας.....	22
3.8 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης	25
3. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	28
4. ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ	30
4.1 Εισαγωγή.....	30
4.2 Το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα CO_2	31
4.3 Υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα για παραγωγή μεθανίου.....	31
4.4 Η αντίδραση της υδρογόνωσης του CO_2 σε μεθάνιο.....	33
4.5 Μέθοδοι μετατροπής του CO_2	33
4.5.1 Ηλεκτροχημική αναγωγή.....	33
4.5.2 Φωτοηλεκτροχημική αναγωγή.....	34
4.5.3 Θερμοχημική αναγωγή.....	34
4.5.4 Φωτοαναγωγή του CO_2	35

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	39
5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ	42
5.1 Γενική ταξινόμηση των φωτοαντιδραστήρων.....	42
5.1.1 Φωτοαντιδραστήρες πολτού για τη αναγωγή του CO ₂	43
5.1.2 Φωτοαντιδραστήρες με σταθερή κλίση.....	47
5.1.3 Φωτοαντιδραστήρες μεμβράνης	49
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	52
6. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ	56
6.1 Εισαγωγή.....	56
6.2 Κατασκευή.....	57
7. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	65
7.1 Φωτοκαταλυτική διάταξη για έλεγχο απορρόφησης στο UV-Vis.....	65
7.2 Τιτανίες.....	67
7.3 Σύνθεση νανοσωματιδίων CuO διακοσμημένα στην επιφάνεια TiO ₂	67
7.4 Αποδόμηση του Μπλε μεθυλενίου.....	69
7.5 Σύστημα ελέγχου και ποσοτικού προσδιορισμού αντιδρώντων και προϊόντων ...	70
7.6 Ρύθμιση και έλεγχος των αντιδρώντων αερίων	71
8. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ.....	73
8.1 Πειραματική διαδικασία	73
8.2 Παρασκευή και τοποθέτηση δειγμάτων στον αντιδραστήρα	74
8.2.1 Εισαγωγή	74
8.2.2 Παρασκευή δειγμάτων.....	74
8.2.3 Τοποθέτηση του καταλύτη στο θάλαμο του αντιδραστήρα.....	76
8.3 Πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας.....	78
8.3.1 Εισαγωγή	78
8.3.2 Λαμπάκια υψηλών θερμοκρασιών UVA.....	78
8.3.3 Λαμπτήρας UV-A	79
8.3.4 Λαμπτήρες UV-C.....	80
8.4 Ποσοτικοποίηση των αντιδρώντων και προϊόντων	82
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	84
9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	85
9.1 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση.....	85
9.2 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	87

9.3	Υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα	89
9.4	Τα δείγματα μετά την πειραματική διαδικασία	97
9.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	101
10.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	102
10.1	Συμπεράσματα	102
10.2	Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	102

Λίστα Εικόνων

<i>ΕΙΚΟΝΑ 1.1: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΣΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΕΑ) ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΙΑΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ [1].</i>	2
<i>ΕΙΚΟΝΑ 1.2: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ – ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗΣ [1].</i>	5
<i>ΕΙΚΟΝΑ 2.1: ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΓΙΑ ΜΕΤΑΛΛΑ, ΜΟΝΩΤΕΣ ΚΑΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ (ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ, P-ΤΥΠΟΥ ΚΑΙ N-ΤΥΠΟΥ) [6].</i>	9
<i>ΕΙΚΟΝΑ 2.2: ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ FERMI ΣΤΟΥΣ (1) ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ, (2) N-ΤΥΠΟΥ ΕΞΩΓΕΝΕΙΣ ΚΑΙ (3) P-ΤΥΠΟΥ ΕΞΩΓΕΝΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ [9].</i>	12
<i>ΕΙΚΟΝΑ 2.3: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ FERMI-DIRAC ΜΕ ΤΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ [11].</i>	12
<i>ΕΙΚΟΝΑ 2.4: ΦΩΤΟΔΙΕΓΕΡΣΗ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ [13].</i>	14
<i>ΕΙΚΟΝΑ 3.1: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΤΙΤΑΝΙΑΣ [2].</i>	22
<i>ΕΙΚΟΝΑ 3.2: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ, ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΡΥΠΟΥ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΕΝΟΣ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ ΤΙΤΑΝΙΑΣ. (VB: ΖΩΝΗ ΣΘΕΝΟΥΣ, CB: ΖΩΝΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ) [3].</i>	25
<i>ΕΙΚΟΝΑ 4.1: ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ CO₂ [2].</i>	30
<i>ΕΙΚΟΝΑ 4.2: ΤΑ ΧΗΜΙΚΑ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ CO₂ ΣΕ ΧΗΜΙΚΑ ΚΑΙ ΚΑΥΣΙΜΑ [11].</i>	32
<i>ΕΙΚΟΝΑ 4.3: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ CO₂ [9].</i>	32
<i>ΕΙΚΟΝΑ 4.4: ΕΠΙΠΕΔΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΤΩΝ ΖΩΝΩΝ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΘΕΝΟΥΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ [41].</i>	36
<i>ΕΙΚΟΝΑ 4.5: ΜΟΝΤΕΛΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥ ΑΝΑΤΑΣΗ ΚΑΙ ΤΟΥ ΡΟΥΤΗΛΙΟΥ [57].</i>	38
<i>ΕΙΚΟΝΑ 5.1: ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΦΩΤΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ CO₂ ΣΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ [47].</i>	42
<i>ΕΙΚΟΝΑ 5.2: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΕΞΩΤΕΡΙΚΑ ΦΩΤΙΣΜΕΝΟΥ ΦΩΤΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ (ΦΩΤΙΖΕΤΑΙ ΑΠΟ ΠΛΕΥΡΕΣ) [27].</i>	46
<i>ΕΙΚΟΝΑ 5.3: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΕΞΩΤΕΡΙΚΑ ΦΩΤΙΣΜΕΝΟΥ ΦΩΤΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ (ΦΩΤΙΖΕΤΑΙ ΑΠΟ ΠΑΝΩ) [28].</i>	46
<i>ΕΙΚΟΝΑ 5.4: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΕΙΔΗΣ ΠΗΓΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΠΟΥ ΒΡΙΣΚΕΤΑΙ ΕΣΩΤΕΡΙΚΑ [11].</i>	47
<i>ΕΙΚΟΝΑ 5.5: ΦΩΤΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΛΙΝΗΣ (Α)ΟΡΙΖΟΝΤΙΟΣ ΓΙΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ CO₂ ΜΕ H₂O ΚΑΙ / Η H₂ [41] ΚΑΙ (Β)ΟΡΙΖΟΝΤΙΟΣ ΣΩΛΗΝΟΕΙΔΗΣ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΦΙΛΜ ΔΙΠΛΗΣ ΣΤΡΩΣΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΟ ΣΕ ΓΥΑΛΙΝΗ ΠΛΑΚΑ [40].</i>	49
<i>ΕΙΚΟΝΑ 5.6: ΦΩΤΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΣΩΛΗΝΟΕΙΔΗΣ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΛΙΝΗΣ (Α)ΚΑΘΕΤΟΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΟΥ CO₂ ΣΕ ΜΕΘΑΝΟΛΗ [40] ΚΑΙ (Β) ΚΑΘΕΤΟΣ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΔΙΑΣΚΟΡΠΙΣΜΕΝΟ ΣΕ ΜΟΡΦΗ ΣΚΟΝΗΣ ΣΤΟΝ ΠΥΘΜΕΝΑ ΤΟΥ ΔΟΧΕΙΟΥ [41].</i>	49
<i>ΕΙΚΟΝΑ 5.7: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΣΕ ΦΩΤΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ [43].</i>	51
<i>ΕΙΚΟΝΑ 6.1: ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΤΟΥ ΚΥΛΙΝΔΡΙΚΟΥ ΘΑΛΑΜΟΥ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.</i>	58
<i>ΕΙΚΟΝΑ 6.2: ΔΙΠΛΕΣ ΜΑΥΡΕΣ ΦΛΑΝΤΖΕΣ ΓΙΑ ΜΟΝΩΣΗ.</i>	58
<i>ΕΙΚΟΝΑ 6.3: ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΠΛΕΥΡΑ ΑΠΟ ΤΟ ΚΑΠΑΚΙ ΤΟΥ ΘΑΛΑΜΟΥ.</i>	58
<i>ΕΙΚΟΝΑ 6.4: ΚΑΠΑΚΙ ΚΥΛΙΝΔΡΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕ ΒΙΔΕΣ.</i>	59
<i>ΕΙΚΟΝΑ 6.5: ΣΤΗΡΙΓΜΑΤΑ ΔΙΑΤΑΞΗΣ.</i>	59
<i>ΕΙΚΟΝΑ 6.6: ΜΠΟΡΝΤΟ ΦΛΑΝΤΖΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΣΦΙΚΤΗΡΑ ΚΑΙ ΔΥΟ ΦΛΑΝΤΖΕΣ ΜΑΥΡΕΣ ΣΤΟ ΚΑΠΑΚΙ ΤΟΥ ΘΑΛΑΜΟΥ.</i>	59
<i>ΕΙΚΟΝΑ 6.7: ΚΑΠΑΚΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕ ΜΑΝΟΜΕΤΡΟ.</i>	60
<i>ΕΙΚΟΝΑ 6.8: ΔΙΑΤΑΞΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.</i>	60
<i>ΕΙΚΟΝΑ 6.9: ΠΡΟΣΟΦΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ.</i>	61
<i>ΕΙΚΟΝΑ 6.10: ΚΑΤΟΨΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ.</i>	62
<i>ΕΙΚΟΝΑ 6.11: ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΕΠΑΝΩ ΜΕΡΟΥΣ ΤΟΥ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ.</i>	63
<i>ΕΙΚΟΝΑ 6.12: ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΚΑΤΩ ΜΕΡΟΥΣ ΤΟΥ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ.</i>	64

ΕΙΚΟΝΑ 7.1: Ο ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΘΑΛΑΜΟΣ ΜΕΣΑ ΣΤΟΝ ΟΠΟΙΟ ΤΟΠΟΘΕΤΕΙΤΑΙ ΤΟ ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΣ.	65
ΕΙΚΟΝΑ 7.2: ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ ΟΡΑΤΟΥ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ, ΜΟΝΤΕΛΟ U-5100 ΗΙΤΑΧΙ.	66
ΕΙΚΟΝΑ 7.3: ΣΥΣΚΕΥΗ ΠΕΡΙΟΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ, ΜΟΝΤΕΛΟ BRUCKER D8 FOCUS.	66
ΕΙΚΟΝΑ 7.4: ΔΙΑΤΑΞΗ ΠΕΡΙΟΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΜΕ ΤΟΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΤΟ ΔΕΙΓΜΑ.	67
ΕΙΚΟΝΑ 7.5: Η ΓΕΛΗ ΤΙΟ ₂ ΚΑΙ CUCl ₂ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΑΝΑΔΕΥΞΗ.	68
ΕΙΚΟΝΑ 7.6: ΤΟ ΔΕΙΓΜΑ ΤΙΟ ₂ CUCl ₂ ΜΕΤΑ ΤΟ ΠΥΡΙΑΝΤΗΡΙΟ.	68
ΕΙΚΟΝΑ 7.7: Η ΣΚΟΝΗ ΤΙΟ ₂ CUCl ₂	69
ΕΙΚΟΝΑ 7.8: ΦΟΥΡΝΟΣ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ.	69
ΕΙΚΟΝΑ 7.9: Ο ΘΑΛΑΜΟΣ ΤΟΥ ΦΟΥΡΝΟΥ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ.	69
ΕΙΚΟΝΑ 7.10: ΑΕΡΙΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ SCIION 436-GC ΤΗΣ BRUKER.	71
ΕΙΚΟΝΑ 7.11: ΚΑΠΑΚΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.	71
ΕΙΚΟΝΑ 7.12: MASS FLOW CONTROLLER (ΕΛΕΓΚΤΕΣ ΡΟΗΣ ΑΕΡΙΩΝ).	72
ΕΙΚΟΝΑ 8.1: (1) ΦΙΑΛΕΣ ΑΕΡΙΩΝ (CO ₂ , H ₂ , HE) (2) ΕΛΕΓΚΤΕΣ ΡΟΗΣ ΑΕΡΙΩΝ, (3) ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΚΑΙ (4) ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ.	74
ΕΙΚΟΝΑ 8.2: ΓΥΑΛΑΚΙ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΟ ΜΕ ΡVA-ΤΙΟ ₂	75
ΕΙΚΟΝΑ 8.3: ΚΥΛΙΝΔΡΙΚΑ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑ ΜΕ ΤΑΙΝΙΑ ΔΙΠΛΗΣ ΟΨΗΣ ΚΑΙ ΣΚΟΝΗ ΤΙΟ ₂	75
ΕΙΚΟΝΑ 8.4: ΚΥΛΙΝΔΡΙΚΟ ΚΟΜΜΑΤΙ ΧΑΛΑΖΙΑ ΜΕ ΤΑΙΝΙΑ ΔΙΠΛΗΣ ΟΨΗΣ ΚΑΙ ΣΚΟΝΗ ΤΙΟ ₂ -CUCl ₂	76
ΕΙΚΟΝΑ 8.5: ΠΕΡΙΜΕΤΡΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.	76
ΕΙΚΟΝΑ 8.6: ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΣΕ ΚΟΝΤΙΝΗ ΑΠΟΣΤΑΣΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.	77
<i>ΕΙΚΟΝΑ 8.7: ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΙΣ ΠΛΕΥΡΕΣ ΤΟΥ ΘΑΛΑΜΟΥ.</i>	<i>77</i>
ΕΙΚΟΝΑ 8.8: ΔΕΙΓΜΑ ΤΙΟ ₂ CUCl ₂ ΣΤΟ ΘΑΛΑΜΟ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.	78
ΕΙΚΟΝΑ 8.9: ΛΑΜΠΑΚΙΑ HI POWER LED.	79
ΕΙΚΟΝΑ 8.10: ΤΑ ΛΑΜΠΑΚΙΑ HI POWER LED, UV-A.	79
ΕΙΚΟΝΑ 8.11: ΛΑΜΠΤΗΡΑΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ UV-A 11W.	80
ΕΙΚΟΝΑ 8.12: ΤΟΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟΣ Ο ΛΑΜΠΤΗΡΑΣ UV-A ΣΤΟΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.	80
ΕΙΚΟΝΑ 8.13: ΛΑΜΠΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ UVC 11W.	81
ΕΙΚΟΝΑ 8.14: ΤΟΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟΣ Ο ΛΑΜΠΤΗΡΑΣ UV-C ΣΤΟΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.	81
ΕΙΚΟΝΑ 8.15: ΛΑΜΠΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ UV-C 60W.	82
ΕΙΚΟΝΑ 8.16: ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΛΑΜΠΤΗΡΑ UV-C 60W ΣΤΟΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.	82
ΕΙΚΟΝΑ 9.1: ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΙΟ ₂ ΜΕ ΡVA ΣΤΟ ΘΑΛΑΜΟ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ UV-A ΛΑΜΠΑΚΙΑ.	98
ΕΙΚΟΝΑ 9.2: ΤΟ ΔΕΙΓΜΑ ΤΙΟ ₂ (DEGUSSA) ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ ΑΠΟ UV-A ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.	98
<i>ΕΙΚΟΝΑ 9.3: ΤΟ ΔΕΙΓΜΑ ΤΙΟ₂CUCl₂ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ ΑΠΟ UV-A ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.</i>	<i>99</i>
<i>ΕΙΚΟΝΑ 9.4: ΤΟ ΔΕΙΓΜΑ ΤΙΟ₂CUCl₂ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ ΑΠΟ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.</i>	<i>100</i>

Λίστα Διαγραμμάτων

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.1: ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ (%) – ΧΡΟΝΟΣ (ΜΙΝ), ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ UV-A.....	85
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.2: ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ (%) – ΧΡΟΝΟΣ (ΜΙΝ), ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ UVC.....	86
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.3: ΦΑΣΜΑΤΑ XRD ΑΠΟ ΤΙΣ ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΤΙΤΑΝΙΕΣ, ΟΠΟΥ ΑΝΑΤΑΣΗ ▲ ΚΑΙ ΡΟΥΤΙΛΙΟ ○.....	88
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.4: ΦΑΣΜΑΤΑ TiO ₂ -DEGUSSA ΚΑΙ TiO ₂ CuO, ΟΠΟΥ ΑΝΑΤΑΣΗ ▲, ΡΟΥΤΙΛΙΟ ○ ΚΑΙ CuO ★.....	88
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.5: ΠΟΣΟΣΤΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ CO ₂ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ), ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ (ΔΕΞΙΑ).....	90
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.6: ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ), ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ (ΔΕΞΙΑ).....	91
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.7: ΠΟΣΟΣΤΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ CO ₂ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ), ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ (ΔΕΞΙΑ).....	92
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.8: ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ), ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ (ΔΕΞΙΑ).....	93
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.9: ΠΟΣΟΣΤΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ CO ₂ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ), ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ (ΔΕΞΙΑ).....	94
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.10: ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ), ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ (ΔΕΞΙΑ).....	95
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.11: ΠΟΣΟΣΤΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ CO ₂ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ), ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ (ΔΕΞΙΑ).....	96
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.12: ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ), ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ (ΔΕΞΙΑ).....	97

Λίστα από Πίνακες

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1: ΟΙ ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ TiO_2 [12].	18
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2: ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ TiO_2 [12] [13].	20
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1: ΤΙΤΑΝΙΕΣ ΚΑΙ ΚΑΠΟΙΑ ΒΑΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥΣ.	67
ΠΙΝΑΚΑΣ 9.1: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟΔΟΜΗΣΕΩΝ ΣΤΟ UV-A ΚΑΙ UV-C.	87
ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2: ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΟΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.	90
ΠΙΝΑΚΑΣ 9.3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΡΑΙΩΜΕΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ.	92
ΠΙΝΑΚΑΣ 9.4: ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΑΡΑΙΩΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΩΝ ΑΕΡΙΩΝ.	94
ΠΙΝΑΚΑΣ 9.5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΡΑΙΩΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΩΝ ΑΕΡΙΩΝ.	96

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

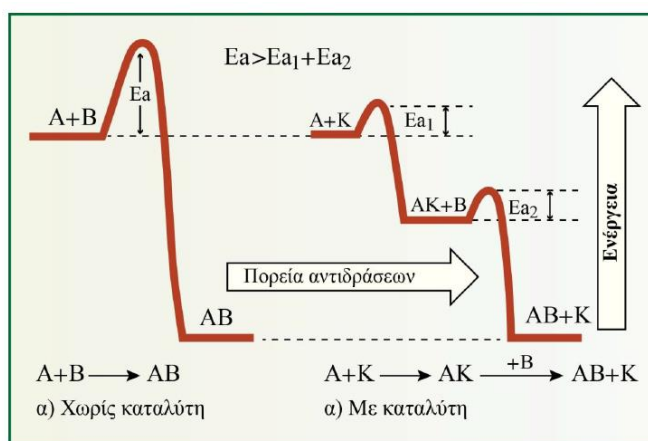
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

1. ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

1.1 Κατάλυση

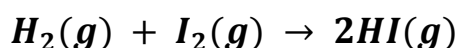
Ο όρος κατάλυση περιγράφει μια διεργασία κατά την οποία ένα υλικό-καταλύτης ενεργοποιείται και αλλάζει τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς οι ίδιες να καταναλίσκονται και χωρίς να μεταβάλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες.

Για να ξεκινήσει μία αντίδραση πρέπει να σπάσουν οι δεσμοί των αντιδρώντων σωμάτων, γεγονός που απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Κατά την διάρκεια της αντίδρασης, έχουμε την ανάπτυξη νέων δεσμών για τον σχηματισμό των προϊόντων και την απελευθέρωση ενέργειας. Η *ενέργεια ενεργοποίησης* (E_a) είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την έναρξη μιας χημικής αντίδρασης. Η δράση των καταλυτών έχει ως στόχο τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης γιατί όσο μικρότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα της αντίδρασης (Εικόνα 1.1). Ο καταλύτης ουσιαστικά έχει την ευθύνη για τον μηχανισμό της αντίδρασης μέσω διαφορετικών μεταβατικών καταστάσεων, που απαιτούν μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης για το σχηματισμό τους.



Εικόνα 1.1: Επίδραση του καταλύτη στη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) και στην αύξηση της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης [1].

Για παράδειγμα, με την προσθήκη μιας μικρής ποσότητας καταλύτη στο μίγμα της αντίδρασης:



έχουμε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης κατά 1000 φορές, καθώς ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης κατά περίπου 40 kJ/mol. Έτσι με την

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης δίνεται σε περισσότερα μόρια να αντιδράσουν. Με την χρήση ενός πολύ αποτελεσματικού καταλύτη μία αντίδραση που κανονικά προχωράει πολύ αργά μπορεί να πραγματοποιηθεί σχεδόν ακαριαία στην ίδια θερμοκρασία. Μια σημαντική διευκρίνιση είναι ότι οι καταλύτες αλλάζουν την κινητική αλλά όχι τη θερμοδυναμική μιας αντίδρασης. Έτσι, ένας καταλύτης δεν μπορεί να προκαλέσει μια αντίδραση που θερμοδυναμικά είναι αδύνατον να συμβεί.

Σε δύο θεωρίες στηρίζεται η ερμηνεία της καταλυτικής δράσης μέσω μείωσης της ενέργειας ενεργοποίησης, αυτές των «*ενδιαμέσων προϊόντων*» και της «*προσρόφησης*». Στη θεωρία «*ενδιαμέσων προϊόντων*», ένα μόριο αντιδρώντος αναπτύσσει χημικό δεσμό με την επιφάνεια (δραστική θέση) του καταλύτη σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο προϊόν, το οποίο με τη σειρά του αντιδρά με ένα δεύτερο μόριο αντιδρώντος οδηγώντας στο σχηματισμό του τελικού προϊόντος και την αναγέννηση του καταλύτη. Οι ενέργειες ενεργοποίησης των δύο σταδίων είναι σημαντικά χαμηλότερες από αυτή της συνολικής μη-καταλυτικής αντίδρασης με αποτέλεσμα τόσο η ταχύτητα των δύο σταδίων όσο και της συνολικής καταλυτικής αντίδρασης να είναι μεγαλύτερες από την ταχύτητα της μη-καταλυτικής αντίδρασης. Η θεωρία «*προσρόφησης*», αναφέρεται στην ετερογενή κατάλυση και στηρίζεται στην προσρόφηση των αερίων αντιδρώντων μορίων στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, με επακόλουθη αντίδραση ανάμεσα σε δύο γειτονικά ροφημένα μόρια προς σχηματισμό του μορίου του προϊόντος πάνω στον καταλύτη. Στην συνέχεια ακολουθεί εκρόφηση του μορίου του προϊόντος και αναγέννηση της επιφάνειας/δραστικών θέσεων του καταλύτη για να δεχτούν νέα αντιδρώντα μόρια. Όπως και στην περίπτωση της θεωρίας των ενδιαμέσων προϊόντων, έτσι και σ' αυτή την περίπτωση, σχηματίζεται ουσιαστικά ένα «ενδιάμεσο» ροφημένο προϊόν με ενέργεια ενεργοποίησης πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη μη-καταλυτική αντίδραση ενώ έχει ήδη προηγηθεί η αρχική προσρόφηση των αντιδρώντων μορίων η οποία είναι εξώθερμη [3] [4].

Η ικανότητα που έχει κάποιος καταλύτης να αυξάνει το ρυθμό μιας αντίδρασης ονομάζεται *καταλυτική δραστικότητα*. Ένα χαρακτηριστικό μέτρο της καταλυτικής δραστικότητας είναι η *μετατροπή*, X_A , που ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των mol της αντιδρώσας ουσίας που μετατράπηκαν σε διάφορα προϊόντα προς τον αρχικό αριθμό των mol της αντιδρώσας ουσίας. Η σύγκριση της δραστικότητας ή μετατροπής δύο ή περισσότερων καταλυτών γίνεται στις ίδιες συνθήκες αντίδρασης και για την ίδια μάζα καταλύτη και αναλογία καταλύτη/αντιδρώντων. Όταν η καταλυτική δραστικότητα ή η μετατροπή εκφράζονται ως προς τη μονάδα του χρόνου, όταν δηλαδή καταγράφεται η μετατροπή των αντιδρώντων σε διάφορες χρονικές στιγμές από την αρχή της αντίδρασης, τότε μπορεί να προσδιοριστεί η

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

ταχύτητα της αντίδρασης (*rate*, r) σε μονάδες mol αντιδρώσας ουσίας ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα μάζας καταλύτη. Ένα εξίσου σημαντικό χαρακτηριστικό των καταλυτών, είναι ότι μπορούν να επιδράσουν και να κατευθύνουν την *εκλεκτικότητα* μιας αντίδρασης προς την παραγωγή συγκεκριμένων επιθυμητών προϊόντων. Όσον αφορά τη βιομηχανική παραγωγή, οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιούνται οι διάφορες καταλυτικές διεργασίες είναι πολύ πιο έντονες και «επίπονες» για έναν καταλύτη, σε σύγκριση με πιο απλά εργαστηριακά πειράματα και δοκιμές δραστηριότητας και εκλεκτικότητας. Για παράδειγμα, στην καταλυτική πυρόλυση κλασμάτων πετρελαίου προς ελαφρότερα κλάσματα, όπως βενζίνη και ντίζελ, οι ζεολιθικοί καταλύτες απενεργοποιούνται από το κωκ που σχηματίζεται πάνω στην επιφάνειά τους λόγω αντιδράσεων πυρόλυσης, σχηματισμού αρωματικών δακτυλίων και συμπύκνωσης. Θα πρέπει, λοιπόν, να μπορούν οι καταλύτες να ενεργοποιηθούν ξανά, έτσι ώστε να έχουν μεγάλη «διάρκεια ζωής», με επακόλουθη μείωση του κόστους της όλης διεργασίας. Με βάση τα παραπάνω, η *σταθερότητα - απενεργοποίηση - αναγέννηση* είναι εξίσου σημαντικά χαρακτηριστικά ενός καταλύτη, ειδικότερα όταν πρόκειται να εφαρμοστεί σε πραγματικές βιομηχανικές διεργασίες.

1.2 Φωτοκατάλυση

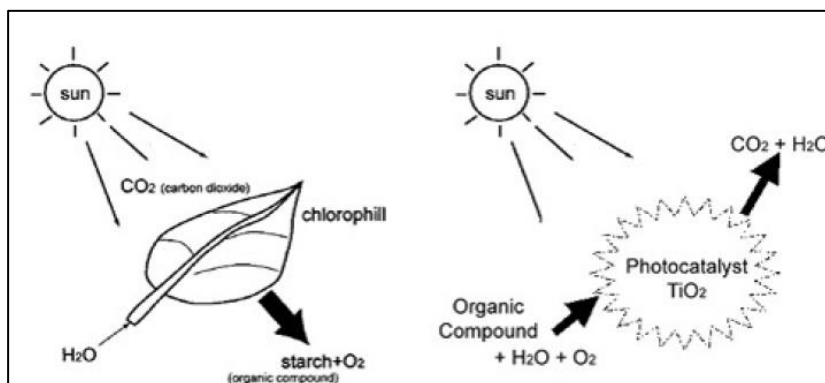
Φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη. Ένας καταλύτης δεν αλλάζει, ούτε τροποποιείται ή καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης. Η φωτοευαισθητοποίηση περιλαμβάνει μια διαδικασία στην οποία μία φωτοχημική μεταβολή λαμβάνει χώρα σε μία μοριακή ουσία ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ακτινοβολίας από μια άλλη μοριακή ουσία που ονομάζεται φωτοευαισθητοποιητής.

Ένας γνωστός τύπος φωτοκαταλύτη και μάλιστα βιοκαταλύτης είναι η χλωροφύλλη των φυτών. Πολύ εύκολα μπορεί η φωτοκατάλυση να συγκριθεί με τη φωτοσύνθεση. Με τον ίδιο τρόπο που η χλωροφύλλη απορροφά το ηλιακό φως για να μετατρέψει το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα σε οξυγόνο και γλυκόζη, έτσι η φωτοκατάλυση δημιουργεί ισχυρό οξειδωτικό μέσο για να διασπάσει κάθε οργανική ύλη σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, υπό την παρουσία φωτοκαταλύτη, φως και νερού (Εικόνα 1.2).

Στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών τη φωτοκατάλυση θα μπορούσαμε να την ορίσουμε ως τη διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων, από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου κύματος. Φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης ορίζεται ως η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς. Μία από τις πιο σημαντικές πτυχές της περιβαλλοντικής

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

φωτοκατάλυσης είναι η διαθεσιμότητα ενός υλικού, όπως η τιτανία (TiO_2), το οποίο φαίνεται να είναι ένας ιδανικός φωτοκαταλύτης από πολλές απόψεις [2].



Εικόνα 1.2: Σύγκριση φωτοκατάλυσης – φωτοσύνθεσης [1].

Στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης η οποία περιγράφει μια διεργασία όπου ένα υλικό ενεργοποιείται αλλάζοντας τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης. Η βασική διαφορά τους όρους έγκειται στον τρόπο ενεργοποίησης του καταλύτη ή του φωτοκαταλύτη. Κάποιοι φωτοκαταλύτες ενεργοποιούνται με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας [8], ενώ οι καταλύτες συνήθως ενεργοποιούνται θερμικά [7].

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο και λειτουργεί κατά τρόπο ανάλογο με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία τα οποία αποτελούν έναν από τους 3 τρόπους φωτοβολταϊκής μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, επαφή p-n, δίοδος Schottky, φωτοηλεκτροχημικά ηλιακά στοιχεία [9]. Με τις κατάλληλες τροποποιήσεις η χρησιμοποίηση των παραπάνω τρόπων μας δίνει την δυνατότητα μετατροπής της ηλιακής ενέργειας εκτός από ηλεκτρική, επιπλέον και σε χημική. Με τον φωτισμό ενός ημιαγωγικού ηλεκτροδίου με ενέργεια φωτός μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα, δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος, ηλεκτρόνια (e^-) και τις οπές (h^+). Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες στο διάλυμα, στην μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια [10].

Στις Προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης εντάσσονται τόσο η ετερογενής όσο και η ομογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση. Η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση στηρίζεται όμως σε διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το φωτισμό ημιαγωγικών υλικών με ακτινοβολία μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Κατά την φωτοενεργοποίηση των καταλυτών αυτών έχει ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό ηλεκτρονίων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

και οπών, τα οποία δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντιστοιχώς, ικανά να ξεκινήσουν μία σειρά χημικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, οι οποίες οδηγούν στην πλήρη καταστροφή των οργανικών ρύπων [9].

1.3 Ομογενής και Ετερογενής κατάλυση

Οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τις ομογενείς και τις ετερογενείς. Στις ομογενείς διεργασίες ο φωτοκαταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση ενώ στις ετερογενείς σε διαφορετική φάση [5]. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζεται στη δεύτερη περίπτωση καθώς ένα μεγάλο ποσοστό της έρευνας και των εφαρμογών στη φωτοκατάλυση υπάγεται στην κατηγορία αυτή [8].

Η ετερογενής φωτοκατάλυση έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες:

1. Κάνει χρήση υπεριώδους φωτός χαμηλής συχνότητας με τους ημιαγωγούς να δρουν ως φωτοκαταλύτες και καταλήγει να οδηγεί σε πλήρη μετατροπή των ρύπων σε ανόργανα υλικά σε περιβαλλοντικά μη επιβλαβείς ενώσεις. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις βοηθούν έτσι ώστε να γίνει εφικτή η καταστροφή των μη βιοαποδομήσιμων ρύπων.
2. Οι καταλυτικές διαδικασίες κανονικά απαιτούν υψηλή θερμοκρασία ή υψηλή πίεση, ενώ η φωτοκαταλυτική οξείδωση λειτουργεί στις συνθήκες περιβάλλοντος ή και λίγο υψηλότερες.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση βρίσκει εφαρμογή σε μια πληθώρα αντιδράσεων όπως [7] [6]:

1. Ο καθαρισμός του νερού και του αέρα
2. Μερικές ή ολικές οξειδώσεις οργανικών ενώσεων, σε νερά και απόβλητα (χλωροφαινόλες, φαινόλες, διοξίνες, χρωστικές ουσίες, τασιενεργές ουσίες κ.α.)
3. Αφυδρογόνωση
4. Απομάκρυνση αέριων ρύπων
5. Απομάκρυνση και Ανάκτηση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα (Ag, Au, Cu, Cr)
6. Φωτοδιάσπαση του νερού προς παραγωγή αέριου υδρογόνου
7. Απενεργοποίηση των καρκινικών κυττάρων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

1. Βιβλιογραφία

1. Κατσανάκη Α., “Φωτοκαταλυτική Δράση Νανοδομημένων Οξειδίων του Τιτανίου σε Πρότυπους Αντιδραστήρες Αερίων Ρύπων”, Αθήνα, 2012.
2. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, "TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications", 1999.
3. Αποστόλου Τριάδα, “Ανάπτυξη φωτοκαταλυτών g-C₃N₄ / BiVO₄ για οξείδωση αέριων ρύπων”, Πάτρα: Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, 2003.
4. Ross, J.R.H. “Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications”, Amsterdam: Elsevier, 2012.
5. Στυλίδη, Μ., “Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Αζωχρωμάτων από Βιομηχανικά”, Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, 2004.
6. Τόλη Δ., “Σύνθεση και χαρακτηρισμός και φωτοκαταλυτική δράση τροποποιημένων Αργιλικών Ορυκτών”, Τμήμα Γεωλογίας, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, “Ορυκτές ύλες και περιβάλλον”, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013.
7. Herrmann J-M., “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, *Catalyze et Environment, Ecole central de Lyon, France, Catal.* 1999.
8. D.I. Kondarides, V. Daskalaki, A. Patsoura, X.E. Verykios, “Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions”, *Catal. Lett.*, 2008.
9. Μορφόπουλος Βασίλειος, “Δυνατότητες εφαρμογής της τεχνολογίας της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης ως προχωρημένη μέθοδο επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων”, Τ.Ε.Ι Κρήτης, 2013.
10. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide”, *Progress in Solid State Chemistry*, 2004.
11. D.I. Kondarides, V. Daskalaki, A. Patsoura, X.E. Verykios, “Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions”, *Catal. Lett.*, 2008.

2. ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

2.1 Θεωρία των ημιαγωγών

Τα κρυσταλλικά υλικά σύμφωνα με τη κβαντική θεωρία των στερεών, παρουσιάζουν ενεργειακό διάγραμμα που χαρακτηρίζεται από τη παρουσία ενεργειακών ζωνών. Με τη βοήθεια της θεωρίας των ενεργειακών ζωνών γίνεται η διάκριση των στερεών σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές. Γενικότερα, η θεωρία των ενεργειακών ζωνών αναφέρει ότι αν σε έναν κρύσταλλο, πολλά άτομα συνέρχονται για το σχηματισμό ενός μορίου, κάθε στάθμη διευρύνεται σε ενεργειακή ζώνη [1]. Η κάθε ενεργειακή ζώνη διακρίνεται από ένα καθορισμένο ανώτατο και ένα κατώτατο άκρο εντός των οποίων γίνεται μετάπτωση ηλεκτρονίων με σχεδόν μηδενική ενέργεια. Στην περίπτωση της φωτοηλεκτροκατάλυσης μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι υψηλότερα κατειλημμένες ζώνες από ηλεκτρόνια και οι χαμηλότερα κενές ενεργειακές ζώνες. Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους (Valence Band, EVB) και η χαμηλότερα κενή ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, ECB). Η διαφορά ενέργειας που υπάρχει μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (band gap energy, E_g) και αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο του υλικού [2].

Ο ημιαγωγός ορίζεται ως το στερεό που οι τιμές της ειδικής αντίστασης είναι της τάξης του 10^{-4} - 10^{-7} Ωm ή εναλλακτικά ως το στερεό του οποίου το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών, σθένους και αγωγιμότητας, δεν υπερβαίνει τα 4 eV [3].

Τα στερεά σώματα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες (Εικόνα 2.1) [4,5]:

- Στους αγωγούς:

Η ζώνη σθένους και αγωγιμότητας αλληλεπικαλύπτονται και δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ τους. Αφού, οι κενές στάθμες είναι ενωμένες με τις κατειλημμένες στάθμες οπότε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων στις κενές στάθμες είναι αυτόματη.

- Στους ημιαγωγούς:

Οι στάθμες χωρίζονται λόγω της ύπαρξης της απαγορευμένης ζώνης, το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από 4 eV, σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταπηδήσουν από την ζώνη σθένους στην κενή ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό είναι εφικτό να συμβεί εφόσον υπάρξει μια θερμική διέγερση με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την τιμή του ενεργειακού χάσματος.

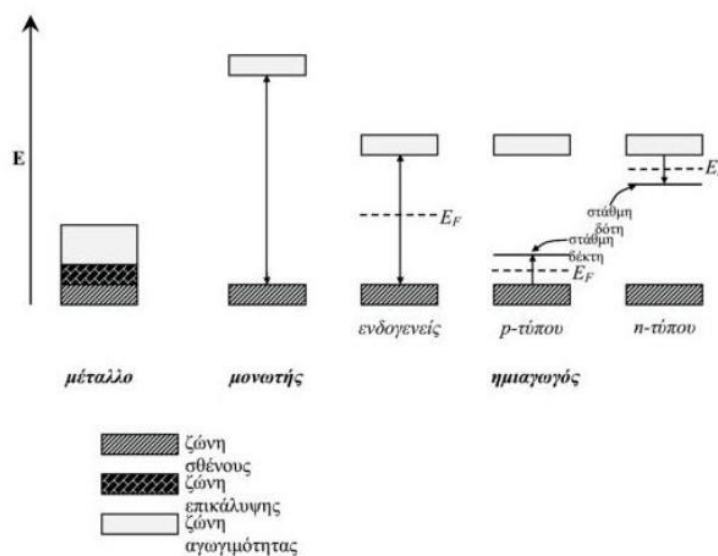
Κατά την μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου στην ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μια κενή θέση στη ζώνη σθένους που ονομάζεται οπή (hole) και είναι θετικά φορτισμένη. Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας είναι φορείς αγωγιμότητας έτσι και οι οπές της ζώνης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

σθένους, αφού, η εξουδετέρωσή τους από ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο ισοδυναμεί με μετακίνηση τους στην αντίθετη κατεύθυνση το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο των 4eV ($E_g < 4\text{eV}$), όταν τα ηλεκτρόνια σθένους διεγερθούν, είτε θερμικά, είτε φωτονικά, μπορούν να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα και να εισέλθουν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους κενές θέσεις, τις καλούμενες οπές (h^+) [2] [6].

- Στους μονωτές:

Το ενεργειακό χάσμα μεγαλύτερο ($E_g > 4\text{eV}$) και επομένως είναι αδύνατη η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας.



Εικόνα 2.1: Ενεργειακά διαγράμματα για μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς (ενδογενείς, p-τύπου και n-τύπου) [6].

2.2 Ημιαγωγοί n και p τύπου

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε δύο κατηγορίες [5] [6] [7] (Εικόνα 2.1) :

- Στους ενδογενείς ημιαγωγούς (intrinsic semiconductors), όπως το Si, το Ge και σύνθετοι ημιαγωγοί, όπως InAs, SiC, GaAs. Η κατηγορία αυτή χαρακτηρίζεται από την απουσία προσμίξεων (doping). Έτσι, η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους. Το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μικρό, έτσι με την πρόσπτωση φωτός τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και αφήνουν πίσω τις θετικά φορτισμένες οπές. Για κάθε μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας δημιουργείται μία οπή. Οι ενδογενείς ημιαγωγοί διεγείρονται θερμικά γι' αυτό τον λόγο εξαρτώνται σημαντικά από τη θερμοκρασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

- Στους εξωγενείς ημιαγωγούς είναι δυσκολότερη η διέγερση καθώς το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μεγάλο. Η αγωγιμότητα αυξάνεται από εξωγενή αίτια, οι στάθμες ενέργειας που δημιουργούνται είτε από την έλλειψη στοιχειομετρικής αναλογίας στον κρύσταλλο είτε με την αντικατάσταση ενός ξένου στοιχείου στο πλέγμα του ημιαγωγού (doping) προσφέρουν και τους περισσότερους φορείς φορτίου. Αναμενόμενο αποτέλεσμα να μην έχουν ίσες συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών (NiO, TiO₂, ZnO). Στην κατηγορία αυτή, η αγωγιμότητα οφείλεται στην απορρόφηση φωτός ή φωτονική διέγερση με ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος.

Με τη σειρά τους οι εξωγενείς (extrinsic semiconductors) διακρίνονται σε δύο τύπους ανάλογα με τον επικρατούντα φορέα φορτίου(Εικόνα 2.1) [2] [8]:

- Στους ημιαγωγούς τύπου n : Οι φορείς πλειονότητας σ' αυτή την κατηγορία (TiO₂, ZnO) είναι τα ηλεκτρόνια, άρα η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους. Στην περίπτωση n-ημιαγωγών, 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). Ως αποτέλεσμα, η αγωγιμότητα οφείλεται σε αρνητικούς φορείς φορτίου.
- Στους ημιαγωγούς τύπου p : Οι φορείς πλειονότητας στην κατηγορία αυτή (NiO) είναι οι οπές. Στην περίπτωση των p-ημιαγωγών, η έλλειψη αρνητικών φορέων φορτίου οφείλεται σε ενεργειακές στάθμες αποδεκτών που βρίσκονται σε μικρή απόσταση από το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους. Έτσι, 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). Ως αποτέλεσμα, η αγωγιμότητα τώρα οφείλεται στους θετικούς φορείς φορτίου.

2.3 Ενέργεια και Στάθμη Fermi

Με τη χρήση της ενέργειας επιπέδου Fermi (E_f) μπορεί να γίνει καλύτερη διάκριση των ημιαγωγών σε ενδογενείς, εξωγενείς, n και p τύπου [2]. Σε θερμοκρασία ίση με το απόλυτο μηδέν η θερμική ενέργεια που μεταφέρεται από το περιβάλλον στα ηλεκτρόνια είναι

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

μηδενική. Σύμφωνα με την αρχή του Pauli αυτό σημαίνει πως τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται σε όλο και υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. Η ανώτερη ενεργειακή στάθμη που καταλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια στο απόλυτο μηδέν ορίζεται ως Ενέργεια Fermi. Το επίπεδο Fermi ορίζεται ως το μέτρο της πιθανότητας κατάληψης από ηλεκτρόνια ή σπές μιας επιτρεπτής ενεργειακής στάθμης όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας [2]. Για θερμοκρασίες υψηλότερες του απολύτου μηδενός, τα ηλεκτρόνια δεν βρίσκονται σε συγκεκριμένη ενεργειακή στάθμη και έτσι η ενέργεια Fermi δεν μπορεί να ορισθεί με τον ίδιο τρόπο. Ορίζουμε ως Στάθμη Fermi, E_f την ενεργειακή στάθμη στην οποία υπάρχει 50% πιθανότητα να βρίσκεται ένα ηλεκτρόνιο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του απολύτου μηδενός. Σε ενεργειακές στάθμες με $E > E_f$ η πιθανότητα ύπαρξης ηλεκτρονίου είναι χαμηλότερη του 50% και επομένως θεωρούνται ελεύθερες. Αντίστοιχα, σε ενεργειακές στάθμες με $E < E_f$ η πιθανότητα ύπαρξης ηλεκτρονίου είναι μεγαλύτερη του 50% και επομένως θεωρούνται πλήρεις. Η στάθμη Fermi αποτελεί ένα δείκτη στο κατά πόσο υπάρχουν συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους [9].

Στην κατηγορία των ημιαγωγών και μονωτών η στάθμη Fermi βρίσκεται στο μέσο της απαγορευμένης ζώνης μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας και στους αγωγούς βρίσκεται εντός της ζώνης σθένους [2] [10].

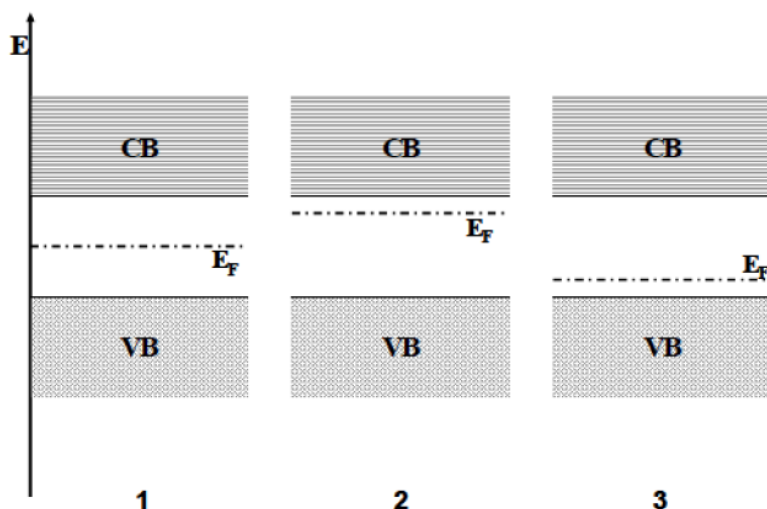
Στην Εικόνα 2.2, παρουσιάζονται οι ενεργειακές στάθμες στο επίπεδο Fermi και η διάκριση των ημιαγωγών:

1. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς το επίπεδο Fermi βρίσκεται ακριβώς στο μέσο της περιοχής του ενεργειακού χάσματος.
2. Στους εξωγενείς n-τύπου ημιαγωγούς το επίπεδο Fermi βρίσκεται πολύ κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας.
3. Στους εξωγενείς p-τύπου το επίπεδο Fermi βρίσκεται πολύ κοντά στη ζώνη σθένους.

Η πιθανότητα οι ενεργειακές στάθμες με ενέργεια E (eV), να καταληφθούν από ένα ηλεκτρόνιο, κάτω από συνθήκες θερμικής ισορροπίας, δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi- Dirac:

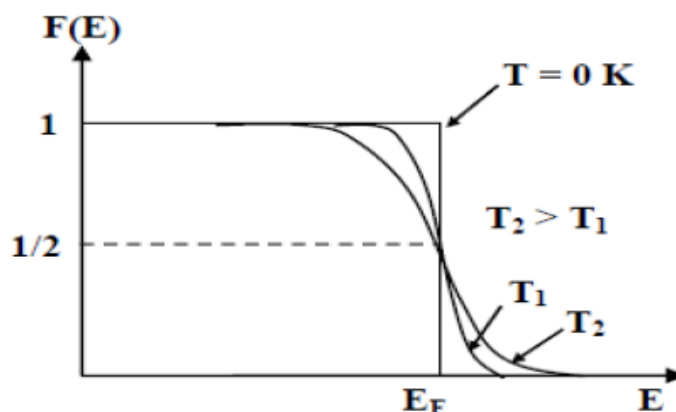
$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_f)}{kT}}}$$

Όπου k είναι η σταθερά Boltzman σε eV/K, T είναι η θερμοκρασία σε K και E_f το επίπεδο Fermi σε eV.



Εικόνα 2.2: Ενεργειακό επίπεδο Fermi στους (1) ενδογενείς ημιαγωγούς, (2) n-τύπου εξωγενείς και (3) p-τύπου εξωγενείς ημιαγωγούς [9].

Στην Εικόνα 2.3 έχουμε την μεταβολή της συνάρτησης Fermi-Dirac σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.



Εικόνα 2.3: Μεταβολή της συνάρτησης Fermi-Dirac με τη μεταβολή της θερμοκρασία [11].

2.4 Διέγερση ημιαγωγών μέσω φωτεινής ακτινοβολίας

Υπάρχουν δύο τρόποι διέγερσης ενός ημιαγωγού είτε θερμικά, είτε με την χρήση φωτονίων. Για την επίτευξη θερμικής διέγερσης, πρέπει ο ημιαγωγός να έχει μικρό ενεργειακό χάσμα, ώστε να μεταπηδήσουν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας [12]. Στην περίπτωση που η διέγερση θα γίνει φωτονικά, τα φωτόνια που προσπίπτουν πρέπει να είναι κατάλληλης συχνότητας ($hf \geq E_g$) για να μεταπηδήσουν το ενεργειακό χάσμα. Διότι η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

αγωγιμότητας γίνεται και μέσω οπτικής διέγερσης δηλαδή με την απορρόφηση ενός φωτονίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ζεύγους ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και μιας ελεύθερης οπής στη ζώνη σθένους. Έτσι, οι φορείς που δημιουργήθηκαν από την φωτοδιέγερση συνεισφέρουν στην αύξηση της πυκνότητας των ελεύθερων φορέων και συνεπώς στην αύξηση της αγωγιμότητας. Απαραίτητη προϋπόθεση για να γίνει αυτό είναι η ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου να υπερβαίνει το ενεργειακό χάσμα (E_g) του ημιαγωγού ($E_g \leq h\nu$) [2] [6].

Το μήκος κύματος του φωτονίου που αντιστοιχεί στη ενέργεια ζώνης χάσματος λ_g , μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο [6]:

$$\lambda_g (nm) = \frac{h * c}{E_g (eV)}$$

Επομένως, τα μήκη κύματος που είναι μεγαλύτερα από το λ_g δεν απορροφούνται από τον ημιαγωγό, ενώ στην περίπτωση που τα μήκη κύματος είναι μικρότερα από το λ_g , τα φωτόνια απορροφούνται μέσα σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του. Μέσα στον ημιαγωγό, η απόσβεση του φωτός ακολουθεί τον εκθετικό νόμο [6]:

$$I = I_0 * e^{-\alpha l}$$

Όπου I_0 είναι η ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας

I η ένταση της ακτινοβολίας σε βάθος l εντός ενός υλικού,

α είναι ο συντελεστής απορρόφησης (η τιμή του είναι το αντίστροφο του βάθους διείσδυσης).

Για παράδειγμα, για την τιτανία (TiO_2), το α έχει την τιμή $2.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ στα 320nm, και δείχνει ότι φως μήκους κύματος 320nm απορροφάται σε βάθος $l=0,348 \times 10^{-4} \text{ cm}$. Κοντά στο όριο, η τιμή του α αυξάνεται με αύξηση της ενέργειας των φωτονίων [6].

Βασικό κριτήριο στην επιλογή ενός ημιαγωγού για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, είναι να απορροφά σε μεγάλο εύρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής προσπίπτουσας ακτινοβολίας έτσι ώστε να αξιοποιείται όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας [6].

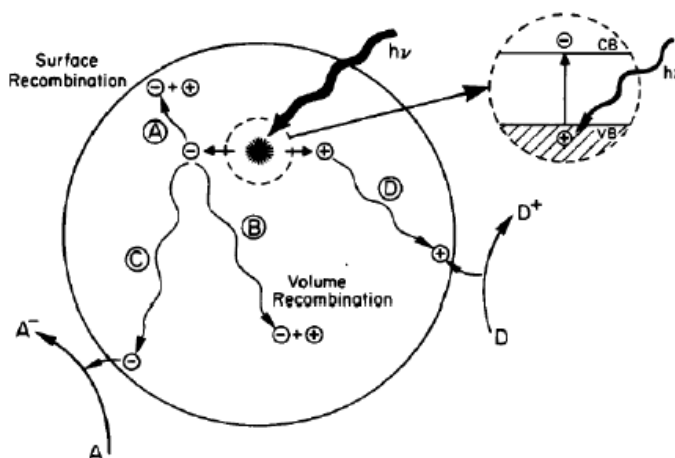
Επίσης, υπάρχει το ενδεχόμενο κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία όταν ο ημιαγωγός απορροφά ένα φωτόνιο κατάλληλης ακτινοβολίας, δημιουργούνται ζεύγη οπών και ηλεκτρονίων. Ένα μέρος αυτών των ζευγών είναι πιθανό να επανασυνδεθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού, εκλύοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας, ενώ στη μάζα του ημιαγωγού κάποια ζεύγη μπορούν να επανασυνδεθούν εκλύοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας στη μάζα του ημιαγωγού [2].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Όσα ζεύγη δεν επανασυνδέονται αντιδρούν με προσροφημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι οπές θα αντιδράσουν με μόρια που μπορούν να προσφέρουν ένα ηλεκτρόνιο (Donor, D) προκαλώντας την οξείδωσή τους ($D \rightarrow D^+$), ενώ τα ηλεκτρόνια θα αντιδράσουν με μόρια που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια (Acceptor, A) προκαλώντας την αναγωγή τους ($A \rightarrow A^-$). Μετά την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τον ημιαγωγό, οι αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι οι παρακάτω [2] (Εικόνα 2.4):

1. $h\nu \rightarrow e^- + h^+$
2. $e^- + h^+ \rightarrow$ θερμότητα (μάζα ημιαγωγού)
3. h^+ (επιφάνεια ημιαγωγού) + D \rightarrow D $^+$
4. e^- (επιφάνεια ημιαγωγού) + A \rightarrow A $^-$

Εξαιτίας της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και οπών η δραστηκότητα του ημιαγωγού ελαττώνεται, και για το λόγο αυτό επιδιώκεται η παρουσία κατάλληλων υλικών, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύουν τα ηλεκτρόνια ή τις οπές και να εμποδίσουν την επανασύνδεσή τους.



Εικόνα 2.4: Φωτοδιέγερση ημιαγωγού [13].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

2. Βιβλιογραφία

1. Μορφόπουλος Βασίλειος, “Δυνατότητες εφαρμογής της τεχνολογίας της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης ως προχωρημένη μέθοδο επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων”, Τ.Ε.Ι Κρήτης, 2013.
2. Carp , C.L. Huisman, A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide”, Progress in Solid State Chemistry, 2004.
3. Mills A., Le Hunte S., “An overview of semiconductor photocatalysis”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997.
4. Γαλανοπούλου Μαρία, “Μελέτη διατάξεων φωτοκατάλυσης για διάσπαση ρύπων” Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2013.
5. Seeker K., Semiconductor Physics: An introduction by Springer”, Springer, 1999.
6. B.O'Regan, M.Grätzel, D.Fitzmaurice, “Optical electrochemistry I: steady-state spectroscopy of conduction-band electrons in a metal oxide semiconductor electrode”, Chem.Phys. Letts., 1991.
7. Κόντος Α.Ι, “Ανάπτυξη Φωτοκαταλυτικών και Υπερουδρόφιλων Υλικών με Βάση το Διοξείδιο του Τιτανίου”, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2009.
8. Αθανασίου Δ., “Σχεδιασμός και βελτιστοποίηση φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα οπτικών ινών και μεμβράνης για καθαρισμό νερού”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθηνά, 2014.
9. Πεκάκης Π., “Επεξεργασία αποβλήτων Νηματοβαφείου με Φωτοκατάλυση TiO_2 ” Πολυτεχνείο Κρήτης, 2005.
10. Παπασάββα Παναγιώτα-Μαρία, " Σύγχρονες ηλεκτρονικές διατάξεις με οργανικά ημιαγωγιμα υλικά ", Τ.Ε.Ι., Κρήτης, 2010.
11. Maheshwar S., “The Photoelectrochemistry of Semiconductor /Electrolyte Solar Cells’, Photoelectrochemistry, Chapter 4, 2007.
12. Αριστοτέλης Τράπαλης, “Παρασκευή σύνθετων καταλυτών γραφενίου/ TiO_2 και μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητάς τους για την οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης Και Τεχνικής των Υλικών, Αθήνα 2014.
13. Πριονά Σοφία, “Μελέτη διατάξεων φωτοκατάλυσης για διάσπαση ρύπων”, Πάτρα, 2013.

3. ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

3.1 Εισαγωγή

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική διάσπαση των ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές όσο και οι φυσικοχημικές του ιδιότητες, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν στη λειτουργικότητα του συστήματος. Ο όρος καταλύτης στην ετερογενή φωτοκατάλυση, αναφέρεται σε εκείνα τα στερεά τα οποία είναι ικανά να επιταχύνουν χημικές αντιδράσεις, παρουσία ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος και δεν καταναλώνονται μετά το πέρας της διεργασίας. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται περισσότερο προέρχονται από την περιοχή των ημιαγωγικών υλικών. Τα στερεά αυτά, παρουσία φωτεινής ακτινοβολίας, μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης μιας αυθόρμητης, μη αντιστρεπτής χημικής αντίδρασης, χωρίς τα ίδια να καταναλώνονται ή να παθαίνουν κάποια χημική μεταβολή. Λειτουργούν δηλαδή σαν φωτοκαταλυτικά στοιχεία, μόνο που αντί των ημιαγωγικών ηλεκτροδίων χρησιμοποιούνται σκόνης ημιαγωγών υπό τη μορφή αιωρημάτων ή κολλοειδών διαλυμάτων και αναφέρονται ως φωτοκαταλύτες. Για να θεωρηθεί ένα στερεό ότι έχει καλές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες για επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων πρέπει να είναι [4] :

- Σε θέση να απορροφά και να αξιοποιεί την ορατή ή/και την υπεριώδη ακτινοβολία
- Βιολογικά και χημικά αδρανές
- Σταθερό και να μη φωτο-διαβρώνεται
- Χαμηλού κόστους
- Μη τοξικό

Οξειδία και σουλφίδια ημιαγωγών έχουν αρκετή ενέργεια για να προάγουν ή να καταλύσουν ένα μεγάλο αριθμό χημικών αντιδράσεων περιβαλλοντολογικού ενδιαφέροντος. Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ημιαγωγοί όπως TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , Fe_2O_3 , ZnO , SnO_2 , ZnS κ.α. [5]. Μεταξύ αυτών των ημιαγωγών, το διοξείδιο του τιτανίου ή η διακοσμημένη TiO_2 είναι ο πιο κοινά χρησιμοποιούμενος καταλύτης για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση υδατικών και αέριων ρύπων. [1].

3.2 Διοξείδιο του Τιτανίου TiO_2

Το χημικό στοιχείο τιτάνιο (titanium) είναι πολύ ανθεκτικό, αργυρόλευκο, όλκιμο μέταλλο μικρής πυκνότητας. Ο ατομικός αριθμός του είναι 22 και η σχετική ατομική μάζα του 47.867. Το χημικό του σύμβολο είναι "Ti" και ανήκει στην ομάδα 4 του περιοδικού πίνακα, στην περίοδο 4, στο d-τομέας και στην πρώτη κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης. Έχει θερμοκρασία τήξης 1668°C και θερμοκρασία βρασμού 3287°C .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Το τιτάνιο είναι το 9^ο πιο άφθονο στοιχείο και αποτελεί περίπου το 0,6 % w/w του στερεού φλοιού της Γης. Βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα έμβια όντα, τα πετρώματα, τα υδατικά συστήματα και τα εδάφη. Εμφανίζεται στη φύση πάντα ενωμένο και στα ορυκτά του υπάρχει συνήθως οξυγόνο αλλά και αλκαλιμέταλλα, μέταλλα αλκαλικών γαιών, σίδηρος, μαγγάνιο, χαλκός, πυρίτιο κ.ά.

Σκόνες TiO_2 χρησιμοποιούνται για το λευκό τους χρώμα από την αρχαιότητα, και είναι γνωστό ότι είναι χημικά σταθερές και αβλαβείς για τον άνθρωπο [6] [7]. Το TiO_2 διεγείρεται από μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας και γενικά δεν απορροφά στο φάσμα του ορατού. Η δραστηριότητά του στην ηλιακή ακτινοβολία είναι δυνατή επειδή μέρος αυτής είναι και κάποια μήκη κύματος υπεριώδους ακτινοβολίας. Αυτό το φαινόμενο γίνεται αντιληπτό από τη φθορά υφασμάτων και χρωμάτων, τα οποία περιέχουν TiO_2 , υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Η δράση του TiO_2 μελετάται επιστημονικά από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα [1] αλλά ο όρος "φωτοκαταλύτης" δεν χρησιμοποιήθηκε μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '70, όταν οι A. Fujishima και K. Honda μελέτησαν την ηλεκτροχημική φωτόλυση του νερού χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο TiO_2 . Από τότε, έχουν επίσης μελετηθεί η φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 και οι φωτοκαταλυτικές και υδροφιλικές ιδιότητες λεπτών υμενίων TiO_2 .

Η τιτανία χαρακτηρίζεται από υψηλή φωτεινότητα και μεγάλο δείκτη διάθλασης του φωτός ($n=2,7$), γεγονός που την κάνει ιδανική για δημιουργία λευκών χρωμάτων αλλά και για τον χρωματισμό τροφίμων, καλλυντικών ειδών, οδοντοπαστών, φαρμάκων, πλακών, πλαστικών, μελανιών και χαρτιών. Ένας ακόμα λόγος που κάνει την τιτανία ιδανική για χρωματισμό είναι και ο υψηλός δείκτης αδιαφάνειας. Το λευκό χρώμα που προσφέρει η τιτανία θεωρείται υψηλής ποιότητας και υψηλής καλυπτικότητας. Πέραν από τα προαναφερθέντα, η τιτανία βρίσκει μεγάλη εφαρμογή και στα αντιηλιακά, καθότι συνδυάζει τον υψηλό δείκτη διάθλασης, την απορρόφηση των βλαβερών υπεριώδων ακτίνων (UV) και την πολύ καλή αντίσταση σε αποχρωματισμό. Λαμβάνοντας υπόψη και την έλλειψη τοξικότητας, η τιτανία συμβάλλει στην δημιουργία ασφαλέστατων αντιηλιακών που όχι μόνο μπλοκάρουν τις ακτίνες UV αλλά και παρουσιάζουν ελάχιστη πιθανότητα αλλεργικής αντίδρασης για τους χρήστες. Οι πρόσφατες εξελίξεις στον ερευνητικό χώρο έμελλαν να προσθέσουν και άλλες χρήσεις στις ήδη υπάρχουσες για την Τιτανία.

Το οξείδιο του Ti^{4+} είναι ένα από τα πιο βασικά υλικά στην καθημερινή μας ζωή. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε διάφορα είδη χρωμάτων, καλλυντικών και τροφίμων. Στις μέρες μας, η ετήσια κατανάλωση διοξειδίου τιτανίου στον πλανήτη υπερβαίνει τα τρία εκατομμύρια τόνους. Είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου, εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου, με ενεργειακό χάσμα από 3 έως

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

3.2 eV. Έτσι για τη διέγερση του, απαιτείται ακτινοβολία στο υπεριώδες. Η E_f του TiO_2 βρίσκεται 1.6eV κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας ($ECB-E_f=1.6$ eV). Η παρουσία επιφανειακών ατελειών δομής (κενές θέσεις οξυγόνου) συντελεί στην δημιουργία ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα, περίπου στα 1-1.4 eV κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας. [8] Αυτές οι καταστάσεις εξηγούν τις "ουρές" οι οποίες εμφανίζονται στο φάσμα UV-Vis (οι καλούμενες και "ουρές" *Urbach*) [9] ενώ συγχρόνως επηρεάζουν και την συμπεριφορά του ημιαγωγού σε διάφορες εφαρμογές [10].


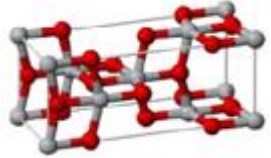
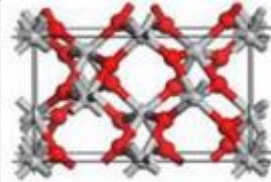
Το TiO_2 ως φωτοκαταλυτικό υλικό έχει την ικανότητα να αποσυνθέτει ρύπους, δυσώδεις χημικές ουσίες, τοξικές χημικές ουσίες, βακτήρια, κ.λ.π. Για παράδειγμα τα οργανικά συστατικά των χρωμάτων αποσυντίθενται ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής δράσης (*φαινόμενο paint-chalking*). Πρόσφατα, η εφαρμογή αυτή έχει επικεντρωθεί στην αποικοδόμηση υγρών (π.χ. αζωχρώματα) και αέριων ρύπων (π.χ. πτητικές οργανικές ενώσεις VOCs), που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την προστασία του περιβάλλοντος [11].

3.3 Κρυσταλλικές δομές του TiO_2

Το TiO_2 απαντά στη φύση σε τρία κυρίως ορυκτά με ίδια χημική σύσταση αλλά διαφορετική κρυσταλλική δομή. Οι τρεις κρυσταλλικές μορφές είναι (Πίνακας 3.1):

- Ρουτίλιο (τετραγωνική συμμετρία)
- Ανατάσης (τετραγωνική συμμετρία)
- Μπρουκίτης (ορθορομβική συμμετρία)

Πίνακας 3.1: Οι κυριότερες κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 [12].

Μορφή	Κρυσταλλικό σύστημα	Απεικόνιση
Ρουτίλιο	Τετραγωνικό	
Ανατάσης	Τετραγωνικό	
Μπρουκίτης	Ορθορομβικό	
Οι λευκές σφαίρες συμβολίζουν άτομα τιτανίου και οι κόκκινες άτομα οξυγόνου.		

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Στις δυο πρώτες μορφές που αναφέραμε οι κρύσταλλοι είναι τετραγωνικοί ενώ στον μπρουκίτη, ορθορομβικοί. Οι συνηθέστερες δομές είναι του ανατάση και του ρουτηλίου [4]. Η κάθε μορφή της TiO_2 διαφέρει όσον αφορά τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητές του. Συγκεκριμένα, η δομή του ανατάση είναι η περισσότερο ενεργή και αποδοτική, κάτι το οποίο σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια, το πορώδες, το μέγεθος των σωματιδίων και την ικανοποιητική προσρόφηση οξυγόνου, ιδιότητες οι οποίες οφείλονται στην κρυσταλλική του δομή. Η βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δράση του ανατάση σε σχέση με το ρουτηλίο σχετίζεται επίσης με τη στάθμη Fermi, η οποία είναι κατά 0,1 eV υψηλότερη στη περίπτωση του ανατάση με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια του ανατάση να μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας απορροφώντας μικρότερη ενέργεια. Το ενεργειακό χάσμα του ανατάση είναι 3,23 eV, έναντι 3,02 eV του ρουτηλίου. Με βάση αυτές τις τιμές προκύπτουν τα αντίστοιχα βέλτιστα μήκη κύματος ακτινοβολίας τα οποία είναι 385 nm και 410 nm (όρια της υπεριώδους ακτινοβολίας και της ορατής) για τον ανατάση και το ρουτηλίο αντίστοιχα, και μπορούν να ενεργοποιήσουν τη κάθε μορφή.

Το τιτάνιο δε βρίσκεται με τη μεταλλική του μορφή (ελεύθερο) στη φύση αλλά πάντα συνδεδεμένο με άλλα στοιχεία και γι' αυτό είναι απαραίτητο να εξαχθεί από τα ορυκτά του που είναι μεν διασπαρμένα σε όλη τη Γη αλλά σπανίως δημιουργούν κοιτάσματα μεγάλων συγκεντρώσεων. Βιομηχανικά η παραγωγή της τιτανίας πραγματοποιείται συνήθως με μετατροπή του ακατέργαστου οξειδίου του τιτανίου σε τετραχλωροτιτάνιο (TiCl_4) με τη μέθοδο της χλωρίωσης. Συγκεκριμένα, η ακατέργαστη πρώτη ύλη (που πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 90% TiO_2) αρχικά ανάγεται με άνθρακα και έπειτα οξειδώνεται με χλώριο για παραγωγή τετραχλωροτιτανίου. Έπειτα το τετραχλωροτιτάνιο διηθείται και επανοξειδώνεται με οξυγόνο για την παραγωγή καθαρού οξειδίου του Τιτανίου.

3.4 Ιδιότητες της Τιτανίας

Οι φυσικές ιδιότητες της TiO_2 παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω Πίνακα 3.2. Να σημειωθεί ότι όλες οι κρυσταλλικές φάσεις της TiO_2 είναι μη τοξικές και αδιάλυτες στο νερό, ενώ έχουν το ίδιο σημείο τήξης και βρασμού καθότι και ο ανατάσης και ο βρουκίτης μετατρέπονται σε ρουτλίο μετά τους 950 °C. Πέραν των αναφερθέντων στον πίνακα ιδιοτήτων, η TiO_2 χαρακτηρίζεται και από υπερυδροφιλικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Πίνακας 3.2: Φυσικά Χαρακτηριστικά του TiO_2 [12] [13].

Μοριακό Βάρος	79,87 g/mol
Πυκνότητα ρουτιλίου	4,23 g/ml
Πυκνότητα ανατάση	3,84 g/ml
Σημείο Τήξης	1850 °C
Σημείο Βρασμού	2500 °C
Διαλυτότητα στο νερό στους 20°C	0,01 g / 100 g H ₂ O
Τοξικότητα	ΟΧΙ

3.5 Φωτοκαταλυτική ενεργότητα της τιτανίας

Είναι ευρέως γνωστό ότι η φωτοκαταλυτική ενεργότητα της TiO_2 και άλλων ημιαγωγών μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με εναπόθεση στην επιφάνεια τους μικρών ποσοτήτων ευγενών μετάλλων (π.χ. Pt), τα οποία καταστέλλουν τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής. Τα εναποτιθέμενα μέταλλα δρουν σαν παγίδες ηλεκτρονίων καθώς τα ηλεκτρόνια πηγαίνουν αυθόρμητα σε αυτά και διαχέονται στην επιφάνεια τους.

Ωστόσο, το υψηλό κόστος τους και η σχετική περιορισμένη διαθεσιμότητα τους αποτελούν σημαντικούς περιορισμούς για την εφαρμογή τους σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες μεγάλης κλίμακας. Σαν αποτέλεσμα, υπάρχει ένα συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για την αντικατάστασή τους από ευρέως διαθέσιμα και φθηνότερα υλικά, όπως για παράδειγμα ο χαλκός και τα οξείδια του.

Οι καταλύτες TiO_2CuO έχουν μελετηθεί εκτενώς ως φωτοκαταλύτες σε αντιδράσεις που σχετίζονται με την αποικοδόμηση οργανικών ρύπων [14], την παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού [15] αλλά και ως ηλεκτρόδια σε φωτοηλεκτροχημικές αντιδράσεις [16].

Ο χαλκός χαρακτηρίζεται από την χαμηλή τοξικότητα που παρουσιάζει, καθώς και από το γεγονός ότι είναι φιλικός προς το περιβάλλον, φθηνός, άφθονος και εύκολα παρακευάσιμος.

Ο Cu, όπως ο Ag και ο Au, ανήκει στην 11^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, και έχει ένα ηλεκτρόνιο στο s τροχιακό πάνω από ένα πλήρως κατειλημμένο d τροχιακό ($[Ar] 3d^{10} 4s^1$). Εκεί οφείλεται η υψηλή ολκιμότητα και η ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι τα διάφορα είδη (0,I,II) του Cu μπορούν να βελτιώσουν την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα [17]. Πιο συγκεκριμένα, η οξειδωτική κατάσταση του χαλκού διαφέρει, με πιο συνηθισμένες τη μονοσθενή και δισθενή μορφή του (Cu^+ , Cu^{2+}).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Ωστόσο, το είδος του Cu (Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+}), ο ρόλος του κάθε είδους στην φωτοκατάλυση, καθώς και η συχνότητα εμφάνισης του κάθε είδους δεν είναι εύκολο να διευκρινιστούν [17].

Από θερμοδυναμικής άποψης, ο Cu μπορεί να δράσει ως παγίδα ηλεκτρονίων λόγω του μεγαλύτερου έργου εξόδου του (4.7 eV) σε σχέση με το αντίστοιχο της TiO_2 (4.2 eV). Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια μεταφέρονται αυθόρμητα από την TiO_2 στην επιφάνεια του Cu, ενώ οι φωτοπαραγόμενες οπές διαχέονται στην επιφάνεια της TiO_2 και οξειδώνουν είδη που συμπεριφέρονται ως δότες ηλεκτρονίων. Ακόμα, η παγίδευση των ηλεκτρονίων άρα και η παραγωγή υδρογόνου από τα ιόντα του Cu^+ , Cu^{2+} ή του μεταλλικού Cu είναι θερμοδυναμικά εφικτή εξαιτίας του δυναμικού οξειδοαναγωγής αυτών το οποίο είναι πιο θετικό από το αντίστοιχο της άκρης της ζώνης αγωγιμότητας της TiO_2 (-0.2 V) [17].

3.6 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα

Το διοξείδιο του τιτανίου παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα έναντι των άλλων φωτοκαταλυτών :

- Είναι οικονομικό, ασφαλές και πολύ σταθερό και παρουσιάζει υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση.
- Μπορεί να επιτευχθεί η πλήρης διάσπαση σε ένα ευρύ φάσμα ρύπων υπό ορισμένες προϋποθέσεις δεν απαιτούνται χημικά πρόσθετα.
- Προωθεί την οξείδωση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος των σημαντικότερων ρύπων του αέρα εσωτερικών χώρων.
- Παρέχει τον καλύτερο συνδυασμό καταλυτικής δραστηριότητας και σταθερότητας σε υδατικά μέσα και μπορεί πολύ εύκολα να ακινητοποιηθεί σε κατάλληλα υποστρώματα.

Σε μορφή ανατάση η TiO_2 εμφανίζεται να είναι ο πιο φωτοδραστικός και πρακτικός ημιαγωγός για περιβαλλοντολογικές εφαρμογές όπως ο καθαρισμός νερού και αέρα, η απολύμανση νερού, η επεξεργασία αποβλήτων και ο έλεγχος των βλαβερών αποβλήτων. Το ZnO φαίνεται καλό υποκατάστατο της TiO_2 . Ωστόσο, το ZnO είναι ασταθές με αμφίβολη διάλυση και δίνει Zn(OH)_2 πάνω στην επιφάνεια του σωματιδίου του ZnO και έτσι ο καταλύτης οδηγείται σε απενεργοποίηση με το πέρασμα του χρόνου.

Η TiO_2 εκτός από την πληθώρα των πλεονεκτημάτων που υπάρχουν, παρουσιάζει μειονεκτήματα τα οποία πρέπει να δοθεί προσοχή έτσι ώστε να μην υπάρχουν σφάλματα στις μεθόδους που χρησιμοποιείται.

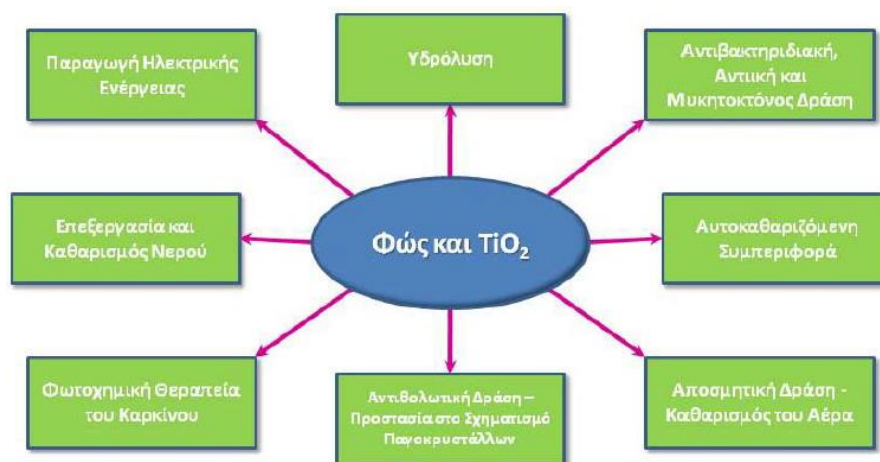
Εξαιτίας του μεγάλου του ενεργειακού χάσματος του μεσοπορώδους TiO_2 , η κίνηση των ηλεκτρονίων και η παγίδευσή τους συμβαίνει για δυναμικά μεγαλύτερα των -0.3 V. Για τιμές θετικότερες των -0,3 V συμπεριφέρεται ως μονωτής. Ο φωτοκαταλύτης μας πρέπει να

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

φυλάσσεται σε καθαρό, χωρίς σκόνη και υγρασία περιβάλλον. Αν για κάποιο λόγο δεν επιτευχθεί αυτό τότε καταστρέφεται το υλικό χάνει τις ιδιότητές του και την ομοιογένεια του, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις διαφορές εφαρμογές του. Επίσης, η TiO_2 λόγω της παρασκευής της με τη μέθοδο sol-gel δεν είναι 100% αναπαραγωγίσιμο υλικό [18].

3.7 Φωτοκαταλυτικές Εφαρμογές της Τιτανίας

Η τιτανία χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος, ευκολία χρήσης και υψηλή αντίσταση στη φωτοδιάσπαση [2] [19]. Ως εκ τούτου απέκτησε σύντομα μια σειρά από φωτοκαταλυτικές εφαρμογές όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1 [2]:



Εικόνα 3.1: Φωτοκαταλυτικές Εφαρμογές της Τιτανίας [2].

Όπως αναφέρθηκε προγενέστερα, η TiO_2 παρουσιάζει έντονη φωτοκαταλυτική δράση η οποία έχει λίγους περιορισμούς στην εφαρμογή της. Δεδομένου ότι πρόκειται για καταλύτη, η φωτοκαταλυτική αντίδραση πραγματοποιείται μόνο εφόσον μια ουσία που μπορεί να αποδομηθεί έρθει σε επαφή με την επιφάνεια της TiO_2 . Επίσης, η αντίδραση είναι εφικτή μόνο εάν ορατό ή υπεριώδες φως απορροφηθεί από την επιφάνεια. Αν και οι δύο αυτές προϋποθέσεις είναι προφανείς, ωστόσο είναι και ουσιώδεις. Βέβαια, πολύ λίγες είναι οι ουσίες εκείνες που παρουσιάζουν αντίσταση στη φωτοδιάσπαση, με το διοξείδιο του άνθρακα να είναι μία από αυτές. Από την άλλη, βακτήρια, ιοί, μύκητες και άλλοι μικροοργανισμοί φωτοδιασπώνται πλήρως πάνω σε μια φωτοκαταλυτική επιφάνεια. Επομένως, η φωτοκατάλυση μπορεί και έχει αποδειχθεί ότι είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στον τομέα της υγιεινής [20].

Αν και χώροι όπως κουζίνες, μπάνια, και ιατρεία δεν είναι σημεία από τα οποία προέρχονται αρχικά βλαβεροί μικροοργανισμοί, ωστόσο είναι χώροι όπου εάν βρεθούν αυτοί οι οργανισμοί τότε μπορούν να αναπτυχθούν (συνήθως με ταχύτατους ρυθμούς)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

επιφέροντας σοβαρές επιπτώσεις στην υγιεινή. Η χρήση φωτοκαταλυτικών υλικών, όπως πλακάκια ή παράθυρα έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να οδηγήσει σε ολική αποδόμηση των βλαβερών οργανισμών ή να βοηθήσει σημαντικά στον έλεγχο του πληθυσμού τους. Αξίζει να αναφερθεί ότι η φωτοκαταλυτική αντίδραση δεν περιορίζεται από την αντίσταση που παρουσιάζουν ορισμένοι οργανισμοί σε αντιβιοτικές ουσίες.

Με παρόμοιο τρόπο πραγματοποιείται ο φωτοκαταλυτικός καθαρισμός του αέρα. Στην προκειμένη περίπτωση, πέραν των βλαβερών μικροοργανισμών, η τιτανία αποδομεί και άλλες ουσίες εξίσου βλαβερές, όπως τον καπνό του τσιγάρου, την αιθάλη, το νέφος, την πλειονότητα των ρύπων αλλά και εξουδετερώνει τις δυσσομίες. Ιδιαίτερη εφαρμογή για το καθαρισμό του αέρα έχουν βρει τα φωτοκαταλυτικά χρώματα και τα φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για εσωτερικούς όσο και εξωτερικούς χώρους. Φωτοκαταλυτικά πλακάκια, λαμπτήρες, τσιμέντα, παράθυρα και άλλα υλικά ήδη χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό [2, 21, 22]. Χαρακτηριστικό είναι ότι στην Ιαπωνία, όπου οι ιδιότητες της τιτανίας ανακαλύφθηκαν αρχικά, κυκλοφορούν στο εμπόριο φωτοκαταλυτικά είδη ρουχισμού [2].

Χάρη στις αντιβακτηριδιακές της ιδιότητες, η Τιτανία έχει βρει εφαρμογή και στον καθαρισμό του νερού από βλαβερούς οργανισμούς. Συνήθως αυτό πραγματοποιείται με την ροή του νερού από ειδικά διαμορφωμένα δοχεία (φωτοαντιδραστήρες), η εσωτερική επιφάνεια των οποίων έχει καλυφθεί με διοξείδιο του Τιτανίου το οποίο ακτινοβολείται με υπεριώδες φως. Με αυτό το τρόπο αποδομείται η πλειονότητα των βλαβερών ουσιών που βρίσκονται στο νερό, ενώ για μεγάλους χρόνους έκθεσης πραγματοποιείται ολικός καθαρισμός.

Όσον αφορά την υδρόλυση, η οποία αποτελεί την πρώτη φωτοκαταλυτική εφαρμογή της τιτανίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διάσπαση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο. Στη περίπτωση αυτή, το συλλεχθέν υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Σε μορφή νανοσωματιδίων, η τιτανία μπορεί να παράξει ηλεκτρική ενέργεια.

Απορροφώντας το φως του ήλιου, προκαλείται η παραγωγή ηλεκτρονίων τα οποία μπορούν να διοχετευθούν σε ένα συσσωρευτή ή να χρησιμοποιηθούν κατευθείαν ως ηλεκτρικό ρεύμα. Πρόσφατα, η ιδιότητα αυτή της τιτανίας εφαρμόστηκε και για την δημιουργία οθονών τύπου LCD, οι οποίες λειτουργούν χωρίς τη παροχή ρεύματος αλλά με ηλιακό φως [23].

Χάρη στις υπερυδροφιλικές ιδιότητές της, η Τιτανία λειτουργεί και ως αντιθολωτικό ή και αποτρέπει την δημιουργία κρυστάλλων πάγου πάνω σε λείες επιφάνειες (συνήθως γυαλί). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, όταν μια λεία επιφάνεια καλυμμένη με σωματίδια

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

τιτανίας ακτινοβοληθεί με ορατό ή υπεριώδες φως τότε η επιφάνειά της γίνεται υπερυδροφιλική. Εξαιτίας της ιδιότητας αυτής, το διερχόμενο νερό αποκτά σχεδόν μηδενική γωνία επαφής με την επιφάνεια και ως εκ τούτου σχηματίζει λεπτά στρώματα πάνω σε αυτήν. Με το τρόπο αυτό το νερό δεν θολώνει την επιφάνεια, ενώ λόγω των ισχυρών διαμοριακών δεσμών υδρογόνου το νερό παρουσιάζει αντίσταση σε αλλαγές φάσεις, περιορίζοντας έτσι σημαντικά τον σχηματισμό πάγου πάνω στην επιφάνεια [2]. Η ιδιότητα αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη και έχει μεγάλη εφαρμογή καθότι λόγω του σχηματισμού των λεπτών στρωμάτων του νερού αποφεύγεται η συσσώρευση βρωμιάς και λεκέδων, μειώνοντας στο ελάχιστο την ανάγκη για καθαρισμό.

Η έννοια της αυτοκαθαριζόμενης συμπεριφοράς προκύπτει συνδυάζοντας την υπερυδροφιλική ιδιότητα της τιτανίας αλλά και την ικανότητα διάσπασης των περισσοτέρων ρύπων και μικροοργανισμών. Υλικά στα οποία έχει ενσωματωθεί η τιτανία αποκτούν αυτοκαθαριζόμενο χαρακτήρα τον οποίο διατηρούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα, σε ορισμένες περιπτώσεις και καθ' όλη της διάρκειας ζωής τους.

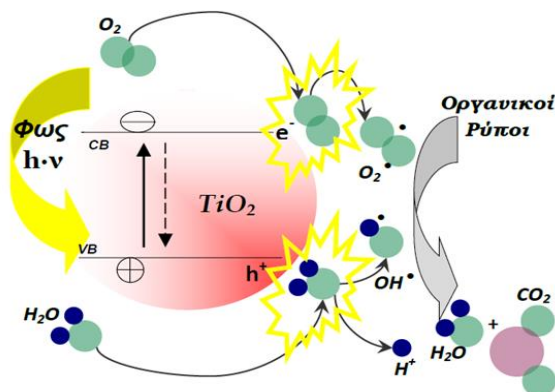
Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει και στην φωτοκαταλυτική εφαρμογή της τιτανίας για την καταπολέμηση του καρκίνου [24]. Έχει αποδειχθεί ότι τα καρκινικά κύτταρα αποδομούνται με την φωτοκατάλυση. Χάρη στο γεγονός ότι η τιτανία διατηρεί τις φωτοεπαγόμενες ιδιότητες της για αρκετό χρόνο (τουλάχιστον 24 ώρες) μετά την ακτινοβολήση της στο υπεριώδες φως, είναι δυνατή η στοχευμένη έγχυση σωματιδίων τιτανίας σε όργανα που έχουν καρκίνο με σκοπό την καταστροφή των όγκων. Δυστυχώς η μέθοδος αυτή φαίνεται να έχει αποτέλεσμα για όγκους ορισμένου μεγέθους, πάνω από το οποίο η φωτοδιάσπαση δεν καταφέρνει να περιορίσει το ρυθμό ανάπτυξης των καρκινικών κυττάρων. Ωστόσο, τα μέχρι τώρα αποτελέσματα έχουν προκύψει από εργαστηριακές μελέτες σε ζωικά δείγματα, ενώ η έρευνα συνεχίζεται στο τομέα αυτό με γοργούς ρυθμούς. Πιθανότατα, δεν θα αργήσει η μέρα που θα είναι δυνατόν να καταπολεμηθεί η μάστιγα του 20^{ου} αιώνα μέσω της φωτοκατάλυσης.

Είναι κατανοητό λοιπόν ότι οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες της τιτανίας είναι πολυποίκιλες και ιδιαίτερα χρήσιμες ενώ έχουν εφαρμογή σε μερικούς από τους σπουδαιότερους τομείς της ζωής μας. Από τη προστασία του περιβάλλοντος, την επίτευξη της άνεσης στην καθημερινότητα μας έως και την θεραπεία του καρκίνου, η τιτανία και η φωτοκατάλυση είναι σίγουρο ότι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στις μελλοντικές κοινωνίες, ενώ ήδη αποτελούν κομμάτι της Έρευνας και Τεχνολογίας που λαμβάνει ιδιαίτερη προσοχή τα τελευταία χρόνια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

3.8 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης

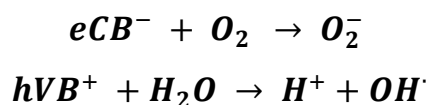
Η φωτοκατάλυση αποτελεί άλλη μία μορφή κατάλυσης και η περιγραφή της θα πρέπει να αντιστοιχεί στη γενικότερη θεώρηση του φαινομένου της κατάλυσης. Η αναπαράσταση του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης φαίνεται στην Εικόνα 3.2:



Εικόνα 3.2: Γραφική αναπαράσταση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής, αποικοδόμησης οργανικού ρύπου στην επιφάνεια ενός νανοκρυσταλλικού σωματιδίου τιτανίας. (VB: ζώνη σθένους, CB: ζώνη αγωγιμότητας) [3].

Στην περίπτωση έναρξης 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 ($h\nu \geq E_g = 3.2 \text{ eV} \rightarrow \lambda \leq 387.5 \text{ nm}$). 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 οπές (h_{VB^+}) στη ζώνη σθένους VB, αντίστοιχα).

Τα φορτία αυτά μπορούν είτε να ανασυνδυαστούν μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική είτε να «ταξιδέψουν» στην επιφάνεια του ημιαγωγού, λόγω του εκτεταμένου δικτύου δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του νανοσωματιδίου όπου μπορούν να αντιδράσουν με μόρια δότες [μοριακό οξυγόνο (διοξυγόνο)] και δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα (νερό) σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες σύμφωνα με τις αντιδράσεις [3]:

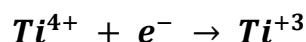


Οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται έχουν το απαραίτητο δυναμικό οξείδωσης για την αποικοδόμηση σχεδόν όλων των οργανικών μορίων. Η διαδικασία της αποικοδόμησης δεν γίνεται άμεσα αλλά απαιτεί αρκετά πολύπλοκα ενδιάμεσα στάδια. Ωστόσο, τα τελικά

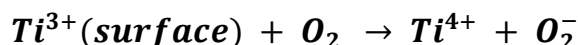
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

προϊόντα της φωτοκατάλυσης είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Το γεγονός ότι οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να προκαλέσουν φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων προκαλεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αυτό μπορεί να συμβεί ακόμα και σε απόσταση 500 μm από την επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου. Σαν αποτέλεσμα η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σαφώς μειωμένη σε αυτές τις αποστάσεις. Είναι ανάλογα με την παρουσία ή απουσία νερού τα αποτελέσματα μας, αποδεικνύοντας ότι η ελεύθερη ρίζα που ενδεχομένως εμπλέκεται σε αυτές τις αποστάσεις είναι η ανιονική ρίζα του οξυγόνου O_2^- .

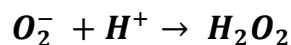
Η αναλυτική πορεία σχηματισμού των ενδιάμεσων ριζών είναι η ακόλουθη: Τα ηλεκτρόνια (e^-) τα οποία έχουν διεγερθεί στη στοιβάδα αγωγιμότητας μπορούν να παγιδευτούν από κατιόντα Ti^{4+} το κρυσταλλικό πλέγμα (στην επιφάνεια ή εσωτερικά) σύμφωνα με την αντίδραση [3] [25]:



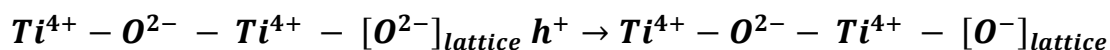
Τα επιφανειακά κατιόντα Ti^{3+} αλληλεπιδρούν με τα προσροφημένα μόρια O_2 προς τον σχηματισμό υπεροξειδικών ιόντων (O_2^-) σύμφωνα με την αντίδραση:



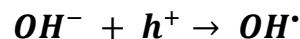
Το O_2^- έχει πολύ μεγάλο χρόνο ζωής αφού μπορεί εύκολα να πρωτονιώνεται στην επιφάνεια του αγωγού σχηματίζοντας ρίζες υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σύμφωνα με την αντίδραση:



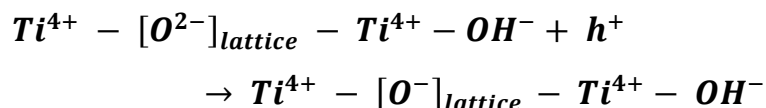
Από την άλλη πλευρά, οι θετικές σπές (h^+) οι οποίες έχουν σχηματιστεί στην ζώνη σθένους του ημιαγωγού μπορούν να παγιδευτούν στην επιφάνεια του καταλύτη αντιδρώντας είτε με ιόντα οξυγόνου του πλέγματος (lattice) σύμφωνα με την αντίδραση:



είτε με τις υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια προς σχηματισμό ριζών υδροξυλίου (OH^\cdot):



Επίσης, οι θετικές σπές μπορούν να σταθεροποιηθούν από τα επιφανειακά ιόντα (OH^-) σε πλεγματοειδές οξυγόνο κάτω από την επιφάνεια:



Με τα παραπάνω δεδομένα, αποδεικνύεται ότι η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού εξαρτάται από δύο κυρίως διεργασίες: τον αποδοτικό διαχωρισμό των

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων και την διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου προς δημιουργία των ιδιαίτερα οξειδωτικών ελευθέρων ριζών. Με την ρύθμιση αυτών των παραγόντων είναι πιθανό να οδηγήσει στην αύξηση της απόδοσης του ποσοστού μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε χημική. Οι ρυθμίσεις προκαλούνται με τον έλεγχο στο τρόπο παρασκευής και το μέγεθος των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου, τη χημική τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος και το περιορισμό απενεργοποίησης του καταλύτη.

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας είναι η ύπαρξη των κατάλληλων δεσμευτών. Αν δεν υπάρχουν οι κατάλληλοι δεσμευτές, η αποθηκευμένη ενέργεια διασκορπίζεται μέσα σε λίγα νανοδευτερόλεπτα από ανασυνδυασμό. Η παρουσία κατάλληλου σαρωτή μπορεί να παγιδεύσει τα ηλεκτρόνια ή τις οπές, να εμποδίσει τους ανασυνδυασμούς και να επιτευχθούν τελικά οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

3. Βιβλιογραφία

1. Κατσανάκη Α., "Φωτοκαταλυτική Δράση Νανοδομημένων Οξειδίων του Τιτανίου σε Πρότυπους Αντιδραστήρες Αερίων Ρύπων", Αθήνα, 2012.
2. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, "TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications", 1999
3. Κόντος Α.Ι, "Ανάπτυξη Φωτοκαταλυτικών και Υπερουδρόφιλων Υλικών με Βάση το Διοξείδιο του Τιτανίου", Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2009.
4. Gaya U.I., Abdullhah A., "Heterogeneous photocatalytic degradation of inorganic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review* 9, 2008.
5. Mills A., Davies R.H., Worsley D., "Water purification by semiconductor photocatalysis", Department of Chemistry, University College of Swansea, Singleton Park, Swansea, United Kingdom, *Chem. Soc. Revs.*, 1993.
6. Μιχαήλ Αντωνίου, " Το διοξείδιου του τιτανίου (TiO₂) στη σύγχρονη βιομηχανία", Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2016.
7. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Review and Future Prospects", *Japanese Journal of Applied Physics* 44, 2005.
8. S.Kodaira, Y.Sakisaka, T.Maruyama, Y.Haruyama, Y.Aiura and H.Kato, "Angle-resolved photoemission study of an in-gap state inTiO₂" *Solid State Commun.*, 1994.
9. Vincenzo Augugliaro , Giovanni Palmisano , Leonardo Palmisano, Javier Soria, "Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis: An Overview of Their Distinctive Features", *Heterogeneous Photocatalysis*, Chapter 1, 2019.
10. Α. Ξαγά, "Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων Διοξειδίου Του Τιτανίου Για Εφαρμογές Μετατροπής Της Ηλιακής Ενέργειας", Διδακτορική διατριβή, Αθήνα 2000.
11. C.H. Ao, S.C.Lee, C.L.Mak, L.Y.Chan, "Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs)and NO for indoor air purification using TiO₂:promotion versus inhibition effect of NO", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003.
12. Ευγενίδου Ελένη, "Μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων σε υδάτινα διαλύματα", Θεσσαλονίκη, 2005.
13. Topoglidis E., Cass A. E. G., Gilardi G., Sadeghi S., Beaumont N. and Durrant J. R., "Protein adsorption on nanocrystalline TiO₂ films: an immobilization strategy for Bioanalytical Devices", *Analytical Chemistry*, 70, 5111-5113 (1998).
14. D. Zhang, F. Zeng, "Characterization, activity and mechanisms of a visible light driven photocatalyst: Manganese and iron co-modified TiO₂ nanoparticles", *Russ. J. Phys. Chem.* 85, 2011.
15. K. Lalitha, G. Sadanandam, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, B. Sreedhar, "N.Y. Hebalkar, Highly Stabilized and Finely Dispersed Cu₂O/TiO₂: A Promising Visible Sensitive Photocatalyst for Continuous Production of Hydrogen from Glycerol:Water Mixtures", *J. Phys. Chem. C* 114, 2010.
16. Y.S. Chaudhary, A. Agrawal, R. Shrivastav, V.R. Satsangi, S. Dass, "A study on the photoelectrochemical properties of copper oxide thin films", *Int. J. Hydrogen Energy* 29, 2004.
17. Slamet, H. W. Nasution, E. Purnama, K. Riyani, J. Gunlazuardi, "Effect of Copper Species in a Photocatalytic Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide over Copper-doped Titania Catalysts", *Wor. Appl. Scienc. Journal* 6 (1), 112- 122, 2009.
18. H. Hayashi, K. Torii, "Hydrothermal synthesis of titania photocatalyst under subcritical and supercritical water conditions", *J. Mat. Chem.*, 2002.
19. I.P. Parkin, R. G. Palgrave, "Self-cleaning coatings", *J. Mat. Chem.*, Web Advance Article, 2004.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

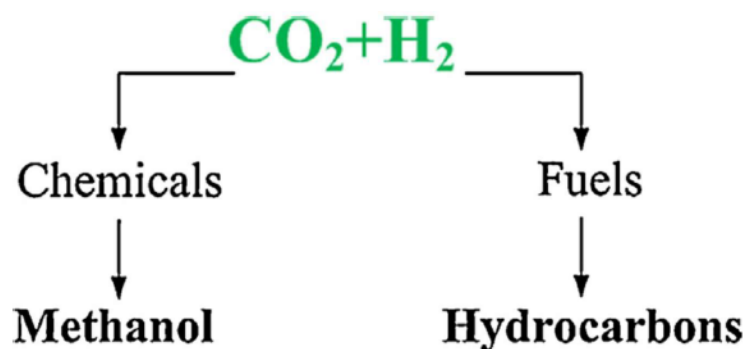
20. Lackhoff M, Prieto X., Nestlea N., Dehn F., Niessner R., “Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement—influence of semiconductor type and cement ageing”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003.
21. Papadopoulos, A., Bartzis, J., Maggos, T., Imhat P., CIB World Building Congress, May 2004, Toronto.
22. Nazeeruddin M.K., Kay A., Rodicio I., Humphry-Baker R., Muller E., Liska P., Vlachopoulos N., Gratzel M., “Conversion of Light to Electricity by cis -X₂Bis (2,2'-bipyridyl- 4,4'- dicarboxylate) ruthenium(II) Charge - Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂”, *Electrodes J. Am. Chem. Soc.*, 1993.
23. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, “Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO₂ Surfaces”, *Adv. Mater.*, 1998.
24. Maira A.J., Yeung K.L., Soria J.M., Belver C., Lee C.Y., Augugliaro V., “EPR Study of the Surface Characteristics of Nanostructured TiO₂ under UV Irradiation”, *Appl. Catal., B: Environmental*, 2001.
25. M. Tahir, N.S. Amin, “Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels”, *Energy Convers. Manage*, 2013.

4. ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ

4.1 Εισαγωγή

Η βελτίωση της ποιότητας ζωής, η εκβιομηχάνιση και η αύξηση του πληθυσμού αποτελούν τους κύριους λόγους, στους οποίους οφείλεται η αύξηση της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης. Στην διαθεσιμότητα μας σήμερα έχουμε πολλά είδη καυσίμων, η ζήτηση τους από την αγορά εξαρτάται από την εφαρμογή, το κόστος τους και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση τους. Ο σύγχρονος τρόπος ζωής είναι άμεσα συνδεδεμένος με τη χρήση των ορυκτών καυσίμων, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Ωστόσο, κατά την καύση ορυκτών καυσίμων, παράγονται διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό (H_2O) ως προϊόντα καύσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η συγκέντρωση του CO_2 στην ατμόσφαιρα να έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια και προβλέπεται να φτάσει τα 570 ppm μέχρι το τέλος του 21ου αιώνα [1].

Η υδρογόνωση του CO_2 είναι ίσως ο σημαντικότερος τρόπος μετατροπής και αξιοποίησής του καθώς οδηγεί στην παραγωγή καυσίμων και χρήσιμων χημικών ουσιών (Εικόνα 4.1) καθώς έχουμε και ταυτόχρονη μείωση των εκπομπών του στην ατμόσφαιρα [2]. Στην βιομηχανία η χρήση του CO_2 ως πρώτη ύλη, για παραγωγή χημικών ενώσεων αποτελεί μια μεγάλη πρόκληση για ανάπτυξη [3]. Παρόλα αυτά, το CO_2 δεν επιλέγεται ευρέως ως πηγή άνθρακα σε τρέχουσες βιομηχανικές πρακτικές. Αυτό οφείλεται κυρίως στις υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις των διεργασιών μετατροπής του σε άλλες χημικές ουσίες λόγω της θερμοδυναμικής σταθερότητας του CO_2 . Μία υψηλής ενέργειας ένωση, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως αντιδραστήριο για το μετασχηματισμό του CO_2 , είναι το μοριακό υδρογόνο.



Εικόνα 4.1: Προϊόντα υδρογόνωσης CO_2 [2].

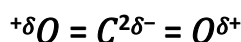
Δύο είναι οι κατηγορίες από τα κύρια προϊόντα των αντιδράσεων υδρογόνωσης του CO_2 : χημικά και καύσιμα. Πράγματι, η ανάγκη για καύσιμα αυξάνεται συνεχώς ως αποτέλεσμα της αυξανόμενης κατανάλωσης ενέργειας. Με τα χρόνια, υπάρχει μείωση των πηγών ορυκτών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ

καυσίμων με αποτέλεσμα τα τελευταία χρόνια οι τιμές τους να έχουν υποστεί έντονη διακύμανση. Ως εκ τούτου, είναι επιθυμητό να αναπτυχθούν εναλλακτικά καύσιμα. Τα προϊόντα της υδρογόνωσης του CO₂, όπως η μεθανόλη και οι υδρογονάνθρακες χρησιμοποιούνται ως καύσιμα για κινητήρες εσωτερικής καύσης καθώς αποθηκεύονται και μεταφέρονται εύκολα.

4.2 Το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα CO₂

Το μόριο του CO₂ είναι μία απλή ένωση. Παρόλα αυτά είναι στοιχειώδης, τόσο στην ύπαρξη, όσο και στη διατήρηση της ζωής στη Γη. Υπό κανονικές συνθήκες το CO₂ είναι ένα σταθερό, άοσμο και άχρωμο αέριο, αλλά σε μεγάλες συγκεντρώσεις έχει μια οξεία οσμή. Το ειδικό βάρος του σε κανονικές συνθήκες είναι 1,98 kg/m³ και το ειδικό βάρος του είναι 1,67 μεγαλύτερο σε σχέση με τον αέρα, έτσι συσσωρεύεται στα κατώτερα στρώματα του αέρα. Σε θερμοκρασίες κάτω από -78,51 °C σε πίεση 1 atm μετατρέπεται απευθείας σε στερεό και στην περίπτωση που είναι σε στερεή μορφή, εξαχνώνεται πάνω από τους -78,51 °C, η κρίσιμη θερμοκρασία του είναι 31,1 °C. Η διαλυτότητά στο νερό είναι μικρή, αυτό όμως αυξάνεται, όπως όλων των αερίων, με την πίεση (Για παράδειγμα, περίπου 1 L αερίου CO₂ διαλύεται σε 1L νερού, σε θερμοκρασία δωματίου, σε πίεση 1 bar). Το CO₂ υπό κανονικές συνθήκες είναι γραμμικό και αποτελείται από δύο άτομα οξυγόνου ενωμένα με ένα άτομο άνθρακα με ομοιοπολικούς διπλούς δεσμούς (O=C=O). Η ενέργεια κάθε δεσμού C=O είναι 799 KJ/mol και οι δεσμοί αυτοί έχουν απόσταση στην ισορροπία 1.1600 Å. Αποδεικνύεται κβαντομηχανικά ότι η δομή του περιέχει διάχυτους (μη εντοπισμένους) διπλούς δεσμούς C=O, δηλαδή τα 4 ηλεκτρόνια των π-δεσμών είναι ελεύθερα να κινούνται σε όλο το μήκος του πυρηνικού σκελετού [4] [5] [6]. Κάθε δεσμός C=O παρουσιάζει πολικότητα λόγω μερικών φορτίων στο οξυγόνο και στον άνθρακα:

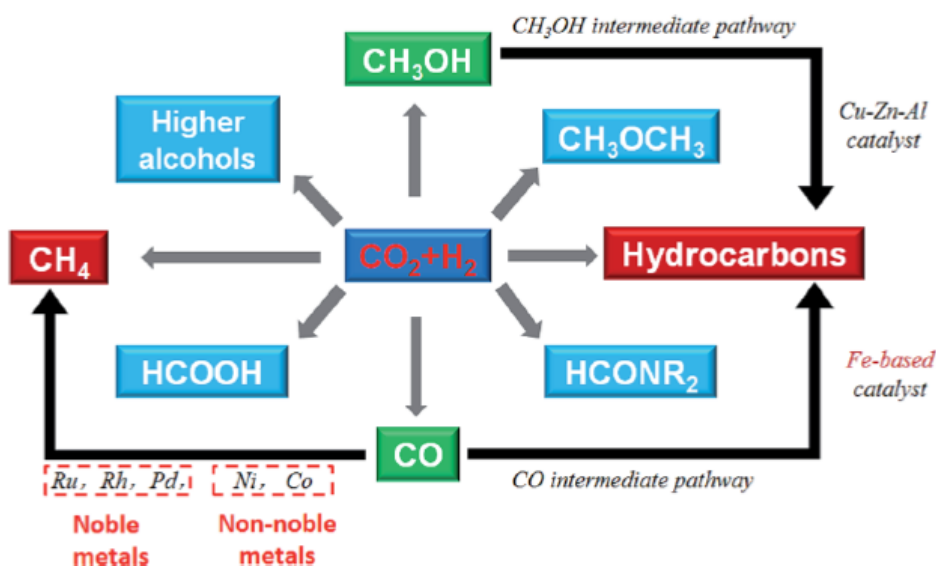


Το συνολικό μόριο είναι μη-πολικό διότι τα μερικά φορτία ακυρώνουν το ένα το άλλο εξαιτίας της γραμμικής διευθέτησης του μορίου.

4.3 Υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα για παραγωγή μεθανίου

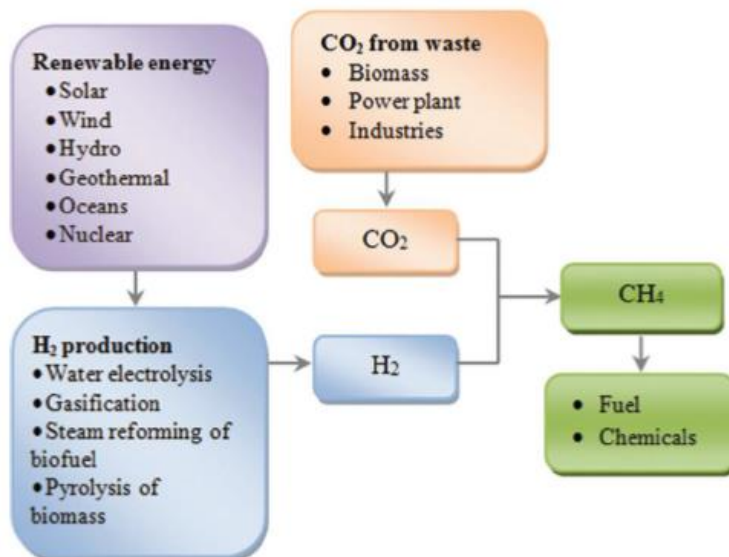
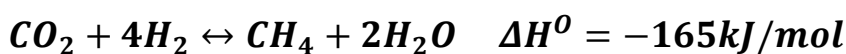
Το CO₂ στις μέρες μας αποτελεί έναν από τους μαζικότερα παραγόμενους αέριους ρύπους. Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες για την ανάπτυξη οικονομικά αποδοτικών και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών για την ελαχιστοποίηση και αξιοποίηση του CO₂. Οι προτεινόμενες τεχνολογίες ποικίλουν, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η καταλυτική υδρογόνωση του CO₂, η οποία ανάλογα με τον καταλύτη και τις συνθήκες αντίδρασης μπορεί να οδηγήσει στη παραγωγή ποικίλων χρήσιμων χημικών προϊόντων (π.χ. μεθάνιο, μεθανόλη, φορμικό οξύ, μονοξείδιο του άνθρακα, C₂⁺ υδρογονάνθρακες) (Εικόνα 4.2) [10] [11].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ



Εικόνα 4.2: Τα χημικά και Υδρογόνωση του CO₂ σε χημικά και καύσιμα [11].

Η υδρογόνωση του CO₂ παράγει μεθάνιο (CH₄) το οποίο προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα με την προϋπόθεση ότι το υδρογόνο που χρησιμοποιείται έχει παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές (π.χ. μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού, από βιομάζα) (Εικόνα 4.3) [8] [9].



Εικόνα 4.3: Διάγραμμα ροής της μεθανοποίησης του CO₂ [9].

Το μεθάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν συνθετικό υποκατάστατο του φυσικού αερίου στη πετροχημική και χημική βιομηχανία καθώς και ως φορέας ενέργειας στις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, ακολουθώντας ευρέως γνωστές και καθιερωμένες μεθόδους για την μεταφορά και αποθήκευση του [7].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ

4.4 Η αντίδραση της υδρογόνωσης του CO₂ σε μεθάνιο

Η μεθανοποίηση του CO₂ είναι γνωστή και ως αντίδραση Sabatier, διότι μελετήθηκε για πρώτη φορά από το γάλλο χημικό Paul Sabatier το 1902 απ' όπου πήρε και το όνομα της [11]. Είναι μία εξώθερμη αντίδραση κατά την οποία το H₂ αντιδρά με το CO₂ και παράγονται CH₄ και H₂O. Λαμβάνει χώρα ένας ενδιάμεσος σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα (CO) μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του CO με ατμό (1), η οποία ακολουθείται από υδρογόνωση του CO σε CH₄ (2) [12] [13] [14].



Ωστόσο, υπό ορισμένες συνθήκες αντίδρασης και ανάλογα με τη φύση του καταλύτη, ένα μέρος του παραγόμενου CO δεν υδρογονώνεται περαιτέρω, οδηγώντας σε χαμηλές εκλεκτικότητες μεθανίου [15] [16]. Η αντίδραση υπόκειται σε θερμοδυναμικούς περιορισμούς με αποτέλεσμα η μετατροπή του CO₂ σε CH₄ να περιορίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Είναι, σημαντική η ανάπτυξη ενεργών και σταθερών καταλυτών, ικανών να μετατρέπουν εκλεκτικά το CO₂ σε CH₄ σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (<400°C).

4.5 Μέθοδοι μετατροπής του CO₂

Η μετατροπή του CO₂ μπορεί σε καύσιμα μπορεί να γίνει με ή χωρίς τη χρήση άμεσης ηλιακής ενέργειας μέσω των τεχνικών της ηλεκτροχημικής, της φωτοηλεκτροχημικής, της θερμοχημικής και της φωτοκαταλυτικής αναγωγής. Μια συνοπτική περιγραφή των τεχνικών περιγράφεται συνοπτικά στη συνέχεια εκτός της φωτοκαταλυτικής αναγωγής η οποία περιγράφεται αναλυτικά, αφού αποτελεί και την κύρια τεχνική που ακολουθήθηκε στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

4.5.1 Ηλεκτροχημική αναγωγή

Η ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του CO₂ [17] [18] [19] για την παραγωγή καύσιμων υδρογονανθράκων ακολουθεί τις ίδιες αρχές με την ηλεκτρόλυση του νερού. Στην άνοδο του κελιού έχουμε την παραγωγή οξυγόνου, στην κάθοδο του συστήματος λαμβάνει χώρα η αναγωγή του CO₂. Τα προϊόντα της αναγωγής εξαρτώνται από τον εκάστοτε ηλεκτροχημική που χρησιμοποιείται. Η ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του CO₂ μπορεί να πραγματοποιηθεί υπό συνθήκες περιβάλλοντος, χρησιμοποιώντας τεχνολογία παρόμοια με αυτή της ηλεκτρόλυσης του νερού [20].

Η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂ έχει μελετηθεί χρησιμοποιώντας μια ποικιλία διαφορετικών καταλυτών [21], συμπεριλαμβανομένων των συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης [19] και των μεταλλικών οξειδίων [87]. Έχουν μελετηθεί πολλά μέταλλα, ο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ

χαλκός είναι το μοναδικό μέταλλο που είναι σε θέση να ανάγει το CO_2 σε υδρογονάνθρακες (π.χ. μεθάνιο, αιθυλένιο κλπ.) με σημαντικές πυκνότητες ρεύματος, υπό μέτρια υπερδυναμικά και λογική απόδοση Faraday [22] [23]. Αντίθετα, με την χρήση καταλυτών από Au, Ag, Zn, και Pd, HCOO- στα Pb, Hg, In, Sn, Cd, και Ti, το κύριο προϊόν ήταν CO, ενώ η εφαρμογή Ni, Fe, Pt, Ti, και Ga οδηγεί σε παραγωγή υδρογόνου.

4.5.2 Φωτοηλεκτροχημική αναγωγή

Η φωτοηλεκτροχημική αναγωγή του CO_2 ακολουθεί τις ίδιες αρχές με την φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού. Όπως και στην περίπτωση της διάσπασης του νερού, η κύρια πρόκληση είναι να επιλεγεί η κατάλληλη φωτοκάθοδος η οποία θα επιτρέπει την αναγωγή χρησιμοποιώντας ορατή ακτινοβολία. Μια επιπλέον επιλοκή είναι ότι η έκλυση υδρογόνου ανταγωνίζεται την αναγωγή του CO_2 . Ως εκ τούτου, έχει δοθεί μεγάλο ενδιαφέρον για τη χρήση μη υδατικών διαλυτών για τη διαδικασία της φωτοηλεκτροχημικής αναγωγής του CO_2 [24]. Μερικά από τα πιο συνηθισμένα υλικά που χρησιμοποιούνται στις φωτοκαθόδους είναι τα p-Si [25], n-Si [26], p-InP [27] [28], p-GaP [29] [30], p-GaAs [96], n-GaAs [31] [32] και p-CdTe [28] με τυπικά προϊόντα τα: HCOOH, CO, CH_2O και H_2 . Η εκλεκτικότητα του τελικού προϊόντος καθώς και η δραστηκότητα μπορούν να τροποποιηθούν με την ενσωμάτωση μεταλλικών συν-καταλυτών όπως είναι τα Au, Ag, Cu, Pd, Ni, Ru, Zn, In και Pb [25] [30] [33] [34] ή με ομοιοπολική σύνδεση μοριακών καταλυτών στην επιφάνεια [35] [36].

4.5.3 Θερμοχημική αναγωγή

Σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα η άμεση θερμόλυση του CO_2 προς CO και O_2 . Η μετατροπή αγγίζει το 100% στους 3075°C [37], ενώ μια μικρότερη μετατροπή της τάξης του 30% είναι δυνατή στους 2400°C [38]. Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί ένας πρωτότυπος ηλιακός αντιδραστήρας με θερμοκρασία λειτουργίας τους 2400°C, με μέγιστη απόδοση μετατροπής του 5% της ηλιακής ενέργειας σε χημική και με το ποσοστό μετατροπής του CO_2 να ανέρχεται στο 6% [39]. Μετά την αξιολόγηση της τεχνολογίας αυτής προβλέπει ότι ένα ώριμο σύστημα μπορεί να επιτύχει μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική με απόδοση έως και 20%. Αν και τα αποτελέσματα αυτά είναι ενθαρρυντικά, οι συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας προκαλούν προβλήματα σταθερότητας, η απώλεια ενέργειας είναι υψηλή και ο διαχωρισμός των CO και O_2 σε υψηλή θερμοκρασία εμπεριέχει πολλές προκλήσεις. Ο τρόπος για να αποφύγουμε τέτοιου είδους προβλήματα είναι με τη χρήση οξειδοαναγωγικών θερμοχημικών κύκλων. Πιο συγκεκριμένα οι θερμοχημικοί κύκλοι δύο σταδίων είναι αρκετά απλοί στην εφαρμογή τους παράγοντας CO και O_2 σε ξεχωριστά στάδια και απαιτούν χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας από την άμεση θερμόλυση. Συνήθως, τέτοιοι θερμοχημικοί κύκλοι περιλαμβάνουν τη θερμοχημική αναγωγή ενός μεταλλικού

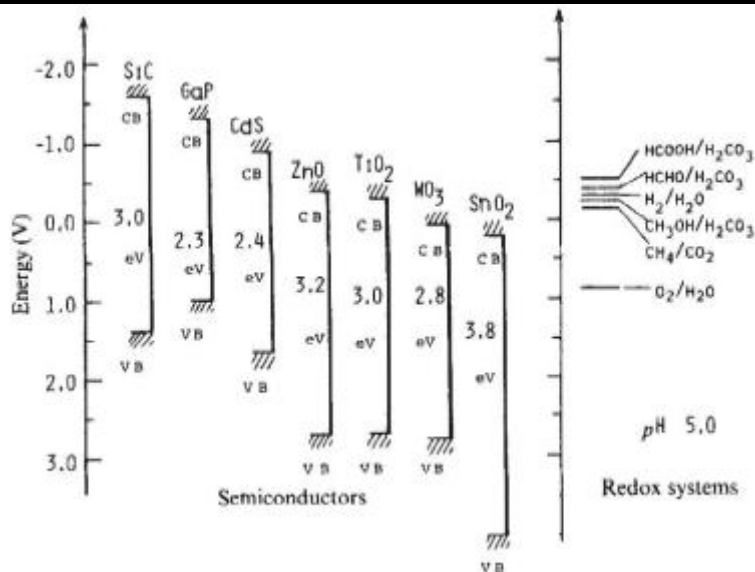
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ

οξειδίου, που συχνά ακολουθείται από την επαναοξείδωσή του, χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό το CO₂. Ο θερμοχημικός κύκλος Zn/ZnO αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, η οποία έχει θεωρητική μέγιστη απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε χημική της τάξης του 39% [38]. Η αναγωγή του ZnO λαμβάνει χώρα στους 1600°C και η εκ νέου οξείδωση του από το CO₂ πραγματοποιείται στους 360°C[40]. Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι ο Zn είναι πτητικός και πρέπει να διαχωρίζεται από το O₂. Μια άλλη πολλά υποσχόμενη κατηγορία υλικών για τη θερμοχημική διάσπαση του CO₂ αποτελούν οι φερρίτες (MxFe_{3-x}O₄).

4.5.4 Φωτοαναγωγή του CO₂

Για τη φωτοαναγωγή του CO₂, είναι απαραίτητο τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια να διαθέτουν την απαιτούμενη ενέργεια όπως υποδεικνύεται από τα θερμοδυναμικά κριτήρια. Έτσι, το κατώτερο επίπεδο ενέργειας της ζώνης αγωγιμότητας (conduction band – CB) του φωτοκαταλύτη πρέπει να είναι περισσότερο αρνητικό σε σχέση με την ενέργεια αναγωγής του CO₂. Αντίστοιχα το ανώτερο επίπεδο ενέργειας της ζώνης σθένους (valence band – VB) του φωτοκαταλύτη πρέπει να είναι περισσότερο θετικό σε σχέση με την αντίστοιχη ενέργεια της οξείδωσης του νερού. Επομένως, η επιλογή του καταλύτη καθορίζεται από τη σχέση μεταξύ των επιπέδων ενέργειας της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας έναντι των αντίστοιχων ενεργειών για την αναγωγή του CO₂ και της οξείδωσης του νερού. Στην παρακάτω Εικόνα 4.4 απεικονίζονται τα επίπεδα ενέργειας των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους των κυριότερων ημιαγωγικών οξειδίων σε σύγκριση με τα δυναμικά οξειδοαναγωγής στις κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO₂ [41]. Ημιαγωγοί όπως οι SiC, CdS, ZnO και TiO₂, οι οποίοι πληρούν τα παραπάνω κριτήρια είναι ενεργοί για την αναγωγή του CO₂. Ενώ οξείδια όπως είναι τα WO₃ και SnO₂, των οποίων τα επίπεδα των ζωνών αγωγιμότητας είναι χαμηλότερα από τα αντίστοιχα προαναφερθέντα για την αναγωγή του CO₂, δεν χρησιμοποιούνται στη φωτοαναγωγική διαδικασία. Τα επίπεδα ενέργειας των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους σε αντιστοιχία με εκείνα για το οξειδοαναγωγικό ζεύγος καθώς και ο χρόνος ζωής των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου που παρατείνεται από τον μειωμένο ρυθμό επανασύνδεσης, είναι δύο θεμελιώδη κριτήρια που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή του κατάλληλου φωτοκαταλύτη για την αναγωγή του CO₂.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ



Εικόνα 4.4: Επίπεδα ενέργειας των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους των κυριότερων ημιαγωγικών οξειδίων [41].

Οι ημιαγωγοί με μεγάλο εύρος ενεργειακού χάσματος είναι οι καταλληλότεροι φωτοκαταλύτες για την αναγωγή του CO₂, επειδή παρέχουν επαρκή αρνητικά και θετικά δυναμικά οξειδοαναγωγής στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους, αντίστοιχα. Το πρόβλημα της χρήσης ημιαγωγών μεγάλου εύρους ενεργειακού χάσματος είναι η απαίτηση μεγάλων ποσών κατανάλωσης ενέργειας [41] [42] [43] [44]. Υπάρχουν πολλοί ημιαγωγοί που αν και έχουν μικρότερα ενεργειακά χάσματα και απορροφούν στην ορατή περιοχή του ηλιακού φάσματος, μόνο λίγοι από αυτούς είναι καταλυτικά ενεργοί, λόγω του ότι τα επίπεδα ενέργειας είτε της ζώνης αγωγιμότητας είτε της ζώνης σθένους είναι ακατάλληλα για την αναγωγή του CO₂ ή/και της οξείδωσης του νερού. Επομένως, έχοντας αυτό τον περιορισμό, μαζί με τη χαμηλή σταθερότητα στη φωτοδιάβρωση πολλών ημιαγωγών, μειώνει σημαντικά τον αριθμό των δυνητικά κατάλληλων υλικών για την φωτοαναγωγή του CO₂. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει δοθεί μέσα από έρευνες που έχουν διεξαχθεί με βάση την TiO₂, καθώς έχει οδηγήσει στην κατανόηση των βασικών αρχών που διέπουν τη διαδικασία, για την επίδραση των παραμέτρων στη διεργασία, τη συσχέτιση μεταξύ των φωτοφυσικών και δομικών ιδιοτήτων και της φωτοκαταλυτικής δράσης των καταλυτών. Έχει μελετηθεί εκτενώς η TiO₂ ως ο πιο ευρέως προτιμώμενος καταλύτης για την φωτοαναγωγή του CO₂, σε διάφορες κρυσταλλικές, μορφολογικές και νανοδομημένες μορφές και μετά την τροποποίησή του με μέταλλα και ανιόντα ή μέσω σύζευξής του με διάφορα άλλα οξείδια ημιαγωγών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ

4.5.4.1 Η ανάγκη για τροποποίηση του TiO_2

Όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, η αποτροπή της επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων ζευγών $e^- - h^+$ στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες παίζει πολύ σημαντικό ρόλο καθώς είναι ο κύριος περιοριστικός παράγοντας για τη χαμηλή τους απόδοση. Ως εκ τούτου, οποιαδήποτε στρατηγική που μπορεί να αναστείλει το ρυθμό επανασύνδεσης των ζευγών $e^- - h^+$ ή να διευκολύνει το διαχωρισμό φορτίου και τη μετανάστευση του από την επιφάνεια του καταλύτη στα αντιδρώντα, είναι πιθανό να ενισχύσει την απόδοση της διαδικασίας φωτοαναγωγής του CO_2 . Επίσης, ένα σημαντικό ζήτημα είναι η αύξηση του ποσοστού του ηλιακού φάσματος που είναι σε θέση να απορροφήσει το φωτοκαταλυτικό υλικό. Για τα υλικά που βασίζονται στη TiO_2 , η επέκταση της απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, ο διαχωρισμός του φορτίου και η διαδικασία μεταφοράς του είναι παράμετροι στενά συνδεδεμένες με την κρυσταλλική φάση, την ύπαρξη ατελειών και των τροποποιήσεων του υλικού.

4.5.4.2 Επίδραση της κρυσταλλικής φάσης

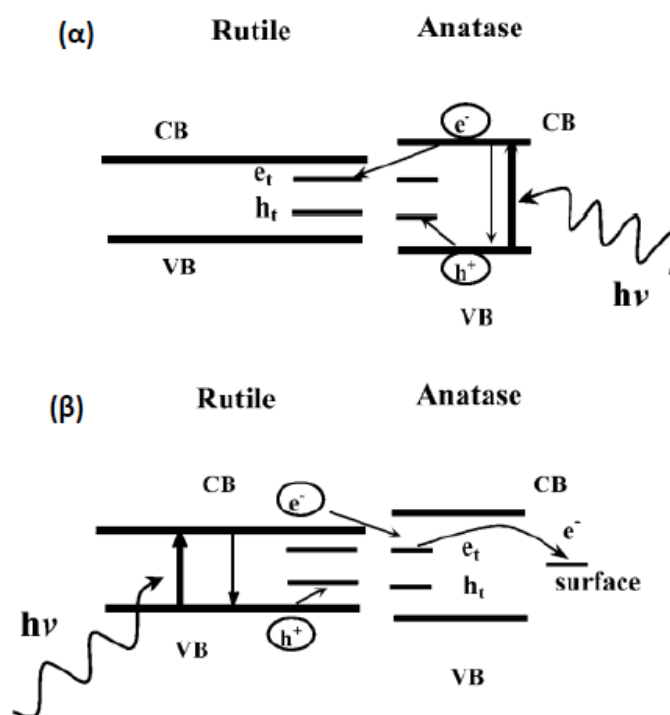
Οι κύριες κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 είναι τρεις: ανατάσης, ρουτίλιο και μπρουκίτης. Υλικά βασισμένα στο TiO_2 των παραπάνω κρυσταλλικών μορφών, έχουν μελετηθεί εκτενώς για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 , χρησιμοποιώντας τα είτε στην αρχική τους μορφή είτε τροποποιημένα με κάποιο μέταλλο, αμέταλλο ή οξείδιο μετάλλου [44 - 51]. Στην περίπτωση, του μπρουκίτη ή ο συνδυασμός ανατάση - μπρουκίτη έχει μελετηθεί λιγότερο, πιθανώς λόγω της δυσκολίας στη σύνθεση υψηλής ποιότητας νανοκρυσταλλιτών μπρουκίτη. Μέσα από μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι η φάση του ανατάση είναι περισσότερο φωτοκαταλυτικά ενεργή από εκείνη του ρουτηλίου, ενδεχομένως αυτό οφείλεται στη συνδυασμένη δράση του χαμηλότερου ρυθμού επανασύνδεσης των ζευγών $e^- - h^+$ και της υψηλότερης ικανότητας προσρόφησης του CO_2 της επιφάνειας του ανατάση [50] [56] [57]. Πρόσφατα, η φάση του μπρουκίτη βρέθηκε να έχει παρόμοια φωτοκαταλυτική δράση με τον ανατάση, αλλά υψηλότερη από αυτή του ρουτηλίου για τη φωτοαναγωγή του CO_2 παρουσία H_2O [51].

Τα υλικά TiO_2 μικτής φάσης, όπως τα μείγματα ανατάση / ρουτηλίου πλούσια σε ανατάση (π.χ. Degussa) είναι πιο δραστικά από τον καθαρό ανατάση ή το ρουτήλιο για τη φωτοαναγωγή του CO_2 σε υδρογονάνθρακες [48] [53]. Κατά κύριο λόγο αυτό οφείλεται στον πιο αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίου και στη μεταφορά του ανάμεσα στον ανατάση και στο ρουτήλιο. Στην Εικόνα 4.5 [57] παρουσιάζονται τα δύο τυπικά μοντέλα μεταφοράς φορτίου μεταξύ του ανατάση και του ρουτηλίου. Το πρώτο μοντέλο της βιβλιογραφίας [48] [53] [54] προτείνει ότι τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια τείνουν να μεταφέρονται από τον

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ

ανατάση στο ρουτήλιο, επειδή η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση είναι περισσότερο αρνητική από εκείνη του ρουτηλίου (Εικόνα 4.5). Η φάση του ρουτηλίου λειτουργεί ως μία παθητική ρουφήχτρα ηλεκτρονίων (electron sink), η οποία εμποδίζει την επανασύνδεση των φορτίων στον ανατάση και επιτρέπει στις προερχόμενες από τον ανατάση οπές να μεταφερθούν στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

Το δεύτερο μοντέλο [56] [57], παρουσιάζει τα ηλεκτρόνια να μεταναστεύουν από την υψηλότερου επίπεδου ζώνη αγωγιμότητας του ρουτηλίου προς τις χαμηλότερου επιπέδου θέσεις παγίδευσης του κρυσταλλικού πλέγματος του ανατάση (Εικόνα 4.5). Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τον ανατάση στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τη μεταφορά των οπών στην επιφάνεια οδηγεί στον πιο αποτελεσματικό διαχωρισμό των φορέων φορτίου.



Εικόνα 4.5: Μοντέλα μεταφοράς φορτίου μεταξύ του ανατάση και του ρουτηλίου [57].

4. Βιβλιογραφία

1. X. Xiaoding , J.A. Moulijn, "Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products", Energy Fuels, 1996.
2. W.M. Budzianowski, "Value-added carbon management technologies for low CO₂ intensive carbon-based energy vectors", Energy., 2012.
3. T. Sakakura, J.C. Choi, H. Yasuda, "Transformation of carbon dioxide", Chemical Reviews, 2007.
4. W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. Chemical Society Reviews", v. 40, 2011.
5. J.N. Park, E. W. McFarland, "A highly dispersed Pd–Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂", J. Catal., 2009.
6. Y. Wu, J. Zang, L. Dong, Y. Zhang, Y. Wang, "High performance and bifunctional cobalt-embedded nitrogen doped carbon/nanodiamond electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in alkaline media", Journal of Power Sources, 2016.
7. Ι. Γεντεκάκης, "Ατμοσφαιρική Ρύπανση, επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες", Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2^η Έκδοση, 2010.
8. http://ec.europa.eu/clima/sites/campaign/pdf/gases_el.pdf.
9. M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, "CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects", Green Chem., 2015.
10. IPCC Climate Change: The Scientific Basis, 2001.
11. Li Wenhui, Wang Haozhi, Jiang Xiao, Zhu Jie, Liu Zhongmin, Guo Xinwen, Song Chunshan, "A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts" RSC Adv., 2018.
12. <https://sciencing.com/uses-methane-natural-gas-6134860.html>.
13. Kristian Stangeland, Dori Kalai, Hailong Li, Zhixin Yu. "CO₂ methanation: the effect of catalysts and reaction conditions", Energy Procedia 105, 2017.
14. K. Müller, M. Fleige, F. Rachow, D. Schmeißer, "Sabatier based CO₂-methanation of flue gas emitted by conventional power plants", Energy Procedia 40, 2013.
15. Athanasia Petala, Paraskevi Panagiotopoulou, "Methanation of CO₂ over alkali-promoted Ru/TiO₂ catalysts: I. Effect of alkali additives on catalytic activity and selectivity", Applied Catalysis B: Environmental Volume 224, May 2018.
16. Paraskevi Panagiotopoulou, Xenophon E. Verykios, "Mechanistic Study of the Selective Methanation of CO over Ru/TiO₂ Catalysts: Effect of Metal Crystallite Size on the Nature of Active Surface Species and Reaction Pathways" The Journal of Physical Chemistry C, 2017.
17. D.T. Whipple, P.J.A. Kenis, "Prospects of CO₂ Utilization via Direct Heterogeneous Electrochemical Reduction", Journal of Physical Chemistry Letters, 2010.
18. Y. Hori, "Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, technology, and applications", John Wiley & Sons, Ltd., 2005.
19. Y. Hori, "Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes", Modern Aspects of Electrochemistry, 2008.
20. G. Li, K. A. Gray, "The solid–solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO₂-based nanocomposite materials", Chem. Phys., 2007.
21. J.L. Qiao, Y. Y. Liu, F. Hong, J. J. Zhang, "A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels", Chemical Society Reviews, 2014.
22. J. Yano, S. Yamasaki, "Pulse-mode electrochemical reduction of carbon dioxide using copper and copper oxide electrodes for selective ethylene formation", Journal of Applied Electrochemistry, 2008.
23. K. Ogura, "Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene: Mechanistic approach" Journal of CO₂ Utilization, 2013.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ

24. B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, C.P. Kubiak, "Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂", Annual Review of Physical Chemistry, 2012.
25. R. Hinogami, Y. Nakamura, S. Yae, Y. Nakato, "An Approach to Ideal Semiconductor Electrodes for Efficient Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Modification with Small Metal Particles", Journal of Physical Chemistry B, 1998.
26. K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, "Electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on various electrodes in an aqueous electrolyte", Journal of Electroanalytic Chemistry, 1995.
27. J.C.Wass, J.O.M.Bockris, "ON THE PHOTOELECTROCATALYTIC REDUCTION OF CARBON DIOXIDE", Materials Chemistry and Physics, 1989.
28. H. Yoneyama, K. Sugimura, S. Kuwabata, "Effects of electrolytes on the photoelectrochemical reduction of carbon dioxide at illuminated p-type cadmium telluride and p-type indium phosphide electrodes in aqueous solutions", Journal of Electroanalytic Chemistry, 1988.
29. Y. Taniguchi, H. Yoneyama, H. Tamura, "Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide at p-Type Gallium Phosphide Electrodes in the Presence of Crown Ether", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1982.
30. S. Ikeda, Y. Saito, M. Yoshida, H. Noda, M. Maeda, K. Ito, "Photoelectrochemical reduction products of carbon dioxide at metal coated p-GaP photocathodes in non-aqueous electrolytes", Journal of Electroanalytic Chemistry, 1989.
31. W.M. Sears, S.R. Morrison, "Carbon Dioxide Reduction on Gallium Arsenide Electrodes", Journal of Physical Chemistry, 1985.
32. K.W. Frese, D. Canfield, "Reduction of CO₂ on n - GaAs Electrodes and Selective Methanol Synthesis", Journal of the Electrochemistry Society, 1984.
33. Y. Nakamura, R. Hinogami, S. Yae, Y. Nakato, "Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide", 1998.
34. H. Flaisher, R. Tenne, M. Halmann, "Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide in aqueous solutions on p-GaP electrodes: an ac impedance study with phase-sensitive detection", Journal of Electroanalytic Chemistry, 1996.
35. B. Aurian-Blajeni, I. Taniguchi, J.O. Bockris, "THE STUDY OF ADSORBED SPECIES DURING THE PHOTOASSISTED REDUCTION OF CARBON DIOXIDE AT A p-CdTe ELECTRODE", Journal of Electroanalytic Chemistry, 1983.
36. C.R. Cabrera, H.D. Abruna, "Electrocatalysis of CO₂ reduction at surface modified metallic and semiconducting electrodes" Journal of Electroanalytic Chemistry, 1986.
37. L.R. Martin, "Use of solar energy to reduce carbon dioxide" Solar Energy, 1980.
38. M.E. Galvez, P.G. Loutzenhiser, I. Hischier, A. Steinfeld, "CO₂ Splitting via Two-Step Solar Thermochemical Cycles with Zn/ZnO and FeO/Fe₃O₄ Redox Reactions: Thermodynamic Analysis", Energy Fuels, 2008.
39. A.J. Traynor, R.J. Jensen, "Direct Solar Reduction of CO₂ to Fuel: First Prototype Results", Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002.
40. S. Abanades, M. Chambon, "CO₂ Dissociation and Upgrading from Two-Step Solar Thermochemical Processes Based on ZnO/Zn and SnO₂/SnO Redox Pairs", Energy Fuels, 2010.
41. T. Inoue, A. Fujishima, "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders", K. Honda, Nature, 1979.
42. Halmann, M. Ulman, B.A. Blajeni, "Photochemical solar collector for the photoassisted reduction of aqueous carbon dioxide", Solar Energy, 1983.
43. B. A-Blajeni, M. Halmann, J. Manassen, "Photoreduction of carbon dioxide and water into formaldehyde and methanol on semiconductor materials", Solar Energy, 1980.

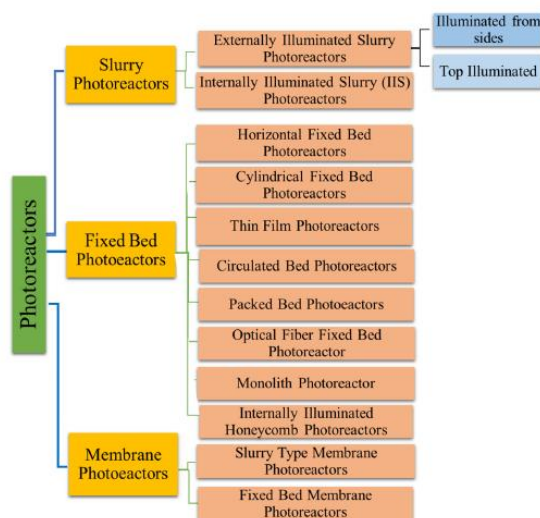
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ

44. M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. Ehara, "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide catalysts", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995.
45. I.H. Tseng, J.C.S. Wu, H.Y. Chou., "Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction", *Journal of Catalysis*, 2004.
46. K. Koci, L. Obalova, L. Matejova, D. Placha, Z. Lacny, J. Jirkovsky, O. Solcova, "Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009.
47. Q.Y. Zhang, Y. Li, E.A. Ackerman, M. Gajdardziska-Josifovska, H.L. Li, *Applied Catalysis A: General*, 2011.
48. P.Q. Wang, Y. Bai, J.Y. Liu, Z. Fan, Y.Q. Hu, "One-pot synthesis of rutile TiO₂ nanoparticle modified anatase TiO₂ nanorods toward enhanced photocatalytic reduction of CO₂ into hydrocarbon fuels", *Catalysis Communications*, 2012.
49. W.N. Wang, J. Park, P. Biswas, "Rapid synthesis of nanostructured Cu-TiO₂-SiO₂ composites for CO₂ photoreduction by evaporation driven self-assembly", *Catalysis Science and Technology*, 2011.
50. H. He, C. Liu, K.D. Dubois, T. Jin, M.E. Louis, G. Li, "Enhanced Charge Separation in Nanostructured TiO₂ Materials for Photocatalytic and Photovoltaic Applications", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012.
51. L.J. Liu, H.L. Zhao, J.M. Andino, Y. Li, "Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry", *ACS Catalysis*, 2012.
52. G.H. Li, S. Ciston, Z.V. Saponjic, L. Chen, N.M. Dimitrijevic, T. Rajh, K.A. Gray, "Synthesizing mixed-phase TiO₂ nanocomposites using a hydrothermal method for photo-oxidation and photoreduction applications", *Journal of Catalysis*, 2008.
53. R.I. Bickley, T. Gonzalezcarreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, "A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts", *Journal of Solid State Chemistry*, 1991.
54. T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii, S. Ito, *Angewandte Chemie International Edition*, 2002.
55. H.L. Zhao, L.J. Liu, J.M. Andino, Y. Li, "Bicrystalline TiO₂ with controllable anatase-brookite phase content for enhanced CO₂ photoreduction to fuels", *Journal of Materials Chemistry A*, 2013.
56. G. Li, K. A. Gray, "The solid-solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO₂-based nanocomposite materials", *Chem. Phys.*, 2007.
57. C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, "Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR", *J. Phys. Chem. B*, 2003.

5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

5.1 Γενική ταξινόμηση των φωτοαντιδραστήρων

Ο σχεδιασμός του φωτοαντιδραστήρα είναι μια τεχνική προσέγγιση για την ενίσχυση της αποτελεσματικής μετατροπής του CO₂ με τη χρήση τεσσάρων σταδίων που εμπλέκονται στη φωτοκαταλυτική αντίδραση [1]. Ο σχεδιασμός ενός φωτοαντιδραστήρα βασίζεται σε προσεκτική αξιολόγηση των παραγόντων που μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση του αντιδραστήρα. Για παράδειγμα η πηγή φωτός, η γεωμετρική διαμόρφωσή της στην διάταξη, το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή του αντιδραστήρα, η ανταλλαγή θερμότητας και τα χαρακτηριστικά ανάμειξης και ροής επηρεάζονται [2] [4]. Η απόδοση του φωτοαντιδραστήρα εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα συλλογής φωτονίων. Για να είναι αποτελεσματικός ο φωτοαντιδραστήρας θα πρέπει να έχει υψηλή συσσώρευση φωτονίων, πράγμα που εξαρτάται από τη γεωμετρία της κατασκευής. Στόχος είναι να φωτίζονται όλη η επιφάνεια του αντιδραστήρα [46]. Επομένως, κατά το σχεδιασμό της κατασκευής η επιλογή των υλικών της διάταξης και η πηγή ακτινοβολίας περιορίζονται ανάλογα με την εφαρμογή και τις επιθυμητές συνθήκες [5] [6].



Εικόνα 5.1: Ταξινόμηση των Φωτοαντιδραστήρα που χρησιμοποιούνται για τη Φωτοκαταλυτική Αναγωγή του CO₂ στα Καύσιμα [47].

Το δοχείο του φωτοαντιδραστήρα μπορεί να κατασκευαστεί από διάφορα υλικά, όπως ανοξείδωτο χάλυβα [7] [8], Pyrex [9] [10] και χαλαζία [3] [11]. Ο χαλαζίας και το διοξείδιο του πυριτίου, συχνά χρησιμοποιούνται ως υλικά μετάδοσης του φωτός, λόγω της εξαιρετικής τους διαφάνειας, ιδιαίτερα στην περιοχή του UV [12] [13]. Η εισαγωγή του φωτός στο εσωτερικό του αντιδραστήρα είναι σημαντικός παράγοντας για τον σχεδιασμό του [14].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

Οι συνθήκες ανάμειξης και ροής για την λειτουργία του αντιδραστήρα πρέπει να εφαρμόζονται κατάλληλα για να επιτευχθεί η επαφή μεταξύ των αντιδρώντων και του καταλύτη [15].

Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα βασίζεται στην χρήση και την λειτουργία για την οποία προορίζονται. Οι παράγοντες αυτοί είναι ο τρόπος λειτουργίας, το είδος των κλινών, ο αριθμός των σχετικών φάσεων, η χρησιμοποιούμενη μεμβράνη και το είδος της χρησιμοποιούμενης πηγής ακτινοβολίας. Με βάση τον τρόπο λειτουργίας, ο φωτοαντιδραστήρας μπορεί να χωριστεί σε φωτοαντιδραστήρα τύπου παρτίδας (batch) και συνεχούς (Continuous) ροής.

Οι φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες μπορούν επίσης να ταξινομηθούν στις βασικές φάσεις, σε συστήματα δύο φάσεων και σε τριών φάσεων. Τα συστήματα δύο φάσεων μπορούν να περιέχουν είτε αέριο είτε υγρό καταλύτη, ενώ στα συστήματα τριών φάσεων ο καταλύτης είναι σε στερεή φάση, ενώ τα αντιδρώντα και τα προϊόντα βρίσκονται σε υγρή ή/και αέρια φάση.

Το σύστημα φωτοαντιδραστήρων μπορεί να ομαδοποιηθεί σε τρεις κατηγορίες, με βάση την κλίση του καταλύτη, σε: Φωτοαντιδραστήρες Πολτού (Slurry Photoreactor), Φωτοαντιδραστήρες Σταθερής Κλίνης (Fixed Bed Photoreactor) και Φωτοαντιδραστήρες Μεμβράνης (Membrane Photoreactor), οι οποίοι μπορεί να ταξινομηθούν περαιτέρω όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.1. Οι Φωτοαντιδραστήρες Πολτού ταξινομούνται περαιτέρω με βάση τις θέσεις του φωτός σε εξωτερικά και εσωτερικά φωτισμένους φωτοαντιδραστήρες. Στην περίπτωση των Φωτοαντιδραστήρων Σταθερής κλίνης, οι κλίνες είναι μεταβλητές και ως εκ τούτου έχουν μια ποικιλία πιθανών σχεδίων. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι αντιδραστήρες της κατηγορίας αυτής είναι οι φωτοαντιδραστήρες μονόλιθου και οπτικών ινών. Τέλος, η πιο συνήθης κατηγορία είναι οι αντιδραστήρες μεμβράνης, χαρακτηριστικό αυτού του τύπου αντιδραστήρα είναι ο συνδυασμός της διάσπασης νερού με την αναγωγή του CO₂ που μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή καυσίμου στο μέλλον. Με βάση το σχήμα της κλίνης του καταλύτη, μπορεί να ταξινομηθεί περαιτέρω σε φωτοαντιδραστήρες τύπου σταθερής κλίνης και πολτού. Όταν οποιοσδήποτε από τους προαναφερθέντες φωτοαντιδραστήρες χρησιμοποιείται με φυσικό ηλιακό φως ονομάζονται ηλιακοί φωτοαντιδραστήρες.

5.1.1 Φωτοαντιδραστήρες πολτού για τη αναγωγή του CO₂

Οι Φωτοαντιδραστήρες Πολτού είναι τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα συστήματα αντιδραστήρων σε σύστημα τριών φάσεων όπου το CO₂ βρίσκεται σε αέρια φάση, το αναγωγικό (συνήθως H₂O) είναι στην υγρή φάση και ο καταλύτης βρίσκεται στη στερεά φάση. Ο φωτοκαταλύτης σε αυτό το είδος φωτοαντιδραστήρων αναδεδεύεται μέσω

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

αναδευτήρα (συνήθως μαγνητικός) ή με έγχυση του αερίου μέσω πίεσης από συμπιεστές ή διοχέτευση του αερίου διαμέσου του αντιδραστήρα ώστε τα σωματίδια να παραμείνουν στην εναιωρημένη κατάσταση και να αποτρέπουν την καθίζηση. Λόγω της κινητοποίησης της κλίνης του αντιδραστήρα, οι φωτοαντιδραστήρες πολτού ονομάζονται επίσης φωτοαντιδραστήρες με ρευστοποιημένη κλίνη.

Οι φωτοαντιδραστήρες πολτού έχουν χωριστεί με βάση τη συσσώρευση αερίων προϊόντων σε batch και continuous, επειδή η συλλογή υγρών προϊόντων πραγματοποιείται πάντοτε σε batch. Σε έναν αντιδραστήρα batch, διοχετεύεται αέριο διοξείδιο του άνθρακα για κάποιο χρονικό διάστημα (σε κάποιες περιπτώσεις αφαιρείτε αέρας κάνοντας κενό για να βελτιωθεί η καθαρότητα) και στη συνέχεια ο φωτοαντιδραστήρας σφραγίζεται για να πραγματοποιήσει την αντίδραση ενεργοποιώντας την πηγή φωτός. Στην περίπτωση φωτοαντιδραστήρων συνεχούς ροής, διοχετεύεται συνεχώς αέριο CO₂ στον φωτοαντιδραστήρα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται φυσαλίδες μέσα στο υγρό διάλυμα. Τα αέρια προϊόντα που δημιουργούνται (π.χ. CH₄, CO, H₂) συλλέγονται συνεχώς για να αναλυθούν με έναν κατάλληλο αναλυτή προϊόντων (GC, HPLC, MS). Εντούτοις, υγρά προϊόντα συσσωρεύονται εντός του αντιδραστήρα ως ένα υδατικό διάλυμα και μπορούν να συλλεχθούν χρησιμοποιώντας σύριγγα κατά το χρονικό διάστημα του πειράματος για να ελεγχθεί η ταχύτητα παραγωγής τους. Τα πιο συνήθη υγρά προϊόντα που έχουν ληφθεί συνήθως σε φωτοαντιδραστήρες πολτού είναι μεθανόλη, φορμαλδεΐδη και φορμικό οξύ [16 -18].

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι τύποι λαμπτήρων, το μέγεθος του αντιδραστήρα και η ποσότητα νερού ή άλλου χρησιμοποιούμενου αντιδρώντος και φωτοκαταλύτη μπορεί να ποικίλουν στα διάφορα συστήματα [16]. Οι Φωτοαντιδραστήρες Πολτού έχουν μια σειρά επιθυμητών χαρακτηριστικών:

1. Τα σωματίδια που ρευστοποιούνται προσφέρουν μια υψηλή αναλογία επιφάνειας στον όγκο του φωτισμένου φωτοκαταλύτη.
2. Τα ρευστοποιημένα σωματίδια διατηρούνται μέσα στον αντιδραστήρα, αφαιρώντας έτσι την απαίτηση για μια διαδικασία διαχωρισμού των σωματιδίων από το υγρό. Μια τέτοια απαίτηση μπορεί να προσθέσει επιπλέον κόστος και πολυπλοκότητα, καθώς τα φωτοκαταλυτικά σωματίδια είναι συχνά νανομετρικής κλίμακας [19].
3. Μπορεί να χρειαστεί η χρήση θυσιαζόντων παραγόντων όπως NaOH, Na₂CO₃ κλπ., η οποία ίσως αυξήσει την αναγωγή του CO₂. Η χρήση θυσιαζόντων παραγόντων μπορεί να ελαχιστοποιήσει σημαντικά τον ανασυνδυασμό φορτίου με τη σάρωση των οπών που δημιουργούνται για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής μετατροπής του CO₂ σε καύσιμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

Οι Φωτοαντιδραστήρες Πολτού είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα συστήματα αντιδραστήρων για τη φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO₂ σε καύσιμα. Στους Φωτοαντιδραστήρες Πολτού, ο ρυθμός αντίδρασης προσδιορίζεται από :

1. Την ένταση της ακτινοβολίας στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη
2. Την κβαντική απόδοση τον φωτοκαταλύτη και
3. Τις ιδιότητες προσρόφησης των αντιδρώντων και μη συστατικών στο υδατικό διάλυμα [20] [21].

Πλεονεκτήματα:

1. Η κατασκευή για τον σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα σε μεγάλη κλίμακα είναι απλή και το κόστος είναι χαμηλό.
2. Αν το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη είναι μικρό, εφαρμόζεται ακτινοβολία σε ολόκληρη την εξωτερική επιφάνεια του [22].

Μειονεκτήματα:

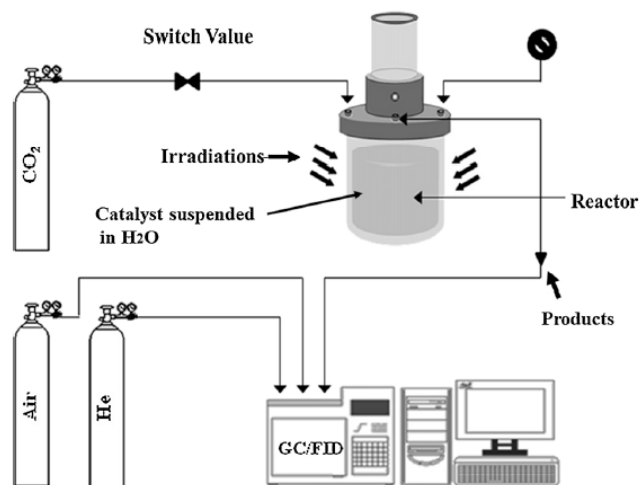
1. Το βάθος διείσδυσης μειώνεται λόγω της ακτινοβολίας η οποία απορροφάται από τα σωματίδια του διαλύματος πάνω στον καταλύτη [23]. Με αποτέλεσμα, λιγότερο φως θα προσεγγίσει το καταλύτη μέσω της υγρής φάσης, άρα μεγαλύτερη ανενεργή επιφάνεια του καταλύτη [24].
2. Η βίαιη ανάδευση έχει ως μειονέκτημα τη διάβρωση από την τριβή των σωματιδίων του καταλύτη και άρα την φθορά του.

Στους Φωτοαντιδραστήρες του Πολτού, το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη παίζει εξέχοντα ρόλο επειδή επηρεάζει τον ανασυνδυασμό των οπών ηλεκτρονίων, την επιφάνεια των σωματιδίων και το διάκενο ζώνης. Επομένως, πρέπει να επιλεγεί το βέλτιστο μέγεθος σωματιδίων για να επιτευχθεί μέγιστη απόδοση για τη φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO₂. Επιπλέον, το μέγεθος των σωματιδίων επιλέγεται επίσης με στόχο την βέλτιστη αξιοποίηση της σκέδασης / απορρόφησης ακτινοβολίας του φωτός [25] [26]. Για να επιτευχθεί ένας υψηλός βαθμός μετατροπής ουσιών κατά τη διάρκεια μιας φωτοχημικής αντίδρασης, η πηγή φωτός που συμμετέχει στην αντίδραση πρέπει να απορροφάται όσο το δυνατόν περισσότερο από τον φωτοκαταλύτη [19]. Με αυτή την προοπτική, οι Φωτοαντιδραστήρες Πολτού είναι η καλύτερη επιλογή για φωτοκαταλύτες που έχουν μικρό μέγεθος σωματιδίων.

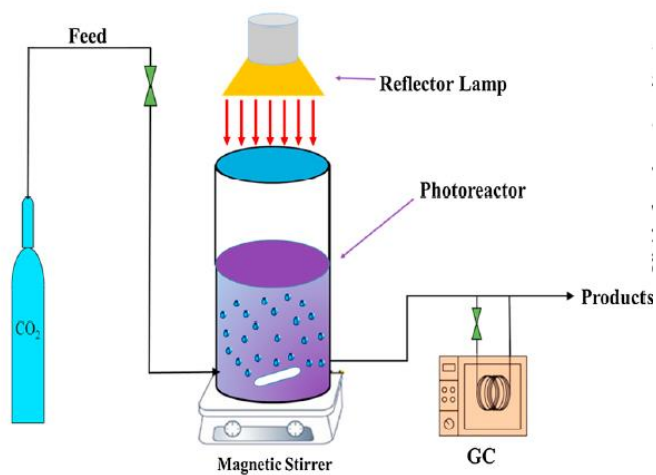
Επίσης, έχουν υιοθετηθεί διάφορες θέσεις λαμπτήρων για τη μεγιστοποίηση της συλλογής φωτός και την ελαχιστοποίηση των απωλειών ακτινοβολίας που οφείλονται στην αντανάκλαση. Οι Αντιδραστήρες Πολτού μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τη θέση του λαμπτήρα σε: εξωτερικά φωτισμένους, οι οποίοι μπορεί να χωριστούν περαιτέρω σε:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

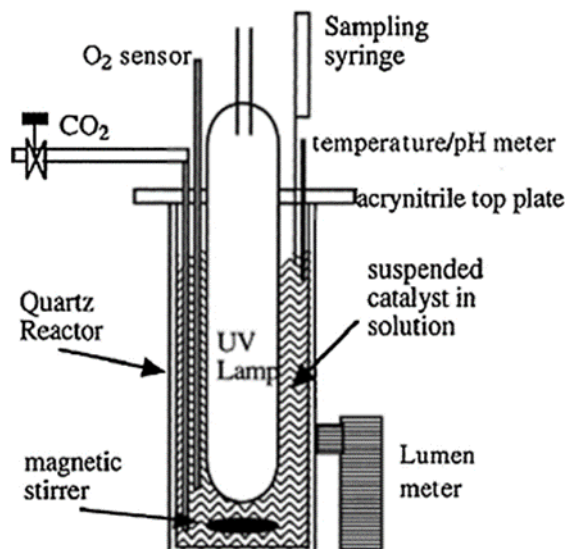
φωτισμένους από τις πλευρές (Εικόνα 5.2) και φωτισμένους από την κορυφή (Εικόνα 5.3) και τους εσωτερικά φωτισμένους (Εικόνα 5.4).



Εικόνα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση εξωτερικά φωτισμένου φωτοαντιδραστήρα (φωτίζεται από πλευρές) [27].



Εικόνα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση εξωτερικά φωτισμένου φωτοαντιδραστήρα (φωτίζεται από πάνω) [28].



Εικόνα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση δακτυλοειδούς πηγής ακτινοβολήσης φωτοκαταλυτών που βρίσκεται εσωτερικά [11].

5.1.2 Φωτοαντιδραστήρες με σταθερή κλίνη

Χρόνια τώρα χρησιμοποιούνται Φωτοαντιδραστήρες Πολτού για τη διεξαγωγή φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, αλλά το μικρό μέγεθος σωματιδίων περιορίζει τη χρήση αυτών των φωτοαντιδραστήρων. Η παρουσία λεπτών στερεών σωματιδίων οδηγεί σε ταχεία ρύπανση της πηγής φωτός, στην περίπτωση που είναι τοποθετημένη στο εσωτερικό του φωτοαντιδραστήρα και απαιτείται επιπλέον κόστος απομάκρυνση τους. Τα σωματίδια του φωτοκαταλύτη που έχουν χαμηλό βάθος διείσδυσης, άρα μεγαλύτερη ανενεργή επιφάνεια, θα οδηγήσουν σε χαμηλή δραστηριότητα φωτοαντιδραστήρων πολτού.

Αυτοί οι περιορισμοί ανάγκασαν τους ερευνητές να αναπτύξουν μια νέα κατηγορία φωτοαντιδραστήρων που ονομάζονται Φωτοαντιδραστήρες με Σταθερή Κλίνη. Πλεονεκτήματα:

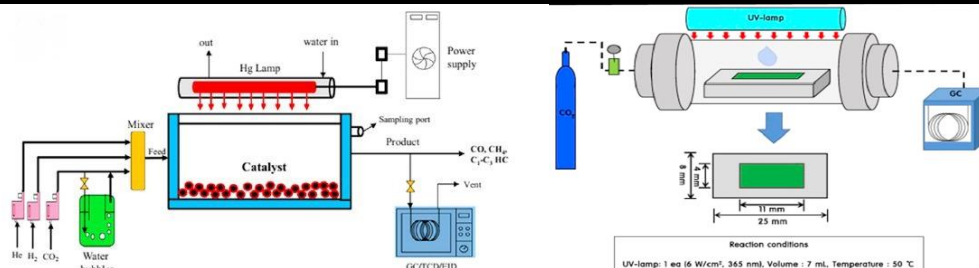
1. Σε αυτόν τον τύπο φωτοαντιδραστήρων, ο φωτοκαταλύτης ακινητοποιείται σε σταθερά στηρίγματα και η διαδικασία μπορεί επίσης να λειτουργεί συνεχώς, αποφεύγοντας έτσι το κόστος του διαχωρισμού του καταλύτη.
2. Αυτοί οι φωτοαντιδραστήρες χρησιμοποιούνται σε αέριες-στερεές φάσεις και H_2O , H_2 κ.λπ. χρησιμοποιούνται σε αέρια φάση μαζί με CO_2 .
3. Τα φωτόνια φτάνουν απευθείας στην εκτεθειμένη επιφάνεια του φωτοκαταλύτη χωρίς εμπόδια στους Φωτοαντιδραστήρες Σταθερής Κλίνης. Το πρόβλημα του χαμηλού βάθους διείσδυσης μπορεί να επιλυθεί χρησιμοποιώντας έναν τύπο φωτοαντιδραστήρα σταθερής κλίνης με λεπτή μεμβράνη που θα έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερο εκτεθειμένο εμβαδόν επιφάνειας για τη βελτίωση της χρήσης φωτονίων για την αναγωγή του CO_2 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

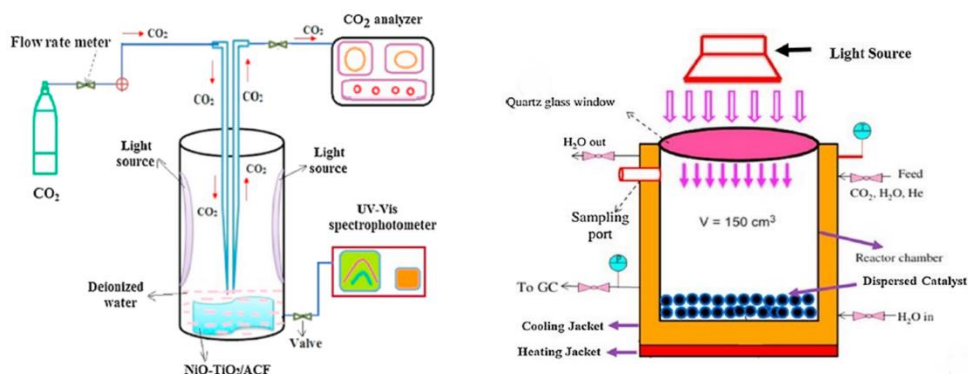
4. Φωτοαντιδραστήρες Σταθερής Κλίνης μπορεί να χρησιμοποιηθούν με μεγάλο μέγεθος κόκκων που έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερη πτώση πίεσης και περισσότερη εξωτερική μεταφοράς μάζας. Η ροή του αερίου φτάνει σε υψηλά επίπεδα με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται υψηλή μετατροπή ανά μονάδα μάζας καταλύτη.
5. Επιπλέον, ο Φωτοαντιδραστήρας Σταθερής Κλίνης έχει χαμηλή πτώση πίεσης, η οποία επιτρέπει τη λειτουργία τέτοιων συστημάτων με μειωμένο λειτουργικό κόστος.
6. Ωστόσο, η κατανομή της ακτινοβολίας καθίσταται περιοριστικός παράγοντας σε αυτό το σύστημα, διότι επηρεάζεται από τη γεωμετρία της πηγής φωτός και της χωρικής απόστασης μεταξύ αυτής και των καταλυτών [29] [30].

Ο αντιδραστήρας αποτελείται από δύο βασικά κύρια μέρη, το δοχείο του φωτοαντιδραστήρα και την κλίνη. Το δοχείο του φωτοαντιδραστήρα είναι συχνά κατασκευασμένο από διαφορετικά υλικά όπως διάφορα είδη γυαλιών ή ανοξείδωτου χάλυβα. Στους αντιδραστήρες αυτούς, ο καταλύτης ακινητοποιείται σε μορφή σκόνης στον πυθμένα του αντιδραστήρα [31] ή στερεώνονται σε διάφορα υποστηρίγματα όπως είναι το γυαλί [32] [33], οι οπτικές ίνες [34] και οι μονόλιθοι [35]. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται το κόστος διαχωρισμού του καταλύτη. Το σχήμα αυτών των στηριγμάτων μπορεί να είναι σφαιρικό [32], κυλινδρικό [36], ίνες [34], ορθογώνιο [33] και πολλές άλλες δομές (Εικόνα 5.5 και Εικόνα 5.6). Σε έναν φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα η απορρόφηση της ακτινοβολούμενης ενέργειας μέσα στην καταλυτική κλίνη εξαρτάται από παράγοντες όπως το πάχος της δραστικής μεμβράνης του φωτοκαταλύτη, το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων του. Οι λεπτές καταλυτικές μεμβράνες και το μικρό μέγεθος του φωτοκαταλύτη επιτρέπουν μια βαθύτερη διείσδυση του φωτός στις δραστικές θέσεις του φωτοκαταλύτη και οδηγούν σε μια πιο αποτελεσματική μετατροπή. Όμως οι συνεχείς ακτινοβολίες φωτός μπορεί να προκαλέσουν βλάβη στον φωτοκαταλύτη, επειδή η συνεχής ακτινοβολία μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της θερμοκρασίας που θα έχει ως αποτέλεσμα μικρότερη προσρόφηση των αντιδρώντων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη και την μείωση της παραγωγικότητας. Στην περίπτωση όμως, που χρησιμοποιείται πιο παχύ στρώμα φωτοκαταλύτη ή μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων, μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλότερο βάθος διείσδυσης και ως εκ τούτου θα έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη ανενεργή επιφάνεια. Επομένως, η επιλογή του βέλτιστου συνδυασμού πάχους και του μεγέθους των σωματιδίων αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα κατά το σχεδιασμό των φωτοαντιδραστήρων σταθερής κλίνης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ



Εικόνα 5.5: Φωτοαντιδραστήρας σταθερής κλίνης (Α)οριζόντιος για φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 με H_2O και / ή H_2 [41] και (Β)οριζόντιος σωληνοειδής με καταλύτη φιλμ διπλής στρώσης επικαλυμμένο σε γυάλινη πλάκα [40].



Εικόνα 5.6: Φωτοαντιδραστήρας σωληνοειδής σταθερής κλίνης (Α)κάθετος για τη μετατροπή του CO_2 σε μεθανόλη [40] και (Β) κάθετος με καταλύτη διασκορπισμένο σε μορφή σκόνης στον πυθμένα του δοχείου [41].

5.1.3 Φωτοαντιδραστήρες μεμβράνης

Οι Φωτοαντιδραστήρες μεμβράνης κατηγοριοποιούνται ώστε να χωρίζουν τις μεμβράνες με βάση τη χρήση τους. Αυτοί οι αντιδραστήρες περιέχουν μεμβράνες, φωτοκαταλύτες και ενίοτε ηλεκτροκαταλύτες. Αυτός ο αντιδραστήρας σχεδιάστηκε έτσι ώστε να συνδυάσει τη διάσπαση νερού και την φωτο-υδρογόνωση του CO_2 στον διπλό φωτοαντιδραστήρα. Οι Φωτοαντιδραστήρες Μεμβράνης μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω με βάση την κλίση που χρησιμοποιείται, σε Φωτοαντιδραστήρες Πολτού και Σταθερής Κλίνης.

Χρησιμοποιούνται Φωτοαντιδραστήρες Μεμβράνης για τη διεξαγωγή αντιδράσεων χωριστά με ελεγχόμενο τρόπο. Αν και αυτοί οι φωτοαντιδραστήρες δεν επιτρέπουν την ανάμιξη διαλυμάτων, αντιδρώντων ή προϊόντων, ωστόσο η μεταφορά ηλεκτρονίων, πρωτονίων ή οπών μπορεί να συμβεί μεταξύ των θαλάμων. Μια μεμβράνη όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.7 εγκαθίσταται μεταξύ των θαλάμων και η μεταφορά ηλεκτρονίων μπορεί να λάβει χώρα εσωτερικά μέσω του αντιδραστήρα [42] ή εξωτερικά μέσω ενός καλωδίου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

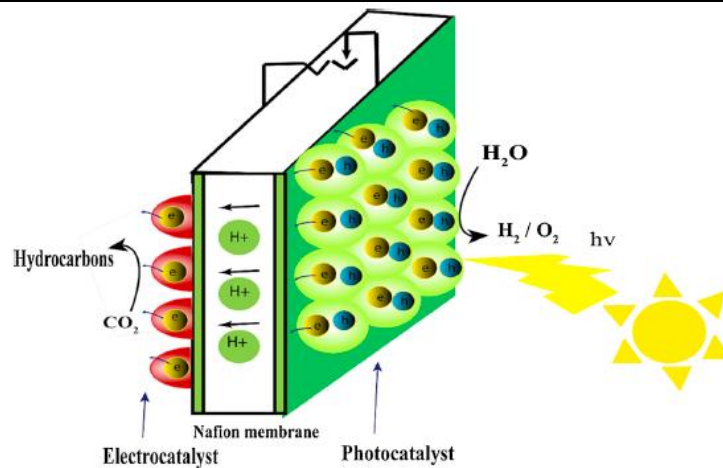
συνδεδεμένου με αυτό. Επίσης, ο ποτενσιοστάτης είναι συνδεδεμένος με εξωτερικό καλώδιο για να βοηθήσει με τη ροή των ηλεκτρονίων εφαρμόζοντας μια τάση. [44] Αυτοί οι φωτοαντιδραστήρες λειτουργούν σαν αντίστροφες κυψέλες καυσίμου, όπου κάθε τμήμα λειτουργεί ως μισό κελί. Με αυτή την προσέγγιση, η διάσπαση του νερού συνδυάζεται με την αναγωγή του CO₂ για την παραγωγή υδρογονανθράκων. Σε έναν από τους θαλάμους, λαμβάνει χώρα η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού με φόρτιση υπό την ακτινοβολία του φωτός, ενώ στον άλλο θάλαμο πραγματοποιείται η αναγωγή του CO₂ έτσι ώστε να μετατραπεί σε καύσιμα.

Οι Φωτοαντιδραστήρες Μembrάνης έχουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι άλλων φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων. Ένα από αυτά είναι ότι, το υδρογόνο και το οξυγόνο παράγονται σε χωριστούς θαλάμους με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η ανάστροφη αντίδραση, καθώς η οξείδωση και η αναγωγή συμβαίνουν σε χωριστούς θαλάμους.

Επομένως, η αντίδραση λαμβάνει χώρα με έναν πολύ ελεγχόμενο τρόπο και η επιλεκτικότητα των προϊόντων είναι πολύ υψηλή. Παρά την ύπαρξη ορισμένων πλεονεκτημάτων, η απόδοση εξακολουθεί να είναι πολύ χαμηλή. Οι λόγοι της χαμηλής απόδοσης είναι:

1. Οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη.
2. Η απώλεια της φωτοκαταλυτικής αποτελεσματικότητας, λόγω της σχέσης χαμηλής αναλογίας εκτεθειμένης περιοχής προς το βάρος.
3. Η μεγάλη απόσταση που πρέπει να διανύεται από τα ηλεκτρόνια, τα πρωτόνια και τις οπές για τη διέλευση της μεμβράνης, έχει σαν αποτέλεσμα την διεξαγωγή ανεπιθύμητων πλευρικών αντιδράσεων.
4. Τέλος, η ρύπανση της μεμβράνης δημιουργεί σημαντικά προβλήματα όπως, μείωση της απόδοσης των αντιδραστήρων [45].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ



Εικόνα 5.7: Σχηματική αναπαράσταση μεμβράνης σε φωτοαντιδραστήρα και μηχανισμός αντίδρασης [43].

5. Βιβλιογραφία

1. Azmat Ali Khan, Muhammad Tahir “Recent advancements in engineering approach towards design of photoreactors for selective photocatalytic CO₂ reduction to renewable fuels”, *Journal of CO₂ Utilization*, 2019.
2. H.I. De Lasa, B. Serrano, M. Salaiques, “Photocatalytic Reaction Engineering”, Springer, 2005.
3. P.Yue, “Introduction to the Modelling and Design of Photoreactors”, *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors*, Springer, 1985.
4. K.Sayama, H.Arakawa, “Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic reduction of carbon dioxide over zirconia catalyst”, *J. Phys. Chem*, 1993.
5. V.-H. Nguyen, J.C. Wu, “Recent developments in the design of photoreactors for solar energy conversion from water splitting and CO₂ reduction”, *Appl. Catal. A Gen*, 2018.
6. A.O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, “Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications”, *Catalysts* 3, 2013.
7. P.S. Mukherjee, A.K. Ray, “Major challenges in the design of a large-scale photocatalytic reactor for water treatment”, *Chem. Eng. Technol*, 1999.
8. M.A. Asi, C. He, M. Su, D. Xia, L. Lin, H. Deng, Y. Xiong, R. Qiu, X.-z. Li, “Photocatalytic reduction of CO₂ to hydrocarbons using AgBr/TiO₂ nanocomposites under visible light”, *Catal. Today*, 2011.
9. J.-C. Wang, H.-C. Yao, Z.-Y. Fan, L. Zhang, J.-S. Wang, S.-Q. Zang, Z.-J. Li, “Indirect Z-scheme BiOI/g-C₃N₄ photocatalysts with enhanced photoreduction CO₂ activity under visible light irradiation”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016.
10. S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, K. Uemura, T.M. Suzuki, H. Tanaka, T. Kajino, “Selective CO₂ conversion to formate conjugated with H₂O oxidation utilizing semiconductor/complex hybrid photocatalysts”, *J. Am. Chem. Soc.* 2011.
11. D.O. Adekoya, M. Tahir, N.A.S. Amin, “g-C₃N₄/(Cu/TiO₂) nanocomposite for enhanced photoreduction of CO₂ to CH₃OH and HCOOH under UV/visible light”, *J. CO₂ Util*, 2017.
12. Z. Zhang, Z. Huang, X. Cheng, Q. Wang, Y. Chen, P. Dong, X. Zhang, “Product selectivity of visible-light photocatalytic reduction of carbon dioxide using titanium dioxide doped by different nitrogen-sources”, *Appl. Surf. Sci*, 2015.
13. Z.-G. Ye, “Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis”, *Properties and Applications*, Woodhead publishing in materials, 2008.
14. Timothy Noël, “Photochemical processes in continuous-flow reactors: from engineering principles to chemical applications”, *World Scientific*, 2017.
15. G. Spadoni, E. Bandini, F. Santarelli, “Scattering effects in photosensitized reactions” , *Chem. Eng. Sci*, 1978.
16. A. Cassano, O. Alfano, M. Orlando, M. Galan, E. del Valle (Eds.), “Design and Analysis of Homogeneous and Heterogeneous Photoreactors”, *Chemical Engineering*, John Wiley y Sons, 2005.
17. K. Li, X. An, K.H. Park, M. Khraisheh, J. Tang, “A critical review of CO₂ photoconversion: catalysts and reactors”, *Catal. Today*, 2014.
18. I.-H. Tseng, W.-C. Chang, J.C. Wu, “Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts”, *Appl. Catal*, 2002.
19. N. Sasirekha, S.J.S. Basha, K. Shanthi, “Photocatalytic performance of Ru doped anatase mounted on silica for reduction of carbon dioxide”, *Appl. Catal. B* 62 (1-2) (2006) 169–180.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

20. R. Braham, A. Harris, "A complete multi-scale simulation of light absorption within a fluidized bed photoreactor using integrated particle, fluid and photon behavior models", *Phys. Chem*, 2013.
21. D. Chen, M. Sivakumar, A.K. Ray, "Heterogeneous photocatalysis in environmental remediation", *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 2000.
22. A.K. Ray, A.A. Beenackers, "Development of a new photocatalytic reactor for water purification", *Catal. Today*, 1998.
23. R.L. Pozzo, J.L. Giombi, M.A. Baltanas, A.E. Cassano, "The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports", *Catal. Today*, 2000.
24. R.W. Matthews, S.R. McEvoy, "Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide", *J. Photochem. Photobiol. A*, 1992.
25. J. Sabate, M. Anderson, M. Aguado, J. Gimenez, S. Cervera-March, C.G. Hill, "Comparison of TiO₂ powder suspensions and TiO₂ ceramic membranes supported on glass as photocatalytic systems in the reduction of chromium (VI)", *J. Mol. Catal. A Chem.*, 1992.
26. T.A. Egerton, I.R. Tooley, "Effect of changes in TiO₂ dispersion on its measured photocatalytic activity", *J. Phys. Chem. B* 2004.
27. O. Ola, M. Maroto-Valer, D. Liu, S. Mackintosh, C.-W. Lee, J.C. Wu, "Performance comparison of CO₂ conversion in slurry and monolith photoreactors using Pd and Rh-TiO₂ catalyst under ultraviolet irradiation", *Appl. Catal. B*, 2012.
28. G. Song, F. Xin, X. Yin, "Photocatalytic reduction of carbon dioxide over ZnFe₂O₄/TiO₂ nanobelts heterostructure in cyclohexanol:", *J. Colloid Interface Sci.*, 2015.
29. R. Howe, "Recent developments in photocatalysis", *Dev. Chem. Eng. Mineral Process*, 1998.
30. A. Alexiadis, I. Mazzarino, "Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors", *Chem. Eng. Process.* 44 (4) (2005).
31. M. Tahir, N.S. Amin, "Photocatalytic reduction of carbon dioxide with water vapors over montmorillonite modified TiO₂ nanocomposites", *Appl. Catal. B-Environ.*, 2013.
32. O. Ozcan, F. Yukruk, E. Akkaya, D. Uner, "Dye sensitized CO₂ reduction over pure and platinumized TiO₂", *Top. Catal.*, 2007.
33. E.G. Look, H.D. Gafney, "Photocatalyzed conversion of CO₂ to CH₄: an excited-state acid-base mechanism", *J. Phys. Chem. A*, 2013.
34. T.-V. Nguyen, J.C. Wu, "Photoreduction of CO₂ to fuels under sunlight using optical-fiber reactor", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2008.
35. M. Tahir, N.S. Amin, "Photocatalytic CO₂ reduction and kinetic study over In/TiO₂ nanoparticles supported microchannel monolith photoreactor", *Appl. Catal. A-Gen.*, 2013.
36. S.S. Tan, L. Zou, E. Hu, "Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO₂ pellets", *Catal. Today*, 2006.
37. M. Tahir, B. Tahir, N.A.S. Amin, A. Muhammad, "Photocatalytic CO₂ methanation over NiO/In₂O₃ promoted TiO₂ nanocatalysts using H₂O and/or H₂ reductants", *Energy Convers. Manage.*, 2016.
38. Q.-H. Zhang, W.-D. Han, Y.-J. Hong, J.-G. Yu, "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Pt-loaded TiO₂ catalyst", *Catal. Today*, 2009.
39. M. Park, B.S. Kwak, S.W. Jo, M. Kang, "Effective CH₄ production from CO₂ photoreduction using TiO₂/x mol% Cu-TiO₂ double-layered films", *Energy Convers. Manage.*, 2015.
40. A. Sharma, B.-K. Lee, "Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol using nickel-loaded TiO₂ supported on activated carbon fiber", *Catal. Today* 2017.
41. M. Tahir, N.S. Amin, "Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors using montmorillonite/ TiO₂ supported microchannel monolith photoreactor", *Chem. Eng. J.* 2013.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

42. F. Li, L. Zhang, J. Tong, Y. Liu, S. Xu, Y. Cao, S. Cao, “Photocatalytic CO₂ conversion to methanol by Cu₂O/graphene/TNA heterostructure catalyst in a visible-light driven dual-chamber reactor” , Nano Energy, 2016.
43. M. Compagnoni, G. Ramis, F.S. Freyria, M. Armandi, B. Bonelli, I. Rossetti, “Innovative photoreactors for unconventional photocatalytic processes: the photoreduction of CO₂ and the photo-oxidation of ammonia” , Rendiconti Lincei 2017.
44. M. Compagnoni, G. Ramis, F.S. Freyria, M. Armandi, B. Bonelli, I. Rossetti, “Innovative photoreactors for unconventional photocatalytic processes: the photoreduction of CO₂ and the photo-oxidation of ammonia” , Rendiconti Lincei 2017.
45. W.-H. Lee, C.-H. Liao, M.-F. Tsai, C.-W. Huang, J.C. Wu, “A novel twin reactor for CO₂ photoreduction to mimic artificial photosynthesis” , Appl. Catal. B 132, 2013.
46. Y.-H. Cheng, V.-H. Nguyen, H.-Y. Chan, J.C. Wu, W.-H. Wang, “Photo-enhanced hydrogenation of CO₂ to mimic photosynthesis by CO co-feed in a novel twin reactor” , Appl. Energy 147, 2015.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

6.1 Εισαγωγή

Ο αντιδραστήρας που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, αποτελεί την επιτυχή προσπάθεια της έρευνας, δοκιμής, κατασκευή και τελικής λειτουργίας ενός καινοτόμου αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

Ο κύριος στόχος κατασκευής του αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων, ήταν να εκμεταλλεύεται την υπεριώδη ακτινοβολία, για την υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα. Αυτή η καινοτομική προσέγγιση εφαρμόστηκε έπειτα από έρευνες, που εκτείνονται σε ένα ευρύ φάσμα διεπιστημονικών δραστηριοτήτων, από τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα, την επιλογή φωτοκαταλύτη, το είδος της ακτινοβολίας και τέλος τα αντιδρώντα αέρια. Η μελέτη των βημάτων αυτής της προσπάθειας, βοηθά πολύ στην κατανόηση της διαδικασίας πίσω από το σχεδιασμό ενός σύγχρονου φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν ήταν:

- Η σχεδίαση και κατασκευή ενός αντιδραστήρα που να αντέχει τις υψηλές πιέσεις και την υπεριώδη ακτινοβολία.
- Η αναζήτηση ενός καινοτόμου καταλύτη που ανταποκρίνεται στο υπεριώδες φως, δηλαδή παρουσιάζει φωτοκαταλυτική δραστικότητα κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία.
- Η αναζήτηση κατάλληλης πηγής υπεριώδους ακτινοβολίας, για την πραγματοποίηση των επιθυμητών αντιδράσεων.
- Έρευνα πάνω στα αέρια που θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε καθώς και οι απαραίτητες συγκεντρώσεις αερίων μέσα στον αντιδραστήρα. Βασικό κομμάτι έτσι ώστε να παραχθούν τα επιθυμητά προϊόντα.
- Δημιουργία μιας μεθόδου που θα ακολουθηθεί έτσι ώστε να τεθεί σε λειτουργία και να αξιολογηθεί ο αντιδραστήρας.

Ο σχεδιασμός και η κατασκευή του αντιδραστήρα στηρίχθηκε στη μελέτη των ήδη υπάρχοντων μοντέλων φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων τα οποία και αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Με γνώμονα τις βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης αναπτύχθηκε ένα σύστημα το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε υψηλές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις.

Για τον σχεδιασμό του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα έμφαση δόθηκε:

- Στο μοντέλο αντιδραστήρα και τα υλικά της κατασκευής του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

- Στο είδος υπεριώδεις ακτινοβολίας που θα χρησιμοποιηθεί, δηλαδή η ένταση της ακτινοβολίας, το μήκος κύματος και το μέγεθος της λάμπας.
- Στην επιλογή φωτοκαταλύτη για την επιτάχυνση της αντίδρασης.
- Οι συγκεντρώσεις των αερίων που θα εισαχθούν στον θάλαμο για να πραγματοποιηθούν οι επιθυμητές αντιδράσεις.

6.2 Κατασκευή

Πρόκειται για κυλινδρικό θάλαμο όγκου 1 L ή 0,001 m³ κατασκευασμένο από αλουμίνιο. Η επιλογή μετάλλου για την κατασκευή είχε ως κύριο στόχο την καλύτερη μόνωση καθώς και επίτευξη υψηλών πιέσεων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

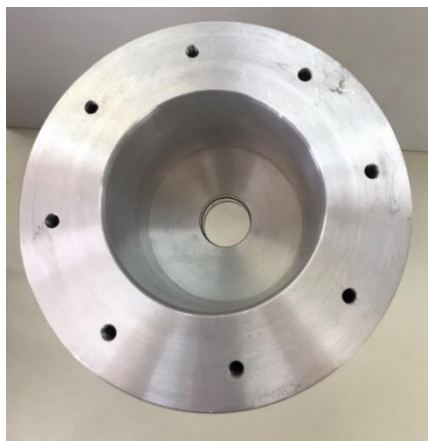
Ο θάλαμος αποτελείται από δύο κομμάτια, το κυλινδρικό κομμάτι κλειστό από κάτω και το καπάκι του (Εικόνα 6.1 Εικόνα 6.2). Η εσωτερική διάμετρος του θαλάμου είναι 11,5 cm με μήκος 11 cm και η εξωτερική διάμετρος είναι 19,5 cm με μήκος 13 cm. Το καπάκι πάχους 1,6 cm και διαμέτρου 19,5 cm το οποίο σφραγίζει τον θάλαμο με οκτώ βίδες τοποθετημένες αντιδιαμετρικά και διπλές μεταλλικές φλάντζες (Εικόνα 6.4). Επίσης, στο κάτω μέρος από το καπάκι του αντιδραστήρα, το οποίο έρχεται σ' επαφή με τον θάλαμο έχουν προστεθεί δύο λαστιχένιες φλάντζες για μόνωση (Εικόνα 6.2). Η στήριξη της διάταξης γίνεται πάνω σε τέσσερα ποδαράκια μήκους 30 cm (Εικόνα 6.5).

Στο κέντρο του αντιδραστήρα όπου υπάρχουν δύο τρύπες διαμέτρου 3,8 cm τοποθετείται ο κυλινδρικός χαλαζίας, με εσωτερική διάμετρο 3,2 cm, εξωτερική διάμετρο 3,6cm και μήκος 25 cm. Στο εσωτερικό μέρος του χαλαζία θα τοποθετηθεί η πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας έτσι ώστε να φωτίζει όλο το εσωτερικό του θαλάμου. Στο κάτω και πάνω εξωτερικό μέρος του θαλάμου όπου περνάει ο σωλήνας χαλαζία, υπάρχουν από δύο λαστιχένιες φλάντζες (Εικόνα 6.3 και Εικόνα 6.6).

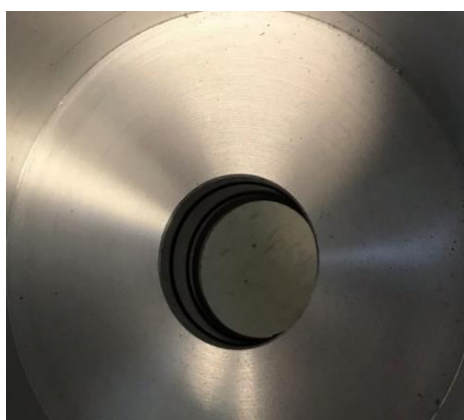
Στην εξωτερική πλευρά από το καπάκι του αντιδραστήρα μας υπάρχουν δύο τρύπες (Εικόνα 6.4 και Εικόνα 6.7), οι οποίες θα είναι το in και το out των αερίων που θα εισάγουμε στον αντιδραστήρα. Έχει τοποθετηθεί και μανόμετρο έτσι ώστε να μπορούμε να ελέγχουμε την πίεση του αντιδραστήρα.

Ιδιαίτερη σημασία δόθηκε στην μόνωση του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα ώστε να αποφευχθεί η απώλεια αερίων. Στην Εικόνα 6.8 έχουν τοποθετηθεί όλα τα κομμάτια του αντιδραστήρα.

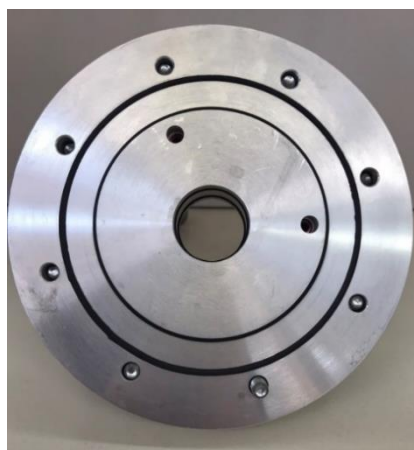
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ



Εικόνα 6.1: Εσωτερικό μέρος του κυλινδρικού θαλάμου του αντιδραστήρα.



Εικόνα 6.2: Διπλές μαύρες φλάντζες για μόνωση.



Εικόνα 6.3: Εσωτερική πλευρά από το καπάκι του θαλάμου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ



Εικόνα 6.5: Καπάκι κυλινδρικού αντιδραστήρα με βίδες.

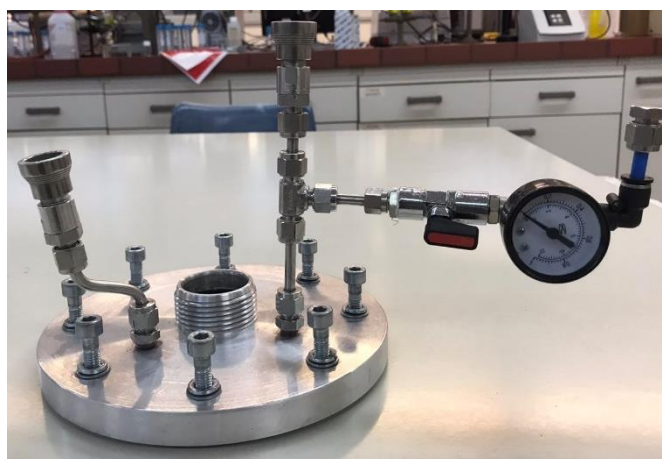


Εικόνα 6.4: Στηρίγματα διάταξης.



Εικόνα 6.6: Μπορντό φλάντζα για τον σφικτήρα και δύο φλάντζες μαύρες στο καπάκι του θαλάμου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ



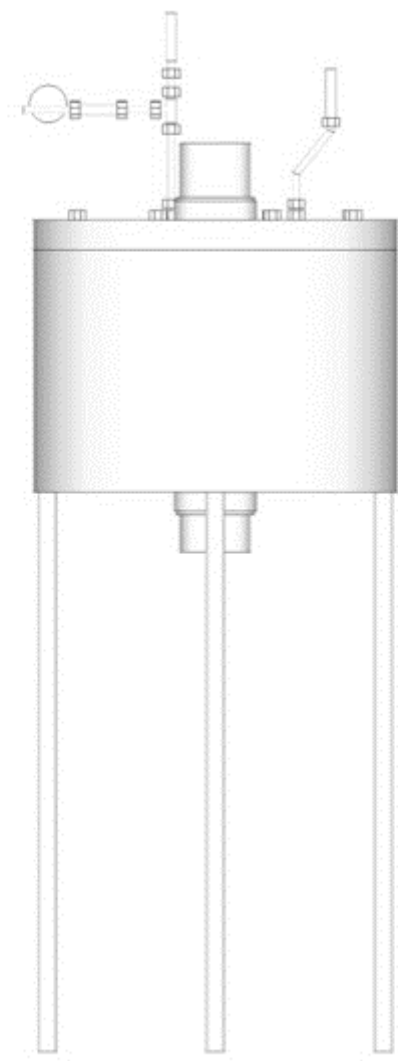
Εικόνα 6.7: Καπάκι αντιδραστήρα με μανόμετρο.



Εικόνα 6.8: Διάταξη φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα.

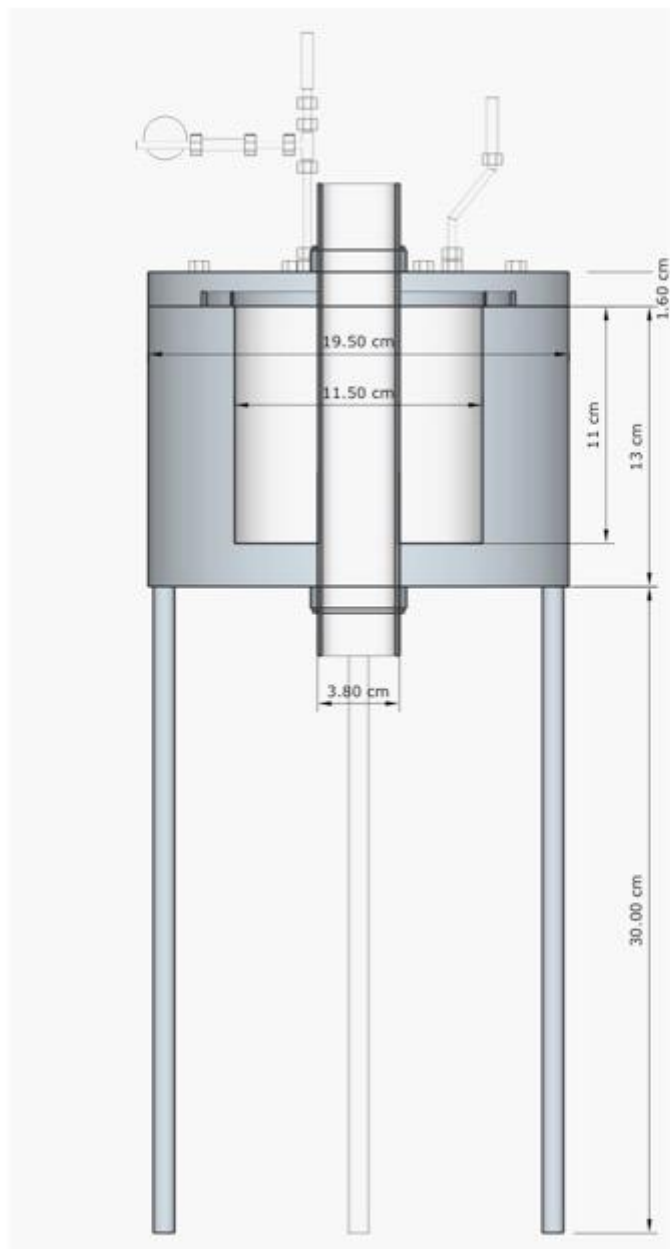
Στην συνέχεια ακολουθεί μια σχηματική αναπαράσταση του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται διαφορετικές όψεις (πρόσψη, κάτοψη και όψεις του πάνω και του κάτω μέρους) έτσι ώστε να γίνεται πιο κατανοητή η κατασκευή του αντιδραστήρα (Εικόνα 6.9 – Εικόνα 6.12). Στην κάτοψη έχουν τοποθετηθεί οι αντίστοιχες διαστάσεις (cm) (Εικόνα 6.10). Τα παρακάτω σχέδια έχουν υλοποιηθεί με το σχεδιαστικό πρόγραμμα Sketch app.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ



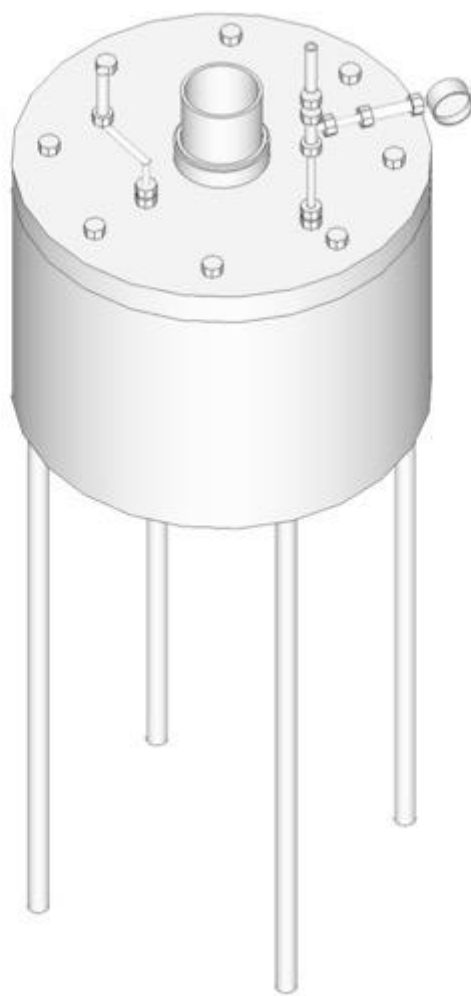
Εικόνα 6.9: Πρόσψη του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ



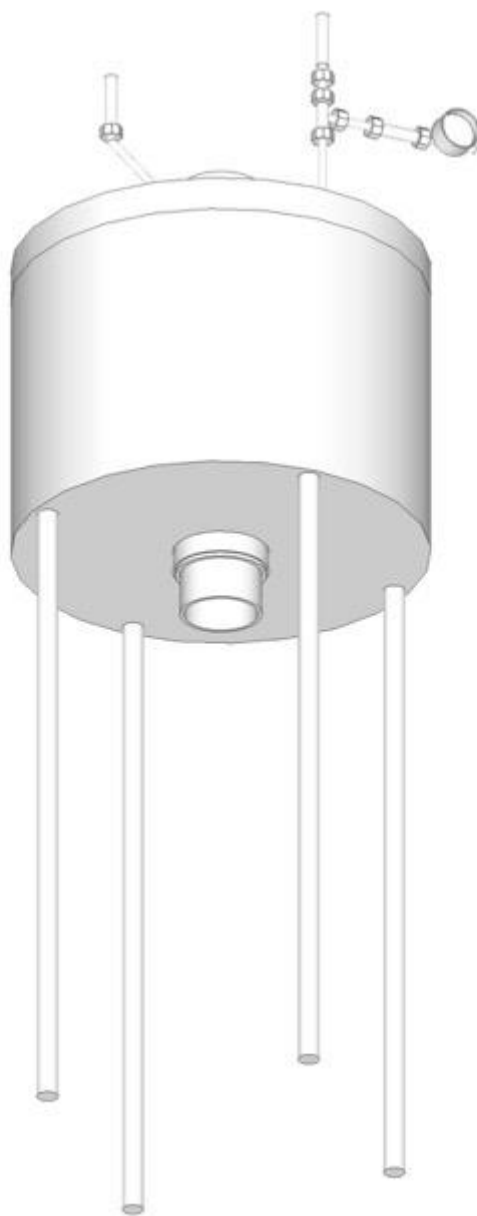
Εικόνα 6.10: Κάτοψη του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ



Εικόνα 6.11: Απεικόνιση επάνω μέρους του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ



Εικόνα 6.12: Απεικόνιση κάτω μέρους του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων.

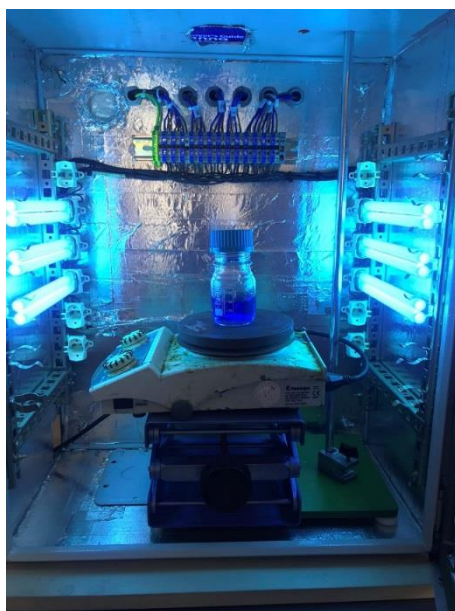
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

7. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

7.1 Φωτοκαταλυτική διάταξη για έλεγχο απορρόφησης στο UV-Vis

Η φωτοκαταλυτική διάταξη είναι κατασκευασμένη εξολοκλήρου στο εργαστήριο. Ο φωτοκαταλυτικός θάλαμος είναι ένα μεταλλικό κουτί διαστάσεων 60cmx70cmx30cm όπου στην εσωτερική του επιφάνεια έχει καλυφθεί με ταινία αλουμινίου ώστε να διαμορφωθούν ανακλαστικές επιφάνειες. Στα τοιχώματα έχουν τοποθετηθεί λαμπτήρες τύπου PL-S 2p κουμπώματος G23. Για τα πειράματα που διεξήχθησαν στο υπεριώδες φάσμα χρησιμοποιήθηκαν έξι λαμπτήρες (PL-S 11W/10/2P 1CT) 11 W ο καθένας, οι οποίοι εκπέμπουν μεταξύ 320 - 400nm (UV-A) με μέγιστη εκπομπή στα 370nm και έξι λαμπτήρες (TUV PL-S 11W/2P 1CT) 11 W ο καθένας, με μέγιστη εκπομπή στα 40 - 280nm (UV-C) με μέγιστη εκπομπή στα 250nm, της εταιρίας Philips. Στην πίσω πλευρά του φωτοκαταλυτικού θαλάμου έχει τοποθετηθεί ανεμιστήρας 12 V ώστε να γίνεται απαγωγή της αναπτυσσόμενης θερμότητας μέσα στον θάλαμο.

Μέσα στον θάλαμο είναι τοποθετημένος ο μαγνητικός αναδευτήρας όπου θα τοποθετείται κάθε φορά το δείγμα μας (Εικόνα 7.1).



Εικόνα 7.1: Ο φωτοκαταλυτικός θάλαμος μέσα στον οποίο τοποθετείται το δείγμα μας.

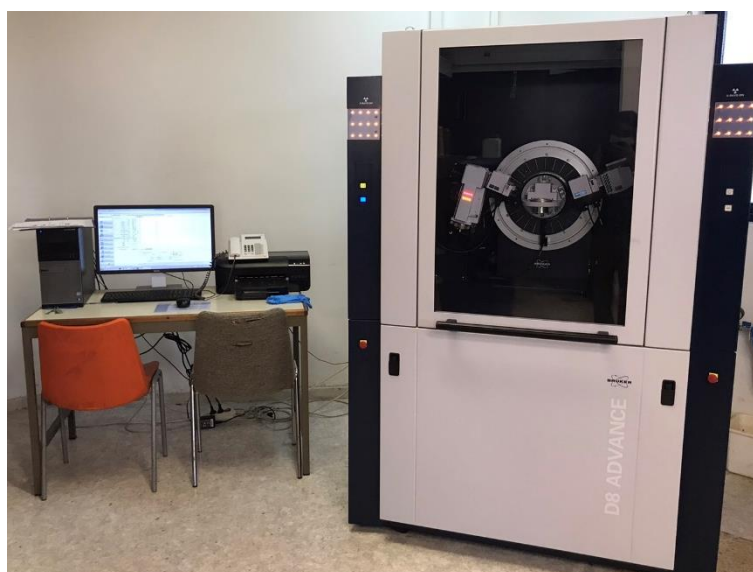
Οι δοκιμές απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν με το φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους, μοντέλο U-5100 Hitachi και μέσω του λογισμικού UV Solutions (Εικόνα 7.2).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ



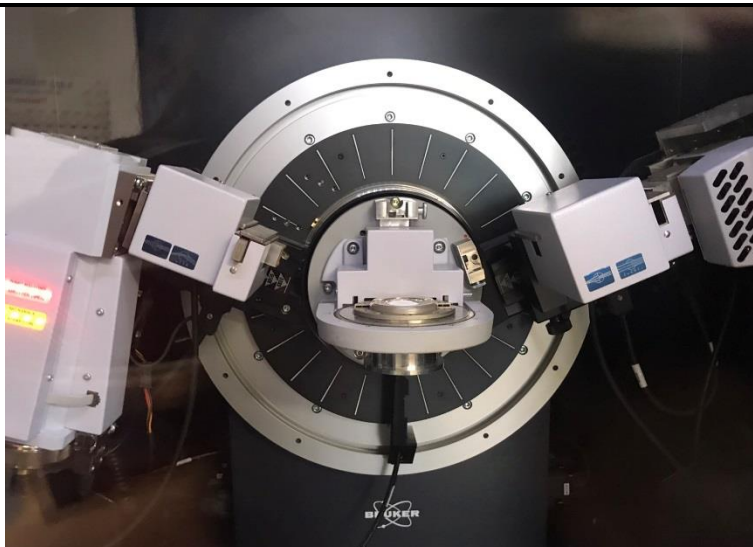
Εικόνα 7.2: Φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους, μοντέλο U-5100 Hitachi.

Επίσης τα δείγματα αναλύθηκαν με χρήση της συσκευής περίθλασης ακτίνων Χ, μοντέλο Bruker D8 Focus (Εικόνα 7.3 και Εικόνα 7.4) με ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,54060$ και με βήμα 0,05 από 10 μέχρι 80 μέσω της κοινοποιήσεως έτσι ώστε να φτάσουν οι κόκκοι στο επιθυμητό μέγεθος.



Εικόνα 7.3: Συσκευή περίθλασης ακτίνων Χ, μοντέλο Bruker D8 Focus.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ



Εικόνα 7.4: Διάταξη περίθλασης ακτίνων Χ με τοποθετημένο το δείγμα.

7.2 Τιτανίες

Γνωρίζοντας ότι η TiO_2 είναι από τους πιο αποδοτικούς και ευρέως χρησιμοποιημένους καταλύτες, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα. Έτσι, χρησιμοποιήθηκαν σκόνες TiO_2 που μέσα από την βιβλιογραφία έχουν χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά σε άλλες φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Ο Πίνακας 7.1 περιέχει κάποια χαρακτηριστικά από βιομηχανικές τιτανίες διαφορετικών εταιρειών.

Πίνακας 7.1: Τιτανίες και κάποια βασικά χαρακτηριστικά τους.

<u>Τιτανίες</u>	<u>Διάμετρος Κόκκων</u>	<u>Δομή</u>	<u>Καθαρότητα (%)</u>	<u>Πυκνότητα (g/cm³)</u>
Degussa	20nm	Ρουτίλιο:Ανατάση	99,9	4,26
Kronos 1077	>3,5μm	Ανατάση	98,5	3,8
A-HR	-	Ανατάση	99	3.85

7.3 Σύνθεση νανοσωματιδίων Cu διακοσμημένα στην επιφάνεια TiO_2

Στα φωτοκαταλυτικά πειράματα χρησιμοποιήθηκε καταλύτης TiO_2 με διακοσμημένο Cu. Αρχικά επιλέχθηκε το ποσοστό διακόσμησης κατά βάρος 10% w/w σε σχέση με την κεραμική μήτρα. Πιο συγκεκριμένα, για την παρασκευή του Cu/TiO_2 χρησιμοποιήθηκαν 2.7gr TiO_2 (τιτανία, Degussa 99.5%) και 0.8054gr $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (δισθενής χλωριούχος χαλκός, Sigma-Aldrich 99%) σε 100ml απιονισμένου νερού. Τοποθετήθηκαν οι σκόνες σ' ένα ποτήρι ζέσεως με τα 50ml H_2O και στην συνέχεια αναδεύτηκαν στις 750rpm και θέρμανση 200°C μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Στην συνέχεια προστέθηκαν και τα υπόλοιπα 50ml νερού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Αφού εξατμίστηκε η μεγαλύτερη ποσότητα του νερού και το δείγμα έχει την μορφή γέλης (Εικόνα 7.5), μεταφέρθηκε στο πυριαντήριο στους 100°C μέχρι να φύγει ότι ίχνος διαλύτη υπήρχε. Μετά την εξατμισμό όλου του διαλύτη ο καταλύτης έχει την μορφή της Εικόνας 7.6. Η ποσότητα αυτή λειοτριβήθηκε και τοποθετήθηκε σ' ένα σκαφίδιο αλούμινας και στην συνέχεια σ' ένα φούρνο υψηλών θερμοκρασιών (Εικόνα 7.8 και Εικόνα 7.9). Το δείγμα ψήθηκε 6 ώρες έως του 400°C (RT → 400°C) και 5 ώρες μέχρι τους 20°C (400°C → RT). Το χρώμα της σκόνης είναι ανοιχτό πράσινο όπως φαίνεται στην Εικόνα 7.7.



Εικόνα 7.5: Η γέλη TiO_2 και $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ μετά την ανάδευση.



Εικόνα 7.6: Το δείγμα $\text{TiO}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ μετά το πυριαντήριο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ



Εικόνα 7.7: Η σκόνη Cu/TiO₂.



Εικόνα 7.8: Φούρνος υψηλών θερμοκρασιών.



Εικόνα 7.9: Ο Θάλαμος του φούρνου υψηλών θερμοκρασιών.

7.4 Αποδόμηση του Μπλε μεθυλενίου

Η τεχνική που χρησιμοποιείται πιο συχνά για ποσοτική αποδόμηση διάφορων χρωστικών οργανικών ρύπων είναι η μέτρηση της απορρόφησης με φασματοφωτόμετρο υπεριώδους,

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

UV-Vis Spectroscopy. Οι χρωστικές στην φύση έχουν διάφορα χρώματα, κατά την διάρκεια ενός πειράματος, είναι εύκολο λοιπόν να παρακολουθήσει κανείς τον αποχρωματισμό τους.

Παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα methylene blue (Sigma Aldrich, 95%) συγκέντρωσης $2 \times 10^{-5} \text{M}$. Σε 50ml methylene blue προστέθηκαν 2mg καταλύτη. Ως σκεύη χρησιμοποιήθηκαν ειδικά γυάλινα δοχεία, τύπου Boro 3.3 όγκου 50ml, όπου είναι διαπερατά από τη UV ακτινοβολία. Για κάθε πείραμα η διαδικασία παρέμεινε ίδια. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι τιτανίες από διαφορετικές εταιρείες και με διαφορετικά μεγέθη των κόκκων καθώς και διακοσμημένες τιτανίες.

Τα διαλύματα πριν την έναρξη του πειράματος τοποθετούνται για ανάδευση με την χρήση μαγνητικού αναδευτήρα μέσα στον θάλαμο χωρίς να ανάψουμε τις λάμπες, έτσι ώστε να ομογενοποιηθεί το διάλυμα και να έχουμε την μέγιστη δυνατή προσρόφηση του ρύπου πάνω στην καταλυτική επιφάνεια. Πριν τεθούν σε λειτουργία οι λάμπες πρέπει να λαμβάνουμε το φάσμα απορρόφησης του δείγματος (dark), όπου λαμβάνουμε μια μέγιστη κορυφή. Κατά την ακτινοβολία παίρνουμε ανά τακτά χρονικά διαστήματα φάσματα απορρόφησης. Ο τρόπος λήψης του δείγματος γίνεται με πιπέτα μίας χρήσεως, περίπου 2ml διαλύματος και τοποθετείται σε ειδικές πλαστικές κυψελίδες μιας χρήσεως. Στην συνέχεια τοποθετούμε την κυψελίδα στο φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους και μέσω του λογισμικού, UV Solutions, λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης με εύρος σάρωσης από 800 έως 400nm. Έπειτα από την ολοκλήρωση κάθε μέτρησης το δείγμα που συλλέχθηκε για μέτρηση ξανά τοποθετείται πίσω στο φωτοκαταλυτικό δοχείο έτσι ώστε να συνεχιστεί το πείραμα.

Η παρακολούθηση της μείωσης της τιμής της μέγιστης κορυφής απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας δίνει το βαθμό αποχρωματισμού (αποδόμησης του ρύπου). Από τα δεδομένα των φασμάτων απορρόφησης προκύπτουν με κάποιες εξισώσεις τα ποσοστά αποδόμησης του methylene blue σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβολίας.

7.5 Σύστημα ελέγχου και ποσοτικού προσδιορισμού αντιδρώντων και προϊόντων

Ο προσδιορισμός των αντιδρώντων και των προϊόντων έγινε με αέρια χρωματογραφία. Συγκεκριμένα, το εργαστήριο είναι εξοπλισμένο με έναν χρωματογράφο Scion 436-GC της Bruker, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή για την παρατήρηση και καταγραφή των αποτελεσμάτων (Εικόνα 7.10). Ο χρωματογράφος είναι εξοπλισμένος με στήλη Hayesep Q (4mx1/8, Stainless steel) και ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται ήλιο (He) καθαρότητα N60. Η ροή του φέροντος αερίου είναι 30mL/min, με πίεση 25 psi, και ποσότητα δείγματος ανάλυσης (loop): 1 mL. Η θερμοκρασία του φούρνου παραμένει στους 35°C. Έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (T.C.D. – Thermal Conductivity Detector) με τον οποίο είναι εφοδιασμένος ο χρωματογράφος. Στον T.C.D. η θερμική αγωγιμότητα των συστατικών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

συγκρινόταν με τη θερμική αγωγιμότητα του He που ήταν το φέρον αέριο. Η θερμοκρασία του ήταν ρυθμισμένη τους 150°C.



Εικόνα 7.10: Αέριος χρωματογράφος Scion 436-GC της Bruker.

7.6 Ρύθμιση και έλεγχος των αντιδρώντων αερίων

Η κατασκευή του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα έχει ως στόχο την υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας. Η είσοδος και έξοδος των αερίων πραγματοποιήθηκε από τις δύο τρύπες στο πώμα του αντιδραστήρα. Στο καπάκι του τοποθετήθηκαν τα απαραίτητα fittings και ένα μανόμετρο (0 - 10bar) για τον έλεγχο της πίεσης (Εικόνα 7.11).



Εικόνα 7.11: Καπάκι φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα.

Τα αέρια αντιδρώντα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν βιομηχανικής καθαρότητας διοξείδιο του άνθρακα (CO_2 , 99,8%) και το υδρογόνο (H_2 , 99,999%) καθώς και φέρον αέριο ήλιο (He, 99,999%, φίλτρο 99,9999%). Οι φιάλες συνδέονταν με ρυθμιστές ροής αερίων (Mass Flow Controller, MFC) (Εικόνα 7.12).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ



Εικόνα 7.12: Mass Flow Controller (Ρυθμιστές Ροής Αερίων).

Με την βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή και του κατάλληλου λογισμικού για τους MFC, ρυθμίστηκαν οι τιμές των ροών. Στόχος της χρήσης των MFC είναι ο ποσοτικός έλεγχος των αντιδρώντων στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα. Οι ρυθμίσεις της ροής των αερίων έγιναν με την βοήθεια των MFC για λόγους ασφαλείας και πρακτικότητας. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης και ως δειγματολήπτες καθώς συνδέθηκαν και με τον Αέριο Χρωματογράφο (Εικόνα 7.11) όπου έγινε η ανάλυση των δειγμάτων.

8. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

8.1 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά τοποθετήθηκαν δείγματα στο εσωτερικό του θαλάμου του αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων. Οι καταλύτες που επιλέχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ήταν η TiO_2 (Degussa) και η Cu/TiO_2 . Στην συνέχεια σφραγίστηκε και ελέγχθηκε αντιδραστήρας για τυχόν απώλειες αερίων. Ο θάλαμος άδειασε με την βοήθεια αντλίας κενού από τυχόν άλλα αέρια για να πριν την εισαγωγή των αντιδρώντων αερίων.

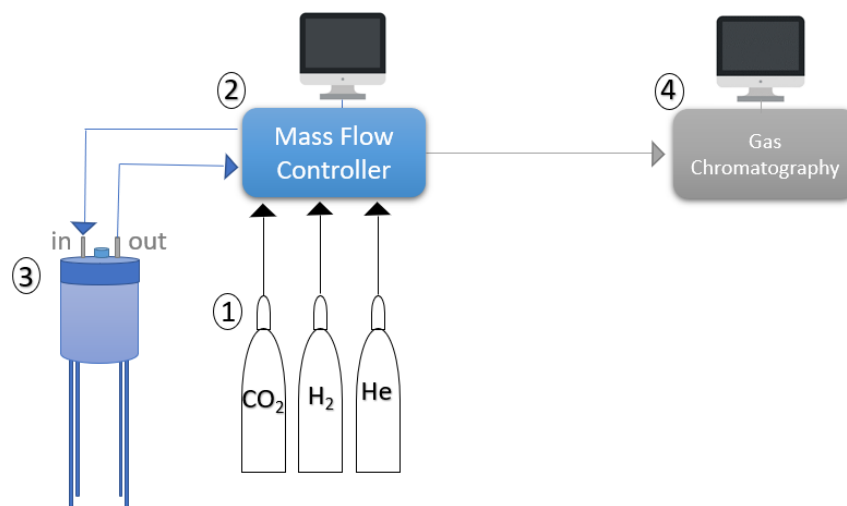
Το σημαντικότερο κομμάτι ήταν η επιλογή της πηγής ακτινοβολίας καθώς η UV-A ακτινοβολία δεν κατάφερε να ανάγει το CO_2 . Έτσι επιλέχθηκε η ακτινοβολία UV-C ως πηγή φωτός υψηλότερης ενέργειας. Οι λαμπτήρας οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν αποτελεσματικά για τα πειράματα είναι UV-C των 11W και των 60W. Στην συνέχεια, ενεργοποιήθηκε η πηγή ακτινοβολίας για χρονικό διάστημα 24 ωρών.

Τα αντιδρώντα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και το υδρογόνο (H_2). Η αναλογία mol των αερίων $CO_2:H_2$ μέσα στον θάλαμο παραμένει 1:5. Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα με την παραπάνω αναλογία αραιωμένα σε He. Στην περίπτωση των καθαρών αερίων, τα αέρια που τοποθετήθηκαν στον αντιδραστήρα ήταν μόνο CO_2 και H_2 . Η δειγματοληψία των αερίων δειγμάτων έγινε με συνεχή ροή δείγματος 30 ml/min και φέρον αερίου He 6 ml/min για την πραγματοποίηση της ανάλυσης. Οι ροές ρυθμίστηκαν από τα MFC και δεν μεταβλήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων. Οι πιέσεις που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ήταν στα 2, 4, 6 και 7 bar.

Στην περίπτωση των αντιδρώντων αραιωμένα με He τοποθετήθηκε η ίδια συγκέντρωση των αερίων στο ένα λίτρο και η πίεση ισοσταθμίστηκε με He. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με συνεχή ροή δείγματος 30 ml/min κατευθείαν από τον αντιδραστήρα. Οι ροές ρυθμίστηκαν από τα MFC και δεν μεταβλήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων. Η πίεση που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ήταν στα 6 bar.

Απαραίτητες προετοιμασίες:

1. Δείγματα καταλύτη.
2. Πηγή ακτινοβολίας ικανή για την υδρογόνωση του CO_2 .
3. Υπολογισμοί των συγκεντρώσεων και ροών των αερίων που θα αντιδράσουν.



Εικόνα 8.1: (1) Φιάλες αερίων (CO₂, H₂, He) (2) Ελεγκτές ροής αερίων, (3) Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας και (4) Αέρια Χρωματογραφία.

Στην Εικόνα 8.1 απεικονίζεται ένα σχεδιάγραμμα της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων. Αρχικά εισάγουμε τα αέρια (από σφραγισμένες φιάλες) στον θάλαμο του αντιδραστήρα με την βοήθεια των MFC μέσω ενός προγράμματος ηλεκτρονικού υπολογιστή. Στην συνέχεια μετά από 24 ώρες γίνεται η δειγματοληψία πάλι με την βοήθεια των MFC, όπου μεταφέρουν το δείγμα για ανάλυση στον Αέριο Χρωματογράφο.

8.2 Παρασκευή και τοποθέτηση δειγμάτων στον αντιδραστήρα

8.2.1 Εισαγωγή

Για την παρασκευή και τοποθέτηση των δειγμάτων έχουν ληφθεί υπόψιν τα εξής:

- Ο καταλύτης να μπορεί να σταθεί πάνω στην επιφάνεια του υλικού που επιλέχθηκε ως επίστρωμα.
- Το δείγμα να χωράει στο θάλαμο.
- Η μέγιστη δυνατή επιφάνεια του καταλύτη να έρχεται σε επαφή με το φως.

8.2.2 Παρασκευή δειγμάτων

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω οι καταλύτες που επιλέχθηκαν ήταν η TiO₂ Degussa και Cu/TiO₂. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην επιλογή κατάλληλου υποστρώματος για την τοποθέτηση του καταλύτη. Η πρώτη επιλογή ήταν η κατασκευή δειγμάτων TiO₂ με πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), πάνω σε υάλους μικροσκοπίου διαστάσεων 76mmx26mmx0,1mm (Εικόνα 8.2). Η παρασκευή των δειγμάτων ήταν απλή καθώς πραγματοποιήθηκε απλή ανάμιξη TiO₂ με PVA, και η επικάλυψη έγινε στη μια πλευρά των υάλων. Μετά την τοποθέτηση του καταλύτη η επιφάνεια αφήνεται να στεγνώσει περίπου 24 ώρες. Η συνολική ποσότητα του καταλύτη είναι 2gr.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ



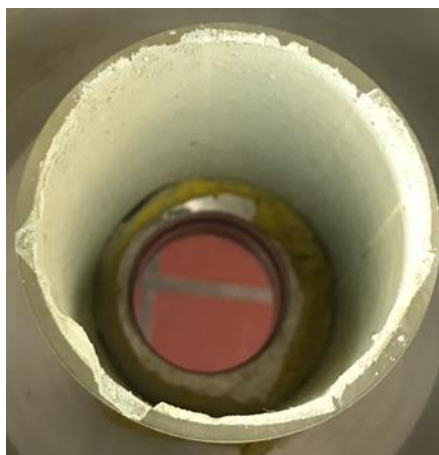
Εικόνα 8.2: Ύαλοι μικροσκοπίου επικαλυμμένο με PVA-TiO₂.

Επίσης επιλέχθηκαν να κατασκευαστούν δείγματα αποκλειστικά με αυτή την σκόνη TiO₂ (Degussa). Στην περίπτωση αυτή αντί για υάλους μικροσκοπίου χρησιμοποιήθηκαν δύο κυλινδρικά κομμάτια χαλαζία διαστάσεων 10cmx3cmx0,25cm (Εικόνα 8.3). Στο εσωτερικό του χαλαζία τοποθετήθηκε ταινία διπλής όψης και πάνω της ρίξαμε την σκόνη TiO₂. Η συνολική ποσότητα του καταλύτη είναι 2gr.



Εικόνα 8.3: Κυλινδρικά κομμάτια χαλαζία με ταινία διπλής όψης και σκόνη TiO₂.

Με τον ίδιο τρόπο παρασκευάστηκαν δείγμα σε κομμάτι χαλαζία 10cmx6cmx0,25cm με σκόνη Cu/TiO₂ (Εικόνα 8.4). Η συνολική ποσότητα του καταλύτη είναι 2gr.



Εικόνα 8.4: Κυλινδρικό κομμάτι χαλαζία με ταινία διπλής όψης και σκόνη Cu/TiO₂.

8.2.3 Τοποθέτηση του καταλύτη στο θάλαμο του αντιδραστήρα

Η τοποθέτηση των δειγμάτων στον θάλαμο του αντιδραστήρα διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Η θέση του καταλύτη θα πρέπει να είναι τέτοια, έτσι ώστε η επιφάνεια του να έρχεται σε επαφή με την ακτινοβολία και τα αντιδρώντα αέρια. Αρχικά, τοποθετήθηκαν δώδεκα δείγματα στερεωμένα περιμετρικά στα τοιχώματα του αντιδραστήρα με την χρήση πλαστελίνης (Εικόνα 8.5).



Εικόνα 8.5: Περιμετρική τοποθέτηση δειγμάτων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Τα δύο κομμάτια κυλινδρικού χαλαζία με την σκόνη TiO₂ στερεώθηκαν σε απόσταση 2cm από το φως με την χρήση πλαστελίνης όπως στην Εικόνα 8.6.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ



Εικόνα 8.6: Τοποθέτηση δείγματος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα σε κοντινή απόσταση από την ακτινοβολία.

Στην Εικόνα 8.7, τα δύο κομμάτια κυλινδρικού χαλαζία με την ατόφια σκόνη TiO_2 στερεώθηκαν στις πλευρές του κυλινδρικού θαλάμου σε απόσταση 5cm από την πηγή ακτινοβολίας.



Εικόνα 8.7: Τοποθέτηση δειγμάτων στις πλευρές του θάλαμο.

Με τον ίδιο τρόπο όπως πιο πάνω τοποθετήθηκε το δείγμα με την σκόνη Cu/TiO_2 στον αντιδραστήρα, αλλά με κυλινδρικό χαλαζία διαστάσεων 10cmx6cmx0,25cm (Εικόνα 8.8).



Εικόνα 8.8: Δείγμα Cu/TiO₂ στο θάλαμο του αντιδραστήρα.

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν με διαφορετικούς τρόπους στο εσωτερικό του θαλάμου έτσι ώστε να επιτευχθεί, η καλύτερη δυνατή επαφή του καταλύτη, της ακτινοβολίας και των αντιδρώντων αερίων.

8.3 Πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας

8.3.1 Εισαγωγή

Τα κριτήρια επιλογής πηγής ακτινοβολίας ικανής για την υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα και την παραγωγή προϊόντων. Στην διάταξη μας χρησιμοποιήθηκαν διάφορες πηγές υπεριώδους ακτινοβολίας, όπως, φώτα LED υψηλών θερμοκρασιών UV-A και λαμπτήρες υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A και UV-C. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα γυαλιά προστασίας της UV ακτινοβολίας.

8.3.2 Λαμπάκια υψηλών θερμοκρασιών UVA

Για να τοποθετηθεί η πηγή ακτινοβολίας έπρεπε να:

- Προστατευθούν τα λαμπάκια από τα αέρια στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.
- Η πηγή ακτινοβολίας να φωτίζει όλο τον θάλαμο.

Τα φώτα Hi Power LED (3W UV-A, 360-365 nm , 3,2–3,4 V, 700 mA, 120°–140°) (Εικόνα 8.9). Είναι φώτα LED υψηλών θερμοκρασιών τα οποία τοποθετήθηκαν με κόλλα και συνδέθηκαν παράλληλα με καλώδια δέκα και δέκα και στην συνέχεια συνδέθηκαν με τροφοδοτικό.

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω στην μέση του θαλάμου θα τοποθετηθούν τα φώτα LED. Επιλέχθηκε ένας σωλήνας χαλαζία να περάσει από το κέντρο του αντιδραστήρα έτσι ώστε να ψύχει τα φώτα LED αλλά να επιτρέπει να περάσει η ακτινοβολία στον θάλαμο. Με διαστάσεις εσωτερική διάμετρο 3,2 cm, εξωτερική διάμετρο 3,6cm και μήκος 25 cm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ



Εικόνα 8.9: Φώτα Hi Power LED.

Τα φώτα LED πριν τεθούν σε λειτουργία θα πρέπει να τοποθετηθούν με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να ψύχονται κατά την διάρκεια των πειραμάτων, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που φτάνουν. Έτσι επιλέχθηκε ένας τετράγωνος σωλήνας κατασκευασμένος από μπρούτζο, κενός στο εσωτερικό του και πλευράς 1,6 cm. Τα φώτα LED τοποθετήθηκαν πάνω στις πλευρές του σωλήνα αφού επιστρώθηκε αγώγιμη πάστα αργύρου και τοποθετήθηκαν με κόλλα σιλικόνης υψηλών θερμοκρασιών (-40° – 260°C) (Εικόνα 8.10). Για την ψύξη του σωλήνα εκεί όπου έχουν τοποθετηθεί τα φώτα LED, προσαρμόστηκαν λάστιχα νερού στον μπρούτζινο τετραγωνικό σωλήνα με ροή νερού από κάτω προς τα πάνω (Εικόνα 8.10).



Εικόνα 8.10: Τα φώτα Hi Power LED, UV-A.

8.3.3 Λαμπτήρας UV-A

Χρησιμοποιήθηκε λαμπτήρας τύπου PL-S 2p κουμπώματος G23 (PL-S 11W/10/2P 1CT) 11 W, της εταιρίας Philips, οι οποίοι εκπέμπουν μεταξύ 320 - 400nm με μέγιστη εκπομπή στα 370nm και με διαστάσεις 23,6cmx2,8cm (Εικόνα 8.11).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ



Εικόνα 8.11: Λαμπτήρας υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A 11W.

Ο λαμπτήρας UV-A συνδέθηκε με καλώδια στο τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος και τοποθετήθηκε σε κούμπωμα G23. Τέλος, τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα και τέθηκε σε λειτουργία για την διεξαγωγή του πειράματος (Εικόνα 8.12).

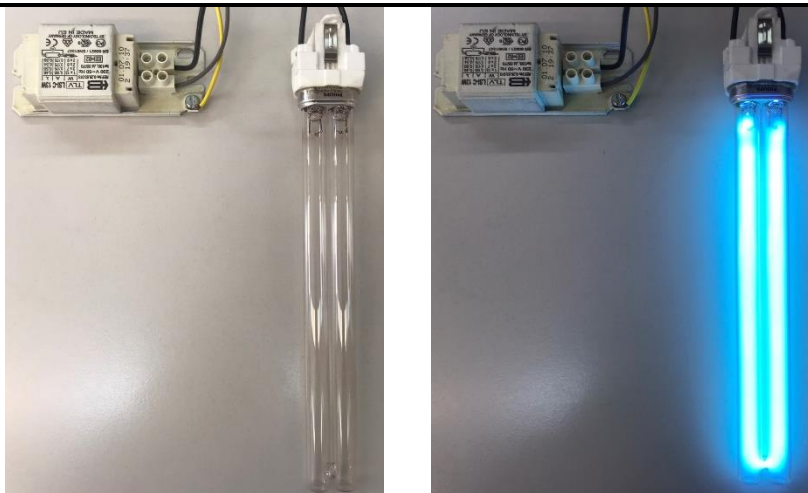


Εικόνα 8.12: Τοποθετημένος ο λαμπτήρας UV-A στον αντιδραστήρα.

8.3.4 Λαμπτήρες UV-C

Χρησιμοποιήθηκε λαμπτήρας τύπου PL-S κουμπώματος G23 (TUV PL-S 11W/2P 1CT) 11 W, της εταιρίας Philips, οι οποίοι εκπέμπουν μεταξύ 40 - 280nm με μέγιστη εκπομπή στα 250nm, με διαστάσεις 23,6cmx2,8cm (Εικόνα 8.13).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ



Εικόνα 8.13: Λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας UVC 11W.

Ο λαμπτήρας UV-A συνδέθηκε με καλώδια στο τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος και τοποθετήθηκε σε κούμπωμα G23. Τέλος, τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα και τέθηκε σε λειτουργία για την διεξαγωγή του πειράματος (Εικόνα 8.14).



Εικόνα 8.14: Τοποθετημένος ο λαμπτήρας UV-C στον αντιδραστήρα.

Χρησιμοποιήθηκε λαμπτήρας της εταιρείας Germicidal Lamp UV-C 60W, (LED/UV-C/AC 110V/ 60 W), και εκπέμπει μεταξύ 240-280nm (Εικόνα 8.15).



Εικόνα 8.15: Λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας UV-C 60W.

Ο λαμπτήρας UV-C τοποθετήθηκε σε ειδική υποδοχή (ντουί) και συνδέθηκε στην μπρίζα, επίσης ελέγχεται η λειτουργία του από τηλεκοντρόλ. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα και τέθηκε σε λειτουργία για την διεξαγωγή του πειράματος (Εικόνα 8.16).



Εικόνα 8.16: Τοποθέτηση λαμπτήρα UV-C 60W στον αντιδραστήρα.

8.4 Ποσοτικοποίηση των αντιδρώντων και προϊόντων

Για την ποσοτικοποίηση και την φωτοκαταλυτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω εξισώσεις όπου υπολογίζουν [1-5]:

- Το Ποσοστό μετατροπής CO₂
- Την εκλεκτικότητα CH₄ και CO και
- Την απόδοση παραγωγής μεθανίου

Ποσοστό μετατροπής CO₂ (CO₂ Conversion)

$$X_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}^{in} - C_{CO_2}^{final}}{C_{CO_2}^{in}} \%$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΥΨΗΛΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

Με X_{CO_2} το Ποσοστό Μετατροπής του Διοξειδίου του Άνθρακα, όπου $C_{CO_2}^{in}$ είναι η αρχική συγκέντρωση του Διοξειδίου του Άνθρακα στον αντιδραστήρα και $C_{CO_2}^{final}$ η τελική συγκέντρωση του Διοξειδίου του Άνθρακα στον αντιδραστήρα.

Εκλεκτικότητα Μεθανίου και Μονοξειδίου του άνθρακα (CH_4 and CO Selectivity)

$$S_{CH_4} = \frac{C_{CH_4}^{final}}{C_{CO}^{final} + C_{CH_4}^{final}} \%$$

$$S_{CO} = \frac{C_{CH_4}^{final}}{C_{CO}^{final} + C_{CH_4}^{final}} \%$$

Τα S_{CH_4} και S_{CO} είναι τα ποσοστά της Εκλεκτικότητας του Μεθανίου και του Μονοξειδίου του Άνθρακα αντίστοιχα. Το C_{CO}^{final} και το $C_{CH_4}^{final}$ είναι οι συγκεντρώσεις των προϊόντων μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα.

Απόδοση παραγωγής του μεθανίου (CH_4 Yield)

$$Y = \frac{X_{CO_2} * S_{CH_4}}{100}$$

Το Y είναι το ποσοστό απόδοσης παραγωγής του μεθανίου όπου X_{CO_2} το Ποσοστό Μετατροπής του Διοξειδίου του Άνθρακα και S_{CH_4} τα ποσοστά Εκλεκτικότητας του Μεθανίου.

8. Βιβλιογραφία

1. G.I. Siakavelas, N.D. Charisiou, S. Alkhoori, A.A. Alkhoori, V. Sebastian, S.J. Hinder, M.A. Baker, I.V. Yentekakis, K. Polychronopoulou, M.A. Goula, "Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm_2O_3 , Pr_2O_3 and MgO for the CO_2 methanation reaction", *Applied Catalysis B Environmental* 282, 2021.
2. G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G.L. Haller, "Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: the influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction", *J. Catal.* 249, 2007.
3. B. Miao, S.S.K. Ma, X. Wang, H. Su, S.H. Chan, "Catalysis mechanisms of CO_2 and CO methanation", *Catal. Sci. Technol.* 6, 2016.
4. P. Panagiotopoulou, "Hydrogenation of CO_2 over supported noble metal catalysts", *Appl. Catal. A* 542, 2017.
5. S. Toemen, W.W.A. Bakar, R. Ali, "Effect of ceria and strontia over Ru/Mn/ Al_2O_3 catalyst: catalytic methanation, physicochemical and mechanistic studies", *J. CO_2 Util.* 13, 2016.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

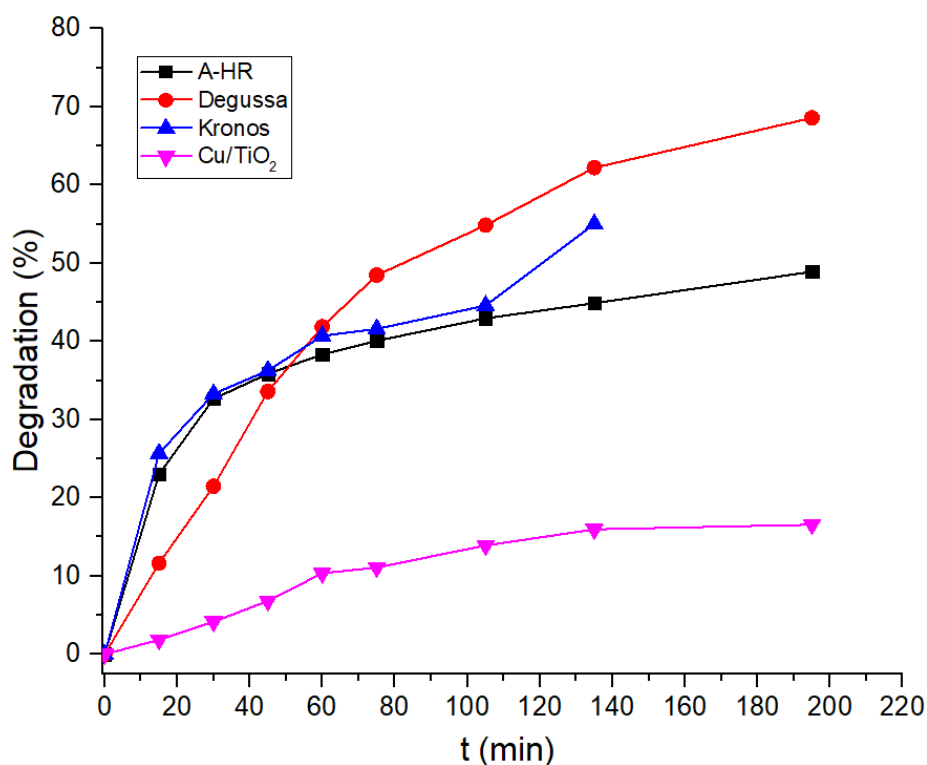
9. Αποτελέσματα

9.1 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση

Για την επιλογή του κατάλληλου καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων, πραγματοποιήθηκε φωτοκαταλυτική αποδόμηση διαλύματος methylene blue με UV-A και UV-C ακτινοβολία. Τα δείγματα λήφθηκαν μετά από ακτινοβολία 50 ml διαλύματος methylene blue στο οποίο έχουν προστεθεί 2mg από κάθε καταλύτη.

Πρόκειται για εμπορικές τιτανίες εκ των οποίων οι δύο από αυτές A-HR και Kronos είναι μικροκλίμακας και η Degussa είναι νανοκλίμακας. Επίσης, η TiO_2 Degussa διακοσμήθηκε με Cu.

Στο Διάγραμμα 9.1 παρουσιάζεται η αποδόμηση (%) σε συναρτήσε με τον χρόνο (min) με ακτινοβολία UVA.



Διάγραμμα 9.1: Αποδόμηση (%) – Χρόνος (min), ακτινοβολία UV-A.

Το διάγραμμα που παρατίθεται μας υποδεικνύει ότι:

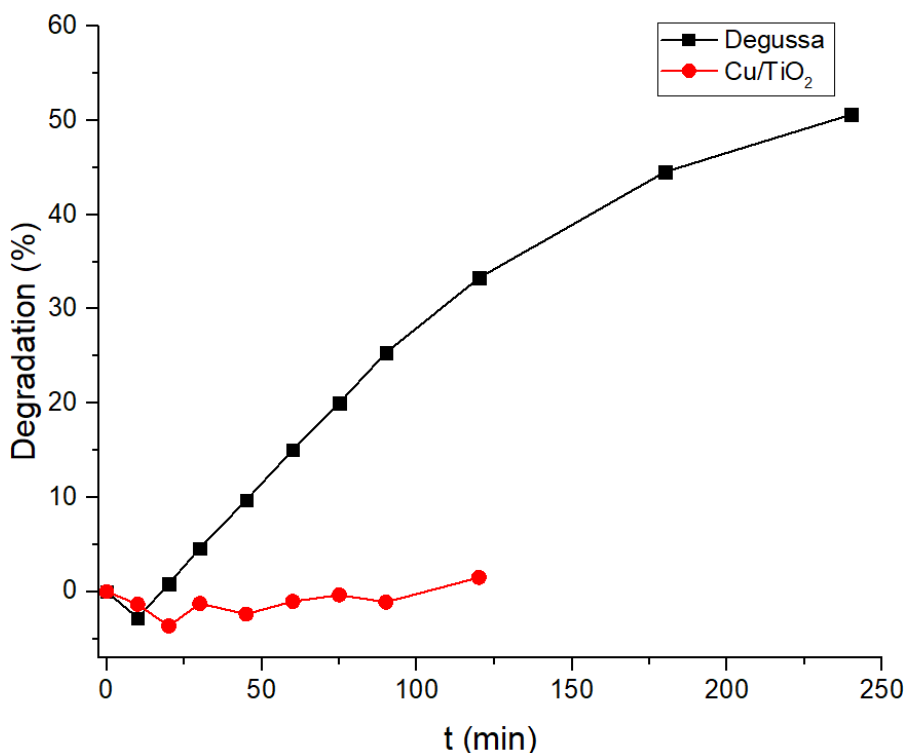
- Η Degussa αποδομήθηκε σε ποσοστό 68,5% σε 240min.
- Η Kronos αποδομήθηκε σε ποσοστό 55% σε 150 min.
- Η A-HR αποδομήθηκε σε ποσοστό 49% σε 195min.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

- Η Cu/TiO_2 αποδομήθηκε σε ποσοστό 30,69% σε 240min.

Ήταν αναμενόμενη η μεγαλύτερη αποδόμηση στον καταλύτη νανομετρικής κλίμακας γιατί η δραστική επιφάνεια της ουσίας είναι μεγαλύτερη και η δράση αμεσότερη. Έτσι παρατηρείται μεγαλύτερη αποδόμηση στην Degussa. Αν και βάση βιβλιογραφίας αναμενότουσαν καλύτερα αποτελέσματα από την διακοσμημένη Cu/TiO_2 , δεν είχαμε την ανάλογη αποδόμηση. Αυτό μπορεί να οφείλεται και στον τρόπο σύνθεσης της σκόνης.

Στο Διάγραμμα 9.2 παρουσιάζεται η αποδόμηση (%) σε συναρτήσε με τον χρόνο (min) με ακτινοβολία UV-C.



Διάγραμμα 9.2: Αποδόμηση (%) – Χρόνος (min), ακτινοβολία UVC.

Το διάγραμμα που παρατίθεται μας υποδεικνύει ότι:

- Η Degussa αποδομήθηκε σε ποσοστό 50,63% σε 240min.
- Η Cu/TiO_2 αποδομήθηκε σε ποσοστό 1,49% σε 120min.

Η διακοσμημένη TiO_2 και πάλι δεν αποδίδει καλά αποτελέσματα στην UV-C ακτινοβολία, σε σύγκριση με την Degussa.

Στον παρακάτω Πίνακας 9.1 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των αποδομήσεων στο UV-A και UV-C.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Πίνακας 9.1: Αποτελέσματα Αποδομήσεων στο UV-A και UV-C.

Καταλύτες	UV-A Αποδόμηση (%)	t (min)	UV-C Αποδόμηση (%)	t (min)
Degussa	63,97	150	38,92	120
Kronos	55	150	-	-
A-HR	45,95	150	-	-
Cu/TiO ₂	21,82	150	1,49	120

Εξαιτίας των καλών αποτελεσμάτων της TiO₂ Degussa και στην UV-A και στην UV-C ακτινοβολία επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα. Επίσης, ο Cu/TiO₂ επιλέχθηκε να τοποθετηθεί στον αντιδραστήρα ως όχι τόσο καλός καταλύτης, διότι οι πιέσεις ευνοούν τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις και ίσως λειτουργήσει υπό αυτές τις συνθήκες.

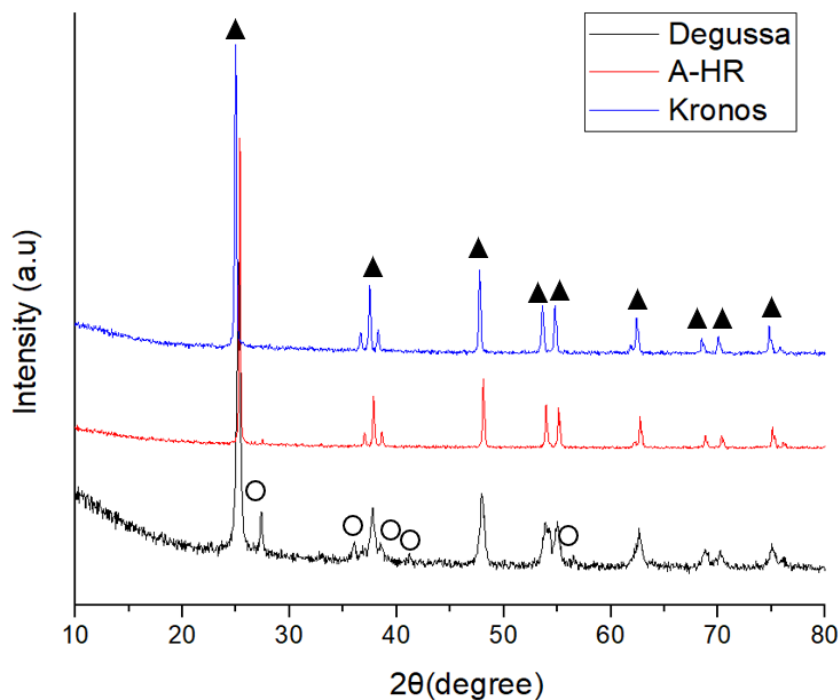
9.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Το Διάγραμμα 9.3 παρουσιάζει τα φάσματα από τις εμπορικές TiO₂ που δεν διακρίνονται μεγάλες διαφορές. Οι μόνες διαφορές παρατηρήθηκαν στην TiO₂-Degussa. Συγκριτικά, υπάρχει έντονος θόρυβος, πιο φαρδιές κορυφές και μια έξτρα έντονη κορυφή που οφείλεται στο ρουτίλιο. Αυτά οφείλονται στην νάνο κλίμακα των σωματιδίων της TiO₂-Degussa και της δομής της (ανατάση και ρουτίλιο) έναντι των άλλων που είναι στην μικρο κλίμακα (ανατάση).

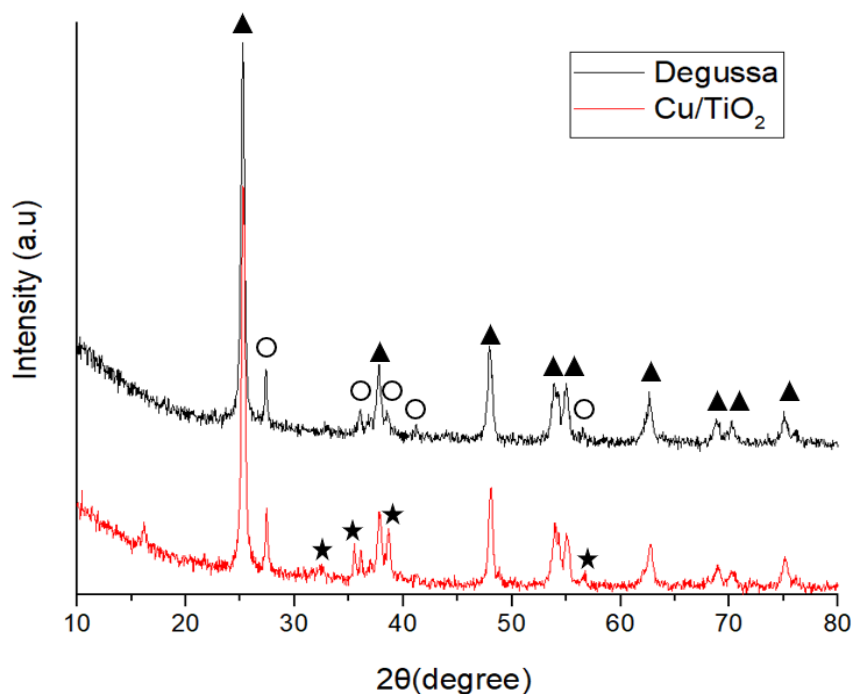
Τα φάσματα στο Διάγραμμα 9.3, όπου οι υψηλής έντασης κορυφές οφείλονται στην ανατάση, βρίσκονται σε 2θ γωνίες 25.36 °, 37.66 °, 48.16 °, 53.98 °, 55.14 °, 62.72 °, 68.99°, 70.20 ° και 75,22 ° που αντιστοιχούν σε διάθλαση από τα επίπεδα (011), (004), (200), (015), (021), (024), (116), (220), και (215), αντίστοιχα. Επίσης, οι κορυφές που αντιστοιχούν στο ρουτίλιο βρίσκονται σε 2θ γωνίες 27.47 °, 35.96 °, 38.62 °, 41.08 °, 56.49 ° που αντιστοιχούν σε περίθλαση από τα επίπεδα (110), (101), (200), (111), (220) και (024) αντίστοιχα [1].

Η παρουσία κορυφών περίθλασης Cu υποδεικνύει το σχηματισμό σύνθετου Cu/TiO₂. Οι κορυφές του Cu εμφανίζονται σε ποσότητες 8% κατά βάρος και πάνω, λόγω της αδυναμίας κρυστάλλωσης [2]. Οι κορυφές του, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 9.4 εμφανίζονται σε 2θ γωνίες 32.29°, 35.57°, 38.67° και 56.70° που αντιστοιχούν σε περίθλαση από τα επίπεδα (110), (111), (111) και (021) [3-5].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Διάγραμμα 9.3: Φάσματα XRD από τις εμπορικές τιτανίες, όπου ανατάση ▲ και ρουτίλιο ○.



Διάγραμμα 9.4: Φάσματα TiO_2 -Degussa και Cu/TiO_2 , όπου ανατάση ▲, ρουτίλιο ○ και Cu ★.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

9.3 Υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα

Μέσα από μια σειρά πειραμάτων επιλέχθηκαν κάποιες συνθήκες ως προς την αποτελεσματική υδρογόνωση του CO₂ στον Φωτοκαταλυτικό Αντιδραστήρα Υψηλών Πιέσεων.

Η πηγή φωτός που επιλέχθηκε ήταν η UV-C, καθώς η UV-A ακτινοβολία δεν κατάφερε να ανάγει το CO₂. Η ακτινοβολία UVC είναι πηγή φωτός μεγαλύτερης ενέργειας. Οι λαμπτήρες οι οποίοι επιλέχθηκαν για τα πειράματα είναι ακτινοβολίας UV-C των 11W και 60W. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν αποτελεσματικά στα πειράματα είναι η TiO₂ (Degussa) και Cu/TiO₂, γιατί πραγματοποίησαν την αναγωγή του CO₂, αποδίδοντας τα προϊόντα CH₄ και CO.

Τα αντιδρώντα αέρια CO₂ και H₂ που εισήχθησαν στον αντιδραστήρα, ήταν σε αναλογία 1:5. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με καθαρά (CO₂ και H₂) και με αραιωμένα αέρια (CO₂, H₂ και He). Στην περίπτωση των καθαρών αερίων, τα αέρια που τοποθετήθηκαν στον αντιδραστήρα ήταν μόνο CO₂ και H₂. Η δειγματοληψία των αέριων δειγμάτων έγινε με συνεχή ροή δείγματος 30 ml/min και φέρον αερίου He 6 ml/min για την πραγματοποίηση της ανάλυσης. Οι ροές ρυθμίστηκαν από τα MFC και δεν μεταβλήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων. Οι πιέσεις που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ήταν στα 2, 4, 6 και 7 bar.

Στην περίπτωση των αραιωμένων αερίων τα αέρια ήταν CO₂, H₂ και He (φέρον αέριο). Η συγκέντρωση των αντιδρώντων αερίων ήταν 1:5 στο ένα λίτρο και συμπληρώθηκε με He. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με συνεχή ροή δείγματος 30 ml/min. Οι ροές ρυθμίστηκαν από τα MFC και δεν μεταβλήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων. Η πίεση που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ήταν στα 6 bar.

Έχοντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων και με την βοήθεια των εξισώσεων από το Κεφάλαιο 8.3.5 υπολογίστηκαν, τα Ποσοστά Μετατροπής του Διοξειδίου του Άνθρακα X_{CO_2} , οι Εκλεκτικότητες του Μεθανίου S_{CH_4} και του Μονοξειδίου του Άνθρακα S_{CO} και οι Αποδόσεις του Μεθανίου Y_{CH_4} [6 – 10].

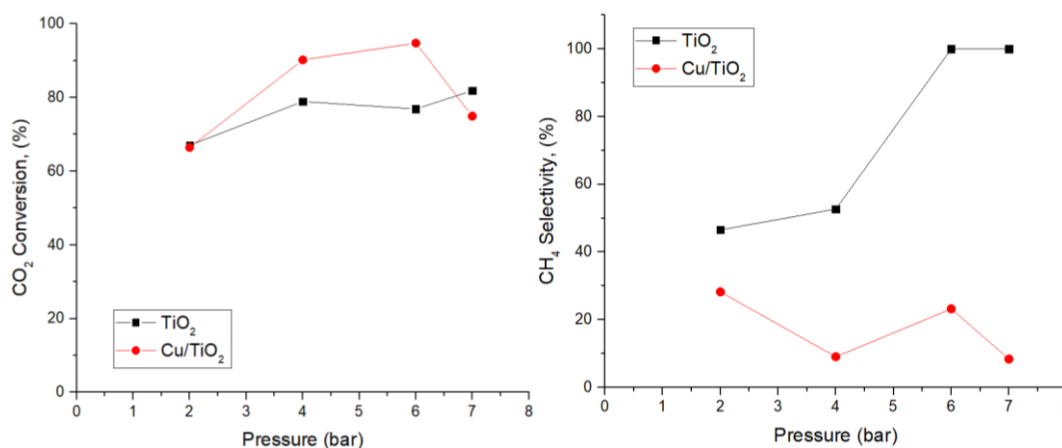
Στον Πίνακα 9.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα πειράματα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων, με καθαρά αέρια, λαμπτήρες 60W και σε πιέσεις 2,4,6 και 7bar.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Πίνακας 9.2: Πίνακας αποτελεσμάτων από τα πειράματα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα.

Πίεση (bar)	X_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	S_{CO} (%)	Y_{CH_4} (%)	X_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	S_{CO} (%)	Y_{CH_4} (%)	Y_{CH_4} (%)	
	TiO₂				Cu/TiO₂					
2	67,01	46,52	53,48	31,18	66,42	28,20	71,80	18,73	18,73	
4	78,91	52,67	47,33	41,56	90,19	9,03	90,97	8,14	8,14	
6	76,86	100	0	76,86	94,75	23,17	76,83	21,96	21,96	
7	81,86	100	0	81,86	74,91	8,35	91,65	6,26	6,26	

Στο Διάγραμμα 9.5 υπάρχουν τα ποσοστά μετατροπής CO₂, των φωτοκαταλυτών στις ανάλογες πιέσεις.



Διάγραμμα 9.5: Ποσοστά μετατροπής του CO₂ (αριστερά), Εκλεκτικότητες μεθανίου (δεξιά).

Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι η Cu/TiO₂ έχει καλύτερα X_{CO_2} από την TiO₂ σε σχεδόν σε όλες τις πιέσεις εκτός από τα 7 bar. Άρα στην περίπτωση της διακοσμημένης TiO₂ παράχθηκαν περισσότερα προϊόντα.

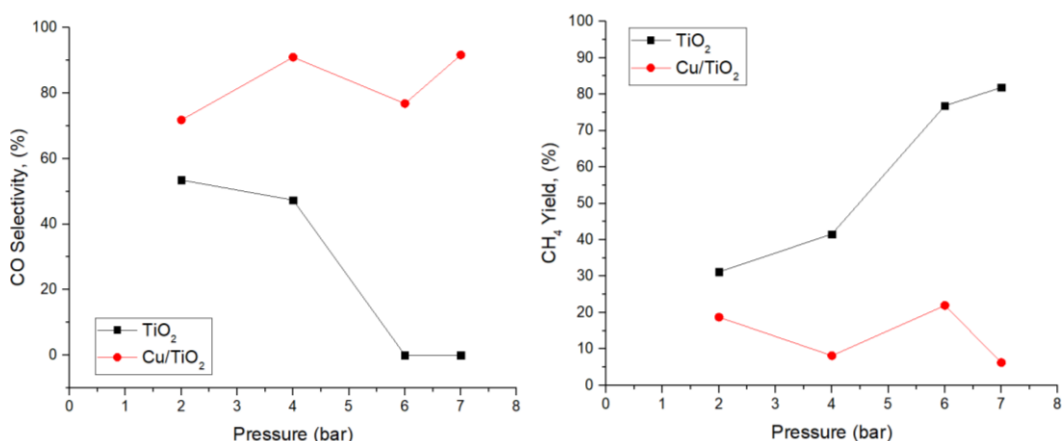
Στο Διάγραμμα 9.5 έχουμε την S_{CH_4} σε συνάρτηση με την πίεση. Αρχικά στα πειράματα με την TiO₂ πάνω από τα 4 bar δεν πραγματοποιήθηκε μετατροπή CO με αποτέλεσμα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

παραγωγής μόνο CH_4 . Σε αντίθεση, στην περίπτωση της Cu/TiO_2 παράχθηκε και CH_4 και CO σε όλες τις πιέσεις. Παρόλα αυτά, η S_{CH_4} των πειραμάτων με την TiO_2 είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή της Cu/TiO_2 .

Στην συνέχεια παρουσιάζεται η S_{CO} σε συνάρτηση με την πίεση στο Διάγραμμα 9.6. Αρχικά στα πειράματα με την TiO_2 πάνω από τα 4 bar δεν πραγματοποιήθηκε μετατροπή CO με αποτέλεσμα παραγωγής μόνο CH_4 , άρα και μηδενικής εκλεκτικότητας. Στην περίπτωση πειραμάτων με Cu/TiO_2 παράχθηκε και CH_4 και CO σε όλες τις πιέσεις και η S_{CO} είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της σκέτης TiO_2 .

Έχοντας μεγαλύτερα ποσοστά S_{CH_4} στην TiO_2 είναι λογικό τα ποσοστά S_{CO} να είναι μικρότερα. Στην Cu/TiO_2 ισχύει το αντίστροφο, τα ποσοστά S_{CO} είναι μεγαλύτερα από ότι τα ποσοστά S_{CH_4} .



Διάγραμμα 9.6: Εκλεκτικότητες μονοξειδίου του άνθρακα (αριστερά), Αποδόσεις μεθανίου (δεξιά).

Η Y_{CH_4} σε συνάρτηση με την πίεση βρίσκονται στο Διάγραμμα 9.6. Είναι εμφανές ότι η απόδοση της σκέτης TiO_2 είναι μεγαλύτερη από της διακοσμημένη TiO_2 και αυξάνεται εκθετικά με την πίεση.

Η TiO_2 αν και έχει S_{CH_4} σε μεγάλα ποσοστά σε συνάρτηση με την πίεση δεν παρουσιάζει μετατροπή CO πάνω από τα 4 bar. Σε αντίθεση με την Cu/TiO_2 όπου συγκριτικά η S_{CH_4} είναι μικρότερη από ότι η S_{CO} η οποία είναι μεγαλύτερη. Τέλος, τα Y_{CO_2} του Cu/TiO_2 είναι μεγαλύτερα από την σκέτη TiO_2 , λόγω της μη παραγωγής CO σε όλες τις πιέσεις.

Μέσα από τα αποτελέσματα, διαπιστώθηκε ότι ο διακοσμημένος καταλύτης παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα αφού πραγματοποιεί την υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα και παράγει προϊόντα μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα σε όλες τις πιέσεις. Βάσει των

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

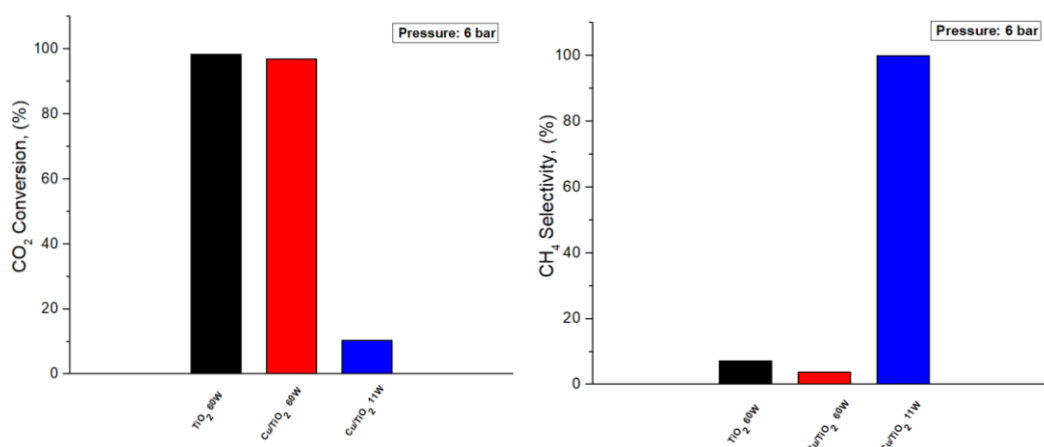
αποτελεσμάτων, μετατρέπει σε περισσότερα προϊόντα μονοξειδίου του άνθρακα από ότι μεθάνιο, γι' αυτό το λόγο η απόδοση σε μεθάνιο είναι χαμηλή.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με αραιωμένα αέρια. Όπου στον αντιδραστήρα εκτός από τα αντιδρώντα αέρια προστέθηκε και φέρον αέριο. Η συγκέντρωση των αερίων CO₂ και H₂ παρέμεινε 1:5. Η ακτινοβολία που χρησιμοποιήθηκε ήταν UV-C αλλά χρησιμοποιήθηκαν λάμπες των 11W και 60W. Οι καταλύτες ήταν TiO₂ Degussa και Cu/TiO₂ και η πίεση που τέθηκε ο αντιδραστήρας ήταν στα 6 bar. Τα αποτελέσματα τους βρίσκονται στον παρακάτω Πίνακα 9.3.

Πίνακας 9.3: Αποτελέσματα αραιωμένων αερίων.

Πίεση (bar)	Καταλύτης	Ακτινοβολία UV-C (Watt)	X _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{CO} (%)	Y _{CH4} (%)
6	TiO ₂ (He)	60	98,40	3,63	96,37	3,57
6	Cu/TiO ₂ (He)	60	96,84	7,19	92,81	6,96
6	Cu/TiO ₂ (He)	11	10,40	100	0	10,40

Στο Διάγραμμα 9.7 παρατηρούμε τα χαμηλά ποσοστά μετατροπής του CO₂ της λάμπας των 11 W συγκριτικά με τα αποτελέσματα της λάμπας των 60W. Αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη ισχύ του λαμπτήρα των 60W.



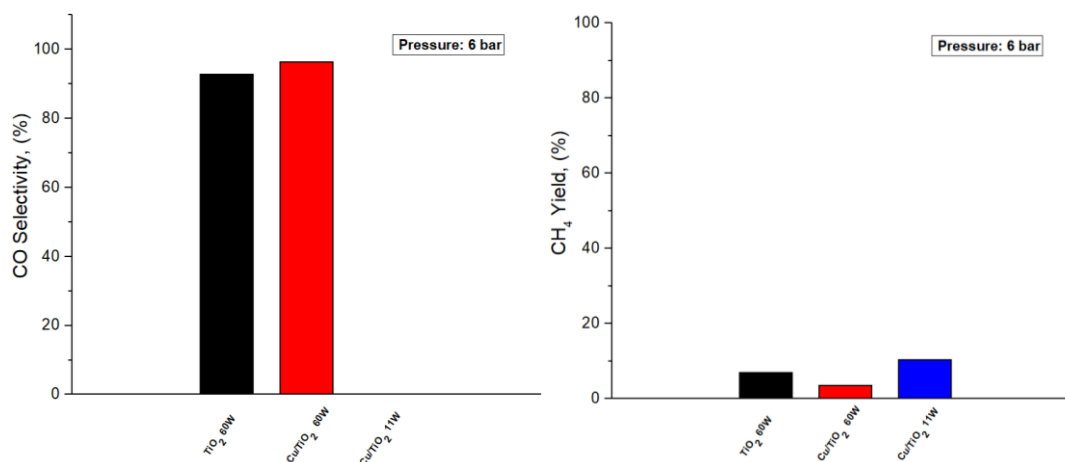
Διάγραμμα 9.7: Ποσοστά μετατροπής του CO₂ (αριστερά), Εκλεκτικότητες μεθανίου (δεξιά).

Στο Διάγραμμα 9.7 παρουσιάζονται τα ποσοστά της εκλεκτικότητας του μεθανίου. Στην λάμπα των 11W τα ποσοστά της S_{CH4} είναι πολύ μεγαλύτερα από αυτά των 60W. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η μη μετατροπή σε προϊόντα μονοξειδίου του άνθρακα από την

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

λάμπα των 11W. Επίσης ανάμεσα στα πειράματα με τους δύο καταλύτες, η TiO_2 εμφανίζει λίγο μεγαλύτερα ποσοστά εκλεκτικότητας μεθανίου στα 60 W.

Γνωρίζοντας ότι ο λαμπτήρας των 11W δεν κατάφερε να παράγει CO. Στο Διάγραμμα 9.8 η S_{CO} είναι μηδενική. Σε αντίθεση με τον λαμπτήρα των 60W όπου και οι δύο καταλύτες έχουν υψηλά ποσοστά εκλεκτικότητας σε μονοξείδιο του άνθρακα. Στην Cu/TiO_2 παρατηρήθηκε λίγο μεγαλύτερη S_{CO} από την μη διακοσμημένη TiO_2 .



Διάγραμμα 9.8: Εκλεκτικότητες μονοξειδίου του άνθρακα (αριστερά), Αποδόσεις μεθανίου (δεξιά).

Τέλος στο Διάγραμμα 9.8, οι αποδόσεις του μεθανίου αναμενόμενα είναι πιο μεγάλες στην λάμπα των 11W αφού παράχθηκαν μόνο προϊόντα CH_4 . Στην περίπτωση της λάμπας των 60W, η TiO_2 έχει καλύτερες αποδόσεις σε μεθάνιο.

Με την βοήθεια του Πίνακα 9.4 και των Διαγραμμάτων 9.7 και 9.8, διαπιστώθηκε ότι η λάμπα των 60W βοήθησε στην μετατροπή υψηλότερων ποσοστών προϊόντων.

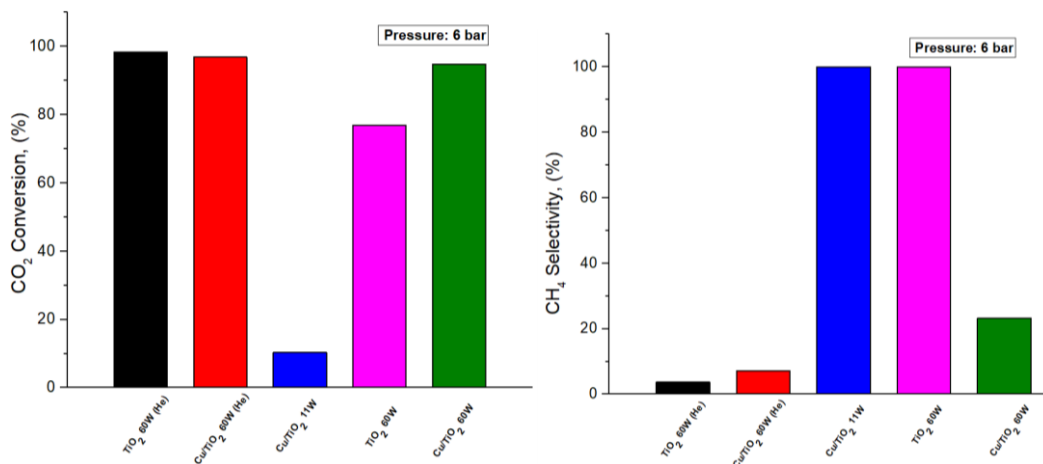
Στον παρακάτω Πίνακας 9.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων αραιωμένων και καθαρών αερίων με λάμπες UV-C 11W και 60W και καταλύτες TiO_2 και Cu/TiO_2 στα 6 bar.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Πίνακας 9.4: Πίνακας αποτελεσμάτων αραιωμένων και καθαρών αερίων.

Πίεση (bar)	Καταλύτης	Ακτινοβολία UV-C (Watt)	X_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	S_{CO} (%)	Y_{CH_4} (%)
6	TiO ₂ (He)	60	98,40	3,63	96,37	3,57
6	Cu/TiO ₂ (He)	60	96,84	7,19	92,81	6,96
6	Cu/TiO ₂ (He)	11	10,40	100	0	10,40
6	TiO ₂	60	76,86	100	0	76,86
6	Cu/TiO ₂	60	94,74	23,17	76,83	21,96

Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα πειράματα, γίνεται μια σύγκριση αποτελεσμάτων στα 6bar. Στο Διάγραμμα 9.9 παρατηρούνται υψηλότερα ποσοστά μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα εκτός από την περίπτωση του λαμπτήρα των 11W. Αυτό οφείλεται στην μικρότερη ισχύ του λαμπτήρα των 11W σε σύγκριση με των λαμπτήρα των 60W.

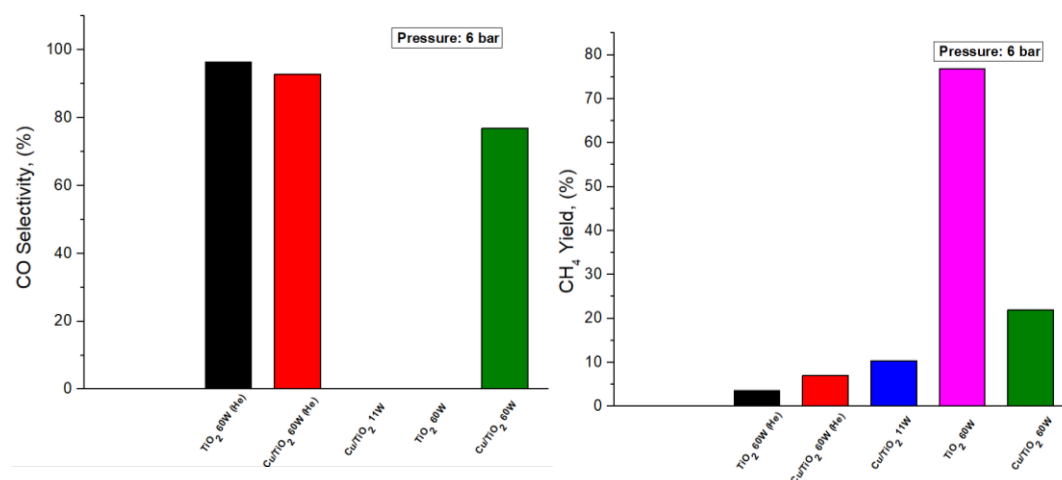


Διάγραμμα 9.9: Ποσοστά μετατροπής του CO₂ (αριστερά), Εκλεκτικότητες μεθανίου (δεξιά).

Στο Διάγραμμα 9.9 παρουσιάζονται τα ποσοστά της εκλεκτικότητάς του μεθανίου. Τα αποτελέσματα της Cu/TiO₂ με τον λαμπτήρα των 11W και της TiO₂ με τον λαμπτήρα των 60W με τα αραιωμένα αέρια έχουν S_{CH_4} , 100%. Αυτό συμβαίνει λόγω της μη μετατροπής προϊόντων μονοξειδίου του άνθρακα. Η Cu/TiO₂ με τα καθαρά αέρια και λαμπτήρα 60W παρουσιάζει τα μεγαλύτερα ποσοστά εκλεκτικότητας μεθανίου σε σύγκριση με τα υπόλοιπα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην περίπτωση του λαμπτήρα των 11W και του λαμπτήρα των 60W με τα καθαρά αέρια, δεν παρατηρείται μετατροπή σε προϊόντα μονοξειδίου του άνθρακα. Στο Διάγραμμα 9.10 το ποσοστό S_{CO} είναι μηδενικό. Στα πειράματα με τους δύο καταλύτες με τα αραιωμένα αέρια και τον λαμπτήρα των 60W, παρουσιάζονται υψηλά ποσοστά εκλεκτικότητας σε μονοξείδιο του άνθρακα. Στην Cu/TiO_2 παρατηρήθηκε λίγο μεγαλύτερη εκλεκτικότητα μονοξειδίου του άνθρακα από την καθαρή TiO_2 στα πειράματα με τα αραιωμένα αέρια. Παρόλα αυτά η S_{CO} της TiO_2 είναι εξίσου υψηλή.



Διάγραμμα 9.10: Εκλεκτικότητες μονοξειδίου του άνθρακα (αριστερά), Αποδόσεις μεθανίου (δεξιά).

Τέλος, οι αποδόσεις σε μεθάνιο βρίσκονται στο Διάγραμμα 9.10 όπου, ο λαμπτήρας των 11W έχει από τις πιο υψηλές αποδόσεις παραγωγής μεθάνιο καθώς πραγματοποίησε μόνο την μετατροπή μεθανίου. Η Cu/TiO_2 από πειράματα με καθαρά αέρια έχει την επόμενη καλύτερη απόδοση. Τα υπόλοιπα έχουν πολύ χαμηλά ποσοστά.

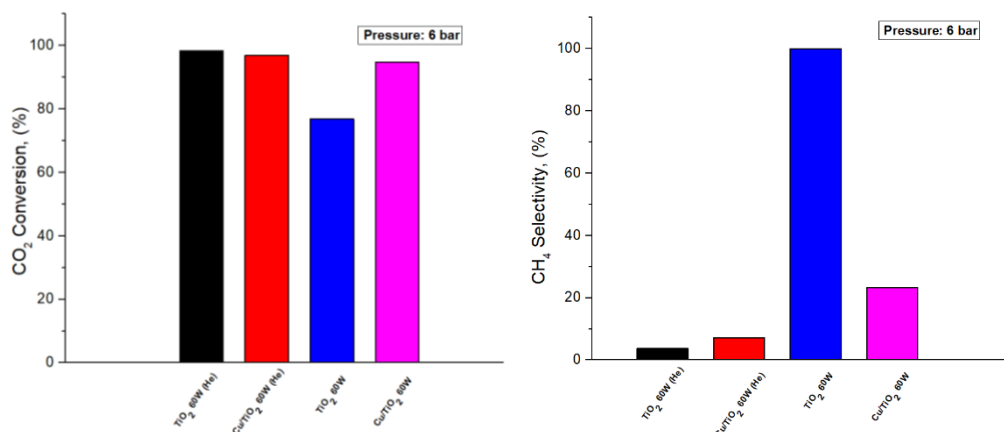
Στον παρακάτω Πίνακας 9.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων αραιωμένων και καθαρών αερίων με λάμπα UVC 60W και καταλύτες TiO_2 και Cu/TiO_2 στα 6bar.

Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα πειράματα, γίνεται μια σύγκριση αποτελεσμάτων στα 6bar. Στο Διάγραμμα 9.11 παρατηρούνται υψηλά ποσοστά μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα εκτός από την περίπτωση της TiO_2 από τα πειράματα με τα καθαρά αέρια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Πίνακας 9.5: Αποτελέσματα αραιωμένων και καθαρών αερίων.

Πίεση (bar)	Καταλύτης	Ακτινοβολία UVC (Watt)	X_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	S_{CO} (%)	Y_{CH_4} (%)
6	TiO ₂ (He)	60	98,40	3,63	96,37	3,57
6	Cu/TiO ₂ (He)	60	96,84	7,19	92,81	6,96
6	TiO ₂	60	76,86	100	0	76,86
6	Cu/TiO ₂	60	94,74	23,17	76,83	21,96

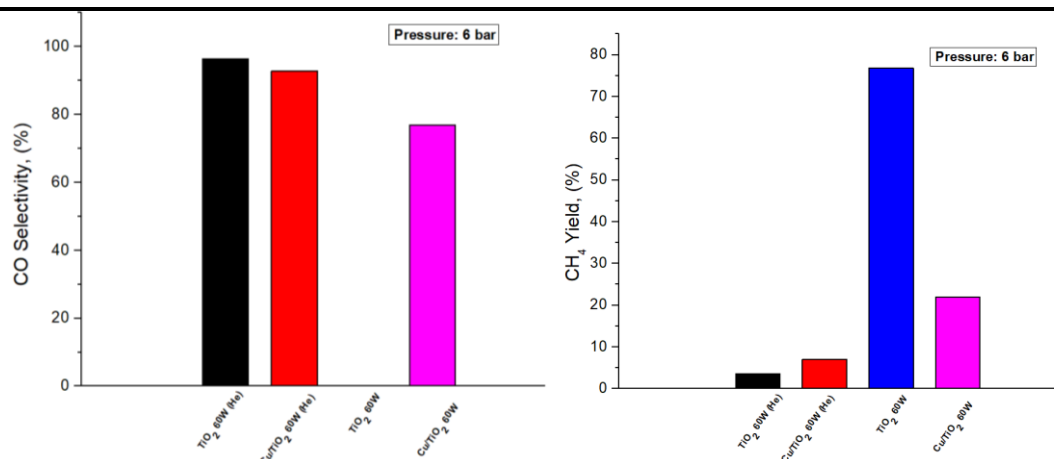


Διάγραμμα 9.11: Ποσοστά μετατροπής του CO₂ (αριστερά), Εκλεκτικότητες μεθανίου (δεξιά).

Στο Διάγραμμα 9.11 παρουσιάζονται τα ποσοστά της εκλεκτικότητάς του μεθανίου. Τα αποτελέσματα της S_{CH_4} στην TiO₂ με καθαρά αέρια είναι 100%. Αυτό οφείλεται στη μη μετατροπή προϊόντων μονοξειδίου του άνθρακα. Η Cu/TiO₂ με τα καθαρά αέρια παρουσιάζει τα μεγαλύτερα ποσοστά εκλεκτικότητας μεθανίου από τα υπόλοιπα.

Γνωρίζοντας ότι η Cu/TiO₂ με τα καθαρά αέρια, δεν παράγει προϊόντα CO. Στο Διάγραμμα 9.12 η S_{CO} είναι μηδενική. Σε αντίθεση, τα πειράματα με τα αραιωμένα αέρια στις περιπτώσεις και των δύο φωτοκαταλυτών, έχουν υψηλά ποσοστά εκλεκτικότητας σε μονοξείδιο του άνθρακα. Στην Cu/TiO₂ παρατηρήθηκε λίγο μεγαλύτερη εκλεκτικότητα μονοξείδιο του άνθρακα από την μη διακοσμημένη TiO₂ στα πειράματα με τα αραιωμένα αέρια. Παρόλα αυτά η S_{CO} της Cu/TiO₂ με τα καθαρά αέρια είναι εξίσου υψηλή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Διάγραμμα 9.12: Εκλεκτικότητες μονοξειδίου του άνθρακα (αριστερά), Αποδόσεις μεθανίου (δεξιά).

Τέλος, οι αποδόσεις σε μεθάνιο βρίσκονται στο Διάγραμμα 9.12 όπου, η Cu/TiO₂ με τα καθαρά αέρια έχει από τις πιο υψηλές αποδόσεις σε μεθάνιο καθώς πραγματοποίησε μόνο την μετατροπή μεθανίου. Η Cu/TiO₂ από πειράματα με καθαρά αέρια έχει την επόμενη καλύτερη απόδοση. Τα υπόλοιπα έχουν πολύ χαμηλά ποσοστά.

9.4 Τα δείγματα μετά την πειραματική διαδικασία

Μετά από κάποια σειρά πειραμάτων γινόταν έλεγχος του καταλύτη έτσι ώστε να ελέγχεται η καταλληλότητα του και τυχόν ανάγκη ανανέωσης του με καινούργιο. Στην Εικόνα 9.1 έχουμε τα δείγματα TiO₂ με PVA, μετά από ακτινοβόληση από λαμπάκια **UV-A** (60W). Παρατηρήθηκε αποκόλληση του καταλύτη από το γυαλάκι μικροσκοπίου καθώς βλέπουμε κομμάτια του καταλύτη διασκορπισμένα στο εσωτερικό του θαλάμου.

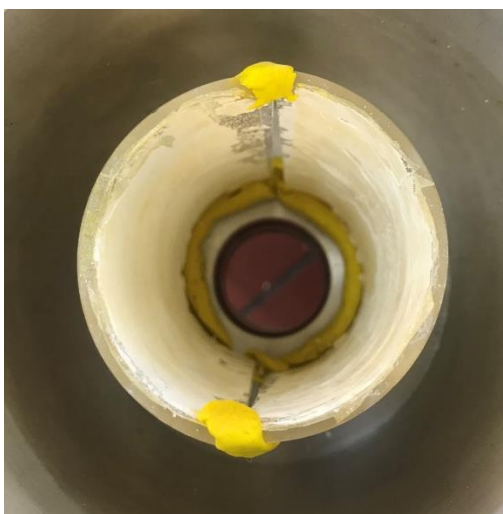
Η καταστροφή του καταλύτη μπορεί να οφείλεται στον τρόπο παρασκευής του καθώς και στην ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα δείγματα δεν χρησιμοποιήθηκαν στα τελικά πειράματα διότι αστόχησαν ως δείγματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Εικόνα 9.1: Τα δείγματα TiO_2 με PVA στο θάλαμο του αντιδραστήρα μετά από ακτινοβολήση με UV-A λαμπάκια.

Έχοντας διαπιστώσει ότι τα δείγματα TiO_2 με PVA δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν καθώς καταστρέφονται με την ακτινοβολία UV-A, κατασκευάστηκαν δείγματα καθαρής TiO_2 . Στην Εικόνα 9.2 είναι το δείγμα της σκέτης TiO_2 που έχει ακτινοβοληθεί από τα λαμπάκια **UV-A** (60W), όπου παρατηρήθηκε μικρή αποκόλληση του καταλύτη από τον χαλαζία.



Εικόνα 9.2: Το δείγμα TiO_2 (Degussa) μετά την ακτινοβολήση από UV-A ακτινοβολία.

Χρησιμοποιώντας την TiO_2 με την ίδια ακτινοβολία δεν παρατηρήθηκε μεγάλη αποκόλληση της σκόνης. Έτσι επιλέχθηκε αυτός ο τρόπος παρασκευής δειγμάτων.

Στην συνέχεια, παρασκευάστηκαν δείγματα με ατόφια σκόνη Cu/TiO_2 με τον ίδιο τρόπο όπως στην Εικόνα 9.3 Το δείγμα με την σκόνη Cu/TiO_2 , παρουσιάζει σκουρόχρωμα σημεία που μάλλον έχουν καεί από την ακτινοβολία **UV-A** (60W).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



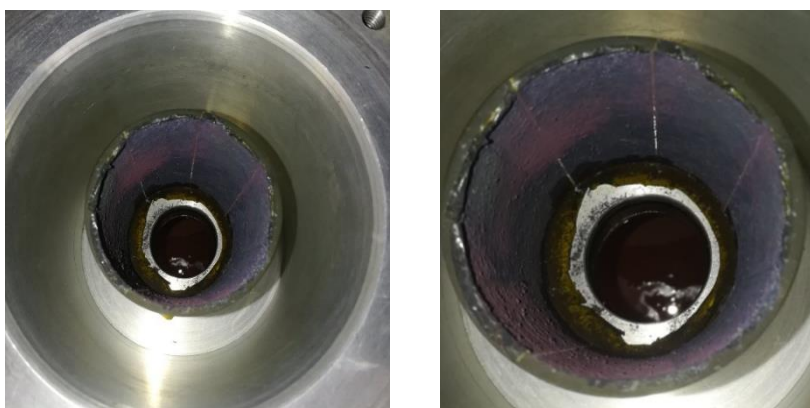
Εικόνα 9.3: Το δείγμα Cu/TiO_2 μετά την ακτινοβολήση από UV-A ακτινοβολία.

Τέλος τα επόμενα δείγματα με ατόφιες σκόνες TiO_2 και Cu/TiO_2 ακτινοβολήθηκαν με **UV-C** (60W) ακτινοβολία. Μετά από την ακτινοβολήση το δείγμα με την TiO_2 έχει αποκολληθεί και διασκορπιστεί στον θάλαμο καθώς, επίσης υπάρχουν κάποια κίτρινα σημεία όπου έχει καεί η σκόνη (Εικόνα 9.4) Τέλος, η Cu/TiO_2 έχει καεί και έχει μετατραπεί από άσπρο σε μοβφούξια (Εικόνα 9.5).



Εικόνα 9.4: Το δείγμα TiO_2 μετά την ακτινοβολήση από UV-C ακτινοβολία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Εικόνα 9.1: Το δείγμα Cu/TiO₂ μετά την ακτινοβόληση από UV-C ακτινοβολία.

9. Βιβλιογραφία

1. Seung-Min Park, Abdul Razzaq, Young Ho Park, Saurav Sorcar, Yiseul Park, Craig A. Grimes and Su-Il In, "Hybrid $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ Heterostructured Composites for Photocatalytic CO_2 Reduction into Methane Using Solar Irradiation: Sunlight into Fuel", American Chemical Society, 2016.
2. Connor Kang Nuo Peha, Xiao-Qiao Wang, Ghim Wei Ho, "Increased photocatalytic activity of CuO/TiO_2 through broadband solar absorption heating under natural sunlight", *Procedia Engineering* 215, 2017.
3. J. Yu, Y. Hai, M. Jaroniec, Photocatalytic hydrogen production over CuO -modified titania, *J. Colloid Interface Sci.* 357, 2011.
4. K. Lalitha, G. Sadanandam, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, B. Sreedhar, N.Y. Hebalkar, Highly Stabilized and Finely Dispersed $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$: A Promising Visible Sensitive Photocatalyst for Continuous Production of Hydrogen from Glycerol:Water Mixtures, *J. Phys. Chem. C* 114, 2010.
5. N.-L. Wu, M.-S. Lee, Enhanced TiO_2 photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution, *Int. J. Hydrogen Energy* 29, 2004.
6. G.I. Siakavelas, N.D. Charisiou, S. Alkhoori, A.A. Alkhoori, V. Sebastian, S.J. Hinder, M.A. Baker, I.V. Yentekakis, K. Polychronopoulou, M.A. Goula, "Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm_2O_3 , Pr_2O_3 and MgO for the CO_2 methanation reaction", *Applied Catalysis B Environmental* 282, 2021.
7. G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G.L. Haller, "Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: the influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction", *J. Catal.* 249, 2007.
8. B. Miao, S.S.K. Ma, X. Wang, H. Su, S.H. Chan, "Catalysis mechanisms of CO_2 and CO methanation", *Catal. Sci. Technol.* 6, 2016.
9. P. Panagiotopoulou, "Hydrogenation of CO_2 over supported noble metal catalysts", *Appl. Catal. A* 542, 2017.
10. S. Toemen, W.W.A. Bakar, R. Ali, "Effect of ceria and strontia over $\text{Ru}/\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: catalytic methanation, physicochemical and mechanistic studies", *J. CO_2 Util.* 13, 2016.

10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

10.1 Συμπεράσματα

Ο κύριος στόχος της μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η κατασκευή ενός φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων και η εφαρμογή του σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Η κατασκευή είναι πλήρως λειτουργική, δεν υπήρξαν απώλειες αερίων σε υψηλές πιέσεις.

Ο αντιδραστήρας λειτούργησε και πραγματοποιήθηκε η υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα, με παραγωγή προϊόντων CH_4 και CO . Η αναλογία αερίων στον αντιδραστήρα ήταν 1:5. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με καθαρά αέρια (CO_2 , H_2) και αραιωμένα αέρια (CO_2 , H_2 , He). Η υπεριώδεις ακτινοβολία UV-C (60W και 11W) που επιλέχθηκε, κατάφερε να πραγματοποιήσει την υδρογόνωση του CO_2 σε CH_4 και CO , σε αντίθεση με την UV-A (60W και 11W). Τα δείγματα των καταλυτών TiO_2 και Cu/TiO_2 τοποθετήθηκαν ως ατόφιες σκόνες στον αντιδραστήρα και πραγματοποίησαν την επιτάχυνση της αντίδρασης.

Με βάση τα αποτελέσματα της αποδόμησης του methylene blue η Cu/TiO_2 δεν είχε καθόλου καλά αποτελέσματα σε σύγκριση με τις υπόλοιπες τιτανίες. Σε αντίθεση, στα πειράματα με τον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων με καθαρά και αραιωμένα αέρια επιτυγχάνει μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής CO_2 και εκλεκτικότητας μονοξειδίου. Σε αντίθεση με την σκέτη TiO_2 στα πειράματα με τα καθαρά αέρια που δεν παράγει CO πάνω από τα 4 bar. Αποδείχτηκε ότι η πίεση βοήθησε τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του καταλύτη.

Επίσης, η ισχύς των λαμπτήρων UV-C είχαν σημαντικό ρόλο, για την μετατροπή προϊόντων. Οι λάμπες των 60W μετέτρεψαν περισσότερα προϊόντα σε σύγκριση με αυτών των 11W, στα 6bar. Οι λαμπτήρες των 11W κατάφεραν την μετατροπή μόνο προϊόντων μεθανίου. Εν τέλη, η διακοσμημένη τιτανία είναι πιο αποδοτική από την σκέτη τιτανία στην περίπτωση και των αραιωμένων και των καθαρών αερίων, διότι πραγματοποιείται μετατροπή και σε μεθάνιο και σε μονοξείδιο του άνθρακα.

10.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής θα μπορούσαν μελλοντικά να μελετηθούν και να βελτιωθούν στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα υψηλών θερμοκρασιών, τα εξής:

1. Η κινητική της αντίδρασης για καλύτερη κατανόηση της μετατροπής των προϊόντων.
2. Δοκιμή λαμπτήρων UV-C ή UV-A με περισσότερα Watt για απόδοση περισσότερων προϊόντων αναγωγής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

3. Θα χρειαστούν να πραγματοποιηθούν πειράματα σε διαφορετικούς καταλύτες έτσι ώστε να αποκτηθούν πληροφορίες σε μεγαλύτερο εύρος υλικών.
4. Περισσότερες τεχνικές ανάλυσης των αέριων δειγμάτων (π.χ. Φασματομετρία μάζας).
5. Προσθήκη οπής για μανόμετρο και έλεγχο της θερμοκρασίας με χρήση θερμοστοιχείου.
6. Διαφορετική διαρρύθμιση των δειγμάτων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, έτσι ώστε να μπορεί να τοποθετηθεί μεγαλύτερη ποσότητα καταλύτη.
7. Διαφορετική αναλογία αερίων και αξιολόγηση αποτελεσμάτων.