



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ (I)  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

# ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΡΥΠΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ $ZnO$ ΝΑΝΟΪΔΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΔΗΜΗΤΡΑΣ ΧΑΣΚΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:  
Ε.Α. ΠΑΥΛΑΤΟΥ  
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ  
Ιούνιος, 2021



**NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS**  
**SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING**  
**DEPARTMENT OF CHEMICAL SCIENCES (I)**  
**GENERAL CHEMISTRY LABORATORY**

# **PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF LIQUID POLLUTANTS USING ZnO NANOMATERIALS**

**DIPLOMA THESIS**  
**DIMITRA CHASKOU**

**SUPERVISOR:**  
**E.A. PAVLATOU**  
Professor NTUA

**ATHENS**  
June, 2021

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	6
Περίληψη.....	7
Abstract .....	8
Κεφάλαιο 1°:.....	9
<i>Κατάλυση με οξείδιο του ψευδαργύρου: θεωρητικό υπόβαθρο και πρόσφατες εξελίξεις</i> .....	9
Εισαγωγή.....	9
Σύνθεση μεταλλικών οξειδίων που χρησιμοποιούνται στην φωτοκατάλυση .....	10
Υδροθερμική - διαλυτοθερμική σύνθεση.....	11
Μέθοδος μικρογαλακτώματος.....	11
Μέθοδος sol-gel.....	12
Διαδικασία αυτοσυναρμολόγησης μέσω εξάτμισης (EISA) .....	13
Θέρμανση σε μικροκύματα .....	14
Ηχοχημική μέθοδος.....	14
Ηλεκτροχημική μέθοδος.....	15
Μέθοδος εμφάνισης.....	16
Εναπόθεση υγρής φάσης .....	16
Νανο - σφαιρική λιθογραφία (NSL).....	17
Ιδιότητες ZnO.....	18
Δομή του ZnO .....	18
Μηχανικές ιδιότητες ZnO .....	19
Ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες ZnO.....	19
Φωταύγεια και πλεγματικές ιδιότητες ZnO.....	20
Θερμικές ιδιότητες .....	21
Θεμελιώδης και φωτοκαταλυτικός μηχανισμός αποδόμησης ZnO.....	21
Φωτοκατάλυση.....	21
Μηχανισμός φωτοκατάλυσης ημιαγωγού .....	22
Στρατηγικές βελτίωσης της αποδοτικότητας της φωτοαποδόμησης του ZnO.....	23
Ανιοντικές προσμίξεις .....	24
Κατιονικές προσμίξεις.....	25
Προσμίξεις σπάνιων γαιών.....	28
Συν - προσμίξεις .....	29
Ζεύγη ημιαγωγών .....	30
Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση φωτοαποδόμησης .....	32

Ποσότητα ZnO .....	32
Δομή του ZnO .....	32
Συγκέντρωση υποστρώματος .....	33
pH διαλύματος.....	33
Ένταση ακτινοβολίας .....	34
Μήκος κύματος ακτινοβολίας .....	34
Θερμοκρασία.....	35
Ανόργανα είδη.....	35
Χρήση του ZnO στην απομάκρυνση επιμολυντών .....	38
Φαινολικές ενώσεις .....	38
Επίμονοι οργανικοί ρύποι (POPs).....	39
Χρωστικές .....	39
Φωτοδιάβρωση ZnO.....	40
Τοξικότητα ZnO .....	41
Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα .....	41
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1°).....	44
Κεφάλαιο 2°:.....	58
<i>Μελέτες περιπτώσεων - Χρήση ZnO στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση ροδαμίνης B (RhB) .....</i>	<i>58</i>
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2°).....	66
Κεφάλαιο 3°:.....	67
<i>Πειραματική διεργασία – προετοιμασία των νανοσωματιδίων ZnO και των ρύπων .....</i>	<i>67</i>
Υλικά και αντιδραστήρια .....	67
Σύνθεση δειγμάτων νανοσωματιδίων ZnO και N-ZnO.....	67
Σύνθεση νανοσωματιδίων ZnO .....	67
Σύνθεση νανοσωματιδίων N-ZnO.....	68
Παρασκευή ρύπου .....	70
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3°).....	72
Κεφάλαιο 4°:.....	73
<i>Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων .....</i>	<i>73</i>
Φασματοσκοπία Raman .....	73
Περίθλαση ακτίνων X (XRD) .....	75
Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS).....	78
Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	81
BET .....	83

Φασματοσκοπία FTIR .....	84
Φασματοσκοπία UV-Vis .....	86
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> ) .....	88
Κεφάλαιο 5 <sup>ο</sup> :.....	90
Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης .....	90
Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας.....	90
Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας .....	97
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 5 <sup>ο</sup> ) .....	103
Κεφάλαιο 6 <sup>ο</sup> :.....	104
Συμπεράσματα – συζήτηση .....	104
Γενικά συμπεράσματα .....	104
Προτάσεις περαιτέρω έρευνας .....	105

*Σε όσους στάθηκαν στο πλευρό μου...*

## Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας νιώθω την υποχρέωση να ευχαριστήσω όλους αυτούς που συνέβαλαν στην ομαλή διεξαγωγή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Ευαγγελία Παυλάτου για την ανάθεση του θέματος, τις υποδείξεις και την καθοριστική συμβολή της σε οποιοδήποτε ζήτημα προέκυψε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Η επιστημονική της καθοδήγηση και αρωγή οφείλονται για την ποιότητα, καθώς και τη διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας.

Σημαντικό μέρος των ευχαριστιών θα ήθελα να εκφράσω στην υποψήφια διδάκτορα Ε.Μ.Π Μαρία-Άννα Γάτου για τη συνεχή και πολύτιμη καθοδήγηση, τις συμβουλές, τη συμπαράσταση και την αμέριστη βοήθειά της σε όλη την πορεία εκπόνησης της εργασίας μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Παναγιώτη Δάλλα, Ερευνητή του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χαρακτηρισμού της μορφολογίας των χρησιμοποιούμενων υλικών στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, καθώς και την κ. Πατρίνα Παρασκευοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ για την πραγματοποίηση των μετρήσεων BET.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη συμπαράστασή και την υπομονή τους κατά τη διάρκεια της πραγματοποίησης και συγγραφής της διπλωματικής μου εργασίας.

## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε αρχικά μια εκτενής επισκόπηση της πρόσφατης βιβλιογραφίας σχετικά με τη χρήση των νανοσωματιδίων ZnO στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων σε υδάτινα μέσα. Ακολούθως, συντέθηκαν οι φωτοκαταλύτες ημιαγωγών, ιδιαίτερα τα νανοσωματίδια ZnO και N-ZnO, από την πρόδρομη ένωση  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  (zinc acetate dihydrate), και στη συνέχεια συγκρίθηκαν, σύμφωνα με τις δομικές, μορφολογικές και φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες. Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος σύνθεσης ήταν η μέθοδος καθίζησης. Τα διαγράμματα XRD και τα φάσματα Raman έδειξαν μια καθαρή δομή βουρτσίτη, ενώ οι εικόνες SEM επιβεβαίωσαν τη μικρο και νανο κρυσταλλική δομή των παραγόμενων κρυστάλλων ZnO. Η μελέτη DLS απέδειξε ότι τα μεγέθη των σωματιδίων κυμαίνονται από 23-38 nm, ενώ τα φάσματα FTIR απέδειξαν την καθαρότητα των παραγόμενων σκονών. Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής απόδοσης πραγματοποιήθηκε υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας, χρησιμοποιώντας ως ρύπο τη ροδαμίνη B. Η πρόοδος της προσρόφησης του ρύπου ελέγχθηκε μέσω της φασματοσκοπίας UV-Vis κάθε 15 λεπτά. Παρατηρήθηκε ότι η απόδοση της φωτοκατάλυσης μειώθηκε σημαντικά για όλα τα δείγματα με την αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου, τόσο στην περίπτωση επίδρασης ορατής όσο και υπεριώδους ακτινοβολίας. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης σε άζωτο βελτίωσε τη φωτοκαταλυτική απόδοση των νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, ενώ οδήγησε και σε αύξηση του ποσοστού αποδόμησης της ροδαμίνης B με την πάροδο του χρόνου.

**Λέξεις-κλειδιά:** ZnO, N-ZnO, νανοσωματίδια, ημιαγωγοί, φωτοκατάλυση, ροδαμίνη B



## Abstract

In this diploma thesis, an extensive review of the recent literature on the use of ZnO nanoparticles in photocatalytic degradation of organic pollutants in aqueous systems was carried out. Subsequently, the semiconductor photocatalysts were synthesized, especially ZnO and N-ZnO nanoparticles, using  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (zinc acetate dihydrate) as precursor, and then were compared, according to their structural, morphological and photocatalytic properties. The synthetic method used was the precipitation method. Both XRD diagrams and Raman spectra showed a pure wurtzite structure, while SEM images confirmed the micro-nano crystalline structure of the ZnO crystals. The DLS study demonstrated that particles' sizes range from 23-38 nm, while FTIR spectra demonstrated the purity of the produced powders. The study of photocatalytic performance was carried out under the effect of ultraviolet and visible radiation, using Rhodamine B as model pollutant. The progress of the pollutant's adsorption was tested through UV-Vis spectroscopy every 15 minutes. It was observed that the yield of photocatalysis was significantly reduced for all samples by increasing the concentration of pollutant, both in the case of visible and ultraviolet radiation. Finally, it was observed that the increase in nitrogen doping rate improved the photocatalytic yield of zinc oxide nanoparticles under the effect of visible radiation, and led to an increase in Rhodamine B degradation percentage over time.

**Keywords:** ZnO, N-ZnO, nanoparticles, semiconductors, photocatalysis, Rhodamine B

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>:

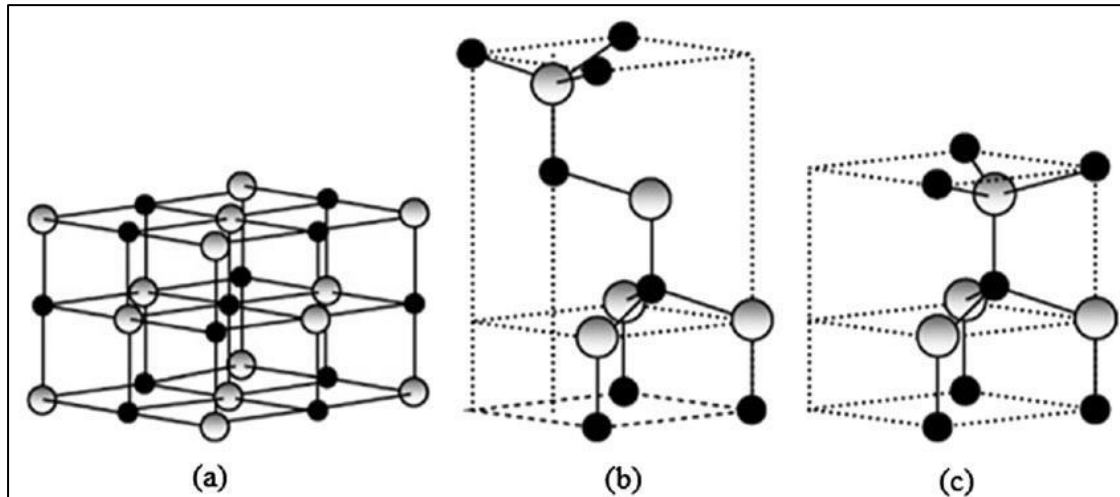
### Κατάλυση με οξείδιο του ψευδαργύρου: θεωρητικό υπόβαθρο και πρόσφατες εξελίξεις

#### Εισαγωγή

Στις μέρες μας, η ηλιακή ενέργεια, η ακτινοβολία και η θερμότητα από τον Ήλιο είναι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που διαθέτουμε σε αφθονία. Η ηλιακή ενέργεια, που δέχεται ο πλανήτης μας σε μία ώρα είναι αισθητά μεγαλύτερη από την ενέργεια που καταναλώνουν οι άνθρωποι ετησίως [1]. Έτσι, η πραγματοποίηση εκτενών μελετών για την ανάπτυξη υλικών, που θα χρησιμοποιούν την ηλιακή ακτινοβολία, με στόχο την «πράσινη» διαχείριση της περιβαλλοντικής μόλυνσης είναι απαραίτητη. Ένα τέτοιο παράδειγμα βιώσιμης τεχνολογίας, που δύναται να συμβάλει στην επίλυση του περιβαλλοντικού προβλήματος, αποτελεί η φωτοκατάλυση, κατά την οποία η ανανεώσιμη ηλιακή ενέργεια χρησιμοποιείται για την ενεργοποίηση των χημικών αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής [2]. Αυτό το σύστημα φωτοκατάλυσης έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας ως τον πιο υποσχόμενο τρόπο να επιλυθεί το περιβαλλοντικό ζήτημα, ειδικά σε ό,τι αφορά την απομάκρυνση υπολειμμάτων τοξικών χρωστικών από τα λύματα. Η φωτοκατάλυση είναι μία φωτοχημική αντίδραση στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού μεταλλικού οξειδίου, η οποία πρέπει να αποτελείται από τουλάχιστον δύο ταυτόχρονες αντιδράσεις, όπου η πρώτη περιλαμβάνει την οξείδωση από φωτοπαραγόμενες θετικές οπές και η δεύτερη περιλαμβάνει την αναγωγή από φωτοπαραγόμενα αρνητικά ηλεκτρόνια [3]. Τα είδη των πολλά υποσχόμενων φωτοκαταλυτών που έχουν χρησιμοποιηθεί στην διαχείριση των αποβλήτων είναι διάφορα, όπως το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), το οξείδιο του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ ), το οξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), η ζιρκονία ( $\text{ZrO}_2$ ), το οξείδιο του βαναδίου ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), το πεντοξείδιο του νιοβίου ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) και το τριοξείδιο του βολφραμίου ( $\text{WO}_3$ ) [2,4].

Σήμερα, στον τομέα της φωτοκατάλυσης το  $\text{ZnO}$  έχει αναδειχθεί ως κορυφαίο υποψήφιο, αποτελεσματικό και πολλά υποσχόμενο για την «πράσινη» διαχείριση του περιβάλλοντος, εξαιτίας των μοναδικών του χαρακτηριστικών, όπως το ευρύ ενεργειακό χάσμα στην εγγύς - UV φασματική περιοχή, η υψηλή οξειδωτική ικανότητα, οι καλές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες και η υψηλή δεσμική ενέργεια ελεύθερων ριζονίων [5-7], τέτοια ώστε διεργασίες εκπομπής ριζονίων μπορούν να λάβουν χώρα ακόμα και σε θερμοκρασίες δωματίου. Είναι ευρέως γνωστό ότι το  $\text{ZnO}$  συναντάται ως λευκός εξαγωνικός κρύσταλλος ή λευκή σκόνη, γνωστής και ως λευκός ψευδάργυρος. Το  $\text{ZnO}$  κρυσταλλώνεται στη βουρτσιτική δομή (Εικόνα 1.1), όπως και το  $\text{GaN}$ , αλλά είναι διαθέσιμο και σε μεγάλους μονοκρυσταλλικούς όγκους [8]. Εκτός του ότι είναι άοσμο, έχει πικρή γεύση και είναι αδιάλυτο στο νερό. Όντας ένας σημαντικός

ημιαγωγός, το ZnO έχει εφαρμοστεί στην κατάλυση [9], στις βιομηχανίες ελαστικών και χρωμάτων, σε λιπάσματα και σε καλλυντικά [10]. Ωστόσο, εμπόδιο στην ευρεία χρήση του ZnO ως φωτοηλεκτρόδιο, αποτελεί η αδυναμία ελέγχου της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας, εξαιτίας των n-κρυστάλλων ZnO, γεγονός που αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας και συζήτησης [5,11-13]. Για αυτό λοιπόν, η ανάπτυξη ZnO με απολύτως ελεγχόμενα χαρακτηριστικά νανοκλίμακας, έχει συγκεντρώσει σημαντικό επιστημονικό ενδιαφέρον τελευταία.



Εικόνα 1.1: (a) ορυκτό αλάτι (rocksalt)-κυβική δομή, (b) σφαλερίτης-κυβική δομή, (c) βουρτσιτική δομή του ZnO-εξαγωνικός κρύσταλλος.

### Σύνθεση μεταλλικών οξειδίων που χρησιμοποιούνται στην φωτοκατάλυση

Τα μεταλλικά οξείδια στη νανο- και μικρο-κλίμακα, που χρησιμοποιούνται στην φωτοκατάλυση, δύναται να παραχθούν με πληθώρα τρόπων. Η βασική πρόκληση στην προετοιμασία των νάνο/μικροσωματιδίων είναι η σταθερότητά τους, μιας και αυτά τα σωματίδια έχουν την τάση να δημιουργούν συσσωματώματα, προκειμένου να ελαχιστοποιήσουν την επιφανειακή τάση. Οι μέθοδοι για την παραγωγή σωματιδίων μεταλλικών οξειδίων σε επιθυμητές μορφές, διακρίνονται σε **τρεις βασικές ομάδες** [14]:

- Υδροθερμική/διαλυτοθερμική, sol-gel, μικρογαλακτώματος, sonochemical, εμφάντιση, θέρμανση με μικροκύματα και EISA (evaporation induced self-assembly process) για την παραγωγή μεμονωμένων σωματιδίων, όπως νανο-σφαίρες, νανο-ράβδους, κενές σφαίρες ή σωματίδια σε σχήμα λουλουδιού.
- Εναπόθεση υγρής φάσης, EISA και νανο-σφαιρική λιθογραφία για την παραγωγή μεταλλικών οξειδίων σε μορφή λεπτών υμενίων.
- Ηλεκτροχημικές μέθοδοι (π.χ. ανοδική οξείδωση) για την παραγωγή προσανατολισμένων σωματιδίων, όπως διατεταγμένους νανο-σωλήνες.

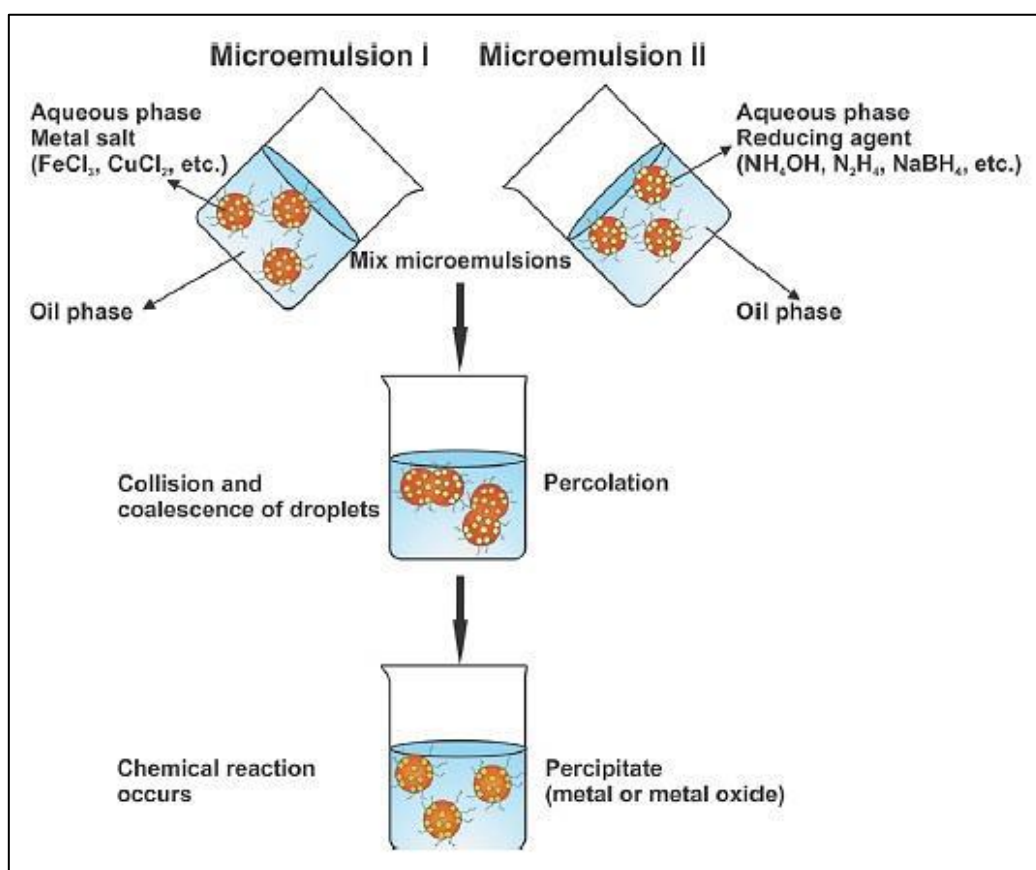
## Υδροθερμική - διαλυτοθερμική σύνθεση

Η υδροθερμική/διαλυτοθερμική σύνθεση είναι μία εύκολη και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τον σχηματισμό μεγάλης ποικιλίας οργανωμένων δομών, που είναι δύσκολο να παραχθούν με τις υπόλοιπες διαθέσιμες τεχνικές. Σε μια τυπική διαλυτοθερμική μέθοδο όλα τα αντιδραστήρια (πρόδρομες ενώσεις μεταλλικών οξειδίων, σταθεροποιητές pH και H<sub>2</sub>O/διαλύτης) αναμιγνύονται μαζί, εισάγονται σε αυτόκλειστο δοχείο από ατσάλι και επένδυση από Teflon και θερμαίνονται. Ο σχηματισμός και η κρυστάλλωση των σωματιδίων μπορούν να ελεγχθούν με την βοήθεια των παραμέτρων της διεργασίας, όπως η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος. Η εφαρμογή της απαιτούμενης θερμοκρασίας οδηγεί στην δημιουργία μιας αυτογενούς πίεσης. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το αυτόκλειστο ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και ακολουθεί έκπλυση και ξήρανση του παραγόμενου προϊόντος σε ατμόσφαιρα από οξυγόνο, άζωτο ή αργό. Το pH του διαλύματος κατά την σύνθεση έχει μεγάλη επιρροή στην μορφολογία και την κρυσταλλική φάση των σωματιδίων. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της υδροθερμικής μεθόδου είναι η δυνατότητά της να συνδυαστεί και με άλλες διεργασίες, όπως τα μικροκύματα, η ηλεκτροχημεία, οι υπέρηχοι, η οπτική ακτινοβολία και η θερμή συμπίεση, με στόχο την παραγωγή βελτιωμένων προϊόντων, όπως η πιο γρήγορη κινητική των αντιδράσεων και η αυξημένη ικανότητα παραγωγής νέων υλικών. Άλλα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η ομογενής σύνθεση του προϊόντος και ο εύκολος έλεγχος στο μέγεθος και το κρυσταλλικό σχήμα των σωματιδίων του παραγόμενου προϊόντος. Επιπλέον, τα υλικά που παράγονται με την υδροθερμική μέθοδο δεν απαιτούν έψηση σε υψηλές θερμοκρασίες. Από την άλλη τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι το σχετικά μεγάλο κόστος του εξοπλισμού και η αδυναμία παρακολούθησης των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων στο αυτόκλειστο δοχείο [14].

## Μέθοδος μικρογαλακτώματος

Το μικρογαλάκτωμα είναι ένα διάλυμα αποτελούμενο από δύο μη αναμίξιμα υγρά (υδατικές φάσεις και φάσεις λαδιού), που σταθεροποιούνται με την βοήθεια τασιενεργών ουσιών με διασκορπισμένα σωματίδια μεγέθους περίπου 1-100 nm. Αντίθετα με τα απλά γαλακτώματα, τα μικρογαλακτώματα είναι θερμοδυναμικά σταθερά, διαυγή και έχουν πολύ μεγαλύτερη διεπιφάνεια. Ανάλογα με τον χαρακτήρα της διεσπαρμένης φάσης, τα μικρογαλακτώματα διακρίνονται στα συστήματα: έλαιο σε νερό (O/W) ή νερό σε έλαιο (W/O). Λόγω του καλού ελέγχου της σύνθεσης και του μεγέθους του νανοσταγονιδίου (διεσπαρμένη φάση), αλλά και της δυνατότητας τους να διαλυτοποιούν τόσο υδατικές όσο και λιπαρές ενώσεις, τα μικρογαλακτώματα φαντάζουν ως ένα ευέλικτο και αξιόπιστο μέσο, που επιτρέπει τον έλεγχο του μεγέθους των παραγόμενων νάνο- ή μικροσωματιδίων. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος προετοιμασίας μετάλλων και μεταλλικών οξειδίων, περιλαμβάνει την προετοιμασία

δύο ξεχωριστών μικρογαλακτωμάτων, εκ των οποίων το ένα περιέχει την μεταλλική πρόδρομη ένωση και το άλλο τον αναγωγικό παράγοντα (Εικόνα 1.2). Τα μικρογαλακτώματα προετοιμάζονται εύκολα, αφού σχηματίζονται αυθόρμητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επίσης, η θερμοδυναμική σταθερότητα επιμηκύνει τον χρόνο αποθήκευσης του παραγόμενου δείγματος. Από την άλλη, απαιτούνται υψηλές συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικών ή/και προσμίξεων επιφανειοδραστικών ουσιών για την σταθεροποίηση των σταγονιδίων. Επιπλέον, η σταθερότητα του μικρογαλακτώματος επηρεάζεται από εξωτερικούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία και το pH [15].



Εικόνα 1.2: Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού νανοσωματιδίων με την μέθοδο μικρογαλακτώματος [16].

## Μέθοδος sol-gel

Η μέθοδος sol-gel μπορεί να χωριστεί σε πέντε βασικά στάδια:

- Σύνθεση του «sol» μέσω υδρόλυσης και μερική συμπύκνωση αλκοξειδίων  $M(OR)_x$ .
- Σχηματισμός του gel μέσω πολυ-συμπύκνωσης για δημιουργία μέταλλο-οξύ-μέταλλο ή μέταλλο-υδρόξυ-μέταλλο δεσμών.
- Σύνθεση ή ωρίμανση του gel, όπου η συμπύκνωση του συνεχίζεται, συχνά προκαλώντας μείωση και αποβολή του διαλύτη.

- iv. Ξήρανση του gel για τον σχηματισμό ενός xerogel, μέσω κατάρρευσης του πορώδους δικτύου ή τον σχηματισμό ενός aerogel για παράδειγμα με υπερκρίσιμη ξήρανση.
- v. Αφαίρεση των επιφανειακών M-OH ομάδων μέσω έψησης σε υψηλές θερμοκρασίες έως και 800°C (όπου απαιτείται).

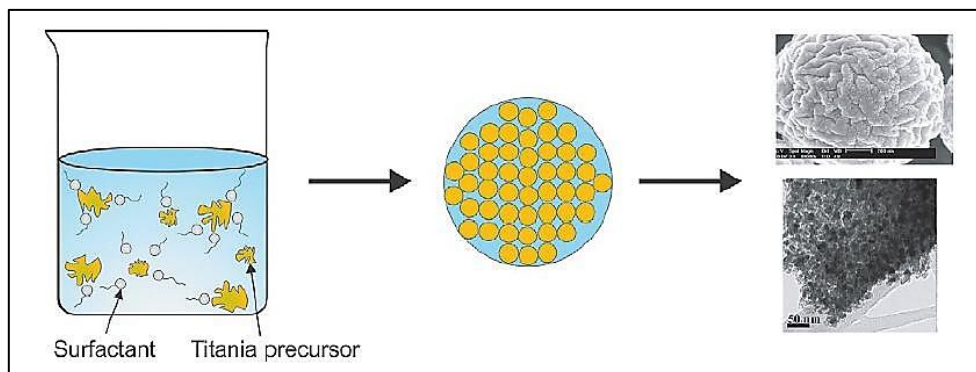
Η διαδικασία sol-gel είναι απλή και δεν απαιτεί ακριβό εξοπλισμό. Τα νανοσωματίδια που δημιουργούνται με την μέθοδο αυτή είναι σταθερά και έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια (εκατοντάδες  $m^2/g$ ). Ακόμα, η σύνθεση χρησιμοποιεί χαμηλές θερμοκρασίες, με εξαίρεση την έψηση. Και αυτή η μέθοδος επιτρέπει τον αποτελεσματικό έλεγχο του μεγέθους, του σχήματος και άλλων ιδιοτήτων των σωματιδίων. Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα σχεδιασμού της δομής και των ιδιοτήτων του υλικού μέσω της επιλογής των κατάλληλων πρόδρομων ουσιών για το sol-gel και άλλων δομικών μονάδων [14].

### Διαδικασία αυτοσυναρμολόγησης μέσω εξάτμισης (EISA)

Η διαδικασία αυτοσυναρμολόγησης μέσω εξάτμισης (EISA), που παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 1.3, παρουσιάστηκε από την ομάδα Stucky ως μια επαρκής εναλλακτική προσέγγιση για την παραγωγή μεσοπορωδών οξειδίων μεταβατικών μετάλλων [16]. Κατά την διάρκεια της αργής αλκοολικής εξάτμισης, αρχίζει ελεγχόμενα να δημιουργείται ένα ανόργανο δίκτυο από νανο-κρυσταλλικούς τομείς γύρω από τα κενά της υγρο-κρυσταλλικής φάσης. Σύμφωνα με τους Grosso et al, η EISA μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα στάδια:

- i. Γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη.
- ii. Το περιεχόμενο νερό φτάνει σε ισορροπία με την ατμοσφαιρική υγρασία.
- iii. Σχηματισμός και σταθεροποίηση της υβριδικής μεσοφάσης.
- iv. Ενίσχυση του δικτύου με περεταίρω συμπύκνωση.

Αυτά τα τέσσερα στάδια καθορίζονται είτε θερμοδυναμικά (π.χ. ii και iii) είτε κινητικά (π.χ. i και iv). Δεν είναι απαραίτητο ότι συμβαίνουν με την παραπάνω σειρά, αλλά μπορεί να επικαλύπτονται με την εναπόθεση του υμενίου.



Εικόνα 1.3: Σχηματική απεικόνιση EISA [17].



### Θέρμανση σε μικροκύματα

Η μέθοδος σύνθεσης με μικροκύματα υποβοηθούμενα από ακτινοβολία περιλαμβάνει θέρμανση των διηλεκτρικών υλικών, κυρίως μέσω μοριακής κίνησης και ιοντικής αγωγιμότητας υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με συχνότητες από 300MHz ως 300GHz. Ένα χαρακτηριστικό αυτής της μεθόδου είναι η θέρμανση απευθείας μέσα στο δείγμα, λόγω της ογκομετρικής φύσης της απαγωγής ενέργειας σε ένα διηλεκτρικό, γεγονός που οδηγεί σε πιο ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας στο υπό αντίδραση μίγμα. Κατά την θέρμανση με μικροκύματα του κλειστού συστήματος αντίδρασης, μπορούν να επιτευχθούν η στιγμιαία αύξηση θερμοκρασίας και πίεσης, αλλά και η υψηλής ομοιογένειας θέρμανση. Στην εν λόγω διεργασία, η ακτινοβολία από τα μικροκύματα αλληλεπιδρά με τα πολικά μόρια, που έχουν διπολική ροπή και τα επαναπροσανατολίζει μέσω της περιστροφής τους. Πολλά από τα μόρια που προσπαθούν να προσανατολιστούν συγκρούονται μεταξύ τους, με αποτέλεσμα την παραγωγή θερμότητας, έτσι λοιπόν μετατρέπεται η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε θερμική ενέργεια. Το ηλεκτρικό στοιχείο ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου θερμαίνει τα υλικά με δύο βασικούς μηχανισμούς: πόλωση σε δίπολο και επαγωγή. Ο μηχανισμός πόλωσης απαιτεί η θερμαινόμενη ουσία να επέλθει σε στιγμιαίο δίπολο, όπως το μόριο του νερού. Τα μόρια στην προσπάθειά τους να ακολουθήσουν το πεδίο, συγκρούονται μεταξύ τους και έτσι θερμαίνεται το δείγμα. Από την άλλη, ο μηχανισμός επαγωγής είναι μία πολύ ισχυρότερη αλληλεπίδραση σε ό,τι έχει να κάνει με την δυνατότητα παραγωγής θερμότητας. Σε αυτή την περίπτωση, κάθε κινούμενο φορτισμένο σωματίδιο (ηλεκτρόνια, ιόντα, κτλ.) μπορεί να κινηθεί σχετικά εύκολα μέσα στο υλικό υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου των μικροκυμάτων. Αυτά τα επαγόμενα ρεύματα θα προκαλέσουν την θέρμανση στο δείγμα λόγω ηλεκτρικής αντίστασης [18].

### Ηχοχημική μέθοδος

Η μέθοδος sonochemical (ηχοχημική) έχει εφαρμοστεί για την προετοιμασία νανοσωματιδίων με ελεγχόμενες μορφολογίες, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία υπερήχων, συνήθως με εύρος από 20 ως 500MHz, για την έναρξη ή την αλλαγή της χημικής διεργασίας. Οι υπέρηχοι προκαλούν σπηλαιώση, δηλαδή σχηματισμό, ανάπτυξη και κατάρρευση των φυσαλίδων, στα ακτινοβολούμενα υγρά. Η κατάρρευση των φυσαλίδων κατά τη διάρκεια της σπηλαιώσης προκαλεί έντονη τοπική θέρμανση και υψηλές πιέσεις με πολύ μικρή διάρκεια. Στην σκιά των φυσαλίδων σπηλαιώσης συμβαίνουν μία σειρά από φυσικές και χημικές δράσεις, όπως η ανάπτυξη υψηλής θερμοκρασίας (~5000K), πίεσης (~1000atm) και ρυθμών θέρμανσης και ψύξης (>1010 K/s), δημιουργώντας ένα μοναδικό περιβάλλον για την διεξαγωγή χημικών αντιδράσεων. Αυτές οι εντυπωσιακές συνθήκες επιτρέπουν την πρόσβαση σε ένα κατά τα άλλα

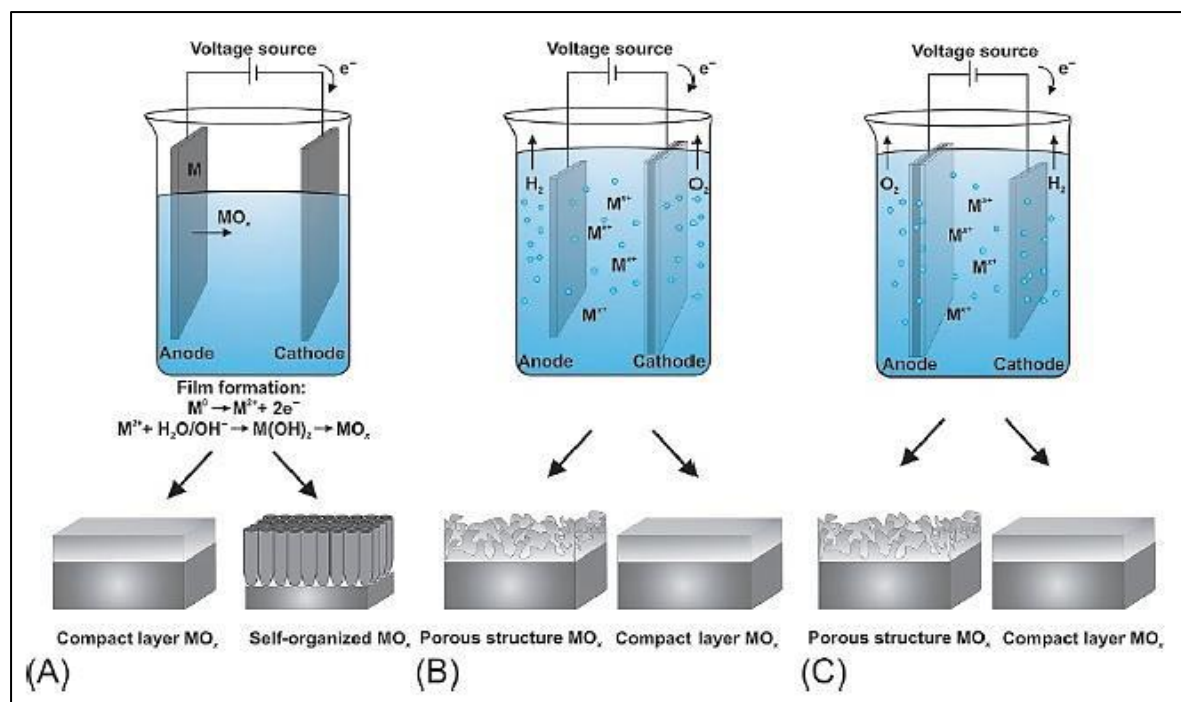
μη διαθέσιμο πεδίο χημικών αντιδράσεων και έτσι δύναται η σύνθεση μεγάλης ποικιλίας υλικών ασυνήθιστης νανοδομής [19].

Η εν λόγω μέθοδος έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως αυξημένη ταχύτητα αντίδρασης και απόδοση, καθώς και πιο αποτελεσματική χρήση της ενέργειας κ.α. Επιπρόσθετα, αυτή η τεχνική επιτρέπει την χρήση ακατέργαστων αντιδραστηρίων και μπορεί να προκαλέσει την ενεργοποίηση μετάλλων και στερεών. Το βασικό πλεονέκτημα κατά την σύνθεση μετάλλων ή μεταλλικών οξειδίων με την μέθοδο αυτή είναι ότι δεν είναι απαραίτητη η χρήση χημικού επιβραδυντή. Αυτό γιατί η ηχο-χημική ακτινοβολία, τόσο του νερού, όσο και οργανικών διαλυτών, δημιουργεί ρίζες που λειτουργούν ως επιβραδυντές. Ωστόσο, αν και μπορούν να παραχθούν πολύ μικρά νανοσωματίδια με την μέθοδο αυτή, τείνει να παράγει μόνο σφαιρικά σωματίδια, γεγονός που περιορίζει την χρήση της μεθόδου σε εφαρμογές που απαιτούν ρύθμιση σχήματος.

### Ηλεκτροχημική μέθοδος

Σε μια τυπική ηλεκτροχημική σύνθεση, το διαλυμένο στον ηλεκτρολύτη αντιδρών εναποτίθεται ως προϊόν με την μορφή λεπτού στερεού υμενίου ή επικάλυψης πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ακόμα, μία διεπιφάνεια στερεού - υγρού διευκολύνει την ανάπτυξη σύμμορφων επικαλύψεων πάνω σε υποστρώματα αυθαίρετου σχήματος, ειδικά αν χρησιμοποιείται ένα κατάλληλα διαμορφωμένο ηλεκτρόδιο που παρέχει ομοιόμορφη πόλωση. Συνεπώς, η δραστηριότητα του αντιδραστηρίου μειώνεται με την πρόοδο της αντίδρασης. Οι δύο σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν την πορεία της αντίδρασης είναι το ρεύμα εναπόθεσης και το δυναμικό του κελιού, ενώ και οι δύο μπορούν να ελέγχονται συναρτησίει του χρόνου κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Στον σχεδιασμό ενός ηλεκτροχημικού πειράματος είναι σημαντικό να δοθεί προσοχή στην επιλογή του ηλεκτροδίου (αδρανές ή αντιδραστικό), του ηλεκτρολύτη (συγκέντρωση και σύσταση του διαλύματος), του κελιού (διαμεμένο ή αδιαίρετο), της θερμοκρασίας και του pH της διεργασίας. Η ηλεκτροσύνθεση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή προϊόντων που είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθούν με τις συνηθισμένες τεχνικές χημικής σύνθεσης. Αυτό οφείλεται στο πολύ υψηλό ηλεκτρικό δυναμικό (105 V/cm) γύρω από το ηλεκτρόδιο μέσα στο διπλό ηλεκτρικό στρώμα και του γεγονότος ότι η ηλεκτροχημική σύνθεση λαμβάνει χώρα κοντά σε αυτό το ηλεκτρόδιο. Η σύνθεση του υμενίου μπορεί να ελεγχθεί με εναλλαγές στην σύσταση του διαλύματος. Γενικά, η εν λόγω σύνθεση είναι απλή στην εκτέλεση και ο εξοπλισμός είναι οικονομικός και εύκολα διαθέσιμος. Οι αδυναμίες της μεθόδου αφορούν τα κακώς ταξινομημένα προϊόντα που αδιαμφισβήτητα καθιστούν τον δομικό χαρακτηρισμό δύσκολο (Εικόνα 1.4) [14,20].





Εικόνα 1.4: Σχηματικό διάγραμμα των (A) ανοδική οξείδωση, (B) καθοδική ηλεκτροαπόθεση και (C) ανοδική ηλεκτροαπόθεση [20].

### Μέθοδος εμβάπτισης

Η μέθοδος εμβάπτισης (dip-coating) αποτελεί την παλιότερη εμπορική/μαζική διεργασία μεταξύ των διαφόρων υγρών χημικών μεθόδων εναπόθεσης υμενίων. Γενικώς, η διαδικασία dip-coating αποτελείται από τα ακόλουθα βήματα [21]:

- i. Βύθιση: το υπόστρωμα βυθίζεται στο διάλυμα του υλικού επίστρωσης με σταθερή ταχύτητα (ιδανικά χωρίς διακυμάνσεις).
- ii. Ξεκίνημα: το υπόστρωμα παραμένει στο διάλυμα για κάποιο χρόνο πριν την έναρξη της διαδικασίας αφαίρεσης.
- iii. Εναπόθεση: Ένα λεπτό υμένιο εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα, καθώς το δεύτερο απομακρύνεται από το διάλυμα. Η απομάκρυνση λαμβάνει χώρα με σταθερή ταχύτητα για την αποφυγή διακυμάνσεων. Η ταχύτητα αυτή καθορίζει το πάχος της επίστρωσης.
- iv. Αποστράγγιση: το επιπλέον υγρό αφήνεται να αποστραγγιστεί από την επιφάνεια.
- v. Εξάτμιση: Ο διαλύτης εξατμίζεται από το υγρό αφήνοντας ένα λεπτό στρώμα. Για πτητικούς διαλύτες, όπως οι αλκοόλες, η εξάτμιση ξεκινά ήδη από την εναπόθεση και την αποστράγγιση.

### Εναπόθεση υγρής φάσης

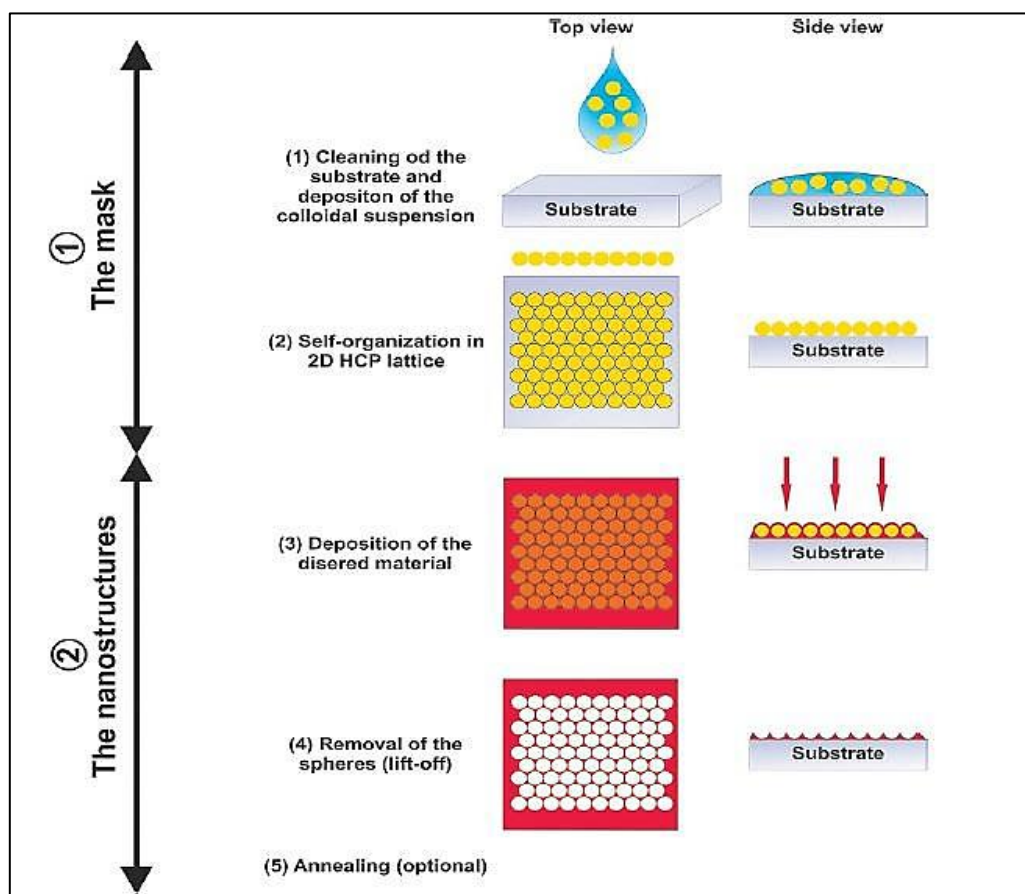
Η εναπόθεση υγρής φάσης (LPD) είναι μια μοναδική διεργασία ήπιου διαλύματος και διεξάγεται με πολύ απλές διεργασίες. Αυτή η διεργασία επιτρέπει τον σχηματισμό λεπτών

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

υμενίων μεταλλικών οξειδίων ή υδροξειδίων πάνω στο υπόστρωμα μέσω ανταλλαγής υποκατάστατων (υδρόλυση), δηλαδή μέσω μίας αντίδρασης ισορροπίας του συμπλόκου μετάλλου - φθορίου ( $MF_x^{(x-2n)^-}$ ) και μίας αντίδρασης κατανάλωσης με βορικό οξύ ( $H_3BO_3$ , έναν  $F^-$  καταναλωτή ελευθέρων ριζών).

### Νανο - σφαιρική λιθογραφία (NSL)

Η νανο - σφαιρική λιθογραφία είναι μία τεχνική για την δημιουργία μεμονωμένων στρωμάτων με χαρακτηριστικά νανοκλίμακας που είναι στοιβαγμένα σε κοντινή απόσταση σε εξαγωνική ή άλλη παρόμοια δομή. Αυτή η μέθοδος μπορεί να παράξει συνηθισμένες και ομογενείς σειρές από νανοσωματίδια με διαφορετικά μεγέθη και απολύτως ελεγχόμενα σχήματα. Ακόμη, είναι φθηνή και εύκολα εφαρμόσιμη. Η NSL, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.5, αποτελείται από δύο βασικά στάδια: προετοιμασία της μάσκας, που ακολουθείται από την παραγωγή νανοδομών [22].



Εικόνα 1.5: Νανο - σφαιρική λιθογραφία.

## Ιδιότητες ZnO

Το ZnO είναι ένας ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό διάκενο και μεγάλη δεσμική ενέργεια εξιτονίων στα 60 meV σε θερμοκρασία δωματίου [5,23]. Οι ηλεκτρικές, οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες του ZnO μπορούν να αλλάξουν ή να βελτιωθούν χρησιμοποιώντας το στη νανοκλίμακα [24-25]. Το ZnO είναι ένα φιλικό προς το περιβάλλον υλικό, μιας και είναι συμβατό με τους ζωντανούς οργανισμούς, για αυτό και προσφέρεται για χρήση σε ένα ευρύ πεδίο καθημερινών εφαρμογών χωρίς να αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον [25]. Το ZnO έχει λάβει μεγάλη προσοχή για την χρήση του στην αποδόμηση και την πλήρη ορυκτοποίηση των περιβαλλοντικών ρυπαντών [26-28]. Μιας και το ZnO έχει το ίδιο ενεργειακό διάκενο με το TiO<sub>2</sub> (3.2 eV), η φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα αναμένεται να είναι παρόμοια με αυτή του TiO<sub>2</sub>. Επιπροσθέτως, το ZnO είναι σχετικά πιο φθινό από το TiO<sub>2</sub> για αυτό και η χρήση του TiO<sub>2</sub> σε μεγάλης κλίμακας εργασίες επεξεργασίας νερού είναι οικονομικά ασύμφορη [29]. Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα του ZnO είναι η ικανότητά του να απορροφά ένα μεγάλο εύρος του ηλιακού φάσματος και περισσότερα κβάντα φωτός από ότι κάποιοι ημιαγωγοί άλλων μεταλλικών οξειδίων [30]. Τα μεγάλα μειονεκτήματα του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό κενό και η φωτοδιάβρωση. Η φωτο-απορρόφηση του ZnO είναι περιορισμένη στην περιοχή του ορατού φωτός, λόγω του μεγάλου ενεργειακού διακένου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον γρήγορο ανασυνδυασμό των φωτο-παραγόμενων φορτίων και έτσι προκαλείται χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα [31].

## Δομή του ZnO

Το ZnO έχει καλά καθορισμένες κρυσταλλικές δομές όπως αυτές που συναντώνται συνήθως στη δομή ορυκτού άλατος, βουρτσιτή ή στην κυβική (σφαλερίτης) δομή (βλ. Εικόνα 1.1). Η δομή ZnO ορυκτού άλατος μπορεί να επιτευχθεί κάτω από υψηλή πίεση, έτσι αυτή η δομή είναι αρκετά σπάνια. Η βουρτσιτική δομή του ZnO έχει την μεγαλύτερη θερμοδυναμική σταθερότητα και από τις τρεις δομές και είναι η πιο κοινή δομή του ZnO [32]. Το ZnO έχει εξαγωνική βουρτσιτική δομή σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, με δύο πλεγματικές παραμέτρους, *a* και *c*, με τιμές 0.3296 nm και 0.52065 nm αντίστοιχα [32-33]. Αυτή η εξαγωνική βουρτσιτική δομή ανήκει στο P63mc space group και επιδεικνύει μια μη εδροκεντρομένη δομή, που αναγκάζει το ZnO να είναι πιεζοηλεκτρικό και πυροηλεκτρικό [34]. Η μη εδροκεντρομένη δομή του ZnO είναι η κατάσταση στην οποία οι κενοί χώροι δεν έχουν κέντρο αναστροφής [35]. Η Εικόνα 1.1 δείχνει τις μοναδιαίες κυψελίδες σε δομές ορυκτού άλατος, σφαλερίτη και βουρτσιτή του ZnO [36].

Φαίνεται πως η βουρτσιτική δομή του ZnO αποτελείται από άτομα που σχηματίζουν εξαγωνικά κοντά στοιβαγμένα δευτερεύοντα πλέγματα, που θα στοιβαχτούν εναλλακτικά κατά μήκος του άξονα *c* [37]. Σε αυτή την περίπτωση, κάθε Zn<sup>2+</sup> δευτερεύον πλέγμα περιέχει τέσσερα Zn<sup>2+</sup>

ιόντα που περιβάλλονται από τέσσερα  $O^{2-}$  ανιόντα και αντίστροφα, τα οποία τοποθετούνται στις άκρες ενός τετραέδρου [38]. Αυτή η τετραεδρική συναρμογή θα σχηματίσει μια πολική συμμετρία κατά μήκος του εξαγωνικού άξονα, με αποτέλεσμα την μείωση της πιεζοηλεκτρικής επίδρασης και της αυθόρμητης πόλωσης στην βουρτσιτική κρυσταλλική δομή του ZnO [39-40]. Η επίδραση της πόλωσης είναι ένας από τους βασικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλική ανάπτυξη κατά την σύνθεση νανοδομών ZnO [41]. Η Εικόνα 1.1 παρουσιάζει τις σκιασμένες γκρι και μαύρες σφαίρες που δηλώνουν τα άτομα Zn και O αντίστοιχα.

### Μηχανικές ιδιότητες ZnO

Τυπικά, το ZnO έχει μία σχετικά χαμηλή σκληρότητα εύρους 4-5 GPa [42-43]. Αυτή η τιμή πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν κατά την επεξεργασία και τον σχεδιασμό συσκευών από ZnO. Οι εσοχές στην δομή του ZnO οδηγούν σε σημαντική απόσβεση της διεγερτικής φωταύγειας [44]. Ο προσανατολισμός του κρυστάλλου του ZnO, όπως έχει προαναφερθεί, οδηγεί επίσης σε διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες. Το χύδην ZnO προσανατολισμένο στον a άξονα έχει χαμηλότερη σκληρότητα, ίση με 2 GPa, συγκριτικά με ένα c προσανατολισμένο ZnO [44-45]. Από την άποψη του επιταξιακού ZnO, μελέτες έχουν δείξει ότι το επιταξιακό ZnO που αναπτύσσεται πάνω σε ζαφείρι έχει μεγαλύτερη σκληρότητα από το χύδην ZnO [46]. Η σκληρότητα είναι 5.75 GPa για τα επιταξιακά στρώματα του c-άξονα [47].

### Ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες ZnO

Το ZnO έχει ενεργειακό διάκενο της τάξης των 3.37 eV και μία μεγάλη δεσμική ενέργεια εξιτονίων της τάξης των 60 meV σε θερμοκρασία δωματίου έχει επίσης καλές ηλεκτρο-οπτικές ιδιότητες και υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα [48-49]. Το ZnO είναι πολύ σταθερό χημικά, θερμικά, ακόμα και υπό την επίρεια ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας [48-51]. Ο ημιαγωγός ZnO n-τύπου έχει ευρύ ενεργειακό χάσμα, υψηλότερη κινητικότητα ηλεκτρονίων, υψηλές τάσεις διάσπασης και υψηλότερη δύναμη πεδίου διάσπασης [50-52]. Οι οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός βουρτσιτικού κρυστάλλου παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1 [38]. Λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρικών ιδιοτήτων του, το ZnO έχει χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτρονικές συσκευές υψηλής ισχύος, όπως οι συσκευές εκπομπής πεδίου. Επιπροσθέτως, το ZnO έχει χρησιμοποιηθεί και σε διαφανές αγώγιμο ηλεκτρόδιο για αρκετούς τύπους οπτικο-ηλεκτρονικών συσκευών. Ο ανασυνδυασμός των παραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στο ZnO παράγει υπεριώδες/μπλε φως [51-52]. Έτσι, το ZnO έχει χρησιμοποιηθεί για μικρού μήκους κύματος οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως εφαρμογές εκπομπής υπεριώδους/μπλε φωτός [48].

## Φωταύγεια και πλεγματικές ιδιότητες ZnO

Οι ιδιότητες φωταύγειας του ZnO μπορούν να χαρακτηριστούν χρησιμοποιώντας φωτοφωταύγεια (PL). Ένα τυπικό PL φάσμα από νανοδομή αποτελείται από δύο περιοχές, οι οποίες είναι η περιοχή εκπομπής υπεριώδους φωτός και η μια ευρεία περιοχή εκπομπής ορατού φωτός [53-54]. Σε αυτή την περίπτωση, η εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας, που ονομάζεται επίσης και εκπομπή βαθέως επιπέδου οφείλεται στον ανασυνδυασμό των εξιτονίων (ανασυνδυασμός ζευγών ηλεκτρονίων-οπών ή ανασυνδυασμός διακένου-διακένου) [24,55]. Στην περίπτωση που το ZnO είναι πολύ κρυσταλλικό, τότε η εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας θα είναι πολύ υψηλή [55]. Η προέλευση της πράσινης ζώνης στην περιοχή του ορατού αποδίδεται σε ακαθαρσίες και ελαττώματα [36]. Η εκπομπή ορατής ακτινοβολίας μπορεί να συσχετιστεί με τον ανασυνδυασμό των ηλεκτρονίων με τις κενές θέσεις οξυγόνου και τις φωτοδιεγερμένες σπές στην ζώνη σθένους, ως εκ τούτου η αύξηση της έντασής του μπορεί να αποδοθεί στην μεγάλη συγκέντρωση ελαττωμάτων [56].

Η δυναμική του πλέγματος ενός βουρτσιτικού κρυστάλλου ZnO μπορεί να μετρηθεί με την χρήση φασματοσκοπίας Raman. Σε έναν τέλειο βουρτσιτικό κρύσταλλο ZnO, τα τέσσερα άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα θα αντιστοιχούν σε δώδεκα τρόπους δόνησης φωνονίου (ή κρυσταλλικού πλέγματος (phonon modes)). Οι λειτουργίες αυτές είναι ένας διαμήκης ακουστικός κλάδος (LA), δύο εγκάρσιοι ακουστικοί κλάδοι (TA), τρεις διαμήκεις οπτικοί κλάδοι (LO) και έξι εγκάρσιοι οπτικοί κλάδοι (TO). Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι πιο συνηθισμένες τρόπου δόνησης φωνονίου του Raman, όπως αυτές απεικονίστηκαν από διάφορους συγγραφείς σχετικά με την τιμή που λαμβάνεται από έναν μονο-βουρτσιτικό κρύσταλλο ZnO σε θερμοκρασία δωματίου [38].

**Πίνακας 1.1: Οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός βουρτσιτικού μονο-κρυστάλλου.**

Ιδιότητα	Τιμή
Energy band-gap ( $E_g$ )	3.2-3.7 eV (direct)
Exciton binding energy	60 meV
Effective electron mass ( $M^*$ )	0.24-0.30 $m_e$
Effective hole mass ( $m_h^*$ )	0.45-0.60 $m_e$
Electron Hall mobility at 300K for n-type ( $\mu_e$ )	200 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$
Electron Hall mobility at 300K for p-type	5-50 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$
Refractive index ( $n_w, n_e$ )	2.008, 2.029
Intrinsic carrier concentration (n)	$<10^6 \text{ cm}^{-3}$
Background carrier doping	n-type: $\approx 10^{20} \text{ electron cm}^{-3}$ p-type: $\approx 10^{19} \text{ holes cm}^{-3}$
Optical transmission T (1/a)	80-95%

**Πίνακας 1.2: Παρατηρούμενες συχνότητες δόνησης του βουρτσιτικού ZnO σε θερμοκρασία δωματίου.**

Phonon mode	Τιμή (cm <sup>-1</sup> ): μονο-κρύσταλλος
E <sub>2</sub> <sup>low</sup>	101
E <sub>2</sub> <sup>high</sup>	437
TO (A1)	380
LO (A1)	574
TO (E1)	591

### Θερμικές ιδιότητες

Οι θερμικές ιδιότητες του ZnO περιλαμβάνουν τον συντελεστή θερμικής διαστολής, την θερμική αγωγιμότητα και την ειδική θερμότητα [38]. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής ενός υλικού είναι η παραμόρφωση του πλέγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το ZnO έχει συντελεστές θερμικής διαστολής στον a άξονα ίσο με  $a=4.31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  και στον c άξονα ίσο με  $a=2.49 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  στους 300 K [36]. Η θερμική αγωγιμότητα ορίζεται ως η ικανότητα ενός υλικού να μεταφέρει θερμότητα. Είναι ιδιότητα ζωτικής σημασίας ειδικά όταν πρόκειται για συσκευές που θα χρησιμοποιηθούν υπό συνθήκες υψηλής ισχύος και θερμοκρασίας. Οι τυπικές τιμές θερμικής αγωγιμότητας κυμαίνονται από  $0.6 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  ως  $1 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Η ειδική θερμότητα είναι η θερμική χωρητικότητα ανά μονάδα μάζας υλικού. Η ειδική θερμότητα ενός υλικού επηρεάζεται από πλεγματικές δονήσεις, τους ελεύθερους φορείς και τον αριθμό των ατελειών που υπάρχουν στο υλικό. Η ειδική θερμότητα του ZnO υπό σταθερή πίεση μετριέται ως  $C_p=40.3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  [57].

### Θεμελιώδης και φωτοκαταλυτικός μηχανισμός αποδόμησης ZnO

#### Φωτοκατάλυση

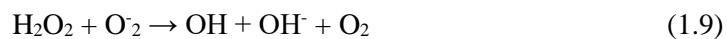
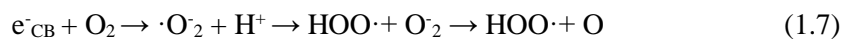
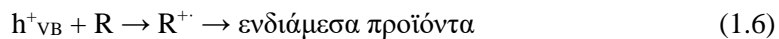
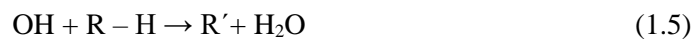
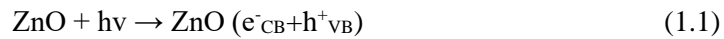
Ο όρος *φωτοκατάλυση* αποτελείται από τον συνδυασμό της φωτοχημείας και της κατάλυσης [58]. Υποδηλώνει ότι για την διεξαγωγή ή την επιτάχυνση μια χημικής μετατροπής είναι απαραίτητη η ύπαρξη φωτός και ενός καταλύτη. Με άλλα λόγια, η φωτοκατάλυση μπορεί να οριστεί ως «επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης με την παρουσία καταλύτη». Αυτός ο ορισμός περιλαμβάνει την φωτοευαισθητοποίηση, δηλαδή μια διαδικασία κατά την οποία ένας φωτοχημικός μετασχηματισμός συμβαίνει σε ένα χημικό είδος, ως αποτέλεσμα της αρχικής απορρόφησης ακτινοβολίας από ένα άλλο χημικό είδος το οποίο καλείται φωτοευαισθητοποιητής.



Επακόλουθο των παραπάνω είναι το ότι η ετερογενής φωτοκατάλυση περιλαμβάνει φωτοαντιδράσεις, οι οποίες συμβαίνουν στην επιφάνεια ενός καταλύτη. Εάν το προσροφητικό υλικό αρχικά φωτοδιεγερθεί και έπειτα αλληλοεπιδράσει με την θεμελιώδη κατάσταση του καταλυτικού υποστρώματος, η διεργασία αναφέρετε σε φωτοευαίσθητη φωτοαντίδραση. Από την άλλη, αν ο καταλύτης φωτοδιεγερθεί αρχικά και έπειτα αλληλοεπιδράσει με την θεμελιώδη κατάσταση του προσροφητικού μορίου, η διεργασία είναι μία «καταλυόμενη φωτοαντίδραση». Στις περισσότερες περιπτώσεις η ετερογενής φωτοκατάλυση αναφέρεται σε φωτοκατάλυση ημιαγωγών ή ευαίσθητοποιημένες σε ημιαγωγούς φωτοαντιδράσεις [59].

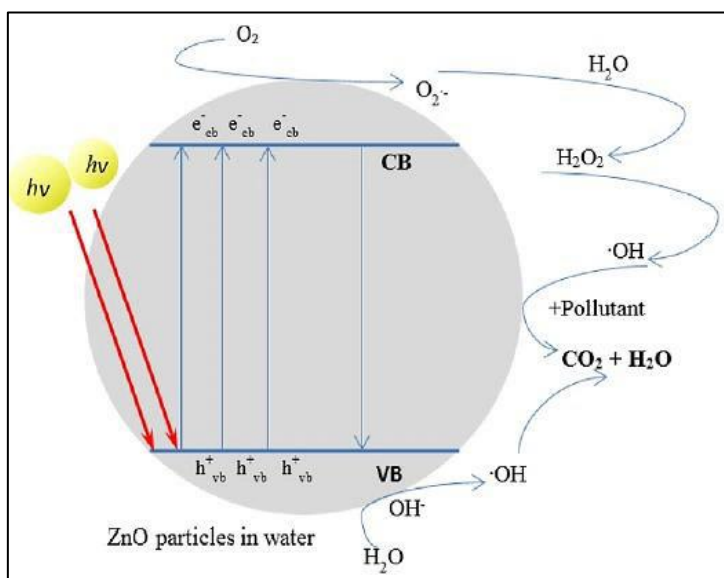
### Μηχανισμός φωτοκατάλυσης ημιαγωγού

Σε μια ιδανική φωτοκαταλυτική διεργασία, οι οργανικοί ρύποι ορυκτοποιούνται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), νερό (H<sub>2</sub>O) και ανόργανα οξέα υπό την παρουσία σωματιδίων ZnO και οξειδωτικών αντιδραστηρίων, όπως το οξυγόνο ή ο αέρας. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ξεκινούν όταν τα σωματίδια ZnO απορροφούν φωτόνια με ενέργειες μεγαλύτερες από αυτήν της ενέργειας διακένου από την ακτινοβολία. Κατά αυτόν τον τρόπο, το φωτοδιεγερμένο ηλεκτρόνιο προωθείται από την ζώνη σθένους (VB) στην ζώνη αγωγιμότητας (CB), σχηματίζοντας θετικά φορτισμένες οπές (h<sup>+</sup><sub>VB</sub>) και αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια (e<sup>-</sup><sub>CB</sub>) στην επιφάνεια των σωματιδίων ZnO (Εξίσωση 1.1).



Πρέπει να σημειωθεί ότι οι φωτο-παραγόμενες οπές στην ζώνη σθένους θα ανασυνδυαστούν με τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας και θα διαλυθούν υπό την μορφή θερμότητας (Εξίσωση 1.2). Ως εκ τούτου, η παρουσία οξυγόνου ως καταναλωτή ηλεκτρονίων παρατείνει τον ανασυνδυασμό ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, ενώ σχηματίζονται οι ρίζες υπεροξειδίου (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) (Εξίσωση 1.3). Η αντίδραση του h<sup>+</sup><sub>VB</sub> με το OH<sup>-</sup> (Εξίσωση 1.4) μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό ριζών υδροξυλίου. Η ρίζα υδροξυλίου είναι ιδιαίτερα δυνατό, μη επιλεκτικό οξειδωτικό (E<sub>0</sub>=+3.06V), που οδηγεί στην μερική ή ολική ορυκτοποίηση των οργανικών (Εξίσωση 1.5). Ακόμα, το υψηλό οξειδωτικό δυναμικό της οπής του φωτοκαταλύτη

επιτρέπει την άμεση οξείδωση της οργανικής ύλης σε αντιδραστικά ενδιάμεσα (Εξίσωση 1.6). Οι ρίζες υπεροξειδίων πρωτονώθηκαν περαιτέρω, παράγοντας υδροϋπεροξυλικές ρίζες (HOO) και εν συνεχεία H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Εξισώσεις 1.7-1.9). Το HOO λειτουργεί επίσης και ως καταναλωτής ηλεκτρονίων για να παγιδεύει τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας, που καθυστερούν περαιτέρω την διαδικασία ανασυνδιασμού. Ο γενικός μηχανισμός φωτοκατάλυσης απεικονίζεται την Εικόνα 1.6.



Εικόνα 1.6: Γενικός μηχανισμός φωτοκατάλυσης.

### Στρατηγικές βελτίωσης της αποδοτικότητας της φωτοαποδόμησης του ZnO

Ο ανασυνδιασμός των φωτοπαραγόμενων οπών (h<sup>+</sup><sub>VB</sub>) και των ηλεκτρονίων (e<sup>-</sup><sub>CB</sub>) είναι το μεγαλύτερο μειονέκτημα στην φωτοκατάλυση ημιαγωγών. Αυτό το βήμα ανασυνδιασμού μειώνει την κβαντική απόδοση και προκαλεί σπατάλη ενέργειας. Για αυτό και ο ανασυνδιασμός h<sup>+</sup> και e<sup>-</sup> πρέπει να αναστέλλεται για την εξασφάλιση μιας αποδοτικής φωτοκατάλυσης. Η πρόσμιξη με μέταλλα θα μπορούσε να αντιμετωπίσει το πρόβλημα ανασυνδιασμού ενισχύοντας τον διαχωρισμό φορτίου μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών. Ακόμα, οι προσμίξεις αυτές μπορούν να παγιδεύουν ηλεκτρόνια, μειώνοντας τις πιθανότητες ανασυνδιασμού οπών και ηλεκτρονίων, κάτι που απενεργοποιεί το φωτοκαταλυτικό σύστημα [59]. Επιπλέον, η παραγωγή ριζών υδροξυλίου και ενεργών ειδών οξυγόνου θα αυξηθεί σημαντικά λόγω της βελτίωσης της αποτελεσματικότητας διαχωρισμού φορτίου [60]. Γενικά, η συγκέντρωση και η ιοντική φύση της πρόσμιξης, η μέθοδος σύνθεσης και οι συνθήκες λειτουργίας επηρεάζουν σημαντικά τη φωτοδραστικότητα του ημιαγωγού παρουσία πρόσμιξης. Η εισαγωγή διαφορετικών τύπων μεταλλικών προσμίξεων σε έναν ημιαγωγό και συγκεκριμένα οι ανιοντικές, κατιοντικές και σπάνιες γαίες θα συζητηθούν στις ακόλουθες παραγράφους.



### Ανιοντικές προσμίξεις

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.3, ένας φωτοκαταλύτης από ZnO με ανιοντική πρόσμιξη παρουσιάζει βελτιωμένη δυνατότητα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης συγκριτικά με έναν από καθαρό ZnO. Στην περίπτωση του συστήματος N-ZnO, η ύπαρξη απομονωμένων καταστάσεων N 2p πάνω από το μέγιστο της ζώνης σθένους του ZnO αυξάνει την ικανότητα απορρόφησης ορατού φωτός. Ως εκ τούτου, τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων - οπών υπάρχουν μεταξύ της κατάστασης 2p της πρόσμιξης N και της ζώνης αγωγιμότητας 3d του Zn. Επιπρόσθετα, το μειωμένο ενεργειακό διάκενο στο σύστημα N-ZnO απαιτεί λιγότερη ενέργεια για την φωτοδιέγερση με ορατή ακτινοβολία των φορέων φορτίου, όπως τα ηλεκτρόνια και οι οπές [61-62]. Κατά αυτό τον τρόπο, το φωτοδιεγερμένο  $e^-_{CB}$  μπορεί να αντιδράσει με το επιφανειακά προσροφημένο οξυγόνο προς την παραγωγή ριζικών ανιοντικών υπεροξειδίων, τα οποία έπειτα μετατρέπονται σε ρίζες υδροξυλίου [63-66]. Ταυτόχρονα, το  $h^+_{VB}$  θα αντιδράσει με το προσροφημένο υδροξυλικό ανιόν προς τον σχηματισμό υδροξυλικών ριζών. Αυτά τα  $O_2^-$  και  $OH^-$  χρησιμοποιήθηκαν στην αποδόμηση των οργανικών ρύπων. Ο μηχανισμός της αντίδρασης συνοψίζεται παρακάτω:



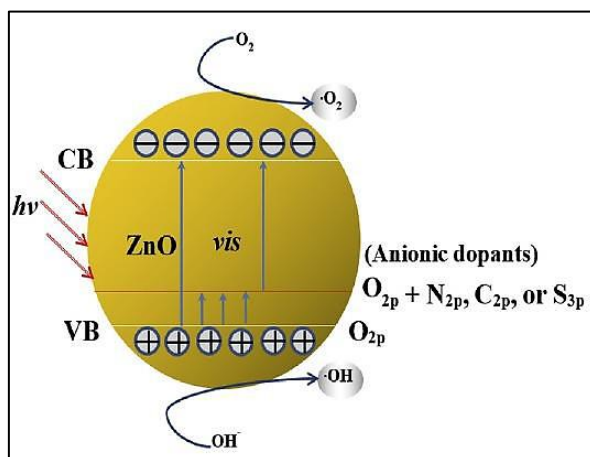
Οι Guo et al. (2009) ανέφεραν ότι η αύξηση στην φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ZnO με πρόσμιξη άνθρακα μπορεί να οφείλεται σε διάφορους λόγους. Πρώτον, η ύπαρξη άνθρακα στην επιφάνεια του C-ZnO αυξάνει την προσρόφηση μπλε του μεθυλενίου στην επιφάνεια του καταλύτη. Δεύτερον, το C-ZnO επιδεικνύει μεγαλύτερη απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας, συγκριτικά με το καθαρό ZnO. Τρίτον, οι επιφανειακές οπές οξυγόνου στην νανοδομή του ZnO δημιουργούν νέα ενεργειακά επίπεδα κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας του ZnO, όπου τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια καταναλώθηκαν από αυτά τα νέα επίπεδα ενέργειας και ο ανασυνδυασμός ηλεκτρονίων-οπών αποφεύγεται. Αυτό αύξησε τον αριθμό των φορτισμένων φορέων, γεγονός που βελτίωσε την απόδοση της φωτοαποδόμησης [67-72].

Παρομοίως, ο αριθμός των οπών οξυγόνου παίζει σημαντικό ρόλο στην φωτοδραστηριότητα συστήματος ZnO με πρόσμιξη S. Κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, τα κενά και οι ατέλειες οξυγόνου γίνονται κέντρα που παγιδεύουν τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια. Ως αποτέλεσμα, ο ανασυνδυασμός ηλεκτρονίων-οπών παρεμποδίζεται. Για αυτό και όσο αυξάνει το ποσοστό κενών και ατελειών οξυγόνου, τόσο καλύτερη γίνεται και η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα [73]. Οι Chen et al. (2008) συνέθεσαν N,S,C-ZnO με την μέθοδο της

κατακρήμνισης και διαπίστωσαν ότι η παρεμβολή των μη μεταλλικών προσμίξεων στον κρύσταλλο ZnO βελτιώνουν την φωτοδραστικότητα μέσω της βελτίωσης απορρόφησης φωτός και της μεγαλύτερης αποδοτικότητας στην μεταφορά του ηλεκτρονίου-οπής. Η Εικόνα 1.7 απεικονίζει το σχηματικό διάγραμμα του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού από μία ανιοντική πρόσμιξη στην επιφάνεια του ZnO.

**Πίνακας 1.3: Επιρροή ανιοντικών προσμίξεων στην φωτοκαταλυτική δυνατότητα του ZnO.**

Dopant	Light source/pollutant	Experimental conditions	Photodegradation efficiency (%)		Reference
			ZnO	Doped ZnO	
C	Sunlight (Intensity = $1.08 \times 10^5$ lux) Rhodamine B (RhB)	Catalyst = 1 g/L [RhB] = 4.8 mg/L Irradiation time: 30 min	40.0	100	Haibo et al., 2014
C	Solar simulator (Intensity = 80 lux) Methylene Blue (MB)	Catalyst = 0.4 g/L [MB] = 3.2 mg/L Irradiation time: 210 min	13.9	42.3	Samadi et al., 2013
N	1000 W Xe lamp Rhodamine 6G (R6G)	Catalyst = 0.1 g/L [R6G] = 500 mg/L Irradiation time: 80 min	5.4	81.6	Wu et al., 2013
N	350 W Xe lamp Bisphenol A (BPA)	Catalyst = 0.33 g/L [BPA] = L/L Irradiation time: 4 h	-25.0	93.0	Qiu et al., 2013
N	350 W Xe lamp Methyl Orange (MO)	Catalyst = 0.4 g/L [MO] = 10 mg/L Irradiation time: 100 min	20.0	100	Sun et al., 2013
S	Sunlight Resorcinol (Rs)	Catalyst = 2.5 g/L [Rs] = 150 mg/L Irradiation time: 420 min	~55.0	100	Patil et al., 2010



**Εικόνα 1.7: Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός από ανιοντική πρόσμιξη στην επιφάνεια του ZnO.**

### Κατιονικές προσμίξεις

Κάποιες ιδιότητες του ZnO είναι σημαντικές για τις πρακτικές εφαρμογές του σε διάφορους τομείς. Η προετοιμασία νέων φωτοκαταλυτών με ενσωμάτωση άλλων στοιχείων αποτελεί σημαντική πρόκληση για την ανάπτυξη φωτοκαταλυτών ZnO. Αν και το ZnO είναι ένας καλός φωτοκαταλύτης το ενισχυμένο με προσμίξεις ZnO ξεπερνά την φωτοκαταλυτική του απόδοση. Η τροποποίηση του ZnO με κατιονικές προσμίξεις αποτελεί σήμερα μία ακόμη σημαντική τεχνική που χρησιμοποιείται από πολλούς ερευνητές. Η φωτοκαταλυτική ικανότητα του ενισχυμένου με προσμίξεις ZnO είναι εξέχουσα συγκριτικά με αυτήν του καθαρού ZnO.

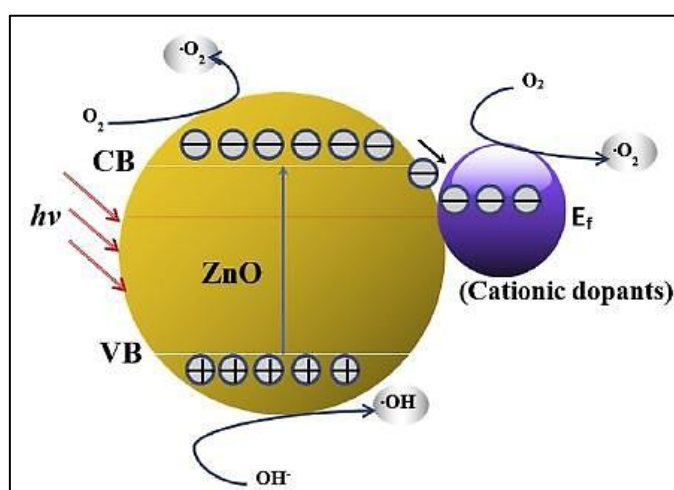
Ακόμα, οι δομικές, οπτικές, χημικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες του ZnO μπορούν να βελτιωθούν/ρυθμιστούν με την προσθήκη κατιόντων. Η προσθήκη στοιχείων, όπως Al, Sb, Mn, Ni και Co στο ZnO έχει επιδείξει βελτίωση στην φωτοκαταλυτική ικανότητα. Η πρόσμιξη κατιόντων πραγματοποιείται ουσιαστικά με την προσθήκη στοιχείων μετάπτωσης και στοιχείων από τις ομάδες I και V. Τα στοιχεία που ενσωματώνονται είναι συνήθως ισόμορφα των ιόντων ψευδαργύρου όπως  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  και  $\text{Mn}^{2+}$ . Η αποτελεσματικότητα ενός νέου φωτοκαταλύτη μπορεί να χαρακτηριστεί μέσα από την φωτοαποδόμηση ενός επιλεγμένου οργανικού επιμολυντή. Τα τελευταία χρόνια πολλές φωτοκαταλυτικές μελέτες αποκαλύπτουν ότι η πρόσμιξη με κατιόντα βελτιώνει έντονα την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ZnO. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ZnO με κατιοντικές προσμίξεις έχει καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα από το καθαρό ZnO. Το ενισχυμένο ZnO επιδεικνύει γρηγορότερη απόκριση στην φωτοαποδόμηση πολλών οργανικών ρύπων.

Οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του ZnO με πρόσμιξη Se συγκρίθηκαν με το καθαρό ZnO. Το Se-ZnO επέδειξε υψηλότερη δραστηριότητα φωτοαποδόμησης της χρωστικής Trypan Blue [74-75]. Το μπλε του μεθυλενίου χρησιμοποιείται συνήθως ως πρότυπος οργανικός ρύπος στις φωτοκαταλυτικές μελέτες. Ένα πλήθος από μεταβατικά στοιχεία συμπεριλαμβανομένων των Cd [76], Fe [77], Hg [78] και Pd [79] έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσμίξεις. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι το 1.0 M% Fe-ZnO παρουσιάζει την μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μεταξύ όλων των τροποποιημένων ZnO καταλυτών όσων αφορά στην αποδόμηση του μπλε του μεθυλενίου. Μεταξύ όλων των κατιοντικά τροποποιημένων ZnO, αυτά που έχουν την μεγαλύτερη δημοτικότητα στην αποδόμηση του πορτοκαλί του μεθυλίου είναι τα τροποποιημένα ZnO με μεταβατικά στοιχεία [78-83]. Ενισχυμένη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του πορτοκαλί του μεθυλίου έχει προηγουμένως παρατηρηθεί με την χρήση ZnO με πρόσμιξη Al [84-86]. Αν και πολλά τροποποιημένα ZnO έχουν εμφανίσει ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, σε μερικές περιπτώσεις, η πρόσμιξη δεν επηρεάζει σημαντικά την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Για παράδειγμα, η φωτοαποδόμηση της φαινόλης από 10 M% Li-ZnO [87] και η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του πορτοκαλί του μεθυλίου από 0.9% Ag-ZnO [80] και 15% Na-ZnO [84].

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση ξεκινά με την δημιουργία ηλεκτρονίων και οπών υπό ακτινοβολία. Αυτά τα φωτοπαραγόμενα φορτία μετακινούνται χωριστά στην επιφάνεια του καταλύτη. Τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το οξυγόνο προς τον σχηματισμό ανιόντων υπεροξειδίου. Τόσο τα ηλεκτρόνια, όσο και οι οπές, αντιδρούν μέσα στο διάλυμα, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υψηλά οξειδωτικών ειδών, όπως ρίζες υδροξυλίου και υδροϋπεροξυλίου. Αυτές οι ρίζες ευθύνονται για την φωτο-οξείδωση των οργανικών ρύπων. Ο προτεινόμενος μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων φαίνεται παρά κάτω:



Όταν μια κατιοντική πρόσμιξη προστίθεται στο ZnO, η απόδοση φωτοαποδόμησής του βελτιώνεται. Η εναπόθεση της κατιοντικής πρόσμιξης μπορεί να γίνει διάφορα σημεία: στην επιφάνεια του ZnO, στις πλευρές του Zn μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα και στις ενδιάμεσες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος ZnO [88]. Η πρόσμιξη επηρεάζει επίσης τον ρυθμό διεπιφανειακής μεταφοράς των ηλεκτρονίων και τον ρυθμό ανασυνδιασμού των φορτισμένων φορέων. Τα ενσωματωμένα στοιχεία όπως K, Ni, Cu, Pd και Cd δύνανται να αυξήσουν την ειδική επιφάνεια του ZnO και να μειώσουν την αντίστασή του. Η παρουσία προσμίξεων μπορεί επίσης να μειώσει την ενέργεια ενεργοποίησης της φωτοκατάλυσης. Η αποτελεσματική διαδρομή οδηγεί στην υψηλή καταλυτική απόδοση του νέου φωτοκαταλύτη. Το ZnO με κατιοντικές προσμίξεις έχει χαμηλότερη ενέργεια διακένου, συγκριτικά με το καθαρό ZnO. Με την προσθήκη κατιοντικών προσμίξεων ως ακαθαρσίες στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO, προστίθενται και νέα ενεργειακά επίπεδα στον καινούργιο φωτοκαταλύτη. Η διέγερση των ηλεκτρονίων είναι εφικτή ακόμα και με χαμηλότερης ενέργειας πρωτόνια. Επιπλέον, οι προσμίξεις δρουν ως παγίδες ηλεκτρονίων, οι οποίες καταστέλλουν τον ανασυνδιασμό των φωτοπαραγόμενων οπών και ηλεκτρονίων. Έτσι, καθυστερείται ο ρυθμός σχηματισμού ζευγών οπών-ηλεκτρονίων. Οι προσμίξεις δύνανται να επεκτείνουν το εύρος απορρόφησης φωτός και να ενισχύσουν την φωτοαπόκρισή του στην περιοχή του ορατού. Η συνολική φωτοκαταλυτική απόδοση βελτιώνεται σε όλο το φάσμα του ηλιακού φωτός (Εικόνα 1.8).



Εικόνα 1.8: Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αποδόμησης από κατιοντική πρόσμιξη στην επιφάνεια ZnO.

Ωστόσο, υψηλά επίπεδα προσμίξεων μπορούν να μειώσουν την απόδοση φωτοαποδόμησης του ZnO. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στα φυσικά ελαττώματα και στις αυξημένες καταστάσεις οξειδωσης των κατιόντων. Η περίσσεια κατιόντων μπορεί να λειτουργήσει ως παγίδα για τις οπές και τα ηλεκτρόνια και έτσι να προάξει τον ανασυνδυασμό των φωτοπαραγόμενων φορτίων. Αυτό επιβραδύνει προοδευτικά την δημιουργία ελευθέρων ριζών  $\text{OH}^\cdot$  και  $\text{O}_2^\cdot$  γεγονός που οδηγεί στην μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας.

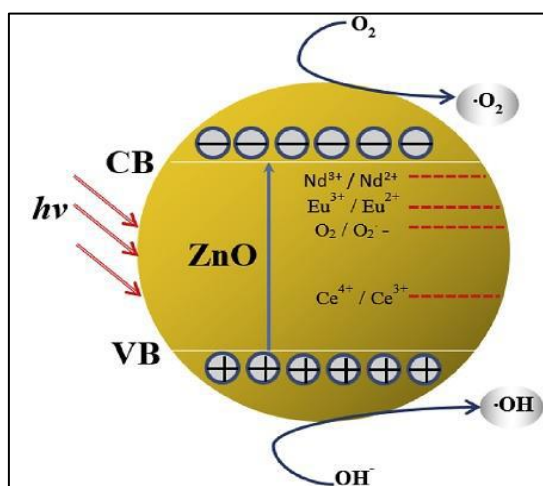
### Προσμίξεις σπάνιων γαιών

Τα μέταλλα σπάνιων γαιών (RE) είναι άλλη μία πρόσμιξη για την φωτοαποδόμηση οργανικών ρύπων. Προσφάτως, η φωτοκατάλυση με προσμίξεις σπάνιων γαιών έχει κινήσει το ενδιαφέρον. Οι μοναδικές φωτοκαταλυτικές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των σπάνιων γαιών είναι σημαντικές για την ανάδειξη των επιφανειακών ιδιοτήτων και της ικανότητας μεταφοράς ηλεκτρονίων του φωτοκαταλύτη. Έχει αναφερθεί ότι το σύστημα RE-ZnO παρουσιάζει καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, συγκριτικά με το καθαρό ZnO. Το Nd-ZnO θεωρείται ένας δημοφιλής φωτοκαταλύτης για την μελέτη της φωτοαποδόμησης διαφόρων οργανικών χρωστικών, όπως η ροδαμίνη B [89], το μπλε του μεθυλενίου [90] και το πορτοκαλί του μεθυλίου [91]. Τα δεδομένα που λήφθηκαν αποδεικνύουν ότι 1 mol% Nd-ZnO έχει υψηλότερη φωτοαποδομητική απόδοση συγκριτικά με τα άλλα RE-ZnOs.

Διαπιστώθηκε επίσης ότι RE-ZnO, όπως 3 mol% Dy-ZnO [91], 4.8 M% αναλογία Er-ZnO [92], 3 mol% Eu-ZnO [93], 3 mol% Ho [94] και 1 mol% Nd [91], είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα στην αποδόμηση του μπλε του μεθυλενίου. Με βάση αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα, 3 mol% Dy-ZnO που ακτινοβολούνται με υπεριώδες φως για πέντε ώρες οδηγούν στην υψηλότερη απόδοση φωτοαποδόμησης. Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του πορτοκαλί του μεθυλίου έχει μελετηθεί με την χρήση ZnO με προσμίξεις 1 mol% Eu [95] και 3 mol% Nd [91] ως φωτοκαταλύτες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι 1 mol% Eu-ZnO έχει ελαφρώς υψηλότερη απόδοση από το 3 mol% Nd-ZnO.

Οι ημιαγώγιμοι καταλύτες με προσμίξεις προβλέπεται ότι εμφανίζουν καλύτερες οπτικές ιδιότητες, υψηλές ιδιότητες φωταύγειας και υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα όσον αφορά στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της επιφάνειας των σωματιδίων, στη μείωση της ενέργειας διακένου, στη βελτιωμένη ικανότητα προσρόφησης των σωματιδίων στις επιφάνειες και στις διεπιφάνειες πρόσμιξης-ZnO. Οι οπτικές ιδιότητες του καταλύτη είναι σημαντικές για την επιλογή της πρόσμιξης για τις συγκεκριμένες εφαρμογές του. Η τιμή της ενέργειας διακένου είναι σημαντική για τον προσδιορισμό της ημιαγώγιμης ιδιότητας, καθώς και της φωτοκαταλυτικής ιδιότητας των υλικών. Το ZnO με προσμίξεις έχει μικρότερη ενέργεια διακένου, συγκριτικά με το καθαρό ZnO. Η μείωση στην ενέργεια διακένου οφείλεται στην μικρής ποσότητας πρόσμιξη στο ZnO.

Υπό την επίδραση ακτινοβολίας επάγονται περισσότερα ηλεκτρόνια προς την ζώνη αγωγιμότητας. Αυτά τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια αντιδρούν με τα μόρια οξυγόνου προς τον σχηματισμό ανιόντων υπεροξειδίου. Τα μέταλλα RE στην επιφάνεια του ZnO έχουν ως αποτέλεσμα την βελτίωση στην ικανότητα προσρόφησης οξυγόνου. Παράγονται πιο ισχυρά οξειδωτικά είδη, όπως υδροξύ-, περοξύ- και υπεροξύ- ρίζες και για αυτό αυξάνεται ο ρυθμός της φωτοαποδόμησης των οργανικών ρύπων. Η ένταση της φωταύγειας των RE-ZnO επίσης αυξάνεται με την προσθήκη των RE. Η προστιθέμενη RE δρα ως κέντρο φωταύγειας που μπορεί αποτελεσματικά να βελτιώσει την ιδιότητα φωταύγειας του ZnO παρουσία πρόσμιξης. Οι προσμίξεις RE δρουν επίσης σαν παγίδες για τα ηλεκτρόνια και έτσι προωθούν τον διαχωρισμό ηλεκτρονίων και οπών, οδηγώντας σε υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση (Εικόνα 1.9).

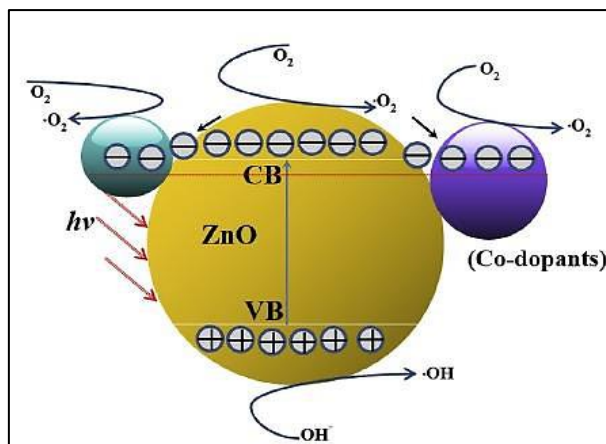


Εικόνα 1.9: Φωτοαποδόμηση οργανικών ρύπων με RE-ZnO φωτοκαταλύτη.

### Συν - προσμίξεις

Ο γρήγορος ανασυνδυασμός των ηλεκτρονίων-οπών μπορεί να αντισταθμιστεί από την παρουσία συν-προσμίξεων (Πίνακας 1.4). Είναι προφανές ότι το ZnO με συν-πρόσμιξη έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση χρωστικών, όπως το μπλε του μεθυλενίου [96-97], το Naphthol Blue Black [98], το πορτοκαλί του μεθυλίου [99], το Reactive Red 120 [100] και το Acid Black 1 [101]. Είναι προφανές ότι η απόδοση φωτοαποδόμησης του ZnO με συν-πρόσμιξη είναι υψηλότερη από αυτήν του καθαρού ZnO και του ZnO με μια πρόσμιξη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι συν-προσμίξεις θα παγιδεύουν ταυτόχρονα τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ZnO και στη συνέχεια θα μειώσουν τον ρυθμό ανασυνδυασμού ζευγών οπών-ηλεκτρονίων (Εικόνα 1.10). Επομένως, η φωτοεπαγόμενη παραγωγή ζευγών ηλεκτρονίων-οπών θα συνεχιστεί και θα παράγει μια μεγάλη ποσότητα ριζών ανιόντων υπεροξειδίου (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) και ριζών υδροξυλίου (·OH) υψηλής δραστηριότητας, οι οποίες θα αυξήσουν την απόδοση φωτοδιάσπασης των χρωστικών.





Εικόνα 1.10: Μηχανισμός αποδόμησης από σύστημα συν-προσμίξεων - ZnO.

Πίνακας 1.4: Η επίδραση των συν-προσμίξεων στην φωτοκαταλυτική δράση του ZnO.

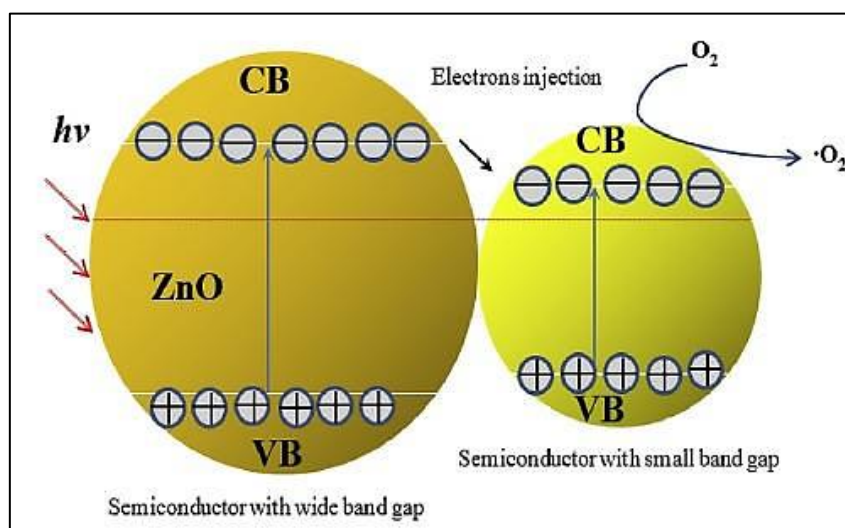
Co-dopants M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> -ZnO	Light source/pollutant	Experimental conditions	Photodegradation efficiency (%)				Reference
			ZnO	M <sub>1</sub> -ZnO	M <sub>2</sub> -ZnO	M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> -ZnO	
Ag-Au-ZnO	4 × 8 W medium pressure Hg lamp Methylene Blue (MB)	Catalyst = 3 g/L [MB] = 96 mg/L Irradiation time: 60 min	83.9	94.9	88.9	-100	Senthilraja et al., 2014
Ce-Ag-ZnO	Sunlight (1.25 × 10 <sup>5</sup> lux) Naphthol Blue Black (NBB)	Catalyst = 3 g/L [NBB] = 123 mg/L Irradiation time: 40 min	53.0	61.2	60.1	100	Subash et al., 2012
Er-Al-ZnO	18 W LED lamp Methyl Orange (MO)	Catalyst = 1 g/L [MO] = 30 mg/L Irradiation time:	0	~5.0	53.3	98.9	Zhang et al., 2015
Ni-Th-ZnO	300 W Xe lamp Methylene Blue (MB)	Catalyst = 0.375 g/L [MB] = 0.48 mg/L Irradiation time: 180 min	55.0	79.0	65.0	93.0	Vignesh et al., 2014
Zr-Ag-ZnO	Sunlight (1.25 × 10 <sup>5</sup> lux) Reactive Red 120 (RR120)	Catalyst = 3 g/L [RR120] = 294 mg/L Irradiation time: 30 min	71.1	71.1	70.6	~100	Subash et al., 2013a
Zr-Ag-ZnO	4 × 8 W medium pressure Hg lamp Acid Black 1 (AB1)	Catalyst = 3 g/L [AB1] = 123 mg/L Irradiation time: 40 min	43.8	59.0	63.9	-100	Subash et al., 2013b

## Ζεύγη ημιαγωγών

Εκτός από τις μεταλλικές προσμίξεις, έχει αποδειχθεί ότι και τα ζεύγη ημιαγωγών βελτιώνουν τον διαχωρισμό φορτίων του ζεύγους ηλεκτρόνιο-οπή γεγονός που αυξάνει την διάρκεια ζωής των φορέων φορτίου και συνεπώς μειώνει τον ανασυνδυασμό ηλεκτρονίου-οπής [58]. Το μπλε του μεθυλενίου είναι μια κατιοντική χρωστική που χρησιμοποιείται ευρέως ως πρότυπος οργανικός ρύπος για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση με χρήση συστημάτων ZnO - ζεύγους ημιαγωγών, όπως CdO/ZnO [102-103], CeO<sub>2</sub>/ZnO [104], GO/ZnO [105-106], NaNbO<sub>3</sub>/ZnO [107], rGO/ZnO [108], SnO<sub>2</sub>/ZnO [109] και TiO<sub>2</sub>/ZnO [110]. Να σημειωθεί ότι το οξειδίο του γραφενίου (GO), σε συνδυασμό με το ZnO, εμφανίζει την υψηλότερη απόδοση φωτοαποδόμησης μεταξύ των συστημάτων που έχουν μελετηθεί. Παρομοίως, αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στην απομάκρυνση του πορτοκαλί του μεθυλίου έχουν εμφανίσει και τα ζεύγη BiOI/ZnO [111], CuO/ZnO [112], Cu<sub>2</sub>O/ZnO [113], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO [114-115], SnO<sub>2</sub>/ZnO [116] και ZnO<sub>2</sub>/ZnO [117]. Ο αποχρωματισμός της ροδαμίνης B (RhB) αυξήθηκε τουλάχιστον δύο φορές όταν χρησιμοποιήθηκαν σαν φωτοκαταλύτες τα Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO

[118], CdS/ZnO [119] και CuO/ZnO [120]. Παρόλα αυτά, μόνο 16% αύξηση παρουσίασε η χρήση CeO<sub>2</sub>/ZnO [121]. Οι φωτοκαταλυτικές δράσεις κάποιων ζευγών ημιαγωγών με ZnO έχουν μελετηθεί και για τις φαινόλες [122-124] (Acid Black 1 (AB1) [125], Acid Red 88 (AR88) [126], Orange II (OII) [127], dichloroacetic acid (DCA) [128], 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) [129], Rhodamine 6G (Rh6G) [130], Acid Orange 10 (AO10) [131], 4-chlorophenol (4-CP) [132], Acid Orange II (AOII) [133], resorcinol (ReOH) [122], dimethyl phthalate (DMP) [117] και 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) [134]).

Η Εικόνα 1.11 παρουσιάζει την δομή της ζώνης ενός σύνθετου φωτοκαταλύτη αποτελούμενου από μίγμα φωτοκαταλυτών ευρέως και στενού διακένου. Υπό την επίρεια ακτινοβολίας φωτός, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μπορούν να ρέουν από τον ημιαγωγό με την υψηλότερη ελάχιστη ζώνη αγωγιμότητας στον ημιαγωγό με την χαμηλότερη ελάχιστη ζώνη αγωγιμότητας. Επιπλέον, ο σχηματισμός ετεροσύνδεσης οδήγησε σε μια πιο αποτελεσματική μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο καταλυτών. Κατά αυτόν τον τρόπο, τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών διαχωρίστηκαν και η πιθανότητα ανασυνδιασμού τους μειώθηκε [135-137]. Έτσι, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ενισχύθηκε. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας διαφορετικών τύπων συστήματος ζευγών ημιαγωγών είναι δύσκολη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η φωτοδραστηριότητα των καταλυτών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κενή ζώνη, την μορφολογία, το μέγεθος των σωματιδίων, το πορώδες, την επιφάνεια και την επιφανειακή πυκνότητα υδροξυλίου. Επίσης, καθοριστικό ρόλο στον καθορισμό της απόδοσης ενός φωτοκαταλύτη παίζουν η ένταση της ακτινοβολίας και ο σχεδιασμός του φωτοαντιδραστήρα.



**Εικόνα 1.11:** Η δομή της ζώνης ενός σύνθετου φωτοκαταλύτη, παρασκευασμένου από μίγμα φωτοκαταλυτών ευρείας και στενής ζώνης.



## Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση φωτοαποδόμησης

### Ποσότητα ZnO

Οι περισσότερες μελέτες έχουν διερευνήσει την επίδραση της ποσότητας του καταλύτη στην φωτοκαταλυτική απόδοση [138-142]. Από τα αποτελέσματα αυτών φαίνεται ότι ο ρυθμός φωτοαποδόμησης αρχικά αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του καταλύτη που φορτώνεται μέχρι να φτάσει σε μια βέλτιστη τιμή μάζας. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στο γεγονός ότι μία αύξηση στην δοσολογία του καταλύτη θα αυξήσει την συνολική ενεργό επιφάνεια και άρα και τον αριθμό των θέσεων αντίδρασης στην επιφάνεια αυτή. Ως αποτέλεσμα, ο αριθμός των ριζών υδροξυλίων και υπεροξειδίων αυξάνεται επίσης, διευκολύνοντας την αποδόμηση των οργανικών ρύπων. Έτσι, το ποσοστό αποδόμησης αυξάνεται. Ωστόσο, το ποσοστό φωτοαποδόμησης μειώνεται σε υψηλότερα φορτία όταν η φωτοκαταλυτική συγκέντρωση ξεπερνά το βέλτιστο, λόγω της σκέδασης του φωτός και του screening effect. Ακόμη, η υψηλή δοσολογία καταλύτη υποβοηθά την δημιουργία αγglomerών (αλληλεπίδραση μεταξύ σωματιδίων), οδηγώντας σε μείωση της καταλυτικής επιφάνειας που διατίθεται για απορρόφηση φωτός και ρύπου, κάτι που με την σειρά του μειώνει την φωτοκαταλυτική απόδοση. Από την άλλη, πρέπει να παρατηρήσουμε ότι αυξάνεται και η θολότητα του διαλύματος. Αυτό το φαινόμενο αναστέλλει την διείσδυση φωτός μέσα στο διάλυμα. Συνεπώς, ο φωτοενεργός όγκος του αιωρήματος μειώνεται, με αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού αποδόμησης. Προκύπτει λοιπόν το συμπέρασμα ότι πρέπει να επιτευχθεί μια ιδανική μάζα καταλύτη για να αποφευχθεί η χρήση περίσσειας καταλύτη και να διασφαλιστεί η μέγιστη απορρόφηση φωτονίων.

### Δομή του ZnO

Η απόδοση της φωτοαποδόμησης μπορεί να αυξηθεί μέσω βελτιώσεων στην δομή του ZnO. Πρόσφατα, η νανοδομή του ZnO έχει κεντρίσει μεγάλο ενδιαφέρον στις φωτοκαταλυτικές μελέτες, λόγω των μοναδικών της ιδιοτήτων και δομών. Το νανοδομημένο ZnO μπορεί να υπάρξει σε ποικίλες μορφολογίες, όπως νανοράβδους (nanorods), νανოსύρματα (nanowires), νανοφύλλα (nanosheets), νανοζώνες (nanobelts), κτλ., που είναι διαφορετικές από το χύδην ZnO [142-143]. Η νανοδομή του ZnO έχει ένα μέγεθος στην νανοκλίμακα με μεγαλύτερη επιφάνεια. Η υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο προσφέρει καλύτερες φυσικοχημικές ιδιότητες. Το νάνο-ZnO εμφανίζει καλύτερο επιφανειακό και κβαντικό αποτέλεσμα <sup>[143]</sup>. Μονοδιάστατες ράβδοι νάνο-ZnO χρησιμοποιήθηκαν για την φωτοαποδόμηση του μπλε του μεθυλενίου. Η μελέτη έδειξε ότι οι νανοράβδοι με την υψηλότερη ειδική επιφάνεια είχαν καλύτερη απόδοση φωτοαποδόμησης συγκριτικά με τις νανοράβδους με μικρότερη ειδική επιφάνεια [144]. Για την αποδόμηση της ροδαμίνης Β κατασκευάστηκε μια καινοτόμα σφαίρα

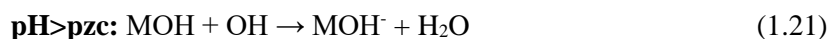
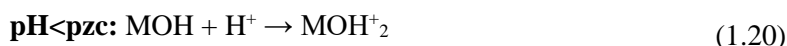
ZnO από νανοφύλλα, όπου αυτή η τρισδιάστατη (3D) δομή προσφέρει μεγάλη επιφάνεια με περισσότερες θέσεις για την διεξαγωγή αντιδράσεων. Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση της ροδαμίνης Β εμφάνισε υψηλότερο βαθμό αποδόμησης συγκριτικά με άλλες νανοδομές εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της βελτιωμένης απόδοσης διαχωρισμού ηλεκτρονίων και οπών [143].

### Συγκέντρωση υποστρώματος

Πολλές αναφορές έδειξαν ότι η συγκέντρωση των οργανικών ρύπων σε υδατικά διαλύματα έχει επιζήμιες επιπτώσεις στον ρυθμό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης [144,146-149]. Η απόδοση αποδόμησης μειώνεται όταν η συγκέντρωση του υποστρώματος αυξάνεται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του στοχευόμενου ρύπου, όλο και περισσότερες οργανικές ουσίες προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη. Επομένως, αυξάνεται και η απαίτηση οξειδωτικών ειδών (OH και O<sub>2</sub><sup>-</sup>) για την αποδόμηση των οργανικών ρύπων. Ωστόσο, για μια συγκεκριμένη δοσολογία καταλύτη, ένταση φωτός και περίοδο ακτινοβολίας ο αριθμός των ενεργών θέσεων στην επιφάνειά του παραμένει σταθερός. Έτσι, η παραγωγή ριζών υδροξυλίου είναι ανεπαρκής μιας και υπάρχουν περιορισμένες διαθέσιμες, ενεργές θέσεις για την προσρόφηση ιόντων υδροξυλίου. Επιπλέον, τα φωτόνια παρεμποδίζονται πριν φτάσουν στην επιφάνεια του καταλύτη σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ρύπων. Η ανταγωνιστική κατανάλωση ριζών υδροξυλίου από τα παραγόμενα ενδιάμεσα προϊόντα, μειώνει το ποσοστό της αποδόμησης σε υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων.

### pH διαλύματος

Το pH του διαλύματος παίζει ζωτικό ρόλο στο φωτοκαταλυτικό σύστημα του νερού. Το pH δεν επηρεάζει μόνο την επιφανειακή φόρτιση των σωματιδίων του καταλύτη [150], αλλά και τις θέσεις των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους σε έναν ημιαγωγό [151]. Ακόμα, τα βιομηχανικά λύματα απορρίπτονται σε διάφορα pH, καθιστώντας την φωτοκαταλυτική διαδικασία ακόμα πιο περίπλοκη. Γενικώς, μια οργανική ένωση είναι ουδέτερη, όταν το pH του διαλύματος είναι μικρότερο της τιμής pK<sub>a</sub> της. Όταν το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο της τιμής pK<sub>a</sub>, η ένωση απιονίζεται και υπάρχει με την μορφή αρνητικά φορτισμένων ειδών. Επιπρόσθετα, το pH του διαλύματος έχει επίδραση στην ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη, των μορίων του διαλύτη, του υποστρώματος και των φορτισμένων ριζών που σχηματίστηκαν κατά την διάρκεια της διεργασίας. Πρόσφατα, ο Kosmulski (2006) παρουσίασε ένα νέο στοιχείο των σημείων μηδενικής φόρτισης (pzc) των ημιαγωγών. Η πρωτονίωση και αποπρωτονίωση των οργανικών και της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας μπορεί να συμβεί είτε σε όξινες είτε σε αλκαλικές συνθήκες όπως φαίνεται και στις ακόλουθες αντιδράσεις:



Επομένως, η επιφάνεια του ημιαγωγού φορτίζεται θετικά κάτω από την τιμή pzc και φορτίζεται αρνητικά όταν ξεπεραστεί το pzc. Σύμφωνα με τους Shifu και Gengyu (2005), οι φωτοπαραγόμενες οπές ( $\text{h}^+$ ) είναι τα κυρίαρχα οξειδωτικά είδη σε χαμηλό pH, ενώ σε ουδέτερες ή μεσαίες αλκαλικές συνθήκες οι ρίζες υδροξυλίου παίζουν τον κύριο ρόλο στην οξείδωση των οργανικών ρύπων. Ωστόσο, θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι οι ρίζες υδροξυλίου καταναλώνονται γρήγορα σε υψηλό pH, λόγω της αφθονίας ιόντων υδροξυλίου, που παρεμποδίζουν την αντίδρασή τους με το υπόστρωμα ρύπων [152]. Έτσι, πρέπει να επιλέγεται προσεκτικά το κατάλληλο pH για να διασφαλιστεί μια αποτελεσματική διαδικασία φωτοκαταλυτικής αποδόμησης.

### Ένταση ακτινοβολίας

Ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής αντίδρασης εξαρτάται από την απορρόφηση φωτός του φωτοκαταλύτη στη διεργασία. Πιστεύεται ότι περισσότερη ακτινοβολία πέφτει στην επιφάνεια του καταλύτη σε υψηλότερη ένταση φωτός και ως εκ τούτου παράγονται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες με τη σειρά τους αυξάνουν τον ρυθμό αντίδρασης [30,148,153]. Επιπλέον, ελέγχει το σχηματισμό ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στην φωτοκαταλυτική διεργασία. Ο Herrmann (1999) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός αντίδρασης ήταν ανάλογος με τη ροή ακτινοβολίας, 4 για  $4 < 25 \text{ mWcm}^2$ , αλλά ποικίλλει σε εξάρτηση τετραγωνικής ρίζας (40.5) όταν 4 πάνω από  $25 \text{ mWcm}^2$ . Σε έναν ημιαγωγό τύπου-n όπως το ZnO και το  $\text{TiO}_2$ , ο αριθμός των φωτοπαραγόμενων οπών στη ζώνη σθένους είναι πολύ μικρότερος από τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό δείχνει ότι οι φωτοπαραγόμενες οπές είναι τα περιοριστικά ενεργά είδη [154]. Σε πολύ υψηλότερες εντάσεις ακτινοβολίας, ο ρυθμός φωτοαποδόμησης είναι ανεξάρτητος από τη ροή ακτινοβολίας. Υπό αυτές τις συνθήκες, ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται μόνο από τη μεταφορά μάζας εντός της αντίδρασης. Αυτό οφείλεται στο ότι η επιφάνεια του καταλύτη καλύφθηκε πλήρως από τα κορεσμένα στερεά, γεγονός που περιορίζει τη μεταφορά μάζας, τόσο για προσρόφηση όσο και για εκρόφιση. Έτσι, ο ρυθμός αντίδρασης παραμένει σταθερός παρά την αύξηση της έντασης του φωτός.

### Μήκος κύματος ακτινοβολίας

Για την ακτινοβολία UV, το αντίστοιχο ηλεκτρομαγνητικό της φάσμα μπορεί να ταξινομηθεί ως UV-A, UV-B και UV-C, ανάλογα με το μήκος κύματος εκπομπής. Το εύρος UV-A έχει το

μήκος κύματος φωτός από 315 έως 400 nm (3.10-3.94 eV), ενώ το UV-B έχει εύρος μήκους κύματος 280-315 nm (3.94-4.43 eV) και το μικροβιοκτόνο UV-C κυμαίνεται από 100 έως 280 nm (4.43-12.4 eV) [155]. Οι Ochuma et al. (2007) ανέφεραν ότι η ακτινοβολία UV-A παρέχει ελαφριά φωτόνια επαρκή για φωτονική ενεργοποίηση του παρασκευασμένου TiO<sub>2</sub> στη φωτοαποδόμηση του 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene. Γενικά, η φωτοκαταλυτική απόδοση είναι υψηλότερη σε ακτινοβολία 254 nm, λόγω της μικρότερης ικανότητας διείσδυσης των υψηλότερα ενεργειακά φωτονίων, γεγονός που αυξάνει τον αριθμό των ζευγών ηλεκτρονίων - οπών που δημιουργούνται για την αποσύνθεση του στοχευόμενου ρύπου [156]. Ωστόσο, οι Venkatachalam et al. (2007), στη φωτοαποικοδόμηση της 4-χλωροφαινόλης, βρήκαν χαμηλότερη αποδοτικότητα αποδόμησης στα 254 nm και την αποδίδει σε απώλεια φωτός και μερική απορρόφηση από την ίδια την 4-χλωροφαινόλη.

### Θερμοκρασία

Η διαδικασία φωτοκαταλυτικής αποδόμησης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση, λόγω της φωτονικής ενεργοποίησης. Αυτό είναι ευεργετικό για την επεξεργασία καθαρισμού νερού, όπου το στάδιο θέρμανσης μπορεί να αποκλειστεί για την εξοικονόμηση ενέργειας. Η βέλτιστη θερμοκρασία για την φωτοκαταλυτική διεργασία κυμαίνεται από 20-80°C με λίγα kJ/mol ενέργειας ενεργοποίησης [154]. Γενικά, μια αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης μπορεί να ενισχύσει τον ρυθμό αποδόμησης των οργανικών ρύπων, αλλά μπορεί επίσης να μειώσει τις προσροφητικές ικανότητες του αντιδρώντος είδους και του διαλυμένου οξυγόνου, που οδηγεί σε χαμηλότερη απόδοση φωτοαποδόμησης [139, 140, 157-158]. Αυτό επιβεβαιώνεται από την εξίσωση Van't Hoff-Arrhenius, όπου η σταθερά ρυθμού χημικής αντίδρασης, το k είναι γραμμικά ανάλογο με το  $\exp(1/T)$ .

### Ανόργανα είδη

Οι περισσότερες επιστημονικές μελέτες έδειξαν ότι το βασικότερο βήμα σπατάλης ενέργειας στη φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι ο ανασυνδυασμός των ζευγών οπών – ηλεκτρονίων, που προκαλεί χαμηλή κβαντική απόδοση. Επομένως, ο ανασυνδυασμός ζευγών ηλεκτρονίων - οπών πρέπει να αποφευχθεί για να εξασφαλιστεί η αποτελεσματικότερη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Η προσθήκη ανόργανων οξειδωτικών βελτιώνει τον ρυθμό φωτοαποδόμησης με: (α) αύξηση του αριθμού των παγιδευμένων ηλεκτρονίων για αποφυγή ανασυνδυασμού ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, (β) δημιουργία περισσότερων ριζών και άλλων οξειδωτικών ειδών για την οξείδωση των παραγόμενων αντιδραστικών ενδιάμεσων, (γ) αύξηση της συγκέντρωσης ριζών υδροξυλίου και του ρυθμού οξείδωσης των ενδιάμεσων ενώσεων και (δ) αποφυγή προβλημάτων που προκαλούνται από τη χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου [159-161]. Διάφορα

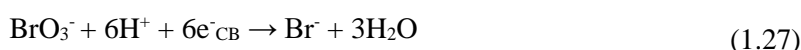
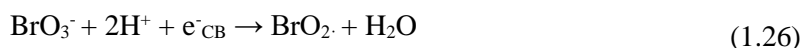
ανόργανα οξειδωτικά μελετήθηκαν για τις επιδράσεις τους στη φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα του φωτοκαταλύτη ZnO, όπως H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> και SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό είδος και δέκτης ηλεκτρονίων, που οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού φωτοαποδόμησης διαφόρων οργανικών ενώσεων. Μετά τη φωτοδιέγερση, δημιουργήθηκαν ηλεκτρόνια και οπές στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη ZnO. Οι παραγόμενες οπές και ηλεκτρόνια εμπλέκονται στην παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών ριζών, οι οποίες είναι το κύριο είδος που ευθύνονται για την καταστροφή των οργανικών ρύπων. Το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δέχεται ένα φωτοεπαγόμενο ηλεκτρόνιο από τη ζώνη αγωγιμότητας και σχηματίζει τη ρίζα υδροξυλίου, μέσω της αντίδρασης οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια του καταλύτη (Εξίσωση 1.22). Το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μπορεί επίσης να διαχωριστεί φωτολυτικά απευθείας σε ρίζες υδροξυλίου, όπως παρουσιάζεται στην Εξίσωση (1.23) [162]:



Οι ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται στην επιφάνεια ZnO είναι ικανές να οξειδώσουν διάφορες οργανικές ενώσεις σε λιγότερο επικίνδυνα μόρια όπως H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> και ανόργανα άλατα. Αναφέρθηκε ότι η απόδοση φωτοαποδόμησης έφτασε στη βέλτιστη κατάσταση όταν χρησιμοποιείται ίχνος H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παρουσία ZnO [163-164]. Ωστόσο, αξίζει να επισημανθεί ότι η υπερβολική ποσότητα του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> θα καταστέλλει τον ρυθμό φωτοαποδόμησης ενεργώντας ως ρίζα υδροξυλίου ή καταναλωτής οπών για να σχηματίσει υπερυδροξυλικές ρίζες (HO<sub>2</sub>•), οι οποίες είναι πολύ πιο αδύναμα οξειδωτικά από τις ρίζες υδροξυλίου (•OH) όπως καταδεικνύεται από αντιδράσεις (Εξισώσεις 1.24 και 1.25). Ως εκ τούτου, μια σωστή ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι απαραίτητη για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της φωτοαποδόμησης [165].



Η προσθήκη βρωμικών ιόντων, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> είναι ευεργετική για την αύξηση του ποσοστού φωτοαποδόμησης οργανικών ρύπων, σχηματίζοντας BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> και HOBr (Εξισώσεις 1.26 και 1.27), που μειώνουν το ρυθμό ανασυνδυασμού των ζευγών οπών-ηλεκτρονίων [166].



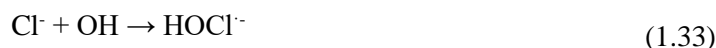
Η παρουσία υπερθειικών ιόντων,  $S_2O_8^{2-}$  στο φωτοκαταλυτικό σύστημα έδειξε υψηλότερο ρυθμό αποδόμησης, προωθώντας τον διαχωρισμό φορτίου και παράγοντας επίσης το ανιόν ρίζας θειικού άλατος ( $SO_4^{\cdot-}$ ), που είναι ένας πολύ ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας που ανοργανοποιεί ένα ευρύ φάσμα οργανικών ρύπων (δυναμικό αναγωγής  $SO_4^{\cdot-} = 2.60$  V). Το παραγόμενο  $SO_4^{\cdot-}$  στη συνέχεια αντιδρά με το μόριο του νερού για να σχηματίσει ρίζες υδροξυλίου [167] (Εξισώσεις 1.28-1.31).



Το  $SO_3^{\cdot-}$  είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό που αντιδρά με τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ZnO για να σχηματίσει θεικές ρίζες ( $SO_4^{\cdot-}$ ) και ρίζες υδροξυλίου υπό την επαγωγή φωτός Εξισώσεις (1.31) και (1.32). Οι θεικές ρίζες αντιδρούν εύκολα με τα υδροξύλια του νερού και έτσι μπορούν να βελτιώσουν την αποδοτικότητα αποδόμησης [162].



Μερικά ανόργανα ιόντα/ηλεκτρολύτες τείνουν να επιβραδύνουν τη φωτοαποδόμηση του ZnO. Αποδείχθηκε ότι ανόργανα ιόντα, όπως  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $NaNO_3$  και  $Na_2CO_3$  τείνουν να επιβραδύνουν τη φωτοαποδόμηση [168]. Αυτά τα ιόντα θα μπορούσαν να εναποτεθούν στην επιφάνεια ZnO και να αναστείλουν την αποδόμηση. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στον αποκλεισμό ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του ZnO. Για παράδειγμα, η συμπερίληψη  $NaCl$  επιβράδυνε την φωτοαποδόμηση του ZnO, κάτι που θα μπορούσε να οφείλεται στη ριζική καταναλωτική επίδραση του χλωρίου, όπως περιγράφεται στην Εξισώσεις (1.33) και (1.34) [144].



Η φωτοαποδόμηση μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης  $Cl^-$ , η οποία είναι παρόμοια με την αρνητική επίδραση που προκαλείται από τα  $CO_3^{2-}$  και  $HCO_3^-$  ως εξής:



Αυτό θα αποτελέσει μείζονα πρόκληση για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων, που μπορεί να περιέχουν υψηλές ακαθαρσίες αναστολέων ανιόντων όπως  $\text{Cl}^-$  και  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### Χρήση του ZnO στην απομάκρυνση επιμολυντών

Οι φαινολικές ενώσεις, οι επίμονοι οργανικοί ρύποι (POPs) και οι χρωστικές είναι από τις πιο τοξικές οργανικές ενώσεις και από καιρό αποτελούν επίκεντρο ανησυχίας, λόγω της σοβαρότατης απειλής τους για την ανθρώπινη υγεία, τη θαλάσσια ζωή και το περιβάλλον. Η σημασία της απομάκρυνσης των οργανικών ρύπων στα βιομηχανικά λύματα προκύπτει λόγω της τοξικότητας αυτών των ρύπων και της ικανότητάς τους να βιοσυσσωρεύονται στην υδρόβια ζωή και να μετακινούνται αργά στην τροφική αλυσίδα. Έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί πολλές μέθοδοι για την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων. Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους απαιτούν πολύπλοκη/χρονοβόρα διαδικασία, πολύ ακριβή προετοιμασία δείγματος, ακριβά ή εξελιγμένα εργαλεία, έχουν χαμηλή απόδοση αφαίρεσης και μεγάλους χρόνους ανάκαμψης που καθιστούν αυτές τις μεθόδους ακατάλληλες για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Η ικανότητα προηγμένης τεχνολογίας φωτοαποδόμησης έχει εφαρμοστεί ευρέως για την αφαίρεση POPs, καθώς και χρωστικών και φαινολικών ενώσεων από τα λύματα. Αυτή η τεχνολογία χρησιμοποιείται προοδευτικά σε πολλές βιομηχανίες, καθώς και εμπορεύεται σε πολλές χώρες. Το ZnO υπήρξε ελκυστικός υποψήφιος ως φωτοκαταλύτης για την επιλεκτική απομάκρυνση των ρύπων, λόγω της φωτοευαισθησίας του και της χαμηλής τιμής του. Η φωτοαποδόμηση των οργανικών ρύπων με τη χρήση φωτοκαταλύτη ZnO αποδεικνύεται μια απλή, ευέλικτη και οικονομικά αποδοτική τεχνολογία επεξεργασίας. Πολλές έρευνες έχουν αποδείξει την μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων με χρήση ZnO ως φωτοκαταλύτη και υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία.

### Φαινολικές ενώσεις

Η φαινόλη και τα παράγωγά της είναι από τους σημαντικότερους περιβαλλοντικούς ρύπους, που απορρίπτονται κυρίως από βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας, πετροχημικές μονάδες και διυλιστήρια πετρελαίου. Τα τελευταία χρόνια, η εκτεταμένη ρύπανση από φαινολικές ενώσεις στο υδάτινο οικοσύστημα είναι ένα από τα πιο κρίσιμα περιβαλλοντικά ζητήματα. Οι φαινολικοί ρύποι είναι πολύ τοξικοί και μπορούν να αποβούν θανατηφόροι για την υδρόβια ζωή ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση. Τα απόβλητα που περιέχουν σημαντικό αριθμό φαινολικών ενώσεων πρέπει να υποβάλλονται σε επεξεργασία πριν απορριφθούν στο περιβάλλον. Ορισμένες συμβατικές μέθοδοι, όπως η χημική πήξη, η εκχύλιση με διαλύτη, η προσρόφηση και η βιολογική επεξεργασία έχουν περιορισμούς στην αντιμετώπιση των φαινολών στα λύματα. Η προηγμένη διαδικασία οξειδωσης (AOP) προσφέρει καλύτερο πλεονέκτημα στην απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων έναντι των συμβατικών μεθόδων.

Η φωτοκατάλυση είναι ένας από τους AOPs, που διαθέτει μεγάλες δυνατότητες για την αντιμετώπιση διαφόρων οργανικών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των φαινολικών ρύπων. Η χρήση φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των φαινολικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε από τους Selvam et al. (2007) [167]. Το ZnO, ένας ημιαγωγός με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση της τοξικής 4-φθοροφαινόλης (4FP) στις μελέτες. Ο λαμπτήρας υδραργύρου χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ακτινοβολίας, η οποία δημιουργεί ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων στο ZnO λόγω φωτοδιέγερσης. Οι Gaya et al. (2009) [158] απέδειξαν με επιτυχία την φωτοκαταλυτική ικανότητα του ZnO να απομακρύνει την 4-χλωροφαινόλη (4CP). Η πηγή ακτινοβολίας ήταν υπεριώδης-A (UV-A) και το 4CP αποδομήθηκε πλήρως μετά από 180 λεπτά ακτινοβολίας.

### Επίμονοι οργανικοί ρύποι (POPs)

Οι επίμονοι οργανικοί ρύποι (POP) είναι επιβλαβείς χημικές ουσίες, που επηρεάζουν αρνητικά το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Το κύριο μέλημα για τους POP είναι η παραμονή τους για μεγάλα χρονικά διαστήματα στο περιβάλλον. Ως εκ τούτου, συσσωρεύονται βιολογικά και θα μεταφέρονται από την κατώτερη τροφική αλυσίδα στην ανώτερη. Παράδειγμα αυτών των ρύπων είναι τα μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και φυτοφάρμακα. Αυτά τα POPs μπορούν επίσης να υποβαθμιστούν από το ZnO υπό ακτινοβολία υπεριώδους ακτινοβολίας. Οι Mijin et al. (2009) [170] έχουν επίσης υποβαθμίσει επιτυχώς το metamitron, το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως ως ζιζανιοκτόνο χρησιμοποιώντας ZnO υπό την επίδραση 300 W υπεριώδους ακτινοβολίας. Το επιβλαβές φυτοφάρμακο dimethoate αποδομήθηκε πλήρως μέσα σε 60 λεπτά από το ZnO υπό την επίδραση 125 W υπεριώδους ακτινοβολίας [171]. Η παρουσία φαρμακευτικών ενώσεων, που πιθανά προκαλούν ενδοκρινική διαταραχή (EDC) έχει εγείρει μεγάλη ανησυχία. Αν και η επίδραση αυτών των φαρμακευτικών ενώσεων στην ανθρώπινη υγεία είναι ασαφής, προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην υδρόβια ζωή. Αυτές οι φαρμακευτικές ενώσεις, όπως η αμοξικιλίνη, η αμπικιλίνη, η κλοξακιλλίνη και η τετρακυκλίνη έχουν αποδομηθεί εφαρμόζοντας το ZnO ως φωτοκαταλύτη υπό ακτινοβολία υπεριώδους ή ηλιακού φωτός [172-173]. Τέλος, το ZnO έχει αποδειχθεί ότι είναι ένας πιθανός φωτοκαταλύτης για τη θεραπεία διαφόρων τύπων οργανικών ρύπων υπό υπεριώδη και ηλιακή ακτινοβολία.

### Χρωστικές

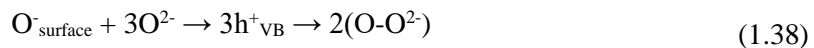
Οι χρωστικές είναι ένας από τους σημαντικότερους ρύπους της βιομηχανίας υφασμάτων. Συνθετικές χρωστικές, όπως το πορτοκαλί του μεθυλίου, το μπλε του μεθυλενίου και το πράσινο του μεθυλίου, χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιομηχανία χαρτιού και υφασμάτων. Έχουν εφαρμοστεί αρκετές μέθοδοι για την μείωση του αντίκτυπου αυτών των συνθετικών



χρωστικών στην υδρόβια ζωή και το περιβάλλον. Δυστυχώς, πολλές συμβατικές μέθοδοι, όπως ο διαχωρισμός μεμβρανών, η προσρόφηση και οι βιολογικές επεξεργασίες απαιτούσαν υψηλό λειτουργικό κόστος και δεν έχουν επαρκή απόδοση απομάκρυνσης. Πρόσφατα, η φωτοαποδόμηση με βάση την φωτοκαταλυτική αντίδραση έχει προταθεί ως μια αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των χρωστικών. Το ZnO είναι ένας από τους πιο δημοφιλείς φωτοκαταλύτες που έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την απομάκρυνση των χρωστικών, λόγω της ικανότητάς του να απορροφά σε ένα ευρύ ηλιακό φάσμα. Η επιτυχής φωτοαποδόμηση με χρήση ZnO στη αποδόμηση του μπλε του μεθυλενίου αποδείχθηκε από τους Danwittayakul et al. [173]. Αποδοτικότητα αποδόμησης 80% επιτεύχθηκε μετά από 180 λεπτά ακτινοβόλησης με ένταση φωτός  $1060 \text{ Wm}^2$  [173]. Το ZnO εφαρμόστηκε για την αποδόμηση του Orange II υπό υπεριώδες ακτινοβολία το 100% της αποδοτικότητας φωτοαποδόμησης επιτεύχθηκε μετά από 60 λεπτά ακτινοβόλησης [174]. Η αποδόμηση του πράσινου του μεθυλίου εξετάστηκε με πλήρη απομάκρυνση χρωστικής μετά από 16 ώρες σε pH=10 και ορατή ακτινοβολία έντασης  $4,8 \text{ Wm}^2$  [175]. Το ZnO έχει επίσης διαπιστωθεί ότι επιτυγχάνει ικανοποιητική αποδοτικότητα αποδόμησης των Acid Red 18 [176], του πορτοκαλί του μεθυλίου [177] και του πορτοκαλί της ακριδίνης [178].

## Φωτοδιάβρωση ZnO

Η φωτοαστάθεια και η φωτοδιάβρωση του ZnO σε υδατικό διάλυμα υπό ακτινοβολία UV εμποδίζουν τη χρήση του ως αποτελεσματικού φωτοκαταλύτη στην επεξεργασία λυμάτων. Η φωτοδιάβρωση συμβαίνει σε 4 βήματα ως εξής (Εξισώσεις 1.37-1.40) [179]:



Είναι προφανές, ότι η αντίδραση μεταξύ των θετικών οπών και του επιφανειακού οξυγόνου του ZnO είναι ο βασικός παράγοντας για τη διάλυση του ZnO. Επιπλέον, οι κενές θέσεις στην επιφάνεια του ZnO οδηγούν επίσης σε φωτοδιάβρωση του ZnO [180-181]. Ορισμένες μελέτες ανέφεραν ότι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ZnO παρέμεινε μετά από μερικούς κύκλους [146,182]. Αντίθετα, η απόδοση φωτοαποδόμησης μειώθηκε σημαντικά από τη φωτοδιάβρωση [183-185]. Έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες για την υπέρβαση της φωτοδιάβρωσης του ZnO μέσω επιφανειακής τροποποίησης με ένα στρώμα πολυανιλίνης [186-187], γραφιτικού

άνθρακα [188], φουλλερένιο [189] και ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου [190]. Ο σχηματισμός ενός παθητικού στρώματος στην επιφάνεια ZnO, το οποίο είναι λιγότερο φωτοενεργό καταστέλλει τον ρυθμό φωτοδιάβρωσης [191-192]. Σύμφωνα με τους Kislov et al. (2009) [193], η εμφάνιση φωτοδιάβρωσης του ZnO εξαρτάται από τον προσανατολισμό, με μόνο το ZnO (0001)-O να υπέστη ισχυρή φωτοδιάβρωση, ενώ το ZnO (0001)-O και το ZnO (10-10) εμφάνισαν μόνο τοπική διάλυση σε θέσεις ελαττωμάτων.

## Τοξικότητα ZnO

Δεδομένου ότι το ZnO δεν έχει εμφανίσει καμία τοξικότητα στα ανθρώπινα κύτταρα, έχει χρησιμοποιηθεί σε καλλυντικά και αντιηλιακά σκευάσματα με την μορφή νανοσωματιδίων [194]. Τα σωματίδια σε νανοκλίμακα βελτιώνουν την διατήρηση του δέρματος και τις ιδιότητες εξασθένισης της υπεριώδους ακτινοβολίας, σε σύγκριση με τα μη νανοδομημένα υλικά [195]. Έχει αποδειχθεί ότι το ZnO μπορεί να υποστεί φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, ενώ εκτίθεται σε υπεριώδες φως και δημιουργεί αρκετά ROS ( $O_2\cdot$ ,  $H_2O_2$  και  $HO\cdot$ ) [196], τα οποία μπορούν να προκαλέσουν κυτταρική βλάβη και περιβαλλοντική τοξικότητα. Για πολλά είδη, συμπεριλαμβανομένων των ψαριών [197] και των φυκιών [198], το νανοδομημένο ZnO είναι εξαιρετικά τοξικό [194]. Το ZnO έχει παρόμοια τοξικότητα με το  $TiO_2$ , το οποίο χρησιμοποιείται επίσης ως συστατικό για αντιηλιακές λωσιών. Η τοξικότητα οφείλεται σε δύο παραμέτρους: το οξειδωτικό στρες λόγω του ROS που δημιουργείται και την απελευθέρωση ιόντων  $Zn^{2+}$  [199-200]. Ωστόσο, το νανοδομημένο ZnO είναι γνωστό για την αντιβακτηριακή του δράση σε πολλά είδη βακτηρίων [199]. Οι τοξικές ιδιότητες ZnO μελετώνται, τόσο σε χύδην συνθέσεις, όσο και στη νανοκλίμακα. Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι οι αντιμικροβιακές ιδιότητες βελτιώνονται, καθώς το μέγεθος μειώνεται έως το εύρος των νανομέτρων, καθώς το νανοδομημένο ZnO μπορεί να αλληλεπιδράσει τόσο με το εξωτερικό όσο και με το εσωτερικό των κυττάρων [201].

Αυτή η συγκεκριμένη ιδιότητα, ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπόψη, επειδή η απελευθέρωσή της στο περιβάλλον μπορεί να επηρεάσει τον μικροβιακό πληθυσμό σε συστήματα νερού και εδάφους. Οι μικροβιακές αποικίες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο περιβάλλον μέσω της βιοαποδόμησης διαφόρων τύπων οργανικής ύλης [202] και ενεργούν ως σταθεροποιητές αζώτου για τα φυτά. Σε αυτήν την περίπτωση, αποτελεί προτεραιότητα ο έλεγχος της απελευθέρωσής του στο περιβάλλον ή η μείωση της τοξικότητας των νανοδομών με κάποιο τρόπο.

## Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα

Συνολικά, το τροποποιημένο ZnO φαίνεται να είναι ο πιο υποσχόμενος φωτοκαταλύτης για υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό την επίδραση υπεριώδους/ορατής/ηλιακής

*Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ*

ακτινοβολίας. Πολλές μελέτες έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι η μείωση της πιθανότητας του ρυθμού ανασυνδυασμού φορέα φορτίου είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν την φωτοκαταλυτική δραστικότητα στην χρήση του τροποποιημένου φωτοκαταλύτη ZnO. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές τροποποίησης και χημικά πρόσθετα για την ελαχιστοποίηση των απωλειών ανασυνδυασμού φορέων φορτίου και επέκτειναν τη φασματική απόκριση του ZnO στο ορατό φάσμα εφαρμόζοντας μεταλλικές, μη μεταλλικές, RE-, συν-προσθήκες και σύζευξη με ημιαγωγό ZnO. Πολλοί ερευνητές προσπαθούν να επιτύχουν όχι μόνο υψηλότερη ενεργή επιφάνεια του φωτοκαταλύτη ZnO, αλλά και φωτοκαταλύτη ZnO που δρα στο ηλιακό φως, με αποτελεσματική φωτοκαταλυτική δραστικότητα. Με αυτόν τον τρόπο, η προσθήκη δοτών ηλεκτρονίων (καταναλωτές οπών) ή μεσολαβητών ηλεκτρονίων με ZnO μπορεί να βελτιώσει περαιτέρω τη φωτοκαταλυτική δραστικότητα, αντιδρώντας με θετικές οπές (ζώνη σθένους) αναστρέψιμα για να απαγορεύσει τον ανασυνδυασμό φορέων φορτίου, καθώς και να αποτρέψει την αντίστροφη αντίδραση (προσμίξεις αμετάλλων). Έχουν γίνει συνεχείς προσπάθειες για την επίτευξη του ηλιακού φωτοκαταλύτη ZnO με την ενσωμάτωση δοτών ηλεκτρονίων μαζί με το ZnO (RE-πρόσμιξη, συν-πρόσμιξη). Εκτός αυτού, οι ημιαγωγοί διακένου μικρής ζώνης μπορούν να εγχύσουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας ημιαγωγών μεγάλων διακένων ζώνης, με αποτέλεσμα τον αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίου και την υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση (σύζευξη ημιαγωγών). Έτσι, τα επίπεδα ενέργειας και η μεταφορά φορτίου θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη προσεκτικά κατά τον σχεδιασμό ενός τέτοιου συστήματος φωτοκαταλυτικής αποδόμησης για οργανική χρωστική, φαινολικές ενώσεις και επίμονους οργανικούς ρύπους (POPs). Η βιομηχανική εφαρμογή του τροποποιημένου φωτοκαταλύτη ZnO αναμένεται για το μέλλον, λόγω της υψηλής φωτοκαταλυτικής δραστικότητας, της φωτοσταθερότητας και της μη τοξικότητας. Παρόλα αυτά, περαιτέρω τροποποιήσεις είναι απαραίτητες για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας υπό την άμεση ακτινοβολία του ηλιακού φωτός, μειώνοντας την ενέργεια διακένου ζώνης και ελαχιστοποιώντας τις απώλειες ανασυνδυασμού. Έτσι, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες πιθανές προσεγγίσεις για την περαιτέρω αύξηση της αποτελεσματικότητας του φωτοκαταλύτη ZnO στη φωτοκαταλυτική δραστικότητα υπό ακτινοβολία του ηλιακού φωτός, που εφαρμόζεται ειδικά στον τομέα της αποδόμησης οργανικών χρωστικών, της αφαίρεσης φαινολικών ενώσεων και της αποδόμησης επίμονων οργανικών ρύπων (POPs). Πιστεύεται ότι ο τροποποιημένος φωτοκαταλύτης ZnO εξακολουθεί να επιτρέπει εκτεταμένη και εις βάθος μελέτη σχετικά με την ηλεκτρονική δομή και το πλέγμα, προκειμένου να κατανοηθεί η επίδραση των διαφορετικών προσμίξεων με κατιονικό, ανιονικό, διάκενο μικρού εύρους ημιαγωγού και στοιχείων στον φωτοκαταλύτη ZnO.

Η μοντελοποίηση απαιτείται, επομένως, για την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, καθώς και για το σχεδιασμό αποτελεσματικού

φωτοαντιδραστήρα/συστήματος για οργανικές χρωστικές, φαινολικές ενώσεις και επίμονους οργανικούς ρύπους (POPs) στη ροή των λυμάτων. Τα ακλόνητα αποτελέσματα θα ήταν η μηχανιστική κατανόηση της θεμελιώδους επιστήμης, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη διαχείριση της ρύπανσης των αποβλήτων, μέσω προηγμένων αντιδράσεων φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, προκειμένου να δημιουργηθεί ένα υγιές περιβάλλον διαβίωσης για τις επόμενες γενιές.

## Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>)

- [1] Lewis N.S., 2007. Toward cost-effective solar energy use. *Science*, 315, 798-801.
- [2] Kudo A., Miseki Y., 2009. Heterogenous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 38, 253-278.
- [3] Fujishima A., Zhang X.T, Tryk D.A., 2008. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63, 515-582.
- [4] Vinu R., Madras G., 2010. Environmental remediation by photocatalysis. *Journal of the Indian Institute of Science*, 90, 189-229.
- [5] Janotti A., Van de Walle C.G., 2009. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72 (12), 126501.
- [6] Reynolds D.C, Look D.C., Jogai B., Litton C.W., Cantwell G., Harsch W.C., 1999. Valence band ordering in ZnO. *Physical Review B*, 60 (4), 2340-2344.
- [7] Chen Y., Bagnall D.M., Koh H.J., Park K.T., Hiraga K., Zhu Z.Q., Yao T., 1998. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire; growth and characterization. *Journal of Applied Physics*, 84 (7), 3912-3918.
- [8] Reynolds D.C, Look D.C., Jogai B., 1996. Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO. *Solid State Communications*, 99 (12), 873-875.
- [9] King D.S., Nix R.M., 1996. Thermal stability and reducibility of ZnO and Cu/ZnO catalysts. *Journal of Catalysis*, 160, 76-83.
- [10] Porter F.C., 1991. *Zinc Handbook: Properties, Processing and Use in Design*, first ed. Marcel Dekker, New York USA.
- [11] Ogale S.B., 2005. *Thin films and heterostructures for oxide electronics*. Springer (Springer-Verlag, US).
- [12] Nickel N.H., Terykov E., 2005. *Zinc Oxide- A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*. Springer Netherlands. Springer Science + Business Media B.V.
- [13] Look D.C., 2001. Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering: B*, 80 (1-3), 383-387.
- [14] Zaleska- Medynska A., 2018. Metal oxide-based photocatalysis: fundamentals and prospects for application, 51- 64, SPi Global, India
- [15] Capek I., 2004. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (W/O) microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110, 149-74.
- [16] Yang P., Zhao D., Margolese D.I., Chmelka B.F., Stucky G.D., 1998. Generalized syntheses of large- pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature* 396, 152.
- [17] Liu S.-H., Syu H.-R., 2013. High visible-light photocatalytic hydrogen evolution of C, N-codoped mesoporous TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared via an ionic- liquid- template approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 13856-13865.
- [18] Lidström P., Tiemey J., Wathey B., Westman J., 2001. Microwave assisted organic synthesis- a review. *Tetrahedron*, 57, 9225- 9283.

- [19] Suslick, S., Bang, H., 2010. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Adv. Mater.* 22, 1039-1059.
- [20] Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., Schmuki, P., 2007. TiO<sub>2</sub> nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 11, 3-18
- [21] Sabapathy, M., Christdoss Pushpam, S.D., Basavaraj, M.G., Mani, E., 2015. Synthesis of single and multipatch particles by dip-coating method and self-assembly thereof. *Langmuir* 31, 1255-1261.
- [22] Colson, P., Henrist, C., Cloots, R., 2013. Nanosphere lithography: a powerful method for the controlled manufacturing of nanomaterials, *J. Nanomater.* 2013, 948510, 19.
- [23] Peng, W.Q., Qu, S.C., Cong, G.W., Wang, Z.G., 2006. Synthesis and temperature-dependent near-band-edge emission of chain-like Mg-doped ZnO nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 88 (10), 101902
- [24] Sharmaa, B.K., Khare, N., Haranath, D., 2010. Photoluminescence lifetime of Al-doped ZnO films in visible region. *Solid State Commun.* 150 (47-48), 2341-2345.
- [25] Schmidt-Mende, L., MacManus-Driscoll, J.L., 2007. ZnO nanostructures, defects, and devices. *Mater. Today* 10 (5), 40-48.
- [26] Anandan, S., Ohashi, N., Miyauchi, M., 2010. ZnO-based visible-light photocatalyst: band-gap engineering and multi-electron reduction by co-catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 100 (3-4), 502-509.
- [27] Hasnat, M.A., Uddin, M.M., Samed, A.J.F., Alam, S.S., Hossain, S., 2007. Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO<sub>2</sub> and ZnO surfaces. *J. Hazard. Mater.* 147 (1-2), 471-477.
- [28] Peternel, I.T., Koprivanac, N., Bozic, A.M.I., Kusic, H.M., 2007. Comparative study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and photo-fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 148 (1-2), 477-484.
- [29] Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A.R., 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 162 (2-3), 317-322.
- [30] Behnajady, M.A., Modirhahla, N., Hamzavi, R., 2006. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J. Hazard. Mater.* 133 (1-3), 226-232.
- [31] Gomez-Solis, C., Ballesteros, J.C., Torres-Martinez, L.M., Juarez-Ramirez, I., Torres, L.A.D., Zarazua-Morin, M.E., Lee, S.W., 2015. Rapid synthesis of ZnO nano-corncobs from Nital solution and its application in the photodegradation of Methyl Orange. *K. Photochem. Photobiol. A Chem.* 298, 49-54.
- [32] Dubbaka, S., 2008. Branched Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Photo Catalysis Study for Application in Dye Sensitized Solar Cells, UMI Microform. ProQuest LLC, USA.

- [33] Baruah, S., Dutta, J., 2009. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (1), 013001.
- [34] Moore, D., Wang, Z.L., 2006. Growth of anisotropic one-dimensional ZnS nanostructures. *J. Mater. Chem.* 16 (40), 3898-3905.
- [35] Maggard, P.A., Stern, S.L., Poeppelmeier, K.R., 2001. Understanding the role of helical chains in the formation of noncentrosymmetric solids. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (31), 7742-7743.
- [36] Morkoç, H., Özgür, Ü., 2009. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. First ed. Wiley- VCH, UK.
- [37] Erhart, P., Albe, K., 2006. Diffusion of zinc vacancies and interstitials in zinc oxide. *Appl. Phys. Lett.* 88, 201918.
- [38] Jagadish, C., Pearson, S., 2006. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, first e. Elsevier Science, Gainesville USA.
- [39] Kong, X.Y., Wang, Z.L., 2003. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings and nanorings of piezoelectric nanobelts. *Nano Lett.* 3 (12), 1625-1631.
- [40] Hughes, W.L., Wang, Z.L., 2004. Formation of piezoelectric single- crystal nanorings and nanobows. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (21), 6703-6709.
- [41] Wang, Z.L., 2004. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys. Condens. Matter* 16 (25), R829-R858.
- [42] Fang, T.-H., Chang, W.-J., Lin, C.-M., 2007. Nanoindentation characterization of ZnO thin films, *Mater. Sci. Eng. A* 452-453, 715-720.
- [43] Kucheyev, S.O., Bradby, J.E., Williams, J.S., Jagadish, C., 2002. Mechanical deformation of single- crystal ZnO. *Appl. Phys. Lett.* 80 (6), 956-958.
- [44] Zhang, X., Qin, J., Xue, Y., Yu, P., Zhang, B., Wang, L., Liu, R., 2014c. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. *Sci. Rep.* 4, 4596.
- [45] Jian, S.R., Teng, I.-J., Yang, P.-F., Lai, Y.-S., Lu, J.-M., Chang, J.-G., Ju, S.-P., 2008. Surface morphological and nanomechanical properties of PLD-derived ZnO thin films. *Nanoscale Res. Lett.* 3 (5), 186-193.
- [46] Hwang, D.K., Oh, M.S., Lim, J.-H., Park, S.-J., 2007. ZnO thin films and light-emitting diodes, *J. Phys. D Appl. Phys.* 40 (22), R387-R412.
- [47] Coleman, V.A., Bradby, J.E., Jagadish, C., 2005. Mechanical properties of ZnO epitaxial layers grown on a- and c-axis sapphire. *Appl. Phys. Lett.* 86 (20), 203105.
- [48] Lu, J.G., Ye, Z.Z., Huang, J.Y., Zhu, L.P., Zhao, B.H., 2006. ZnO quantum dots synthesized by a vapor phase transport process. *Appl. Phys. Lett.* 88, 063110.
- [49] Tan, S.T., Chen, B.J., Sun, X.W., Fan, W.J., 2005. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal- organic chemical-vapor deposition. *J. App. Phys.* 98 (1), 013505.
- [50] Liu, K., Sakurai, M., Aono, M., 2010, ZnO-based ultraviolet photodetectors. *Sensors* 10 (9), 8604-8634.

- [51] Rodnyi, P.A., Khodyuk, I.V., 2011. Optical and luminescence properties of zinc oxide. *Opt. Spectrosc.* 111 (5), 776-785.
- [52] Umar, A., 2009. Growth of Comb-like ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells applications. *Nanoscale Res. Lett.* 4 (9), 1004-1008.
- [53] Wang, H.Q., Wang, C.Z., Jia, L.C., Tang, C.J., Li, G.H., 2007. Polychromatic visible photoluminescence in porous ZnO nanotubes. *J. Phys. D Appl. Phys.* 40 (21), 6549-6553.
- [54] Hong, W.-K., Jo, G., Kwon, S.-S., Song, S., Lee, T., 2008b. Electrical properties of surface-tailored ZnO nanowire field-effect transistors. *IEEE Trans. Electron Devices* 55 (11), 3020-3029.
- [55] Hullavarad, S., Hullavarad, N., Look, D., Claflin, B., 2009. Persistent photoconductivity studies in nanostructured ZnO UV sensors, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (12), 1421-1427.
- [56] Kurbanov, S., Yang, W.C., Kang, T.W., 2011. Kelvin probe force microscopy of defects in ZnO nanocrystals associated with emission at 3.31 eV. *App. Phys. Express* 4 (2), 021101.
- [57] Sun, X.W., Liu, Z.J., Chen, Q.C., Lu, W.H., Song, T., Wang, C.W., 2006. Heat capacity of ZnO with cubic structure at high temperature. *Solid State Commun.* 140 (5), 219-224.
- [58] Serpone, N., Pelizzetti, E., 1989. *Photocatalysis: Fundamentals and applications*, first Ed. Wiley-Interscience, John Wiley and Sons, Inc., New York, USA.
- [59] Sanchez, E., Lopez, T., 1995. Effect of the preparation method on the bandgap of titania and platinum-titania sol-gel materials. *Mater. Lett.* 25, 271-275.
- [60] Kato, S., Hirano, Y., Iwata, M., Sano, T., Takeuchi, K., Matsuzawa, S., 2005. Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide. *Appl. Catal. B Environ.* 57 (2), 109-115.
- [61] Batzil, M., Morales, E.H., Diebold, U., 2006. Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of TiO<sub>2</sub> rutile and anatase. *Phys. Rev. Lett.* 96, 026103.
- [62] Irie, H., Watanabe, Y., Hashimoto, K., 2003. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>xN<sub>x</sub> powders. *J. Phys. Chem. B* 107 (23), 5483-5486.
- [63] Navageni, K., Hedge, M.S., Ravishankar, N., Subbanna, G.N., Madras, G., 2004. Synthesis and structure of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with lower band gap showing high photocatalytic activity. *Langmuir* 20 (7), 2900-2907.
- [64] Dong, F., Zhao, W., Wu, Z., Guo, S., 2009. Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by thermal decomposition. *J. Hazard. Mater.* 162 (2-3), 763-770.
- [65] Chu, F.-H., Huang, C.-W., Hsin, C.L., Wang, C.W., Yu, S.-Y., Yeh, P.-H., Wu, W.W., 2012. Well-aligned ZnO nanowires with excellent field emission and photocatalytic properties. *Nanoscale* 4 (5), 1471-1475.
- [66] Lai, Y., Meng, M., Yu, Y., Wang, X., Ding, T., 2011. Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance. *Appl. Catal. B. Environ.* 105 (3-4), 335-345.



- [67] Li, M., Xing, G., Ah Qune, L.F.N, Xing, G., Wu, T., Huan, C.H.A., Zhang, X., Sum, T.C., 2012. Tailoring the charge carrier dynamics in ZnO nanowires: the role of surface hole/electron traps. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 3075-3082.
- [68] Li, H., Liang, C., Zhong, K, Liu, M., Hope, G.A., Tong, Y., Liu, P., 2009. The modulation of optical property and its correlation with microstructures of ZnO nanowires. *Nanoscale Res. Lett.* 4, 1183-1190.
- [69] Wang, J., Tafen, D.N., Lewis, J.P, Hong, Z., Manivannan, A., Zhi, M., Li, M., Wu, N., 2009a. Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanobelts. *J. Am. Soc.* 131 (34), 12290-12297.
- [70] Maiti, U.N., MAiti, S., Chattopadhyay, K.K., 2012. An ambient condition, one pot route for large scale production of ultrafine (<15nm) ZnO nanowires from commercial zinc exhibiting excellent recyclable catalytic performance: approach extendable to CuO nanostructures. *CrystEngComm* 14, 640-647.
- [71] Liu, Y., Kang, Z.H., Chen, Z.H., Shafiw, I., Zapien, J.A., Bello, I., Zhang, W.J., Lee, S.T., 2009. Synthesis, characterization and photocatalytic application of different ZnO nanostructures in array configurations. *Cryst. Growth Des.* 9, 3222-3227.
- [72] Zheng, Y., Chen, C., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., Wei, K., Zhu, J., Zhu, Y., 2007. Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: correlation between structure and property. *Inorg. Chem.* 46 (16), 6675-6682.
- [73] Patil, A.B., Patil, K.R., Pardeshi, S.K., 2010. Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO. *J. Hazard Mater.* 183 (1-3), 315-323.
- [74] Dutta, R.K., Nenavathu, B.P., Taludkar, S., 2014. Anomalous antibacterial activity and dye degradation by selenium doped ZnO nanoparticles. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 114, 218-224.
- [75] Nenavathu, B.P., Krishna Rao, A.V.R., Goyal, A., Kapoor, A., Dutta, R.K., 2013. Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic degradation efficiency of Se doped ZnO nanoparticles using trypan blue as a model dye. *Appl. Catal. A General* 459, 106-113.
- [76] Zhang, D., Zeng, F., 2012. Visible light- activated cadmium doped ZnO nanostructured photocatalyst for the treatment of methylene blue dye. *J. Mater. Sci.* 47 (5), 2155-2161.
- [77] Kumar, K., Chitkara, M., Sandhu, I.S., Mehta, D., Kumar, S., 2014a. Photocatalytic optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route. *J. Alloys Compd.* 588, 681-689.
- [78] Ahmad, M., Ahmed, E., Hong, Z.L., Jiao, X.L., Abbas, T., Khalid, N.R., 2013a. Enhancement in visible light responsive photocatalytic activity by embedding Cu-doped ZnO nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* 285 (part B), 702-712.
- [79] Han, Z., Li, S., Chu, J., Chen, Y., 2013. Electrospun Pd- doped ZnO nanofibers for enhanced photocatalytic degradation of Methylene Blue. *J. Sol Gel Sci. Technol.* 66 (1), 139-144.

- [80] Karunakaran, C., Rajeswari, V., Gomathisankar, P., 2011. Combustion synthesis of ZnO and Ag- doped ZnO and their bactericidal and photocatalytic activities. *Superlattices microstruct.* 50 (3), 234-241.
- [81] Zhon, J.B., Li, J.Z., He, X.Y., Zeng, J., Lu, Y., Hu, W., Shen, Y.C., 2012a. Fabrication of B3+ doped ZnO with enhanced photocatalytic performance, *Appl. Surf. Sci.* 258 (11), 4929-4933.
- [82] Sahel, R., Djaja, N.F., 2014. Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV-light. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 130, 581-590.
- [83] Wu, C., Shen, L., Yu, H., Zhang, Y.-C., Huang, Q., 2012. Solvothermal synthesis of Cu-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity. *Mater. Lett.* 74, 236-238.
- [84] Xiaoliang, W., Shihua, D., Yong, P., Qin, X., Yun, L., 2013. Study of the photocatalytic activity of Na and Al-doped ZnO powders. *Ferroelectrics* 455 (1), 90-96.
- [85] Zhang, P., Hong, R.Y., Chen, Q., Feng, W.G., 2014b. On the electrical conductivity and photocatalytic activity of aluminum-doped zinc oxide. *Powder Technol.* 253, 360-367.
- [86] Ahmad, M., Ahmed, E., Zhang, Y., Khalid, N.R., Xu, J., Ullah, M., Hong, Z., 2013b. Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis, *Curr. Appl. Phys.* 13 (4), 697-704.
- [87] Benhebal, H., Chaib, M., Leonard, A., Lambert, S.D., Crine, M., 2012. Photodegradation of phenol and benzoic acid by sol-gel-synthesized alkali metal-doped ZnO. *Mater. Sci. Semicond. Process* 15 (3), 264-269.
- [88] He, R., Hocking, R.K., Tsuzuki, T., 2012. Co-doped ZnO nanopowders: location of cobalt and reduction in photocatalytic activity. *Mater. Chem. Phys.* 132 (2-3), 1035-1040.
- [89] Kumar, S., Sahare, P.D., 2012. Nd-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial. *J. Rare Earths* 30 (8), 761-768.
- [90] Yayapao, O., Thongtem, T., Phuruangrat, A., Thongtem, A., 2013a. Ultrasonic- assisted synthesis of Nd- doped ZnO for photocatalysis. *Mater. Lett.* 90, 83-86.
- [91] Yayapao, O., Thongtem, T., Phuruangrat, A., Thongtem, A., 2013b. Sonochemical synthesis of Dy- doped ZnO nanostructures and their photocatalytic properties. *J. Alloys Compd.* 576, 72-79.
- [92] Yu, K.S., Shi, J.Y., Zhang, Z.I., Liang, Y.M., Liu, W., 2013. Synthesis, characterization and photocatalysis of ZnO and Er-doped ZnO. *J. Nanomater.* 2013, 5. Article ID 372951.
- [93] Phuruangrat, A. Yayapao, O., Thongtem, T., Thongtem, S., 2014b. Synthesis and characterization of europium-doped zinc oxide photocatalyst. *J. Nanomater.* 2014, 9, Article ID 367529.
- [94] Phuruangrat, A. Yayapao, O., Thongtem, T., Thongtem, S., 2014c. Preparation, characterization and photocatalytic properties of Ho doped ZnO nanostructures, synthesized by sonochemical method. *Superlattices microstruct.* 67, 118-126.

- [95] Zong, Y., Li, Z., Wang, X., Ma, J., Men, Y., 2014. Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped nanoparticles. *Ceram. Int.* 40 (7, Part B).10375-10382
- [96] Senthilraja, A., Subash, B., Krishnakumar, B., Rajamanickam, D., Swaminathan, M., Shanthi, M., 2014. Synthesis, characterization and catalytic activity of co-doped Ag-Au-ZnO for MB dye degradation under UVA light. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 22, 83-91.
- [97] Vignesh, K., Rajarajan, M., Suganthi, A., 2014. Visible light assisted photocatalytic performance of Ni and Th co-doped ZnO nanoparticles for the degradation of Methylene Blue dye. *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (5), 3826-3833.
- [98] Subash, B, Krishnakumar, B, Velmurugan, R., Swaminathan, M., Shanthi, M., 2012. Synthesis of Ce co-doped Ag-ZnO Photocatalyst with excellent performance for NBB dye degradation under natural sunlight illumination. *Catal. Sci. Technol.* 2 (11), 2319-2326.
- [99] Zhang, X., Dong, S., Zhou, X., Yan, L., Chen, G., Dong, S., Zhou, D., 2015. A facile one- pot synthesis of Er-Al co-doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic performance under visible light. *Mater. Lett.* 143, 312-314.
- [100] Subash, B., Krishnakumar, B., Swaminathan, M., Shanthi, M., 2013a. Highly efficient, solar active, and reusable photocatalyst: Zr- loaded Ag-ZnO for reactive red 120 dye degradation with synergistic effect and dye-sensitized mechanism. *Langmuir* 29 (3), 939-949.
- [101] Subash, B., Krishnakumar, B., Swaminathan, M., Shanthi, M., 2013b. Highly active Zr co-doped Ag-ZnO photocatalyst for the mineralization of Acid Black 1 under UV-A light illumination. *Mater. Chem. Phys.* 121 (1), 114-120.
- [102] Saravanan, R., Shankar, H., Prakash, T., Narayanan, V., Stephen, A., 2011. ZnO/CdO composite nanorods for photocatalytic degradation of Methylene Blue under visible light. *Mater. Chem. Phys.* 125 (1-2), 277-280.
- [103] Samadi, M., Pourjavadi, A., Moshfegh, A.Z., 2014. Role of CdO addition on the growth and photocatalytic activity of electrospun ZnO nanofibers- UV vs visible light. *Appl. Surf. Sci.* 298, 147-154.
- [104] Liu, I-T., Hon, M.H., Teoh, L.G., 2014. The preparation, characterization and photocatalytic activity of radical- shaped CeO<sub>2</sub>-ZnO microstructures. *Ceram. Int.* 40, 4019-4024.
- [105] Liu, B., Liu, T., Wang, Y., Wang, Z., 2012a. ZnO/grapheme oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible- light driven photocatalytic performance. *J. Colloid Interface Sci.*, 377 (1), 114-121.
- [106] Dai, K., Lu, L., Liang, C., Dai, J., Zhu, G., Liu, Z., Liu, Q., Zhang, Y., 2014. Graphene oxide modified ZnO nanorods hybrid with high reusable photocatalytic activity under UV-LED irradiation. *Mater. Chem. Phys.* 143 (3), 1410-1416.
- [107] Xu, H., Liu, C., Li, H, Xu, Y., Xia, J., Yin, S., Liu, L., Wu, X., 2011. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of NaNbO<sub>3</sub>/ZnO heterojunction photocatalysts. *J. Alloys Compd.* 509 (37), 9157-9163.

- [108] Zhou, X., Shi, T., Zhou, H., 2012. Hydrothermal preparation of ZnO-reduced graphene oxide hybrid with high performance in photocatalytic degradation. *Appl. Surf. Sci.* 258 (17), 6204-6211.
- [109] Uddin, M.T., Nicolas, Y., Olivier, C., Toupance, T., Servant, L., Muller, M.M., Kleebe, H.J., Ziegler, J., Jaegermann, W., 2012. Nanostructured SnO<sub>2</sub>-ZnO heterojunction photocatalyst showing enhanced photocatalytic activity for the degradation of organic dyes. *Inorg. Chem.* 51 (14), 7764-7773.
- [110] Pant, H.R., Park, C.H., Pant, B., Tijing, L.D., Kim, H.Y., Kim, C.S., 2012. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of ZnO-nanoflower containing TiO<sub>2</sub> NPs. *Ceram. Int.* 38 (4), 2943-2950.
- [111] Jiang, J., Zhang, X., Sun, P., Zhang, L., 2011. ZnO-BiOI heterostructures- photoinduced charged-transfer property and enhanced visible-light photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C* 115 (42), 2055-20564.
- [112] Liu, Z.-L., Deng, J.-C., Deng, J.-J., Li, F.-F., 2008. Fabrication and photocatalysis of CuO/ZnO nano-composites via a new method. *Mater. Sci. Eng. B* 150 (2), 99-104.
- [113] Xu, C., Cao, I., Su, G., Liu, H., Yu, Y., Qu, X., 2010. Preparation of ZnO/Cu<sub>2</sub>O compound photocatalyst and application in treating organic dyes. *J. Hazard. Mater.* 176 (1-3), 807-813.
- [114] Hong, R.Y., Zhang, S.Z., Di, G.Q., Li, H.Z., Zheng, Y., Ding, J., Wei, D.G., 2008a. Preparation, characterization and application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO core/shell magnetic nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* 43 (8-9), 2457-2768.
- [115] Xia, J., Wang, A., Liu, X., Su, Z., 2011. Preparation and characterization of bifunctional, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposites and their use as photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* 257 (23), 9724-9732.
- [116] Yang, Z., Lv, L., Dai, Y., Xu, Z., Qian, D., 2010. Synthesis of ZnO- SnO<sub>2</sub> composite oxides by CTAB-assisted co-precipitation and photocatalytic properties. *Appl. Surf. Sci.* 256 (9), 2898-2902.
- [117] Hsu, C.C., Wu, N.I., 2005. Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/ZnO<sub>2</sub> composite. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 172 (3), 269-274.
- [118] Yang, Y., Xu, L., Su, C., Che, J., Sun, W., Gao, H., 2014. Electrospun ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers with enhanced photocatalytic activity. *J. Nanomater.* 2014, 7. Article ID: 130539.
- [119] Li, B., Wang, Y., 2011a. Synthesis, microstructure and photocatalysis of ZnO/CdS nano-heterostructure. *J. Phys. Chem. Solids* 72 (10), 1165-1169.
- [120] Li, B., Wang, Y., 2010. Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuO nanocomposite. *Superlattices microstruct.* 47, 615-623.
- [121] Li, C., Chen, R., Zhang, X., Shu, S., Xiong, J., Zheng, Y., Dong, W., 2011b. Electrospinning of CeO<sub>2</sub>-ZnO composite nanofibers and their photocatalytic property. *Mater. Lett.* 65 (9), 1327-1330.

- [122] Lam, S.-M., Sin., J.-C., Abdullah, A.Z., Mohamed, A.R. 2013a. ZnO nanorods surface-decorated by WO<sub>3</sub> nanoparticles for photocatalytic degradation of endocrine disruptors under a compact fluorescent lamp. *Ceram. Int.* 39 (3), 2343-2352.
- [123] Feng, X., Guo, H., Patel, K., Zhou, H., Lou, X., 2014. High performance, recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of phenol. *Chem. Eng. J.* 244, 327-334.
- [124] Lam, S.-M., Sin, J.C., Satoshi, I., Abdullah, A.Z., Mohamed, A.R., 2014. Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZnO nanorod composites and the mechanism study. *Appl. Catal. A General* 471, 126-135.
- [125] Balachandran, S., Swaminathan, M., 2012. Facile fabrication of heterostructured Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO photocatalyst and its enhanced photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C* 116 (5), 26306-26312.
- [126] Sathishkumhar, P., Sweena, R., Wu, J.J., Anandan, S., 2011. Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 171, 136-140.
- [127] Helaili, N., Bessekhoud, Y., Bouguelia, A., Trari, M., 2010. P-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO heterojunction applied to visible light orange II degradation. *Sol. Energy* 84 (7), 1187-1992.
- [128] Sakthivel, S., Geissen, S.U., Bahnemann, D.W., Murugesan, V., Vogelpohl, A. 2002. Enhancement of photocatalytic activity by semiconductor heterojunctions:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, and CdS deposited on ZnO. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 148 (1-3), 283-293.
- [129] Lam, S.-M., Sin, J.-C., Abdullah, A.Z., Mohamed, A.R., 2013c. Investigation on visible-light photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in the presence of MoO<sub>3</sub>/ZnO nanorod composites. *J. Mol. Catal. A Chem.* 370, 123-131.
- [130] Zhang, C., Zhang, J., Su, Y., Xu, M., Yang, Z., Zhang, Y., 2014a. ZnO nanowire/reduced graphene oxide nanocomposites for significantly enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine 6G. *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostructures* 56, 251-255.
- [131] Kuzhalosai, V., Subash, B., Senthilraja, A., Dhatshanamurthi, P., Shanthi, M., 2013. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of SnO<sub>2</sub>-ZnO composite under UV-A light. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 115, 876-882.
- [132] Pozan, G.S., Kambur, A., 2014. Significant enhancement of photocatalytic activity over bifunctional ZnO-TiO<sub>2</sub> catalyst for 4-chlorophenol degradation. *Chemosphere* 105, 152-159.
- [133] Yu, C., Yang, K., Shu, Q., Yu, J.C., Cao, F., Li, X., 2011. Preparation of WO<sub>3</sub>/ZnO composite photocatalyst and its photocatalytic performance. *Chin. J. Catal.* 32 (3-4), 555-565.
- [134] Liao, W., Zheng, T., Wang, P., Tu, S., Pan, W., 2010. Efficient microwave-assisted photocatalytic degradation of endocrine disruptor dimethyl phthalate over composite catalyst ZrO<sub>x</sub>/ZnO. *J. Environ. Sci.* 22 (11), 1800- 1806.
- [135] Shang, M., Wang, W.Z., Zhang, L., Sun, S. M., Wang, L., Zhou, L., 2009. 3D Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> hierarchical heterostructure: controllable synthesis and enhanced visible photocatalytic degradation performances. *J. Phys. Chem. C.* 113 (33), 14727-14731.

- [136] Wang, X.W., Liu, G., Chen, Z.G., Li, F., Wang, L.Z., Lu, G.Q., Cheng, H.M., 2009b. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by prolonging the lifetime of carriers in ZnO/CdS heterostructures. *Chem. Commun.* 3452-3454.
- [137] Peng, L.L., Xie, T.F., Lu, Y.C., Fan, H.M., Wang, D.J., 2010. Synthesis, photoelectric properties and photocatalytic activity of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterogenous photocatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 8033-8041.
- [138] Mrowetz, M., Selli, E., 2006. Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO<sub>2</sub> and ZnO water suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 180 (1-2), 15-22.
- [139] Kositzki, M., Poullos, I., Samara, K., Tsatsaroni, E., Darakas, E., 2007. Photocatalytic oxidation of Cibacron Yellow LS-R.J. *Hazard. Mater.* 146 (3), 680-685.
- [140] Chatzitakis, A., Berberidou, C., Paspaltsis, I., Kyriakou, G., Sklaviadis, T., Poullos, I., 2008. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. *Water Res.* 42 (1-2), 386-394.
- [141] Lu, C., Wu, Y., Mai, F., Chung, W., Wu, C., Lin, W., Chen, C., 2009. Degradation efficiencies and mechanisms of the ZnO-mediated photocatalytic degradation of Basic Blue 11 under visible light irradiation. *J. Mol. Catal. A Chem.* 310 (1-2), 159-165.
- [142] Hayat, K., Gondal, M.A., Khaled, M.M., Ahmed, S., Shemsi, A.M., 2011. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its applications in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water. *Appl. Catal. A General* 393 (1-2), 122-139.
- [143] Lai, Y., Meng, M., Yu, Y., 2010. One-step synthesis, characterizations and mechanistic study of nanosheets-constructed fluffy ZnO and Ag/ZnO spheres used for Rhodamine B photodegradation. *Appl. Catal. B Environ.* 100 (3-4), 491-501.
- [144] Assi, N., Mohammadi, A., Manuchehri, Q.S., Walker, R.B., 2015. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticle synthesized by a microwave- assisted combustion method and catalytic activity for the removal of ortho-nitrophenol. *Desalin. Water Treat.* 54 (7), 1939-1948.
- [145] Rabindranathan, S., Devipriya, S., Yesodharan, S., 2003. Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides. *J. Hazard. Mater.* 102 (2-3), 217-229.
- [146] Akyol, A., Bayramoglu, M., 2005. Photocatalytic degradation of remazol red F3B using ZnO catalyst. *J. Hazard. Mater.* 124 (1-3), 241-246.
- [147] Sirtori, C., Altvater, P.K., Freitas, A.M.D., Peralta-Zamora, R.G., 2006. Degradation of aqueous solutions of camphor by heterogeneous photocatalysis. *J. Hazard. Mater.* 129 (1-3), 110-115.
- [148] Mahalakhsmi, M., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., 2007. Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides. *J. Hazard. Mater.* 143 (1-2), 240-245.
- [149] Wu, W., Gao, S., Tu, W., Chen, J., Zhang, P., 2010. Intensified photocatalytic degradation of nitrobenzene by pickering emulsion of ZnO nanoparticles. *Particuology* 8 (5), 453-457.

- [150] Haque, M.M., Muneer, M., Bahnemann, D.W., 2006. Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of a herbicide derivative, chlorotoluron, in aqueous suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 40 (15), 4765-4770.
- [151] Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010. Recent developments in photo-catalytic water treatment technology: a review. *Water Res.* 44 (10), 2997-3027.
- [152] Davis, A., Huang, C., 1989. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. *Water Sci. Technol.* 21 (6-7), 455-464.
- [153] Shafaei, A., Nikazar, M., Arami, M., 2010. Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: comparative study. *Desalination* 252 (1-3), 8-16.
- [154] Malato, S., Blanco, J., Campos, A., Caceres, J., Guillard, C., Herrmann, J.M., Fernandez-Alba, A.R., 2003. Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale. *Appl. Catal. B Environ.* 42 (4), 349-357.
- [155] Rincon, A.G., Pulgarin, C., 2005. Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO<sub>2</sub> photo-assisted treatment of mixed E.coli and Bacillus sp. And bacterial community present in wastewater. *Catal. Today* 101 (3-4), 2340-2344.
- [156] Bayarri, B., Abellan, M.N., Gimenez, J., Esplugas, S., 2007. Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogenous photocatalysis. *Catal. Today* 129 (1-2), 231-239.
- [157] Herrmann, J.M., 1999. Heterogenous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 53 (1), 115-129.
- [158] Gaya, U.I., Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9 (1), 1-12.
- [159] Wei, L., Shifu, C., Wei, Z., Sujuan, Z., 2009. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *J. Hazard. Mater.* 164 (1), 154-160.
- [160] Selvam, K., Muruganandham, M., Muthuvel, I., Swaminathan, M., 2007. The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol. *Chem. Eng. J.* 128 (1), 51-57.
- [161] Singh, H.K., Saquib, M., Haque, M.M., Muneer, M., 2007. Heterogeneous photocatalysed degradation of 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous suspensions. *J. Hazard. Mater.* 142 (1-2), 374-380.
- [162] Dixit, A., Hunag, C., 1989. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. *Water Sci. Technol.* 21 (6-7), 455-464.
- [163] Khattab, I.A., Ghaly, M.Y., Sterlund, I.O., Ali, M.E.M., Farah, J.Y., Zaher, F.M., Badawy, M.I., 2012. Photocatalytic degradation of azo dye reactive red 15 over synthesized titanium and zinc oxides photocatalysts: a comparative study. *Desalin. Water Treat.* 48 (1-3), 120-129.
- [164] Shanthi, M., Kuzhalosai, V., 2012. Photocatalytic degradation of an azo dye, Acid Red 27, in aqueous solution using nano ZnO. *Indian J. Chem.* 51 (3), 428-434.



- [165] Yussof, N.A., Ong, S.A., Ho, L.N., Wong, Y.S., Khalik, W.F., 2014. Degradation of phenol through solar- photocatalytic treatment by zinc oxide in aqueous solution. *Desalin. Water Treat.* 54 (6), 1621-1628.
- [166] Seyed-dorraj, M.S., Daneshvar, N., Aber, S., 2009. Influence of inorganic oxidants and metal ions on photocatalytic activity of prepared zinc oxide nanocrystals. *Glob. Nest. J.* 11 (4), 535-545.
- [167] Hazime, R., Nguyen, Q.H., Ferronato, C., Salvador, A., Jaber, F., Chovelon, J.-M., 2014. Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO<sub>2</sub>, UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 286-291.
- [168] Krishnakumar, B., Selvam, K., Velmurugan, R., Swaminathan, M., 2010. Influence of operational parameters on photodegradation of Acid Black 1 with ZnO. *Desalin. Water Treat.* 24 (1-3), 132-139.
- [169] Gaya, U.I., Abdullah, A.H., Zainal, Z., Hussein, M.Z., 2009. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: intermediates, influence of dosage and inorganic anions. *J. Hazard. Mater.* 168 (1), 57-63.
- [170] Mijin, D., Savic, M, Snezana, P., Smiljanic, A., Glavaski, O., Jovanovic, M., Petrovic, S., 2009. A study of the photocatalytic degradation of metamitron in ZnO water suspensions. *Desalination* 249 (1), 286-292.
- [171] Evgenidou, E., Fytianos, K., Poulios, I., 2005b. Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 175, 29-38.
- [172] Elmolla, E.S., Chaudhuri, M., 2010. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *J. Hazard. Mater.* 173 (1-3), 445-449.
- [173] Danwittayakul, S., Jaisai, M., Dutta, J., 2015. Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites. *Appl. Catal. B Environ.* 163, 1-8.
- [174] Siuleiman, S., Kaneva, N., Bojinovaa, A., Papazova, Apostolov, A.Dimitrov, D., 2014. Photodegradation of Orange II by ZnO and TiO<sub>2</sub> powders and nanowire ZnO and ZnO/TiO<sub>2</sub> thin films. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects* 460, 408-413.
- [175] Mai, F.D., Chen, C.C., Chen, J.L., Liu, S.C., 2008. Photodegradation of Methyl Green using visible irradiation in ZnO suspensions: Determination of the reaction pathway and identification of intermediates by a high-performance liquid chromatography-photodiode array-electrospray ionization-mass spectrometry method. *J. Chromatogr. A* 1189 (1-2), 355-365.
- [176] Sobana, N., Swaminathan, M., 2007. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Acid Red 18 by ZnO. *Sep. Purif. Technol.* 56 (1), 101-107.
- [177] Xie, J., Li, Y., Zhao, W., Bian, L., Wei, Y., 2011. Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies. *Powder Technol.* 207 (1-3), 140-144.

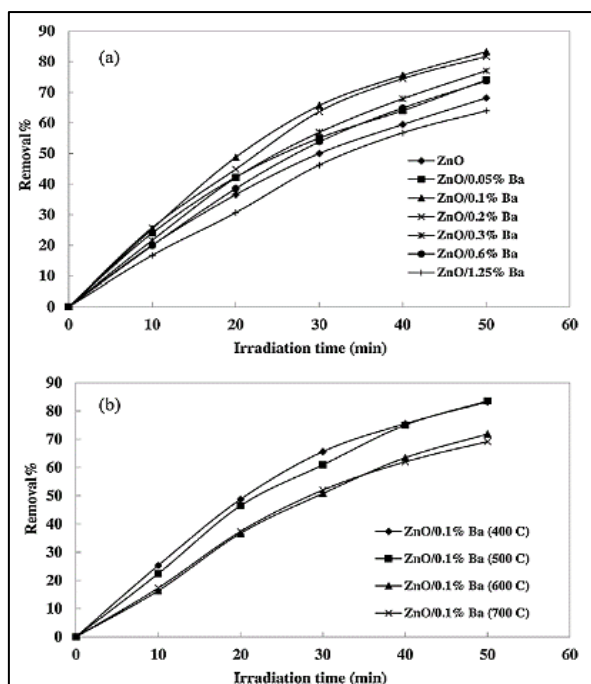
- [178] Pare, B., Jonnalagadda, S.B., Tomar, H., Singh, P., Bhagwat, V.W., 2008. ZnO assisted photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous solution using visible irradiation. *Desalination* 232 (1-3), 80-90.
- [179] Gerischer, H., 1966. Electrochemical behavior of semiconductors under illumination. *J. Electrochem. Soc.* 113 (11), 1174-1182.
- [180] Bai, X., Wang, L., Zong, R., Lv, Y., Sun, Y., Zhu, Y., 2013. Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and grapheme hybridization. *Langmuir* 29 (9), 3097-3105.
- [181] Chen, T.-T., Chang, L.-C., Yang, M.-H., Chiu, H.-T., Lee, C.-Y., 2013a. The exceptional photo-catalytic activity of ZnO/RGO composite via metal and oxygen vacancies. *Appl. Catal. B Environ.* 142-143, 442-449.
- [182] Lee, K.M., Hamid, S.B.A., Lai, C.W., 2015. Multivariate analysis of photocatalytic-mineralization of Eriochrome Black T dye using ZnO catalyst and UV irradiation. *Mater. Sci. Semicond. Process* 39, 40-48.
- [183] Li, Y., Xie, W., Hu, X., Shen, G., Zhou, X., Xiang, Y., Zhao, X., Fang, P., 2010. Comparison of dye photodegradation and its coupling with light-to-electricity conversion over TiO<sub>2</sub> and ZnO. *Langmuir* 26 (1), 591-597.
- [184] Xiao, F.X., 2012. Construction of highly ordered ZnO-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays (ZnO/TNTs) heterostructure for photocatalytic application. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (12), 7055-7063.
- [185] Chen, Z., Zhang, N., Xu, Y.J., 2013b. Synthesis of graphene-ZnO nanorod nanocomposites with improved photoactivity and anti-photocorrosion. *CrystEngComm* 15, 3022-3030.
- [186] Zhang, H., Zong, R.I., Zhu, Y.F., 2009a. Photocorrosion inhibition and photoactivity enhancement for zinc oxide via hybridization with monolayer polyaniline. *J. Phys. Chem. C* 113, 4605-4611.
- [187] Ameen, S., Akhtar, M.S., Kim, Y.S., Yang, O.B., Shin, H.S., 2011. An effective nanocomposite of polyaniline and ZnO: preparation, characterizations, and its photocatalytic activity. *Colloid Polym. Sci.* 289 (4), 415-421.
- [188] Zhang, L.W., Cheng, H.Y., Zhong, R.L., Zhu, Y.F., 2009b. Photocorrosion suppression of ZnO nanoparticles via hybridization with graphit-like carbon and enhanced photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C* 113 (11), 2368-2374.
- [189] Fu, H.B., Xu, T.G., Zhu, S.B., Zhu, Y.F., 2008. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Technol.* 42, 8064-8069.
- [190] Zhang, Y., Chen, Z., Liu, S., Xu, Y.J., 2013. Size effect induced activity enhancement and anti-photocorrosion of reduced graphene oxide-ZnO composites for degradation of organic dyes and reduction of Cr (VI) in water, *Appl. Catal. B Environ.* 140-141. 598-607.
- [191] Rudd, A.I., Breslin, C.B., 2000. Photo-induced dissolution of zinc in alkaline solutions. *Electrochimica Acta* 45 (10), 1571-1579.

- [192] Comparelli, R., Fanizza, E., Curri, M.I., Cozzoli, P.D., Mascolo, G., Agostiano, A., 2005. UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilizes onto substrates. *Appl. Catal. B. Environ.* 60 (1-2), 1-11.
- [193] Kislov, N., Lahiri, J., Verma, H., Goswami, D.Y., Stefanakos, E., Batzill, M., 2009. Photocatalytic degradation of Methyl Orange over single- crystalline ZnO: orientation dependence of photoactivity and photostability of ZnO. *Langmuir* 25 (5), 3310-3315.
- [194] Juliano. C., Magrini, G.A., 2017. Cosmetic ingredients as emerging pollutants of environmental and health concern: A mini review. *Cosmetics* 4, 11.
- [195] Sherpone, N., Dondi, D., Albini, A., 2007. Inorganic and organic UV filters: their role and efficacy in sunscreens and suncare products. *Inorg. Chim. Acta* 360, 794-802.
- [196] Lewicka, Z.A., Yu, W.W., Oliva, B.L., Contreras, E.Q., Colvin, V.L., 2013. Photochemical behavior of nanoscale TiO<sub>2</sub> and ZnO sunscreen ingredients. *J. Photoch. Photocic A* 263, 24-33.
- [197] Chen, T.H., Lin, C.C., Meng, P.J., 2014. Zinc Oxide nanoparticles alter hatching and larval locomotor activity in zebrafish (*Danio rerio*). *J. Hazard Mater.* 277, 134-140.
- [198] Ma, H., Wallis, L.K., Diamond, S., Li, S., Canas-Carrell, J. et al, 2014. Impact of solar UV radiation on toxicity of ZnO nanoparticles through photocatalytic reactive oxygen species (ROS) generation and photo-induced dissolution. *Environ. Pollut.* 193, 165-172.
- [199] Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Mohamad, N.H.M., Ann, L.C., et al., 2015. Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Lett* 7: 219-242.
- [200] Jones, N., Ray, B., Ranjit, K.T., Manna, A.C., 2008. Antibacterial activity of suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS Microbiol. Lett.* 279, 71-76.
- [201] Seil, J.T., Webster, T.J., 2012. Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature. *Int. J. Nanomed* 7, 2767-2781.
- [202] Barra Caracciolo A., Topp, E., Grenni, P., 2018. Pharmaceuticals in the environment: biodegradation and effects on natural microbial communities: A review. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 106, 25-36.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>:

### Μελέτες περιπτώσεων - Χρήση ZnO στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση ροδαμίνης B (RhB)

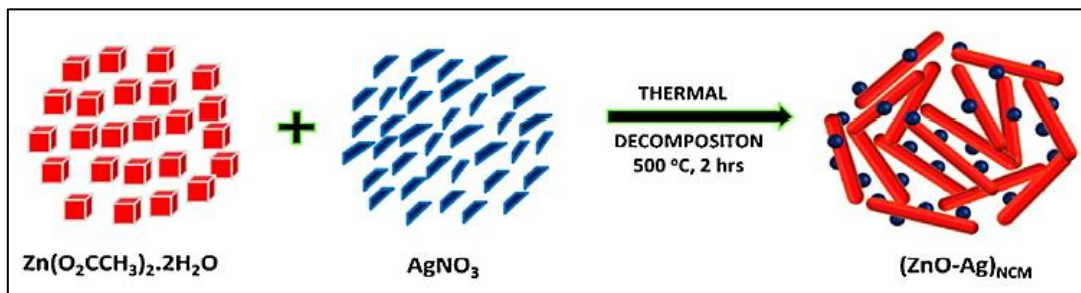
Το 2017, οι Shirdel και Behnajaby, συνέθεσαν νανοσωματίδια ZnO με πρόσμιξη Ba, μέσω μιας απλής sol-gel μεθόδου, απουσία επιφανειοδραστικών. Διερεύνησαν την επίδραση του περιεχομένου σε Ba, καθώς και της θερμοκρασίας έψησης στην φωτοκαταλυτική απόδοση των σύνθετων Ba-ZnO νανοσωματιδίων στην αποδόμησης της ροδαμίνης B υπό την επίδραση UV-A ακτινοβολίας. Όπως προαναφέρθηκε για την σύνθεση των Ba-ZnO νανοσωματιδίων εφαρμόστηκε η μέθοδος sol-gel. Πιο συγκεκριμένα, 2.19 g zinc acetate dihydrate διαλύθηκαν σε αιθανόλη (100 mL) στους 60°C υπό την επίδραση έντονης ανάδευσης για 30 λεπτά (διάλυμα A). Στη συνέχεια, οξαλικό οξύ (2.51 g) διαλύθηκε σε 40 mL αιθανόλης στους 60°C και προστέθηκε στάγδην στο διάλυμα A. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύτηκε για 2 ώρες μέχρι να σχηματιστεί ένα gel. Ακολούθως, ξηράνθηκε σε φούρνο στους 80°C για δώδεκα ώρες. Το ξηραμένο xerogel υπέστη, περαιτέρω έψηση στους 400°C για δύο ώρες, προκειμένου να σχηματιστεί η σκόνη νάνο-ZnO. Για τα πειράματα μελέτης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης σε κάθε πειραματικό κύκλο, 40 mg από τον εκάστοτε καταλύτη (ZnO ή Ba-ZnO) διασκορπίστηκαν σε απιονισμένο νερό (100 mL) για 15 λεπτά, χρησιμοποιώντας λουτρό υπερήχων (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1: Η επίδραση του ποσοστού Ba (a) και της θερμοκρασίας έψησης (b) στην φωτοκαταλυτική δράση των νανοσωματιδίων <sup>[1]</sup>.

Έπειτα, ποσότητα διαλύματος ροδαμίνης B (10 mg/L), μαζί με την επιθυμητή ποσότητα καταλύτη μεταφέρθηκαν στον φωτοαντιδραστήρα και αναδεύτηκαν υπό την επίδραση ροής οξυγόνου (0.5 mL/min) για δεκαπέντε λεπτά απουσία ακτινοβολίας για την επίτευξη ισορροπίας επιφανειακής ρόφησης-εκρόφησης. Η φωτοκαταλυτική αντίδραση ξεκίνησε με την έναρξη της ακτινοβολίας. Εν συνεχεία, δείγμα (5 mL) λαμβανόταν κάθε δέκα λεπτά και ακολουθούσε φυγοκέντριση και μέτρηση της συγκέντρωσης της ροδαμίνης B, μέσω φασματοσκοπείας UV-Vis (στα 553 nm). Οι Shirdel και Behnajad συμπέραναν ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα σε Ba είναι 0,1% wt και η βέλτιστη θερμοκρασία έψησης οι 400°C. Ο καταλύτης αυτός παρουσίασε υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση συγκριτικά με το ZnO υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες [1].

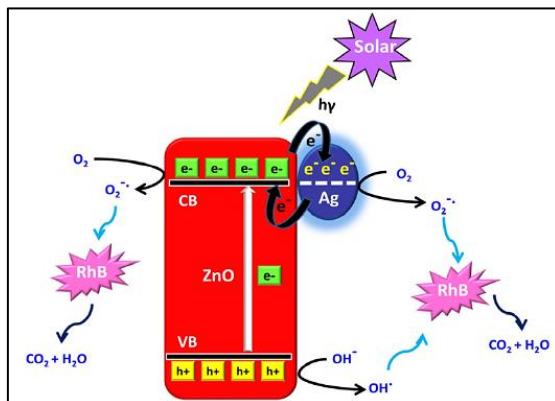
Οι Rokesh et al. το 2018, συνέθεσαν σύνθετα Ag-ZnO νανοσωματίδια μέσω μιας απλής μεθόδου πυρόλυσης (Εικόνα 2.2). Οι νανοράβδοι Ag-ZnO αποδείχθηκε ότι αυξάνουν τον ρυθμό ανασυνδιασμού φορτίου και επίσης ότι παρουσιάζουν φωτο - απορρόφηση στην περιοχή του ορατού. Συγκεκριμένα, ο Ag δρα ως καταλύτης  $e^-$  και φωτοευαίσθητοποιητής στο ορατό. Η φωτοκαταλυτική απόδοση του παραγόμενου νανოსύνθετου διερευνήθηκε ως προς την αποδόμηση της ροδαμίνης B υπό την επίδραση ηλιακής, UV και ορατής ακτινοβολίας. Για τη σύνθεση των Ag-ZnO νανοςύνθετων υλικών ακολουθήθηκε μια απλή μέθοδος θερμικής αποσύνθεσης (Εικόνα 2.2). Πιο συγκεκριμένα, zinc acetate και silver nitrate (πρόδρομες ενώσεις) αναμίχθηκαν σε διάφορες αναλογίες wt% (100:2.5, 100:5 και 100:10) και το εκάστοτε μίγμα θερμάνθηκε στους 500°C για δύο ώρες. Τα παραγόμενα Ag-ZnO νανοςύνθετα συλλέχθηκαν και αποθηκεύτηκαν υπό σκοτάδι. Επιπλέον, συντέθηκαν καθαρά Ag και ZnO υλικά, μέσω της ίδιας διαδικασίας.



Εικόνα 2.2: Πορεία σύνθεσης νανοςύνθετων Ag-ZnO [2].

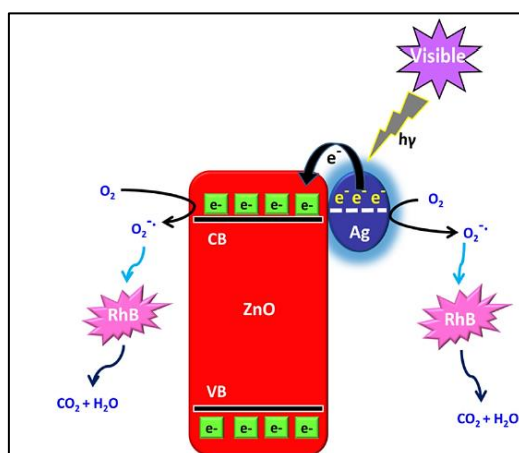
Αρχικά η φωτοκαταλυτική απόδοση των Ag-ZnO νανοςύνθετων υλικών κατά την έκθεσή σε ηλιακή ακτινοβολία, εκτιμήθηκε υπό την επίδραση φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας στην αποδόμηση της ροδαμίνης B. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη Ag βελτίωσε τη φωτοκαταλυτική δράση του νανοςύνθετου υλικού και την αποδόμηση της ροδαμίνης B. Ο ρυθμός αποδόμησης αυξήθηκε με την αύξηση του ποσοστού Ag (από 0 ως 5) και μειώθηκε με περαιτέρω αύξηση του ποσοστού. Αυτή η μείωση του ρυθμού αποδόμησης οφείλεται στο

υψηλότερο ποσοστό σε Ag, ο οποίος μπορεί να λειτουργήσει ως κέντρο ανασυνδιασμού φορτίου. Έτσι, το βέλτιστο περιεχόμενο σε Ag στα Ag-ZnO νανοσύνθετα υλικά για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ροδαμίνης B είναι 5:100 (πλήρης αποδόμηση RhB σε 20 min υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας) (Εικόνα 2.3).



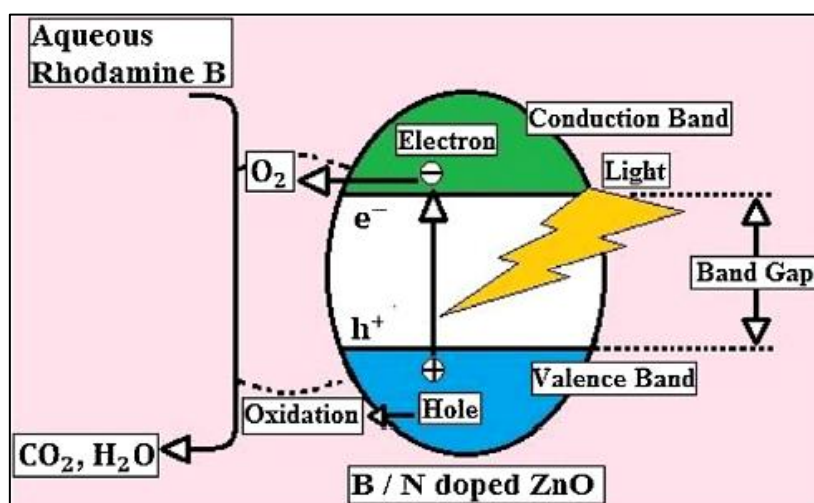
Εικόνα 2.3: Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός του Ag-ZnO νανοσύνθετου υλικού για την αποδόμηση της ροδαμίνης B υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας [2].

Στην περίπτωση μελέτης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του νανοσύνθετου αυτού υλικού υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας και πάλι το Ag-ZnO υλικό σε αναλογία 5:100 παρουσίασε τη βέλτιστη συμπεριφορά επιτυγχάνοντας πλήρη αποδόμηση της ροδαμίνης B έπειτα από 150 min (Εικόνα 2.4). Συμπερασματικά, τα παραγόμενα νανοσύνθετα υλικά παρουσίασαν σημαντική φωτοκαταλυτική δράση υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και λιγότερο αποτελεσματική δράση υπό την επίδραση της ορατής ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φωτοκατάλυσης έδειξαν ότι τα νανοσύνθετα υλικά παρουσίασαν υψηλότερη δραστηριότητα, σε σχέση με τα καθαρά Ag και ZnO υλικά, ενώ το Ag-ZnO υλικό με 5% wt περιεκτικότητα σε Ag παρουσίασε υψηλότερη απόδοση σε όλους τους πειραματικούς κύκλους φωτοκατάλυσης [2].



Εικόνα 2.4: Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός του Ag-ZnO νανοσύνθετου υλικού για την αποδόμηση της ροδαμίνης B υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας [2].

Επίσης, το 2018 οι Dindar και Güler εφάρμοσαν μια απλή καινοτόμο και αποτελεσματική μηχανο-χημική μέθοδο με επακόλουθη έψηση για τη σύνθεση B<sub>n</sub>-ZnO, N<sub>n</sub>-ZnO (n=1-5wt%), καθώς και καθαρών ZnO νανοσωματιδίων. Για τη σύνθεση των ZnO καταλυτών με και χωρίς προσμίξη ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται από τους Gomathisankar et al. (2013), όπου αρχικά, 2.195 g zinc acetate dihydrate και 1.512 g οξαλικού οξέος αλέστηκαν με την βοήθεια γουδιού και αντέδρασαν σε στερεά φάση. Μετά το πέρας δέκα λεπτών άλεσης προστέθηκε βορικό οξύ ως πηγή B. Προκειμένου να προκύψει zinc oxalate-boric acid ως πρόδρομη ένωση, η διαδικασία άλεσης συνεχίστηκε για επιπλέον δέκα λεπτά. Στη συνέχεια, τα παραγόμενα προϊόντα υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 350°C, 500°C και 600°C. Η μελέτη αποδόμησης της RhB πραγματοποιήθηκε για κάθε θερμοκρασία και η βέλτιστη θερμοκρασία έψησης βρέθηκε να είναι αυτή των 500°C για τρεις ώρες, σύμφωνα με την απόδοση της αποδόμησης. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε χρησιμοποιώντας την ουρία ως πηγή αζώτου. Προκειμένου να γίνει σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δράσης των ZnO δειγμάτων παρουσία των προσμίξεων, νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) και καθαρού ZnO παρασκευάστηκαν, επίσης, μέσω έψησης μίγματος zinc acetate dihydrate και οξαλικού οξέος υπό τις ίδιες συνθήκες. Η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων που παράχθηκαν μελετήθηκε μέσω της αποδόμησης της RhB υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας. Πειραματικά, 0.1 g φωτοκαταλύτη προστέθηκε σε 100 mL υδατικού διαλύματος RhB συγκέντρωσης 10<sup>-5</sup> M σε pH=7 και pH=10. Η ρύθμιση του pH του διαλύματος ρυθμιζόταν πριν την ακτινοβολία, μέσω της προσθήκης 10 mL πυκνής NH<sub>3</sub> και 1 mL NaOH (10%). Πριν την ακτινοβολία, τα εναωρήματα χρωστικής-καταλύτη αναδεύονται απουσία ακτινοβολίας για 30 λεπτά, προκειμένου να επιτευχθεί η ισορροπία ρόφησης-εκρόφησης. Ο ρυθμός αποδόμησης της RhB προσδιορίστηκε μέσω της λήψης 5 mL δείγματος ανά 15 λεπτά και επακόλουθης μέτρησης της προσρόφησης, μέσω φασματομετρίας UV-Vis (Εικόνα 2.5).

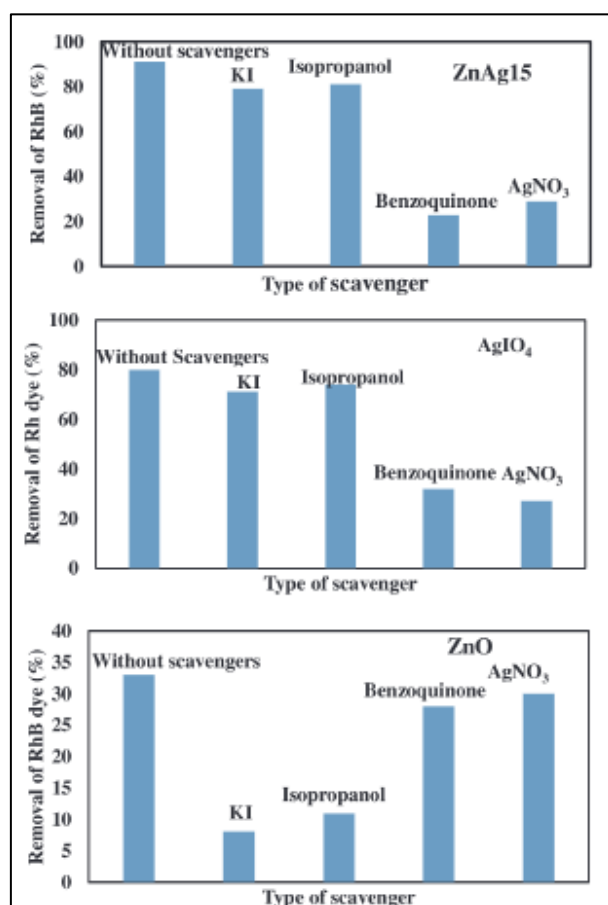


Εικόνα 2.5: Μηχανισμός αποδόμησης ροδαμίνης B, μέσω B-ZnO και N-ZnO καταλυτών<sup>[3]</sup>.



Προκειμένου να επιβεβαιωθεί το γεγονός ότι η φωτοαποδόμηση του ρύπου οφείλεται στον εκάστοτε προς μελέτη καταλύτη, μελετήθηκε η φωτόλυση της RhB υπό την επίδραση της ακτινοβολίας. Ο συνολικός χρόνος αποχρωματισμού του αρχικού διαλύματος RhB ήταν 150 min. Τέλος, μεταξύ των εξεταζόμενων φωτοκαταλυτών, το N<sub>4%</sub>-ZnO παρουσίασε την πιο αποτελεσματική δράση ως προς τον αποχρωματισμό της ροδαμίνης B, αποδομώντας την πλήρως έπειτα από 9.5 ώρες ακτινοβολίας [3].

Το 2020, οι Aziz et al. συνέθεσαν έναν καινοτόμο AgIO<sub>4</sub>/ZnO φωτοκαταλύτη με ποικίλες περιεκτικότητες AgIO<sub>4</sub> (0-20 wt%) για την αποδόμηση της ροδαμίνης B υπό την επίδραση UV και φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας (Εικόνα 2.6).



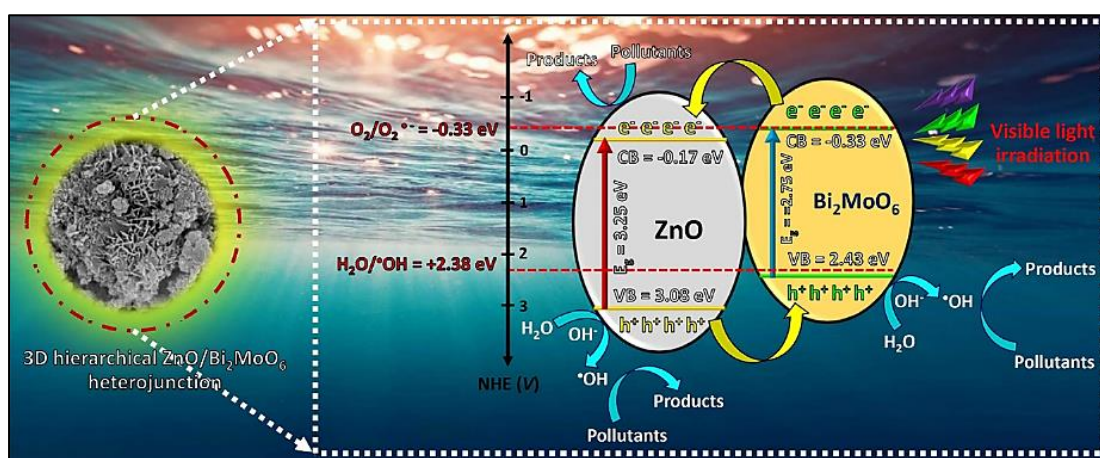
Εικόνα 2.6: Η επίδραση διαφόρων καταναλωτών ελευθέρων ριζών στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ροδαμίνης B μέσω ZnO, AgIO<sub>4</sub> ZnAg15 [4].

Τα ZnO νανοσωματίδια παρασκευάστηκαν μέσω ελεγχόμενης μεθόδου sol-gel με διάλυση 30 g zinc nitrate σε 300 mL απιονισμένου νερού, ακολουθούμενης από προσθήκη κατάλληλης ποσότητας Triton-X, ως μη-ιοντικού επιφανειοδραστικού για τον έλεγχο του ρυθμού υδρόλυσης του άλατος ψευδαργύρου. Το διάλυμα αυτό υπέστη συνεχή ανάδευση για δύο ώρες. Ακολούθως, διάλυμα αμμωνίας προστέθηκε στάγδην υπό έντονη ανάδευση μέχρι τον σχηματισμό ενός λευκού sol υδροξειδίου του ψευδαργύρου σε pH=8. Το sol υδροξειδίου του

ψευδαργύρου αφέθηκε για 48 ώρες, προκειμένου να προκύψει sol-gel. Το προκύπτον gel ξηράνθηκε για 24 ώρες στους 100°C και υπέστη θερμική κατεργασία στους 400°C για τρεις ώρες υπό συνεχή ροή αέρα. Τα AgIO<sub>4</sub> νανοσωματίδια παρασκευάστηκαν αναμιγνύοντας ισομοριακές συγκεντρώσεις AgNO<sub>3</sub> και sodium metaperiodate διαλυμένων σε απιονισμένο νερό υπό συνεχή έντονη ανάδευση για δύο ώρες. Το κίτρινο κolloειδές sol του AgIO<sub>4</sub> φιλτράνθηκε, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στους 100°C για 24 ώρες. Για τη σύνθεση των AgIO<sub>4</sub>/ZnO νανοσωματιδίων κατάλληλες ποσότητες διαλύματος AgNO<sub>3</sub> προστέθηκαν σε εναιώρημα νανοσωματιδίων ZnO σε απιονισμένο νερό υπό συνεχή ανάδευση για δύο ώρες, προκειμένου να παραχθούν AgIO<sub>4</sub>/ZnO νανοσωματίδια με περιεκτικότητες σε AgIO<sub>4</sub> 5,10,15 και 20 w/w%. Ακολούθως, κατάλληλη ποσότητα sodium meta iodate διαλυμένη σε απιονισμένο νερό, προστέθηκε στάγδην στο ανωτέρω μίγμα υπό συνεχή και έντονη ανάδευση για δύο ώρες. Το μίγμα έπειτα φιλτράνθηκε και ξηράνθηκε στους 100°C για 24 ώρες. Τα προκύπτοντα νανοςύνθετα αναφέρονται ως ZnAg5, ZnAg10, ZnAg15 και ZnAg20 ανάλογα με το περιεχόμενο σε AgIO<sub>4</sub>. Παρασκευάστηκαν επίσης δείγματα καθαρού ZnO και καθαρού AgIO<sub>4</sub>. Για βιομηχανικούς και περιβαλλοντικούς σκοπούς, οι Aziz et al. πραγματοποίησαν τα πειράματα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της RhB υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας χρησιμοποιώντας τα δείγματα καθαρού ZnO, καθαρού AgIO<sub>4</sub> και το πιο δραστικό νανοςύνθετο, το ZnAg15. Τα αποτελέσματα έδειξαν ποσοστό αποδόμησης RhB της τάξης του 95%, χρησιμοποιώντας το ZnAg15 έναντι του 47% που παρουσίασε το καθαρό ZnO. Ωστόσο, το 99% της ροδαμίνης Β απομακρύνθηκε από τα AgIO<sub>4</sub> νανοσωματίδια, μέσω τόσο της προσρόφησης όσο και της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Το αποτέλεσμα αυτό απέδειξε τον επιτυχημένο ρόλο του AgIO<sub>4</sub> στη μεταβολή της φωτοκαταλυτικής απόκρισης του ZnO στην περιοχή του ορατού. Τέλος, σημειώνεται ότι ο ZnAg15 καταλύτης διατήρησε την φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα ακόμη και μετά το πέρας πέντε πειραματικών κύκλων [4].

Ακολούθως, το 2021, οι Chankanitta και Nanan συνέθεσαν μία 3D ιεραρχική ZnO/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> ετεροεπαφή μέσω μιας in-situ διαλυτο-θερμικής μεθόδου. Αρχικά, τα ZnO νανοσωματίδια συντέθηκαν μέσω μιας διαλυτοθερμικής διαδικασίας. Πιο συγκεκριμένα, 60 mmol NaOH διαλύθηκαν σε 30 mL μεθανόλης υπό μαγνητική ανάδευση για 15 λεπτά. Έπειτα, 0.35 M διαλύματος Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (30 mL) προστέθηκαν στάγδην στο διάλυμα, ακολουθούμενα από θέρμανση στους 60°C για μία ώρα. Το προκύπτον διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο των 100 mL, ενώ η θερμοκρασία και ο χρόνος που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 70°C και 24 ώρες αντίστοιχα. Μετά την ψύξη μέχρι θερμοκρασίας περιβάλλοντος, το λευκό προϊόν που συλλέχθηκε, εκπλύθηκε αρκετές φορές με μεθανόλη και τελικά ξηράνθηκε στους 60°C για 24 ώρες. Τα σύνθετα ZnO/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> παρασκευάστηκαν επίσης μέσω μιας διαλυτοθερμικής μεθόδου. Το μίγμα, περιείχε 30 mL αιθυλενογλυκόλης και 30 mL αιθανόλης, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες. Εν συντομία, 1.3 mmol Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O και 0.35 mmol

Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O διαλύθηκαν ξεχωριστά σε διάλυμα αιθυλενογλυκόλης/αιθανόλης υπό μαγνητική ανάδευση για δέκα λεπτά. Ακολούθως, διάλυμα bismuth nitrate προστέθηκε στο διάλυμα του sodium molybdate, προκειμένου να προκύψει ένα σταθερό ομογενές διάλυμα εναιωρήματος. Δεδομένη ποσότητα ZnO νανοσωματιδίων διεσπάρη στο διάλυμα υπό ανάδευση για μία ώρα. Το μίγμα προστέθηκε σε αυτόκλειστο και διατηρήθηκε στους 160°C για 24 ώρες. Το προϊόν φιλτράνθηκε, εκπλύθηκε με αιθανόλη για την απομάκρυνση ακαθαρσιών και ξηράνθηκε στους 80°C για 12 ώρες. Παρασκευάστηκαν επίσης, δείγματα με διαφορετικές ZnO/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> wt% αναλογίες (0.02/1, 0.05/1, 0.10/1 και 0.20/1). Στη συνέχεια, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της RhB υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, περίπου 50 mg καταλύτη διεσπάρησαν σε υδατικό διάλυμα RhB (200 mL, 10ppm) και το διάλυμα αναδεύονταν συνεχώς υπό σκοτάδι για μία ώρα, προκειμένου να επιτευχθεί η ισορροπία της ακτινοβολίας, 5 mL εναιωρήματος λαμβανόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα και φυγοκεντρούταν, ενώ η συγκέντρωση της RhB προσδιοριζόταν καταγράφοντας την απορρόφηση στο λ<sub>max</sub>=553 nm, χρησιμοποιώντας φασματοόμετρο UV-Vis. Συμπερασματικά, η 0.10Zn-Bi ετερο-επαφή παρουσίασε χαμηλότερο ποσοστό ανασυνδιασμού των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, σημειώνοντας την υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση στο ορατό, με ποσοστό ίσο με 92% ως προς την αποδόμηση της RhB (Εικόνα 2.7) [5].

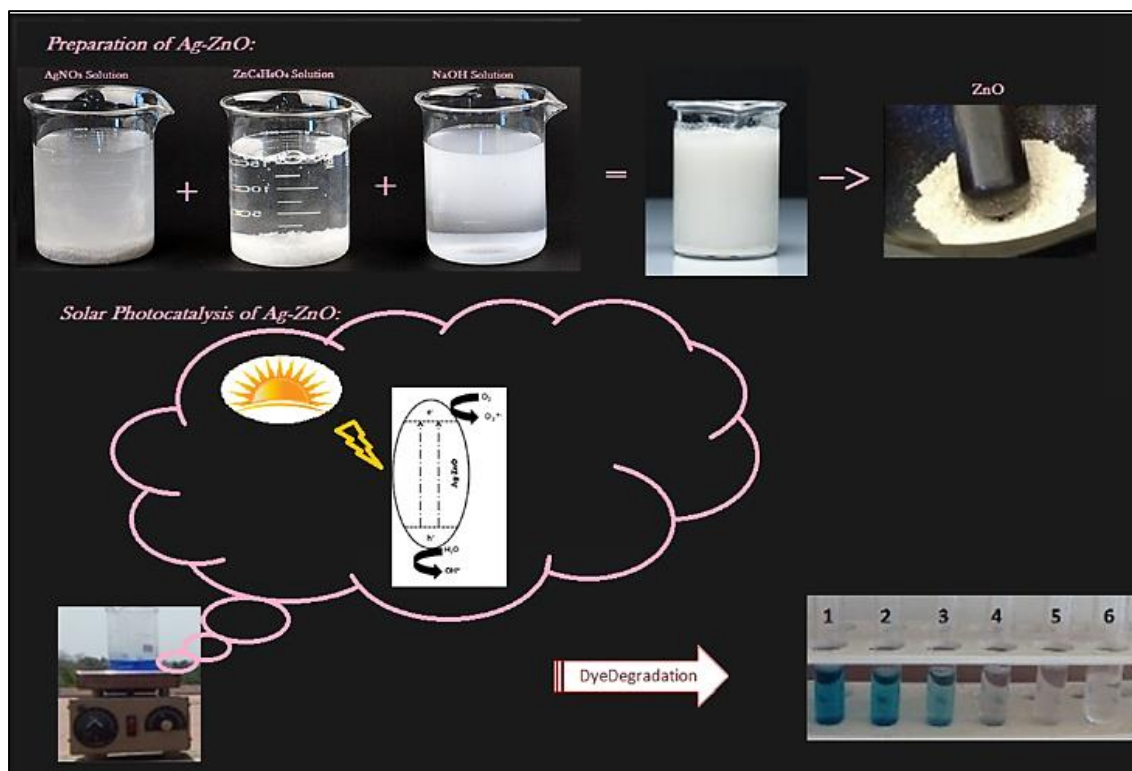


Εικόνα 2.7: Πιθανός μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αποδόμησης οργανικών ρύπων με τη χρήση ZnO/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> ετερο-επαφής υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας [5].

Τέλος, οι Stanley et al. επίσης το 2021, συνέθεσαν Ag-ZnO νανოსύνθετα υλικά μέσω μιας μεθόδου συν-καθίζησης. Για τη σύνθεση, 22 g zinc acetate και silver nitrate (0.5-2%) προστέθηκαν σε 100 mL διαλύματος NaOH (2M) στάγδην. Το διάλυμα αναδεύτηκε για μία ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διατηρήθηκε σταθερό για 12 ώρες. Στη συνέχεια, φιλτράνθηκε και εκπλύθηκε με διάλυμα αιθανόλης/νερού σε αναλογία 9:1. Το ίζημα ξηράνθηκε στους 100°C για 12 ώρες και υπέστη θερμική κατεργασία στους 600°C και 800°C για δύο ώρες. Η ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωτός. Στη μελέτη των Stanley

et al., 20-120 mg καταλύτη διασπάρθηκαν σε 100 mL διαλύματος RhB (10 ppm). Πριν την ακτινοβολήση, το εναιώρημα αναδεύτηκε στο σκοτάδι για 30 λεπτά, προκειμένου να επιτευχθεί η ισορροπία ρόφησης-εκρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη. Ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, λαμβάνονταν 3 mL δείγματος, προκειμένου να πραγματοποιηθούν μετρήσεις στο UV-Vis και να προσδιοριστεί η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του παραγόμενου καταλύτη.

Η ικανότητα αποδόμησης της RhB του 1Ag-ZnO φωτοκαταλύτη βρέθηκε να ισούται με 63.6% υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας (Εικόνα 2.8) [6].



Εικόνα 2.8: Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αποδόμησης με τη χρήση του Ag-ZnO καταλύτη [6].

## Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>)

- [1]. Shirdel B., Behnajady M.A., 2017. Sol-gel synthesis of Ba-doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic activity in degrading Rhodamine B under UV-A irradiation. *Optik*, 147, 143-150.
- [2]. Rokesh K., Mohan S.C., Karuppuchamy S., Jothivenkatachalam, K., 2018. Photo-assisted advanced oxidation processes for Rhodamine B degradation using ZnO-Ag nanocomposite materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 3610-3620.
- [3]. Dindar B., Güler A.C., 2018. Comparison of facile synthesized N-doped, B-doped and undoped ZnO for the photocatalytic removal of Rhodamine B. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 457-466.
- [4]. Abdel-Aziz R., Ahmed M.A., Abdel-Messih M.F., 2020. A novel UV and visible light driven photocatalyst AgIO<sub>4</sub>/ZnO nanoparticles with highly enhanced photocatalytic performance for removal of rhodamine B and indigo carmine dyes. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 389, 112245.
- [5]. Chankhanittha T., Nanan S., 2021. Visible-light driven photocatalytic degradation of ofloxacin (OFL) antibiotic and Rhodamine B (RhB) dye by solvothermally grown ZnO/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 582, 412-427.
- [6]. Stanley R., Alphas Jebasingh J., Manisha Vidyavanthy S., Kingston Stanley P., Ponmani P., Shekinah M.E., Vasanthi J., 2021. Excellent photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine b and methyl orange dyes by Ag-ZnO nanocomposite under natural sunlight irradiation. *Optik*, 231, 166518.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>:

### Πειραματική διεργασία – προετοιμασία των νανοσωματιδίων ZnO και των ρύπων

#### Υλικά και αντιδραστήρια

Διένυδρος οξικός ψευδάργυρος  $(\text{CH}_3\text{COO}_2)\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  χρησιμοποιήθηκε ως πηγή Zn και αγοράστηκε από την Penta. Ως πηγή αζώτου χρησιμοποιήθηκε η ουρία  $(\text{H}_4\text{N}_2\text{CO})$  και αγοράστηκε από την Mallinckrodt Chemical Works. Το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), που χρησιμοποιήθηκε για τη ρύθμιση του pH, αγοράστηκε από την Panreac Quimica SA. Ο ρύπος που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία φωτοκατάλυσης είναι η ροδαμίνη B  $(\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3)$ , που αγοράστηκε από την Penta. Απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή όλων των διαλυμάτων.

#### Σύνθεση δειγμάτων νανοσωματιδίων ZnO και N-ZnO

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε, προκειμένου να συντεθούν τα νανοσωματίδια ZnO και N-ZnO, ήταν η μέθοδος καθίζησης. Στην περίπτωση των νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου με πρόσμιξη αζώτου πραγματοποιήθηκε ένα επιπλέον στάδιο κατά την πορεία της σύνθεσης, αυτό της προσθήκης ουρίας.

#### Σύνθεση νανοσωματιδίων ZnO

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων καθαρού οξειδίου του ψευδαργύρου, χρησιμοποιήθηκε διένυδρος οξικός ψευδάργυρος  $(\text{CH}_3\text{COO}_2)\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M_r = 219.5 \text{ g/mol}$ ) ως πρόδρομη ένωση [1]. Αρχικά, για την παρασκευή διαλύματος  $(\text{CH}_3\text{COO}_2)\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  συγκέντρωσης 0.1 M, ζυγίστηκαν 5.4875g  $(\text{CH}_3\text{COO}_2)\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και προστέθηκαν σε 250 mL απιονισμένου νερού, και στη συνέχεια, το διάλυμα αναδεύτηκε με μαγνητικό αναδευτήρα και θερμάνθηκε, έως ότου γίνει ομοιόμορφο και φτάσει σε θερμοκρασία 80°C (Εικόνα 3.1). Η αρχική τιμή του pH ήταν περίπου ίση με 6.4. Ακολούθως, προστέθηκε διάλυμα NaOH (2 M) στάγδην (Εικόνα 3.2), έως ότου το διάλυμα αποκτήσει ένα γαλακτώδες/λευκό χρώμα (Εικόνα 3.3) και τελική τιμή pH σχεδόν ίση με 11. Το γαλακτώδες διάλυμα διατηρήθηκε υπό ανάδευση (700 rpm) για 1h στους 80°C (Εικόνα 3.4). Το λευκό ίζημα που ανακτήθηκε με τη βοήθεια διαχωριστικής χοάνης (Εικόνα 3.5), φυγοκεντρίθηκε τρεις φορές για 20 min σε 6000 rpm, ενώ μεταξύ των φυγοκεντρίσεων εκπλενόταν με διάλυμα αιθανόλης-νερού (1:3), προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν οργανικά υπολείμματα από τους χρησιμοποιούμενους διαλύτες. Το ίζημα που ανακτήθηκε μετά το πέρας των φυγοκεντρίσεων, ξηράνθηκε για 24h στους 80°C,



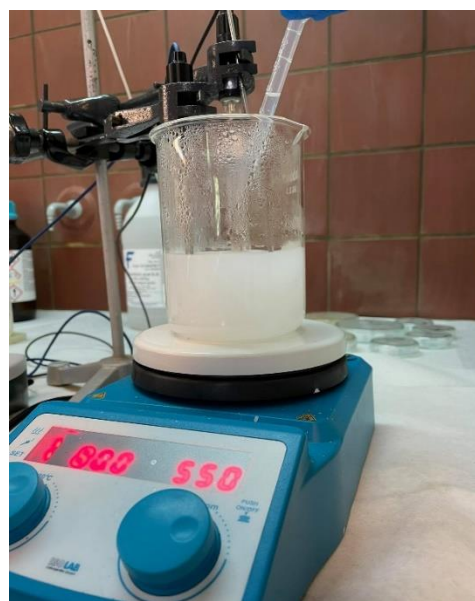
και εν συνεχεία, υπέστη ανόπτηση για 3h στους 500°C. Το τελικό προϊόν που προέκυψε μετά την ανόπτηση κονιοποιήθηκε με τη βοήθεια γουδιού (Εικόνα 3.6).

### Σύνθεση νανοσωματιδίων N-ZnO

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου με πρόσμιξη αζώτου, χρησιμοποιήθηκε διένυδρος οξικός ψευδάργυρος ( $(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M_r = 219.5 \text{ g/mol}$ ) ως πρόδρομη ένωση. Αρχικά, για την παρασκευή διαλύματος  $(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  συγκέντρωσης 0.1 M, ζυγίστηκαν 5.4875g  $(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και προστέθηκαν σε 250 mL απιονισμένου νερού και στη συνέχεια, το διάλυμα αναδεύτηκε με μαγνητικό αναδευτήρα και θερμάνθηκε, έως ότου γίνει ομοιόμορφο και φτάσει σε θερμοκρασία 80°C. Η αρχική τιμή του pH ήταν περίπου ίση με 6.4. Ακολούθως, προστέθηκε διάλυμα NaOH (2 M) στάγδην, έως ότου το διάλυμα αποκτήσει ένα γαλακτώδες/λευκό χρώμα και τελική τιμή pH σχεδόν ίση με 11. Έπειτα επαναλαμβάνοντας τη συνθετική, έως αυτό το σημείο, πορεία 4 φορές, προστέθηκαν 0.0115g, 0.023g, 0.046g και 0.092g ουρίας αντίστοιχα, στο εκάστοτε διάλυμα. Το γαλακτώδες διάλυμα διατηρήθηκε υπό ανάδευση (700 rpm) για 1h στους 80°C. Το λευκό ίζημα που ανακτήθηκε με τη βοήθεια διαχωριστικής χοάνης, φυγοκεντρίθηκε τρεις φορές για 20 min σε 6000 rpm, ενώ μεταξύ των φυγοκεντρίσεων εκπλενόταν με διάλυμα αιθανόλης-νερού (1:3), προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν οργανικά υπολείμματα από τους χρησιμοποιούμενους διαλύτες. Το ίζημα που ανακτήθηκε μετά το πέρας των φυγοκεντρίσεων, ξηράνθηκε για 24h στους 80°C, και εν συνεχεία, υπέστη ανόπτηση για 3h στους 500°C. Το τελικό προϊόν που προέκυψε μετά την ανόπτηση κονιοποιήθηκε με τη βοήθεια γουδιού.



Εικόνα 3.1: Υδατικό διάλυμα  $(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



Εικόνα 3.2: Στάγδην προσθήκη διαλύματος NaOH (2 M).





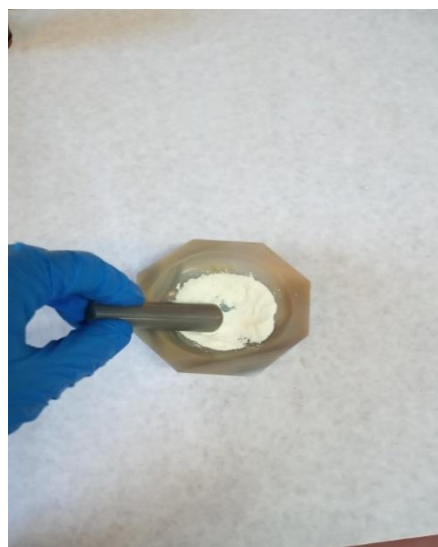
*Εικόνα 3.3: Γαλακτώδες/λευκό διάλυμα.*



*Εικόνα 3.4: Θέρμανση στους 80°C και ανάδευση σε 700 rpm.*



*Εικόνα 3.5: Ανάκτηση λευκού ιζήματος.*



*Εικόνα 3.6: Το τελικό προϊόν.*

Η αντίδραση που έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια της σύνθεσης είναι η ακόλουθη [2]:



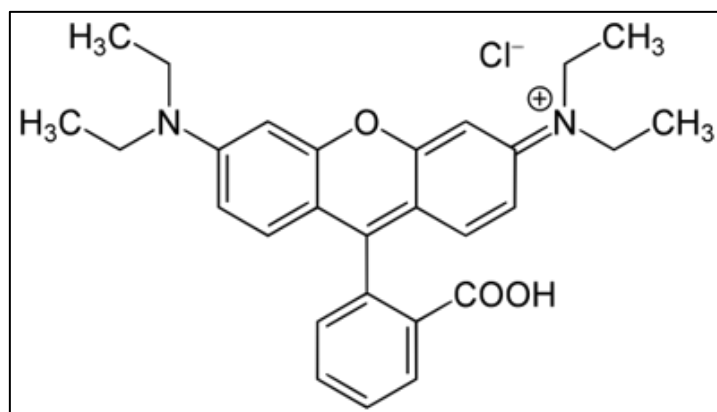
Μετά την απόκτηση, το τελικό προϊόν (λευκή σκόνη νανοσωματιδίων ZnO ή κίτρινη σκόνη νανοσωματιδίων N-ZnO), αποθηκεύεται σε σκουρόχρωμα γυάλινα φιαλίδια (Εικόνα 3.7), έτσι ώστε να μην φωτοκαταλύεται.



Εικόνα 3.7: Αποθήκευση των παραγόμενων νανοσωματιδίων σε σκουρόχρωμο γυάλινο φιαλίδιο.

### Παρασκευή ρύπου

Η ροδαμίνη Β (RhB) (Εικόνα 3.8) είναι ο ρύπος που χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, προκειμένου να μελετηθεί η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των εξεταζόμενων καταλυτών. Η ροδαμίνη Β (χημικός τύπος:  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ) είναι μια χρωστική, η οποία ανήκει στην οικογένεια των ξανθινών, που χρησιμοποιούνται συχνά στη βιομηχανία χρωστικών και μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στη βιοχημεία ως βιολογικός δείκτης ιών και ασθενειών [3].



Εικόνα 3.8: Δομή ροδαμίνης Β.

Αυτό το εξαιρετικά σταθερό μόριο έχει συσχετιστεί με υποδόριο σάρκωμα ιστού, ερεθισμό στα μάτια, το δέρμα και την αναπνευστική οδό και υποψιάζεται ότι είναι καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο για τους ζωντανούς οργανισμούς. Επιπλέον, η RhB μπορεί να επηρεάσει τη φωτοσύνθεση των υδρόβιων φυτών, καθώς καθιστά δύσκολη την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας [3]. Η αξιολόγηση της φωτοδραστικότητας και των πέντε καταλυτών που συντέθηκαν, πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας 0.005 g από τον εκάστοτε μελετώμενο καταλύτη σε υδατικό διάλυμα ροδαμίνης B (25°C) συγκέντρωσης 5 ppm και 7.5 ppm, αντίστοιχα.

Τα δύο διαλύματα ρύπου (5 ppm και 7.5 ppm) παρασκευάστηκαν με ανάμιξη 350 mL απιονισμένου νερού με 0.0018 g και 0.0027 g ροδαμίνης B, αντίστοιχα. Τα διαλύματα στη συνέχεια αναδεύτηκαν με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα υπό σκοτάδι για 2h σε 500 rpm, έτσι ώστε να επιτευχθεί ισορροπία. Ακολούθως, χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα μελέτης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των καταλυτών (βλ. κεφάλαιο 5).

## **Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>)**

- [1] Madhavi R., Ashraf Talesh S., 2017. Sol-gel synthesis, structural and enhanced photocatalytic performance of Al doped ZnO nanoparticles. *Advanced Powder Technology*, 28, 1419.
- [2] Lin C.-C., You Y.-C., 2020. Mass-production of ZnO nanoparticles by precipitation in a rotating packed bed: effect of zinc salt. *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (4), 8451-8458.
- [3] Banerjee A., Chattopadhyay S., Kundu A., Sharma R.K., Maiti R., Das S., 2019. Vertically aligned zinc oxide nanosheet for high-performance photocatalysis of water pollutants. *Ceramics International*, 45, 16821-16828.

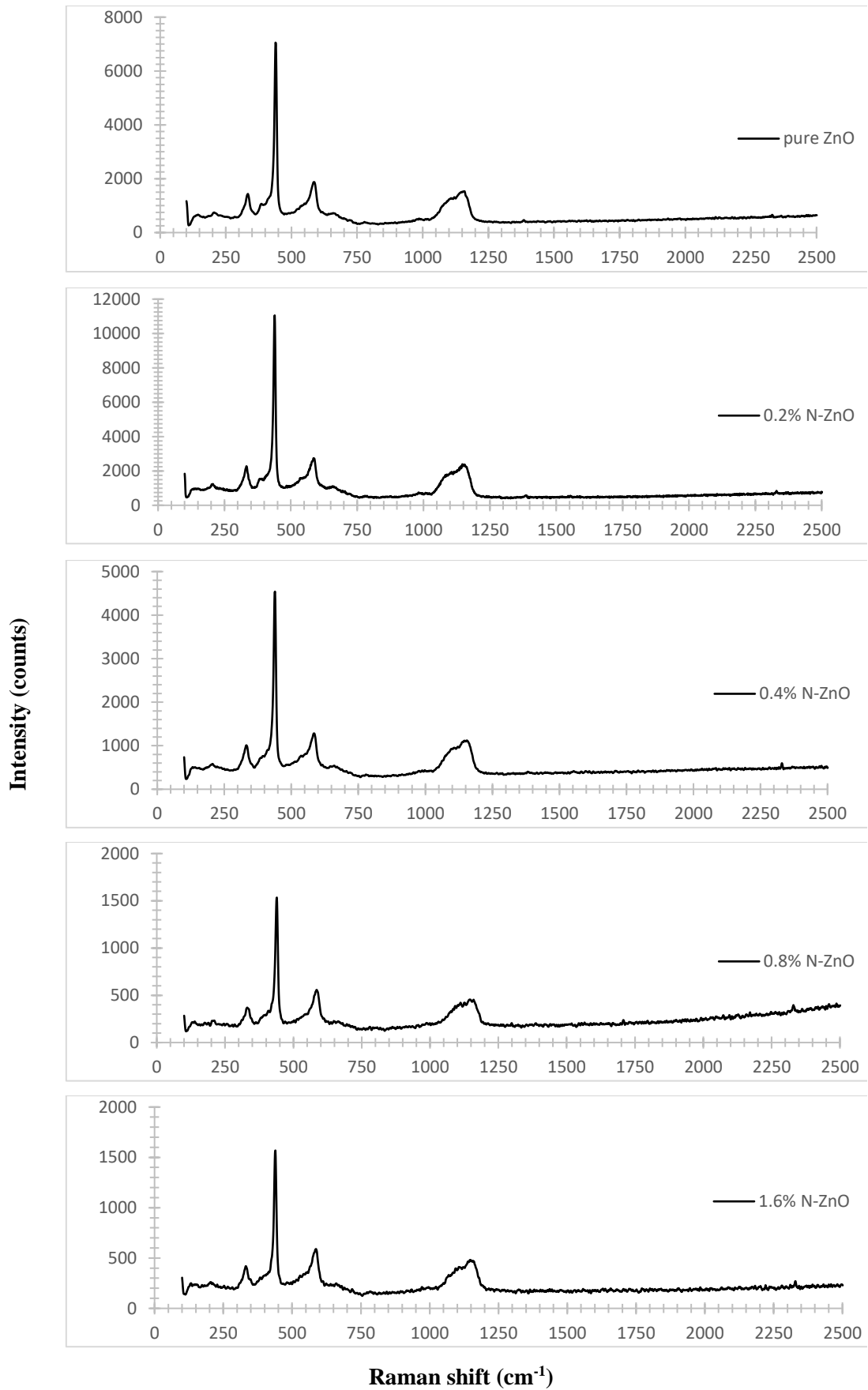
## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>:

### Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων

#### Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια χρήσιμη τεχνική για την εξερεύνηση της ποιότητας του δείγματος σε ημιαγωγούς μεγάλου ενεργειακού διακένου. Τα φάσματα Raman είναι ευαίσθητα στην ποιότητα των κρυστάλλων, στα δομικά ελαττώματα και τις διαταραχές των αναπτυσσόμενων προϊόντων. Σε πειράματα σκέδασης φωτός, η φασματική κατανομή του αναλύεται σε σχέση με το φάσμα του προσπίπτοντος φωτός [1]. Για να εξασφαλιστεί καλή ανάλυση και ταυτόχρονα υψηλή ένταση, η δέσμη λέιζερ εστιάζεται στο δείγμα με κατάλληλο φακό. Διάφορες γεωμετρίες που χρησιμοποιούνται στις μετρήσεις Raman: α) γεωμετρία σκέδασης 90° για διαφανείς κρυστάλλους (η ένταση πρόσπτωσης και η σκέδαση του φωτός διπλασιάζονται χρησιμοποιώντας καθρέφτες M1 και M2), β) 90° γεωμετρία σκέδασης για εξαιρετικά προσροφητικά υλικά, γ) βελτιωμένη γεωμετρία: η ακτίνα λέιζερ καθοδηγείται χρησιμοποιώντας έναν μικρό καθρέφτη μεταξύ ενός φακού εστίασης και του υπό μελέτη υλικού, δ) σπάνια γεωμετρία 180° (η κατεύθυνση πρόσπτωσης, διάδοσης και διάθλασης προσδιορίζεται με ακρίβεια, κάτι που διευκολύνει την εφαρμογή κανόνων επιλογής σε μεμονωμένους κρυστάλλους), ε) χρήση κυλινδρικού φακού εστίασης της δέσμης λέιζερ σε περίπτωση φωτοευαισθησίας (μειώνει την πυκνότητα ισχύς της δέσμης λέιζερ στο δείγμα, χωρίς να μειωθεί η αποτελεσματικότητα του διάσπαρτου φωτός που εστιάζεται με τον κυλινδρικό φακό σε όλο το μήκος της υποδοχής εισόδου του φασματόμετρου). Η σκέδαση Raman οφείλεται σε μια αλλαγή στην πολικότητα των μορίων ή στην ηλεκτρική ευαισθησία των κρυστάλλων.

Η συσκευή φασματοσκοπίας Raman (inVia Renishaw) χρησιμοποιεί δύο πηγές διέγερσης, εκείνη ενός λέιζερ στερεάς κατάστασης ( $\lambda=532\text{nm}$ ) και εκείνη ενός λέιζερ διοδίων υψηλής ισχύος εγγύς υπέρυθρου (NIR) ( $\lambda=785\text{nm}$ ). Οι μετρήσεις Raman πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε διαμόρφωση οπισθοσκέδασης και η δέσμη λέιζερ εστιάστηκε στα δείγματα, μέσω φακού μεγέθυνσης μικρής απόστασης  $\times 50$ , με χαμηλή ισχύ διέγερσης, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η χαμηλή θέρμανση των δειγμάτων από το λέιζερ. Οι μεταβολές συχνότητας βαθμονομήθηκαν με εσωτερικό πρότυπο Si. Μετρήθηκαν δύο σημεία για κάθε δείγμα. Ο χρόνος έκθεσης ήταν 10 s, με 3-10 επαναλήψεις. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman για τα νανοσωματίδια ZnO και N-ZnO που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.1.



Εικόνα 4.1: Φάσματα Raman των νανοσωματιδίων ZnO και N-ZnO.

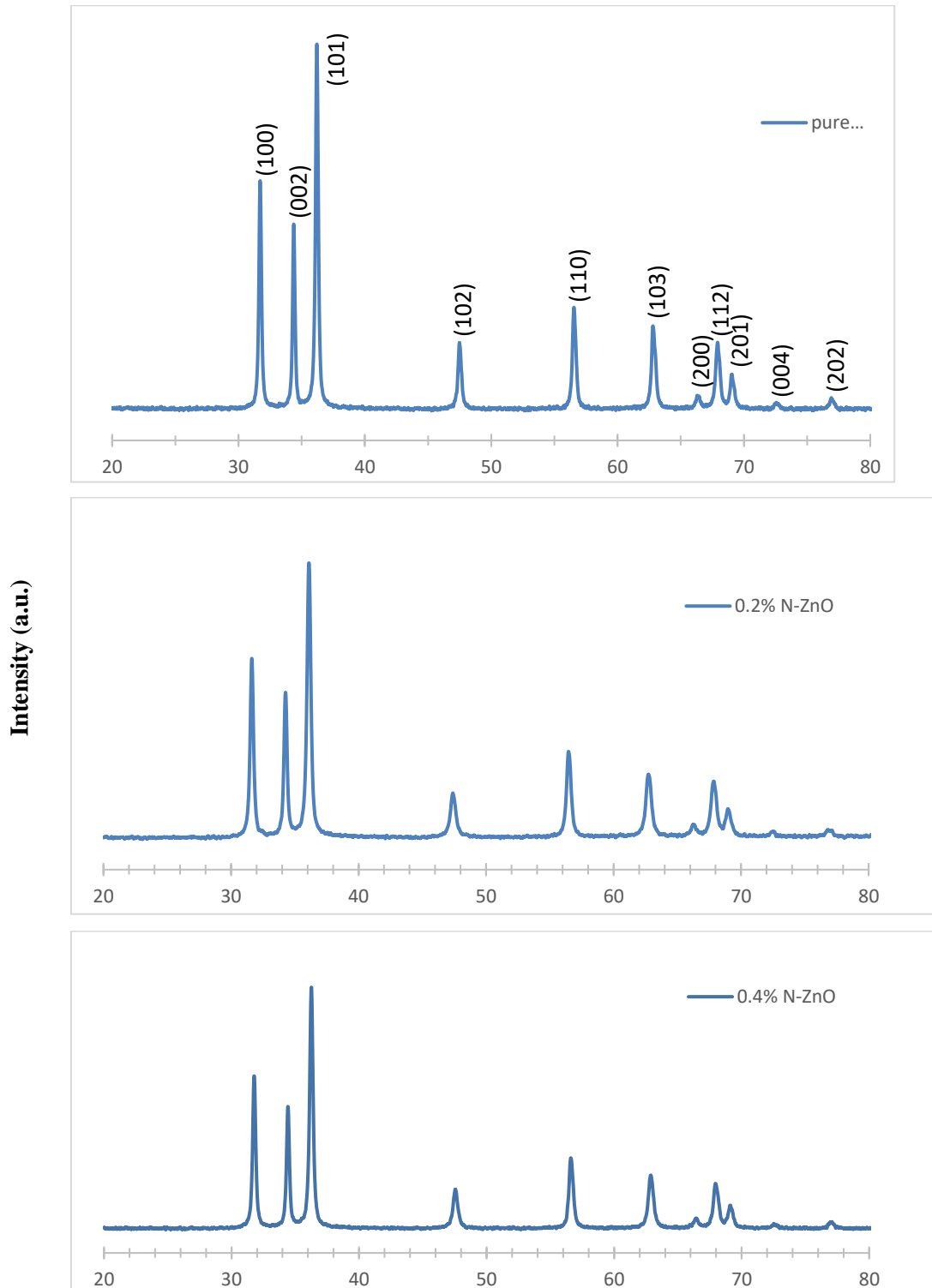
Οι κορυφές στα  $332\text{cm}^{-1}$  και  $382\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στις δονήσεις  $E_2$  (υψηλό)- $E_2$  (χαμηλό) (διαδικασία πολλαπλών φωνονίων) και  $A_1$  (TO), αντίστοιχα [2]. Η απότομη κορυφή στα  $439\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στη δόνηση  $E_2$  του ZnO και είναι μια χαρακτηριστική ενεργή κορυφή Raman για την εξαγωνική φάση του βουρτσίτη. Κατά συνέπεια, φαίνεται ότι τα δείγματα που συντέθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας διαθέτουν εξαγωνική κρυσταλλική δομή βουρτσίτη. Η κορυφή που παρατηρείται στα  $582\text{cm}^{-1}$  σε όλα τα διαγράμματα των δειγμάτων αντιστοιχεί στη δόνηση  $E_1$ , που οφείλεται σε ακαθαρσίες και δομικά ελαττώματα των συντιθέμενων προϊόντων. Συμπερασματικά, και τα πέντε δείγματα νανοσωματιδίων ZnO και N-ZnO που παρασκευάστηκαν, διαθέτουν κρυσταλλική δομή με ελάχιστες ακαθαρσίες και δομικά ελαττώματα.

### Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

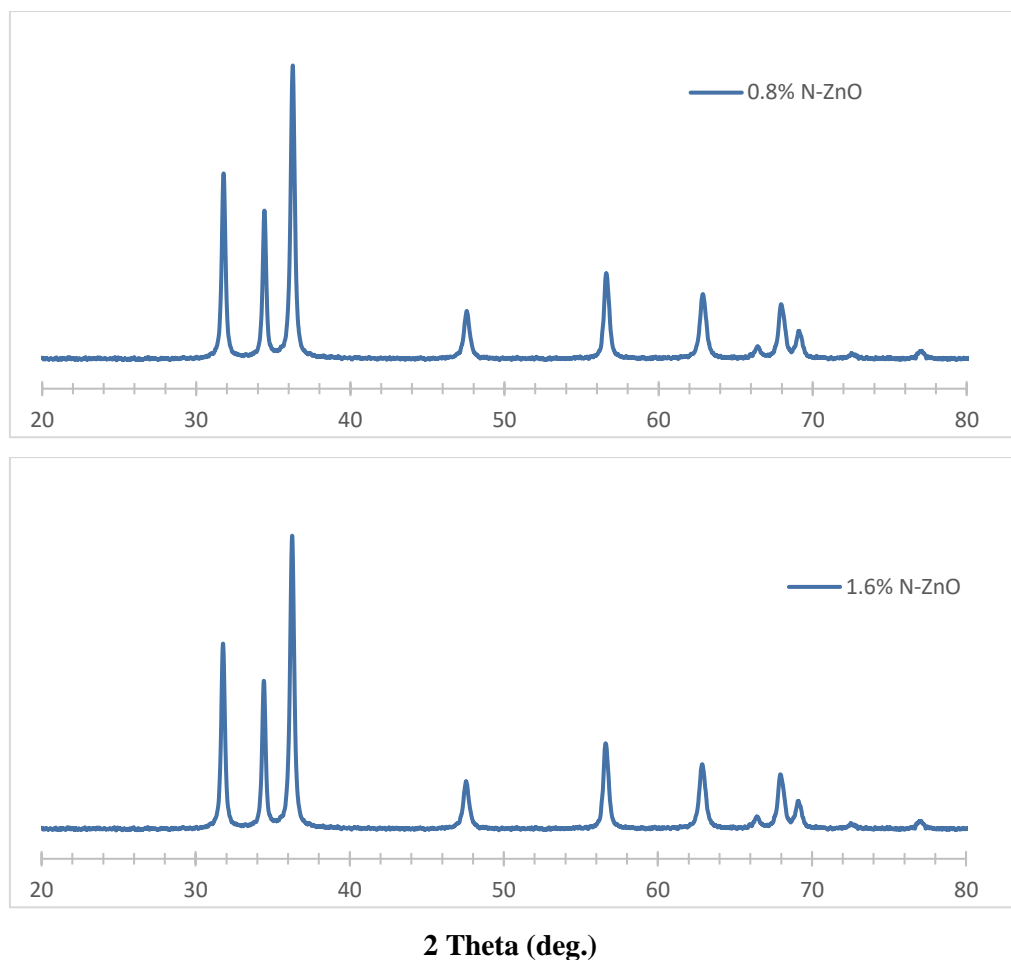
Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος από 0,1 έως  $100\text{ \AA}$  [3]. Στην κρυσταλλική δομή, τα συνήθως χρησιμοποιούμενα μήκη κύματος είναι από  $0.7\text{ \AA}$  Mo έως  $1.54\text{ \AA}$  Cu. Εάν οι ακτίνες X πέσουν σε επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , οι ακτίνες θα διεισδύσουν στα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την εικόνα τους [3]. Οι ακτίνες X έχουν τρεις διαφορετικές ιδιότητες που βρίσκουν πρακτική εφαρμογή στην ανάλυση υλικών, αυτές είναι η απορρόφηση, ο φθορισμός και η περίθλαση [4]. Η πιο σημαντική βιομηχανική και εργαστηριακή (έρευνα) χρήση της περίθλασης ακτίνων X είναι μέσω της τεχνικής μεθόδου σκόνης. Φυσικά, το δείγμα δεν χρειάζεται να είναι υπό την μορφή σκόνης για να εξεταστεί. Μόνο οι κόκκοι που το συνθέτουν πρέπει να είναι μικροί της τάξης μερικών μικρών ( $\mu\text{m}$ ). Όταν ένας μονοκρυστάλλος ακτινοβολείται, για να δώσει όλες τις πιθανές ανακλάσεις, πρέπει να κυκλώνεται σε τρεις διαφορετικές διαστάσεις έτσι ώστε όλα τα επίπεδα να μπαίνουν σταδιακά σε μια γωνιακή ανάκλαση (σχέση Bragg) και να δίνουν όλες τις πιθανές ανακλάσεις. Η μέθοδος XRD βασίζεται στη διάθλαση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος ( $\lambda$ ) στα επίπεδα κρυστάλλου των εξεταζόμενων δειγμάτων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό των εσωτερικών διαστημάτων  $d$  των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος που είναι μοναδικά για την κάθε προσδιορισμένη ένωση [5].

Ένα διάγραμμα XRD καθορίζει πρώτα εάν το δείγμα είναι κρυσταλλικό ή άμορφο. Τα κρυσταλλικά διαγράμματα δείχνουν μεγάλες, αιχμηρές κορυφές. Επιπλέον, η μέθοδος XRD παρέχει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή μιας ένωσης και χρησιμοποιείται για ορυκτολογική μελέτη. Παρέχει επίσης πληροφορίες για τις προσμίξεις των κρυστάλλων ακόμα και σε υπερβολική καθαρότητα (κρυσταλλικές ενώσεις). Προσδιορίζει τον βαθμό κρυσταλλικότητας (ποσοστό κρυσταλλικού υλικού επί του συνολικού υλικού) σε υλικά όπως φάρμακα, τρόφιμα και πολυμερή. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του πολυμορφισμού και τον ποσοτικό προσδιορισμό διαφορετικών φάσεων [5].

Η κρυσταλλικότητα προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας περίθλαση ακτίνων X (XRD). Το περιθλασίμετρο ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε είναι Brücker D8 Advance. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε γωνία  $2\theta$  με εύρος  $20^\circ$  έως  $80^\circ$  και ρυθμό σάρωσης  $0.01^\circ/0.5$  sec, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418$  Å) σε τάση 30kV και ρεύμα 15mA.







**Εικόνα 4.2:** Διαγράμματα XRD για καθαρό ZnO και ZnO με πρόσμιξη N.

Η Εικόνα 4.2 παρουσιάζει τα διαγράμματα XRD των δειγμάτων ZnO και N-ZnO, που παρασκευάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης. Οι θέσεις των κορυφών των δειγμάτων καθαρού και με πρόσμιξη αζώτου οξειδίου του ψευδαργύρου, ταυτίζονται σύμφωνα με την βιβλιογραφία με αυτές του εμπορικού ZnO. Σύμφωνα με τις χαρακτηριστικές κορυφές που παρατηρούνται στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X, όλα τα δείγματα ZnO παρουσιάζουν εξαγωνική δομή βουρτσίτη. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούνται οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πλεγματικά επίπεδα (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) και (202) [6]. Επιπλέον, στα διαγράμματα XRD των δειγμάτων δεν παρατηρήθηκε καμία κορυφή, που να οφείλεται σε κάποια δευτερογενή περίθλαση, επιβεβαιώνοντας ότι τα ιόντα N ενσωματώθηκαν επιτυχώς στον κρύσταλλο ZnO. Ως εκ τούτου, τα παραγόμενα ZnO και N-ZnO δείγματα παρουσιάζουν δομή βουρτσίτη και η εισαγωγή του αζώτου δε μεταβάλλει την κρυσταλλική δομή του ZnO. Πρόσφατα, οι [7] ανέφεραν ότι η πρόσμιξη με υποκατάσταση O προκαλεί συνήθως μικρή μεταβολή στις πλεγματικές παραμέτρους, ενώ είτε η πρόσμιξη με υποκατάσταση Zn είτε με κατάληψη ενδιάμεσης θέσης, οδηγεί σε σημαντική διατάραξη του πλέγματος. Στην περίπτωση του αζώτου, αυτό είναι εύκολο να καταλάβει τη θέση του

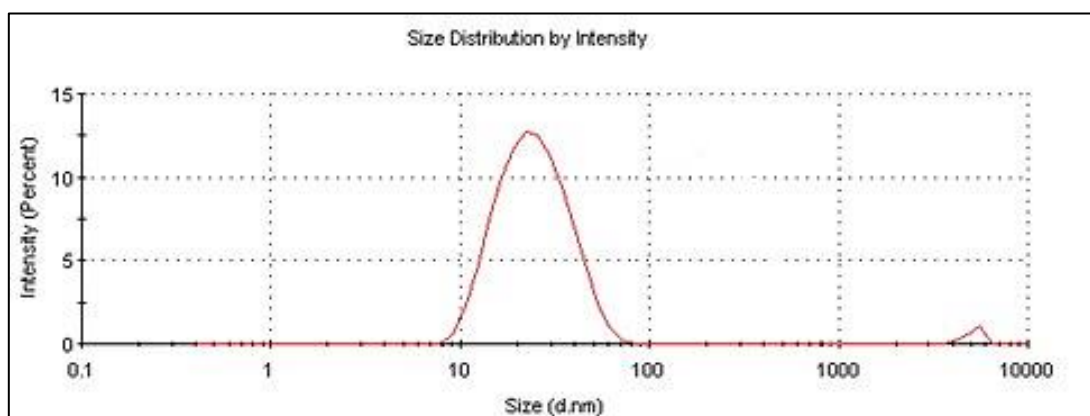
οξυγόνου, λόγω της παραπλήσιας ατομικής ακτίνας και ηλεκτραρνητικότητας. Το μέγεθος των κρυστάλλων των N-ZnO δειγμάτων (βλ. Πίνακα 4.1), που προέρχεται από τα δεδομένα του XRD, είναι μικρότερο από αυτό του καθαρού ZnO (20.3 nm). Αυτό μπορεί να οφείλεται στην προσθήκη ουρίας κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, η οποία συμπεριφέρεται ως επιφανειοδραστικό που μπορεί να εμποδίσει την ανάπτυξη των κρυστάλλων του ZnO. Σημειώνεται ότι η αναλογία των εντάσεων των κορυφών (100)/(002) για το ZnO είναι μεγαλύτερη από αυτή του N-ZnO, που υποδεικνύει μια προτιμησιακή ανάπτυξη κρυστάλλων κατά μήκος του άξονα c στο ZnO με πρόσμιξη N. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην προτιμησιακή απορρόφηση της ουρίας σε διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα [8].

### Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)

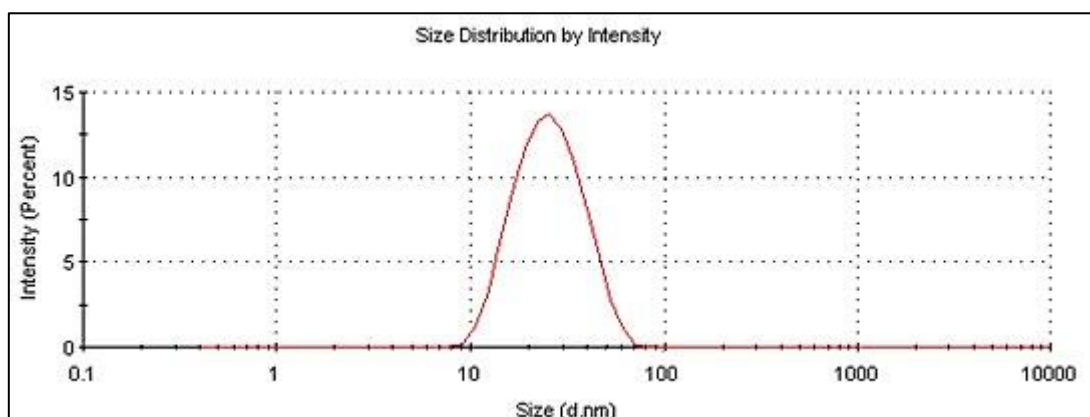
Η τεχνική υπολογίζει το "υδροδυναμικό" μέγεθος σωματιδίων, δηλαδή, το κυρίαρχο μέγεθος μεταξύ ακανόνιστων σωματιδίων διασκορπισμένων σε υγρό μέσο που αντιστοιχεί στο πραγματικό μέγεθος σε περιπτώσεις γνωστού σχήματος σωματιδίων, όπως το σφαιρικό [9]. Οι διατάξεις δυναμικής σκέδασης φωτός δίνουν άμεσα τις πληροφορίες για το μέγεθος των συστατικών, για ένα ευρύ φάσμα διαστάσεων που κυμαίνονται από περίπου 1 nm έως περίπου 10 μm. Ο δείκτης πολυδιασποράς (PDI) καθορίζει το εύρος της διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, κυμαίνεται από 0 έως 1, με το 0 να αφορά συστήματα μονής διασποράς και 1, που δείχνει ευρεία διασπορά [10]. Στην ουσία μια ακτίνα φωτός μήκους κύματος 633 nm που παράγεται με κατάλληλο λέιζερ, περνά μέσω του δείγματος, προκειμένου να καταγραφεί η ταχύτητα των σωματιδίων σε ορισμένο χρονικό διάστημα. Επίσης μπορεί να προσδιοριστεί και το δυναμικό ζήτα ( $\zeta$ ) όταν ένα συγκεκριμένο ηλεκτρικό δυναμικό επιβάλλεται στο διάλυμα, και στη συνέχεια τα αποτελέσματα επεξεργάζονται με βάση τη μεθοδολογία Smoluchowski για πολικούς διαλύτες. Το μετρούμενο φορτίο στις επιφάνειες των σωματιδίων προσφέρει αυξημένες ηλεκτροστατικές δυνάμεις που διατηρούν το σύστημα σε διασπορά, με αποτέλεσμα αύξηση στην σταθερότητα του συστήματος με την πάροδο του χρόνου καθώς στην απόλυτη τιμή του επιφανειακού δυναμικού [11].

Για την παρασκευή των διαλυμάτων που χαρακτηρίστηκαν από DLS, προστέθηκαν 0.0013 g κάθε δείγματος σε 50 mL απιονισμένου νερού. Τα μίγματα υπέστησαν υπερήχους για 2h, σε θερμοκρασία δωματίου. Πριν τα δείγματα τοποθετηθούν στο φασματόμετρο DLS, η απορρόφηση του φωτός τους μετρήθηκε στα 633 nm. Τα αποτελέσματα για τα ZnO, 0.2% N-ZnO, 0.4% N-ZnO, 0.8% N-ZnO και 1.6% N-ZnO ήταν 0.058 ABS, 0.060 ABS, 0.057 ABS, 0.059 ABS και 0.058 ABS αντίστοιχα. Είναι επίσης σημαντικό να προστεθεί στο λογισμικό της μέτρησης ο ακριβής δείκτης διάθλασης, ο οποίος μετρήθηκε στους 24.5°C, και είναι 1.3324, 1.3325, 1.3327, 1.3324 και 1.3324, αντίστοιχα.

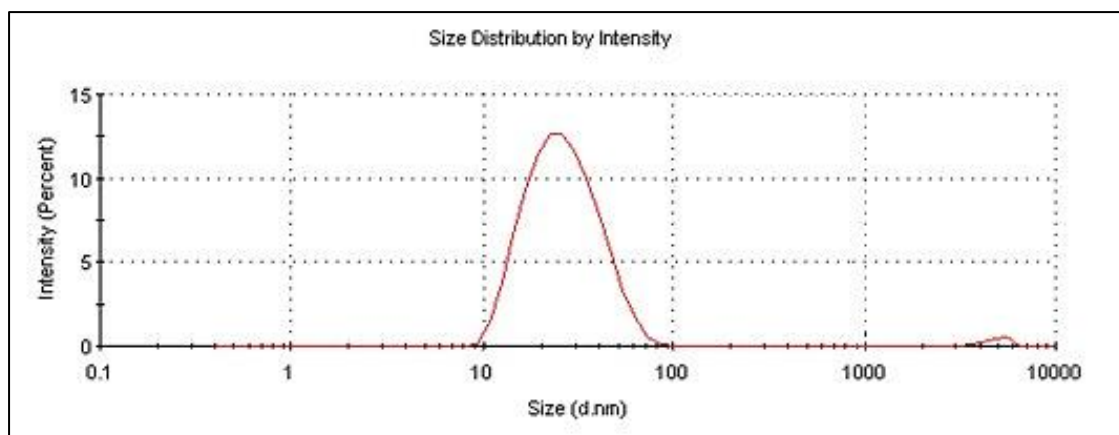
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα δείγματα ZnO και N-ZnO σωματιδίων, που συντέθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρουσιάζουν καλή κατανομή, και αποδεκτό εύρος μεγέθους σωματιδίων (1-100 nm). Το δείγμα καθαρού οξειδίου του ψευδαργύρου, καθώς και τα N-ZnO δείγματα με 0.4 wt.% N και 1.6 wt.% N παρουσιάζουν καλή κατανομή, ωστόσο παρατηρούνται επίσης σωματίδια της τάξης μεγέθους των μm, πιθανώς λόγω συσσωματωμάτων. Το δείγμα ZnO απουσία πρόσμιξης παρουσιάζει κορυφή στα 23.4 nm περίπου (Εικόνα 4.3), αποτελούμενο από τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια μεταξύ του συνόλου των δειγμάτων. Με την αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης σε άζωτο, το μέγεθος των σωματιδίων παρουσιάζει επίσης μια ελαφρά αύξηση. Σε γενικές γραμμές, τα αποτελέσματα θεωρούνται αποδεκτά και η ποιότητα καλή, ακόμα και στις περιπτώσεις που ο δείκτης PdI υπερβαίνει το 0.2, καθώς οι επιπλέον κορυφές παρουσιάζουν χαμηλή ένταση και πιθανώς οφείλονται σε συσσωματώματα. Τα αποτελέσματα της διασποράς παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.3-4.7 και στον Πίνακα 4.2 που ακολουθούν.



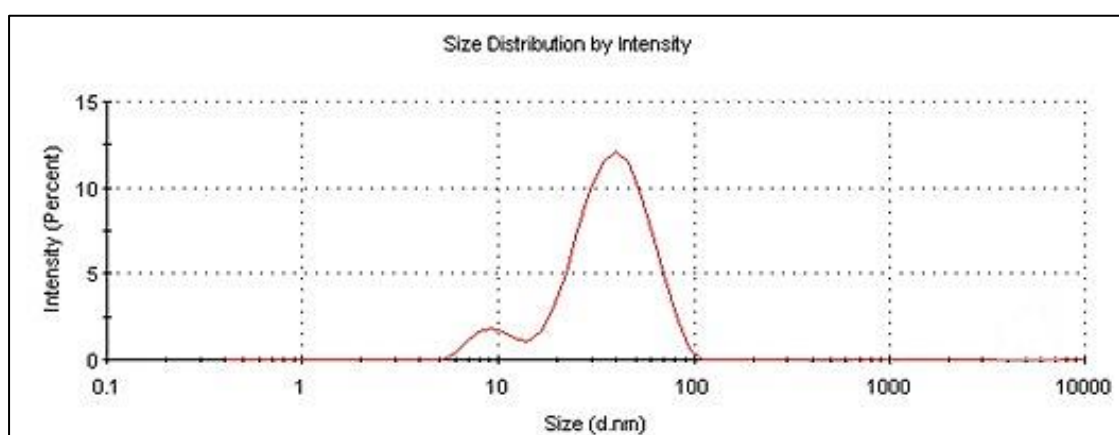
Εικόνα 4.3: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων για καθαρό ZnO.



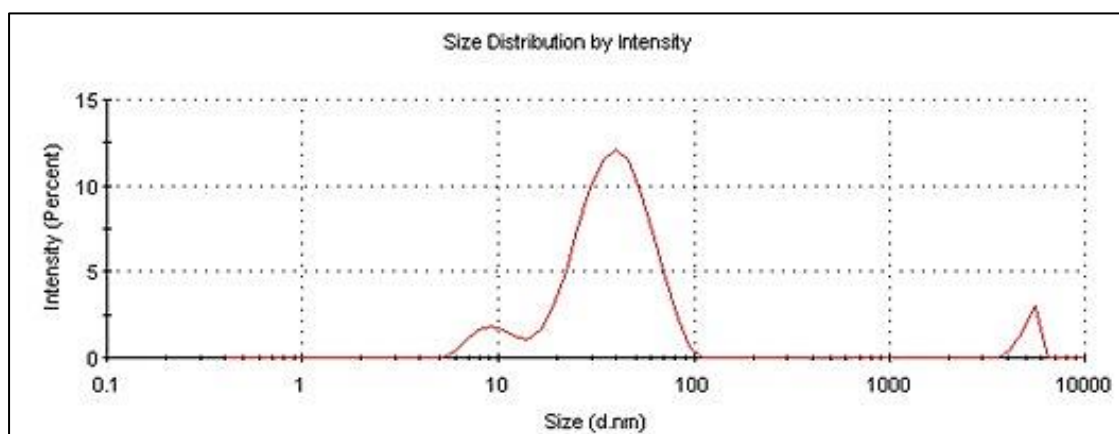
Εικόνα 4.4: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων για 0.2% N-ZnO.



Εικόνα 4.5: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων για 0.4% N-ZnO.



Εικόνα 4.6: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων για 0.8% N-ZnO.



Εικόνα 4.7: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων για 1.6% N-ZnO.

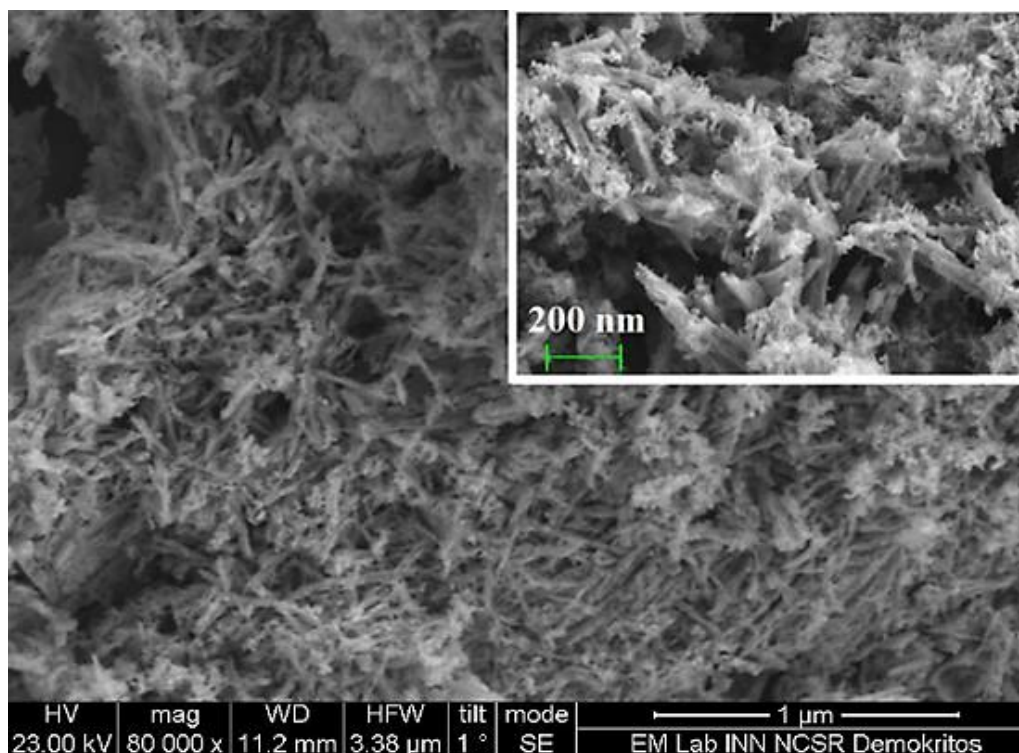
**Πίνακας 4.2: Μέσο μέγεθος σωματιδίων και PdIs των δειγμάτων ZnO.**

<b>ZnO</b>	Z-Average (d.nm): 23.39	<b>Peak 1:</b> 25.9 nm <b>Peak 2:</b> 5,194 nm	<b>Intensity (%)</b>	<b>Sdev. (d. nm)</b>
	PdI: 0.219		98.2	10.5
	Intercept: 0.913		1.8	478.1
	Result quality: <b>Good</b>			
<b>N-ZnO (0.2wt. %N)</b>	Z-Average (d.nm): 23.7	<b>Peak 1:</b> 27 nm	<b>Intensity (%)</b>	<b>Sdev. (d. nm)</b>
	PdI: 0.157		100	10.7
	Intercept: 0.946			
	Result quality: <b>Good</b>			
<b>N-ZnO (0.4wt. %N)</b>	Z-Average (d.nm): 23.97	<b>Peak 1:</b> 27.43 nm <b>Peak 2:</b> 4,949 nm	<b>Intensity (%)</b>	<b>Sdev. (d. nm)</b>
	PdI: 0.177		98.7	1.19
	Intercept: 0.949		1.3	635.9
	Result quality: <b>Good</b>			
<b>N-ZnO (0.8wt. %N)</b>	Z-Average (d.nm): 36.7	<b>Peak 1:</b> 43.1 nm <b>Peak 2:</b> 8.7 nm	<b>Intensity (%)</b>	<b>Sdev. (d. nm)</b>
	PdI: 0.287		91.6	15.4
	Intercept: 0.811		8.4	3.29
	Result quality: <b>Good</b>			
<b>N-ZnO (1.6wt. %N)</b>	Z-Average (d.nm): 38.4	<b>Peak 1:</b> 41.3 nm <b>Peak 2:</b> 9.8 nm <b>Peak 3:</b> 5,194 nm	<b>Intensity (%)</b>	<b>Sdev. (d. nm)</b>
	PdI: 0.393		86.7	16.3
	Intercept: 0.919		8.3	2.39
	Result quality: <b>Good</b>		5.0	478.4

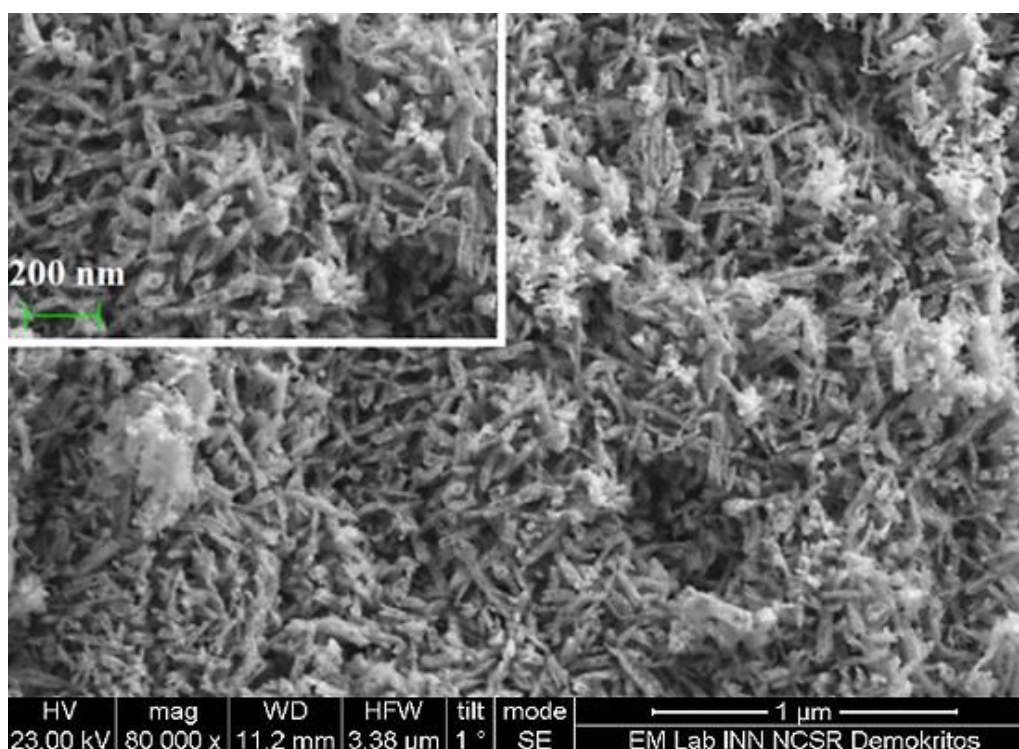
## Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM είναι ένας τύπος μικροσκοπίου που παράγει μια εικόνα της επιφάνειας ενός δείγματος χρησιμοποιώντας σάρωση με εστιασμένη μάζα ηλεκτρονίων. Χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητικούς φακούς για να απεικονίσει την επιφάνεια ενός αντικειμένου σε οθόνη υπολογιστή ή τηλεόρασης. Η ανάλυση του είναι ανάλογη με το μήκος κύματος  $\lambda$  (οπότε χρησιμοποιείται γενικά το ορατό φάσμα) [12]. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας, εργαζόμαστε σε κενό (τουλάχιστον  $10^{-10}$  Pa), γιατί διαφορετικά θα υπήρχαν συγκρούσεις ηλεκτρονίων με σωματίδια αέρα και επίσης θα δημιουργούταν αντίσταση στο νήμα βολφραμίου που χρησιμοποιείται, οπότε δεν θα οξειδωνόταν. «Δημιουργούμε» ηλεκτρόνια σύμφωνα με το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο και εκμεταλλευόμαστε το βολφράμιο - όπως αναφέρθηκε παραπάνω - γιατί στην περίπτωση αυτή, ιονίζεται αλλά δεν παραμένει ως ιόν. Το δείγμα βρίσκεται σε απόσταση από την πηγή ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να μπορεί να διατηρεί τη μέγιστη δυνατή κινητική ενέργεια (παρά την τάση). Στη μέση της συσκευής βρίσκεται ένα πηνίο που δημιουργεί ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Στο κέντρο, υπάρχει μαλακός σίδηρος και περιφερειακά χαλκός, από όπου διαρρέει ρεύμα. Το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται «ωθεί» τα ηλεκτρόνια προς τα μέσα, στο κέντρο. Στη συνέχεια, τοποθετούνται ένας συγκεντρωτικός φακός και ένα διάφραγμα. Η σάρωση πραγματοποιείται σε πολύ υψηλή ταχύτητα. Η επιφάνεια σαρώνεται από την ηλεκτρονιακή δέσμη. Το σημείο που σαρώνεται κάθε φορά έχει διάμετρο περίπου 30 nm. Ο τύπος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα του υλικού.





Εικόνα 4.8: Εικόνα SEM και μεγέθυνση (ένθετο) του παραγόμενου καθαρού ZnO.



Εικόνα 4.9: Εικόνα SEM και μεγέθυνση (ένθετο) του παραγόμενου ZnO με πρόσμιξη N.

Οι μορφολογίες των μεταλλικών οξειδίων μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Οι Εικόνες 4.8 και 4.9 είναι εικόνες SEM του καθαρού ZnO και

του N-ZnO, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στις εικόνες SEM των δειγμάτων αυτών, εξαγωνικοί κρύσταλλοι τύπου «ράβδου» κυριαρχούν στην συσσωμάτωση των σωματιδίων.

## BET

Η θεωρία Brunauer – Emmett – Teller (BET) στοχεύει να εξηγήσει τη φυσική προσρόφηση μορίων αερίου σε μια στερεή επιφάνεια και χρησιμεύει ως βάση για μια σημαντική τεχνική ανάλυσης μέτρησης της ειδικής επιφάνειας των υλικών. Οι παρατηρήσεις αναφέρονται πολύ συχνά ως φυσική προσρόφηση ή φυσική απορρόφηση [13]. Η θεωρία BET εφαρμόζεται σε συστήματα πολυστρωματικής προσρόφησης και συνήθως χρησιμοποιεί ανιχνευτικά αέρια που δεν αντιδρούν χημικά με τις επιφάνειες των υλικών ως προσροφητικά για τον ποσοτικό προσδιορισμό ειδικής επιφάνειας [14].

Οι ειδικές επιφάνειες των μεταλλικών οξειδίων αξιολογήθηκαν με τη μέθοδο BET. Σε ότι αφορά την ειδική επιφάνεια, οι τιμές παρουσιάζουν σταδιακή αύξηση με την ελάττωση του μεγέθους κρυσταλλίτη. Για τα δείγματα της παρούσας διπλωματικής, η ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των κρυσταλλιτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

**Πίνακας 4.3: Φυσικές ιδιότητες δειγμάτων ZnO.**

Καταλύτης	2θ (101)*	Μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	Όγκος (Å <sup>3</sup> )	BET επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)
ZnO (εμπορικό)	36.52	22	46.60	~15-20 [15]
ZnO (καθαρό)	36.29	20.3	47.44	15.9
N-ZnO (0.2%)	36.31	17.4	47.39	16.2
N-ZnO (0.4%)	36.31	17.1	47.33	17.1
N-ZnO (0.8%)	36.32	16.6	47.29	17.7
N-ZnO (1.6%)	36.34	16.1	47.26	18.2

\*Υπολογισμένο με την εξίσωση Scherrer σύμφωνα με την κορυφή (101).

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών των μελετώμενων οξειδίων προσδιορίστηκε μέσω της εξίσωσης Scherrer [16]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

όπου:

- λ είναι το μήκος κύματος της πηγής ακτίνων X,

- β είναι το εύρος γραμμής FWHM (full width at half max) για την κορυφή (101), και
- θ είναι η γωνία περίθλασης Bragg

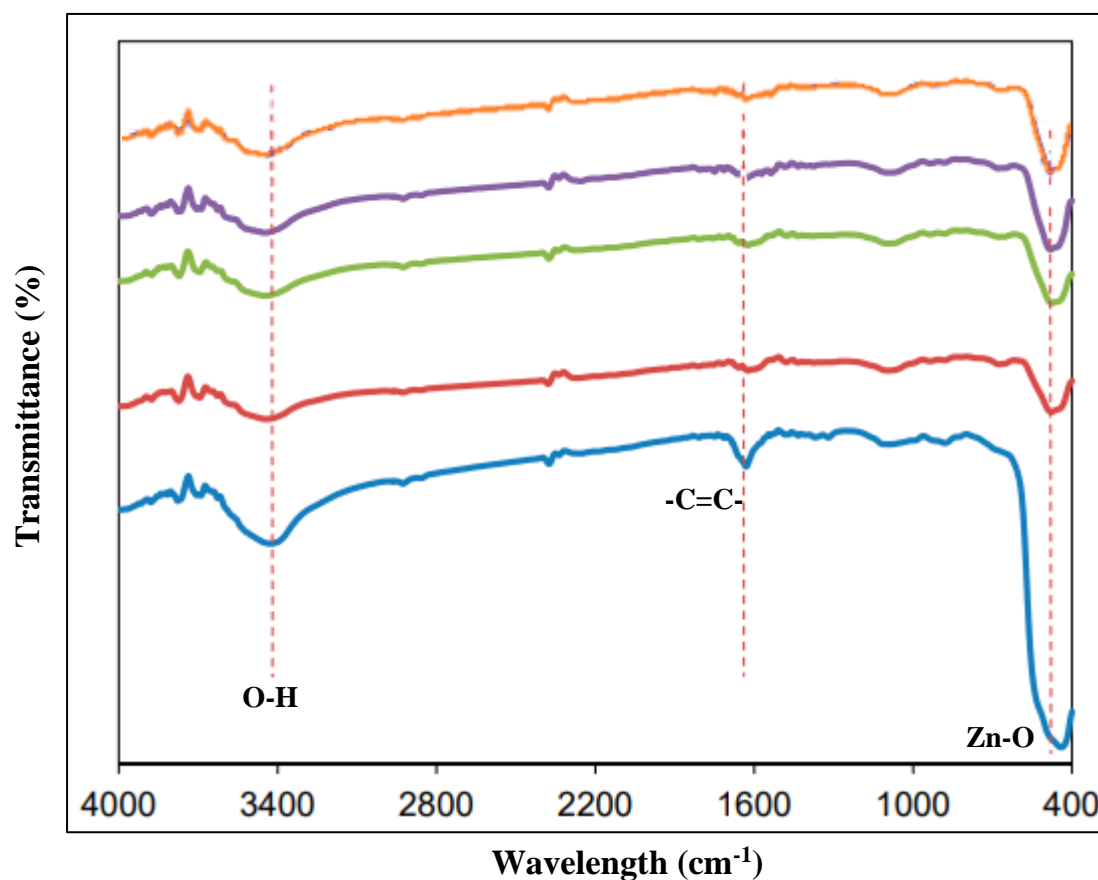
Το μέγεθος των κρυσταλλιτών για το καθαρό ZnO και τα δείγματα ZnO με πρόσμιξη N είναι 20.3 nm και 17.4, 17.1, 16.6, 16.1 nm με αυξανόμενο wt.% πρόσμιξης. Αυτή η παρατηρούμενη μείωση με την πρόσμιξη με άζωτο είναι σύμφωνη με τα αποτελέσματα πρώιμων βιβλιογραφικών μελετών [17].

## Φασματοσκοπία FTIR

Ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο FTIR με συμβολόμετρο Michelson αποτελείται από τα ακόλουθα τρία κύρια μέρη: την πηγή υπερέυθρων, το συμβολόμετρο και τον ανιχνευτή υπερέυθρων. Η πηγή λέιζερ χρησιμοποιείται για τη δημιουργία εσωτερικής πηγής, τη μέτρηση των μηκών κύματος και τη ρύθμιση της διάρκειας παλμού [18]. Οι πηγές που χρησιμοποιούνται από τα φασματοφωτόμετρα FTIR στο μέσο εύρος υπερέυθρων είναι λαμπτήρες Globar ή Nerst. Εάν ληφθεί υπόψη η περιοχή της άπω υπέρυθρης ακτινοβολίας (FIR), τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας λαμπτήρας υδραργύρου υψηλής πίεσης, ενώ για το εγγύς υπέρυθρο (NIR) χρησιμοποιούνται συνήθως οι λαμπτήρες βολφραμίου-αλογόνου βολφραμίου. Τα φασματοφωτόμετρα FTIR έχουν σαφή πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών τεχνικών φασματοσκοπίας υπερέυθρων, κυρίως όσον αφορά την υψηλή ευαισθησία και την ταχύτητά τους, καθώς και τη βελτιωμένη αναλογία σήματος προς θόρυβο (SNR) ανά μονάδα χρόνου (πλεονέκτημα Fellget) [19]. Αυτή η υπεροχή οφείλεται στα βασικά χαρακτηριστικά κατασκευής και λειτουργίας που επιτρέπουν τη σύλληψη ενός πλήρους φάσματος κατά τη διάρκεια σάρωσης ενός καθρέφτη, ενώ ο ανιχνευτής μπορεί να παρατηρεί όλες τις συχνότητες ταυτόχρονα. Η υψηλή ταχύτητα σάρωσης επιτρέπει την εγγραφή πολλαπλών φασμάτων σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα (1 λεπτό ή λιγότερο) και επομένως η ευαισθησία μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά αυξάνοντας την αναλογία σήματος προς θόρυβο μέσω πολλαπλών επαναλαμβανόμενων σαρώσεων. Επιπλέον, αυτά τα όργανα χρησιμοποιούν συνήθως ένα κυκλικό οπτικό άνοιγμα που επιτρέπει σε μια μεγάλη περιοχή δέσμης να περάσει μέσα από το δείγμα, το οποίο είναι περίπου 75 έως 100 φορές το πλάτος σχισμής ενός πρίσματος ή φράγματος περίθλασης που χρησιμοποιείται από συμβατικά φασματοφωτόμετρα σκέδασης, με αποτέλεσμα την ενίσχυση σήματος και βελτιωμένη αναλογία SNR (Jacquinot πλεονέκτημα). Επίσης, η ακτίνα λέιζερ HeNe, σε συντονισμό με το συμβάν υπέρυθρης ακτινοβολίας στο συμβολόμετρο Michelson, παρέχει τη δυνατότητα καταγραφής με ακρίβεια της μετατόπισης του κινούμενου καθρέφτη, ενώ προσδιορίζει επίσης τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων φασμάτων. Τέλος, η χρήση υπολογιστή σε φασματοσκοπία FTIR προσφέρει τη δυνατότητα γρήγορης λήψης πολλαπλών φασμάτων και δεδομένων διεργασίας με μια μεγάλη ποικιλία



διαθέσιμων τεχνικών επεξεργασίας, με αποτέλεσμα την καταγραφή φασμάτων πολύ υψηλής ποιότητας [18].



Εικόνα 4.10: Φάσματα FTIR των ZnO και N-ZnO δειγμάτων.

Η Εικόνα 4.10 παρουσιάζει τα αποτελέσματα του FTIR για τα δείγματα καθαρού ZnO και N-ZnO. Τα φάσματα IR καταδεικνύουν ότι η ζώνη απορρόφησης του οξειδίου του ψευδαργύρου με δόνηση έκτασης του δεσμού Zn-O βρίσκεται μεταξύ  $400\text{ cm}^{-1}$  και  $590\text{ cm}^{-1}$ , που αντιστοιχεί στην εξαγωνική κρυσταλλική δομή του ZnO, δηλαδή σε αυτή του βουρτσίτη [20]. Η έκταση στον δεσμό Zn-O παρατηρείται περίπου στα  $480\text{ cm}^{-1}$  για τα δείγματα ZnO με πρόσμιξη αζώτου, ενώ εμφανίζεται στα  $441\text{ cm}^{-1}$  για το καθαρό ZnO. Μετά την πρόσμιξη με άζωτο, η κορυφή της δόνησης έκτασης του δεσμού Zn-O διαχωρίζεται σε δύο επιμέρους, που αποδίδονται στη διακύμανση της πυκνότητας των ελαττωμάτων οξυγόνου [21]. Ο βαθμός διάσπασης της κορυφής Zn-O των N/ZnO δειγμάτων είναι υψηλότερος από αυτόν που παρατηρείται στο δείγμα καθαρού ZnO. Μια υψηλότερη πυκνότητα ελαττωμάτων οξυγόνου αναμένεται στα δείγματα ZnO με πρόσμιξη αζώτου. Τα ελαττώματα οξυγόνου, όπως οι κενές θέσεις, είναι γνωστό ότι δρουν ως παγίδες ηλεκτρονίων, οι οποίες καταστέλλουν τον ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων-οπών [22] και έτσι είναι επωφελή για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των οξειδίων μετάλλων. Το φάσμα μπλε χρώματος

αντιστοιχεί στο καθαρό οξείδιο του ψευδαργύρου και προς τα πάνω παραθέτονται τα φάσματα με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε N.

## Φασματοσκοπία UV-Vis

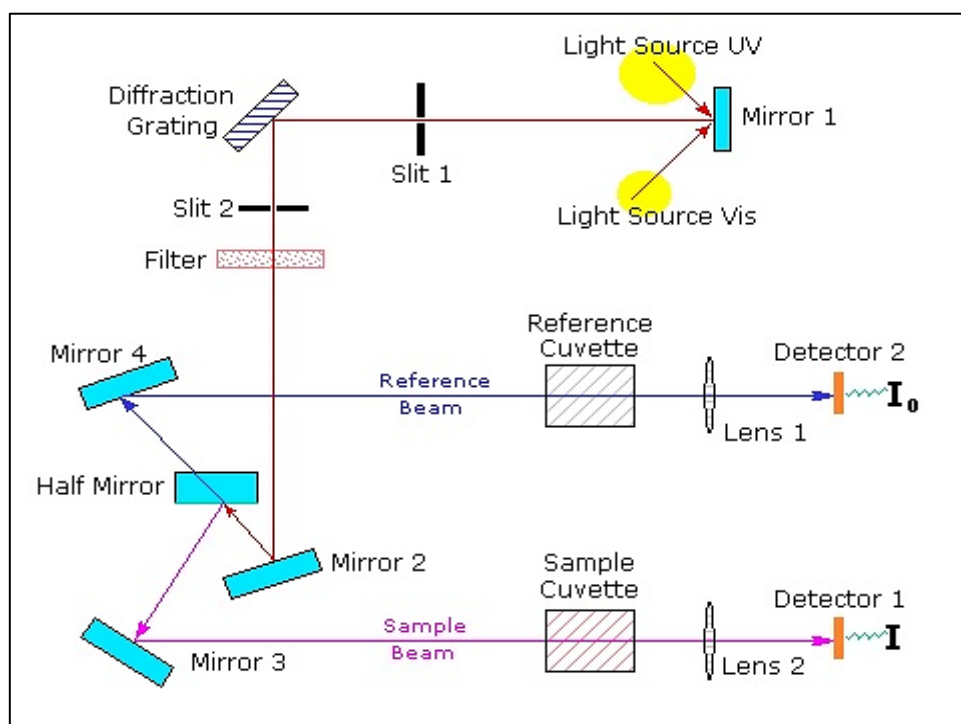
Η φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού (UV-Vis) αναφέρεται σε ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις, χάρη στην απορρόφηση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας από τα συστατικά του δείγματος, στην περιοχή 190-780nm, προσδιορίζοντας χρήσιμες πληροφορίες για τα χρωμοφόρα (=ομάδες απορρόφησης φωτός) των μορίων, χάρη στις ηλεκτρονικές μεταβάσεις μοριακών τροχιακών. Η φασματοσκοπία απορρόφησης χρησιμοποιεί το ενεργειακό κενό που δημιουργείται από την ακτινοβολία ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος για να χαρακτηρίσει ένα πλήθος υλικών. Συγκεκριμένα, σε μια συγκεκριμένη ενέργεια φωτονίων υπάρχει διέγερση ηλεκτρονίων και μετάβαση από το στρώμα σθένους σε ένα υψηλότερο στρώμα αγωγιμότητας [11]. Η ένταση της απορροφούμενης ή ανακλώμενης ακτινοβολίας, σε σχέση με το μήκος κύματος της διέγερσης, είναι χαρακτηριστική των επιμέρους συστατικών του υλικού και χρησιμεύει στην κατανόηση της δομής του [11].

Το πλάτος των κορυφών εξαρτάται από το μέγεθος, αλλά και από την κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων. Ένα διάγραμμα των συστατικών ενός τυπικού φασματομέτρου φαίνεται στην Εικόνα 4.11. Η λειτουργία αυτού του οργάνου είναι σχετικά απλή [23]. Μια ακτίνα φωτός από μια ορατή ή/και υπεριώδη πηγή φωτός (κόκκινου χρώματος) διαχωρίζεται στα μήκη κύματος των συστατικών της με πρίσμα ή περίθλαση. Κάθε μονοχρωματική δέσμη (μόνο μήκος κύματος) χωρίζεται με τη σειρά της σε δύο δέσμες ισοδύναμης έντασης από μια συσκευή μισού καθρέφτη. Μία δέσμη, η δέσμη δείγματος (χρώματος ματζέντα), διέρχεται από ένα μικρό διαφανές δοχείο (κυψελίδα) που περιέχει διάλυμα της ένωσης που μελετάται σε διαφανή διαλύτη. Η άλλη δέσμη, η δέσμη αναφοράς (χρώματος μπλε), διέρχεται από μια ίδια κυψελίδα που περιέχει μόνο τον διαλύτη. Οι εντάσεις αυτών των ακτίνων φωτός στη συνέχεια μετρούνται με ηλεκτρονικούς ανιχνευτές και συγκρίνονται. Η ένταση της δέσμης αναφοράς, η οποία θα έπρεπε να έχει υποστεί ελάχιστη ή καθόλου απορρόφηση φωτός, ορίζεται ως  $I_0$ . Η ένταση της δέσμης δείγματος ορίζεται ως  $I$ . Σε σύντομο χρονικό διάστημα, το φασματομέτρο σαρώνει αυτόματα όλα τα συστατικά μήκη κύματος με τον τρόπο που περιγράφηκε. Η σαρωμένη περιοχή υπεριώδους (UV) είναι κανονικά από 200 έως 400 nm και το ορατό τμήμα είναι από 400 έως 800 nm [23].

Εάν η ένωση του δείγματος δεν απορροφά φως ενός δεδομένου μήκους κύματος, τότε  $I = I_0$ . Ωστόσο, εάν η ένωση δείγματος απορροφά φως τότε το  $I$  είναι μικρότερο από το  $I_0$ , και αυτή η διαφορά μπορεί να απεικονιστεί σε γράφημα έναντι του μήκους κύματος. Η απορρόφηση μπορεί να παρουσιάζεται ως μετάδοση ( $T = I/I_0$ ) ή ως απορρόφηση ( $A = \log I_0/I$ ). Εάν δεν έχει

γίνει απορρόφηση,  $T = 1,0$  και  $A = 0$ . Τα περισσότερα φασματοόμετρα εμφανίζουν απορρόφηση στον κατακόρυφο άξονα και το εύρος που παρατηρείται συνήθως είναι από 0 (μετάδοση 100%) έως 2 (μετάδοση 1%). Το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης είναι μια χαρακτηριστική τιμή, που ορίζεται ως  $\lambda_{max}$ .

Διαφορετικές ενώσεις μπορεί να έχουν πολύ διαφορετικά μέγιστα απορρόφησης και απορροφητικότητες. Οι ενώσεις με έντονη απορρόφηση πρέπει να εξετάζονται σε αραιό διάλυμα, έτσι ώστε να λαμβάνεται σημαντική ενέργεια φωτός από τον ανιχνευτή, και αυτό απαιτεί τη χρήση εντελώς διαφανών (μη απορροφητικών) διαλυτών. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι διαλύτες είναι νερό, αιθανόλη, εξάνιο και κυκλοεξάνιο. Οι διαλύτες που έχουν διπλούς ή τριπλούς δεσμούς ή βαριά άτομα (π.χ. S, Br & I) γενικά αποφεύγονται. Επειδή η απορρόφηση ενός δείγματος θα είναι ανάλογη με τη μοριακή του συγκέντρωση στην κυψελίδα δείγματος, χρησιμοποιείται μια διορθωμένη τιμή απορρόφησης γνωστή ως μοριακή απορροφητικότητα κατά τη σύγκριση των φασμάτων διαφορετικών ενώσεων. Ορίζεται ως Μοριακή Απορροφητικότητα,  $\epsilon = A/cl$ , όπου  $A$ =απορρόφηση,  $C$ =συγκέντρωση δείγματος σε γραμμομόρια/λίτρο,  $l$ =μήκος διαδρομής φωτός μέσω της κυψελίδας σε cm.



Εικόνα 4.1.1: Τοπική διάταξη ενός φασματοόμετρου UV-Vis.

## Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>)

- [1]. Papadimitriou, D., 2003. Optical Spectroscopy: Methods of Optical and Structural Characterization, Athens, 317-322. (In Greek)
- [2]. Wahab, R., Ansari, S.G., Kim, Y.S., Seo, H.K., Kim, G.S., Khang, G., Shin, H.-S., 2007. Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers. Materials Research Bulletin, 42, 1640-1648.
- [3]. Susini, J., X-ray optics & X-ray microscopies: new challenges, European Synchrotron Radiation Facility.
- [4]. Bouroushian, M., 2005. Solid State Chemistry, Athens, National Technical University of Athens (NTUA). (In Greek)
- [5]. Ochsenkuhn, M., 2020. XRD, Class materials for the MSc Materials Science and Engineering, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Greece.
- [6]. Barick et al, 2010
- [7]. Yu et al, 2016
- [8]. Qinet et al, 2011
- [9]. Bihari, P., 2008. Optimized dispersion of nanoparticles for biological in vitro and in vivo studies. Particle and Fibre Toxicology, 5 (14)
- [10]. Suntako, R., 2015. Effect of zinc oxide nanoparticles synthesized by a precipitation method on mechanical and morphological properties of the CR foam. Bulletin of Materials Science, 38 (4), 1033-1038.
- [11]. Kulkarni, S. K., 2015. Nanotechnology: principles and practices, 3rd edition, 171-172. ISBN-13: 978-3319091709
- [12]. Choudhary, P.O., Choudhary, P., 2017. Scanning Electron Microscope: Advantages and Disadvantages in Imaging Components, 6 (7), 1877-1882.
- [13]. Brunauer, S., Emmett, P. H.; Teller, Edward, 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society. 60 (2): 309–319. Bibcode:1938JChS, 60, 309B.
- [14]. Hanaor, D. A. H.; Ghadiri, M.; Chrzanowski, W.; Gan, Y., 2014. Scalable Surface Area Characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption. Langmuir. 30 (50): 15143–15152.
- [15]. Gomathisankar, P., Hachisuka, K., Katsumata, H., Suzuki, T., Funasaka, K., & Kaneco, S. (2013). Enhanced photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution using ZnO with simultaneous photodeposition of Cu. International Journal of Hydrogen Energy, 38(27), 11840–11846.
- [16]. Monshi et al, 2012

- [17]. Kumar et al, 2011
- [18]. Theophanides, T., 1978. Infrared and Raman spectroscopy of biological molecules. NATO Advanced Study Institute. D Reidel Publishing Co, Dordrecht, 1978.
- [19]. Bacaksiz, E., Parlak, M., Tomakin, M., Ozcelik, A., Karakiz, M., & Altunbas, M., 2008. The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 446, 447-450.
- [20]. Khana, S.A.; Noreen, F.; Kanwal, S.; Iqbal, A.; Hussain, G. Green synthesis of ZnO and Cu-doped ZnO nanoparticles from leaf extracts of *Abutilon indicum*, *Clerodendrum infortunatum*, *Clerodendrum inerme* and investigation of their biological and photocatalytic activities. *Mater. Sci. Eng. C* 2018, 82, 46–59.
- [21]. Zheng, Y.; Chen, C.; Zhan, Y.; Lin, X.; Zheng, Q.; Wei, K.; Zhu, J.; Zhu, Y. Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: Correlation between structure and property. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 6675–6682.
- [22]. Wang, J.; Liu, P.; Fu, X.; Li, Z.; Han, W.; Wang, X. Relationship between oxygen defects and the photocatalytic property of ZnO nanocrystals in nafionmembranes. *Langmuir* 2008, 25, 1218–1223.
- [23]. Reusch, W., 2013. UV-Visible Spectroscopy.

## Κεφάλαιο 5°:

### Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης

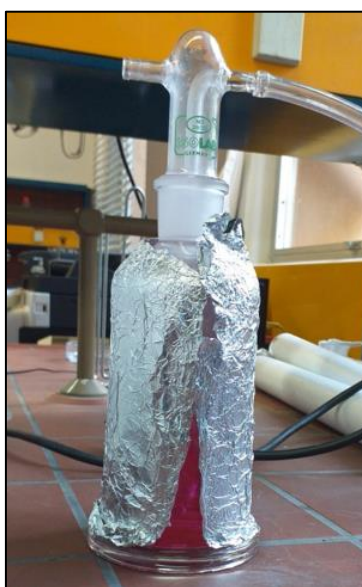
#### Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας

Αρχικά, παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα ροδαμίνης Β (RhB),  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ , συγκέντρωσης 5 ppm, προσθέτοντας την κατάλληλη ποσότητα ρύπου σε 300 mL απιονισμένου νερού και αναδεύοντας υπό σκοτάδι, με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα, μέχρι πλήρους διάλυσης του ρύπου (Εικόνα 5.1).

Ακολούθως, το διάλυμα του ρύπου τοποθετήθηκε σε κατάλληλο δοχείο (bubbler), προκειμένου να πραγματοποιηθεί οξυγόνωσή του με υπερκάθαρο αέριο  $O_2$  για 1h υπό σκοτάδι (Εικόνα 5.2).

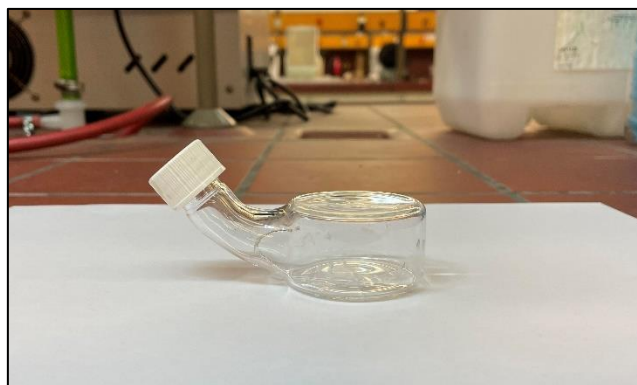


Εικόνα 5.1: Υδατικό διάλυμα ροδαμίνης Β.



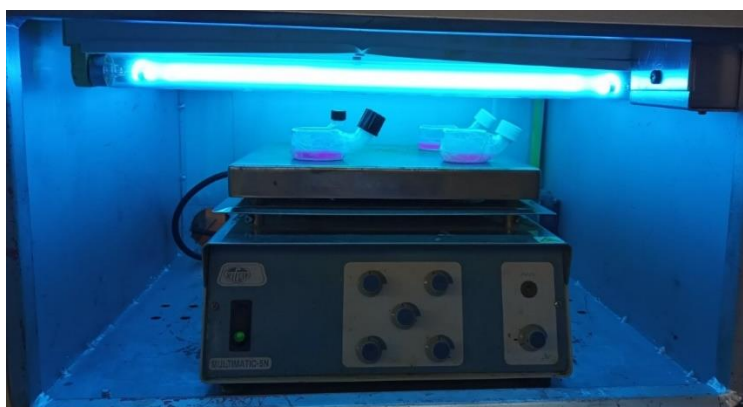
Εικόνα 5.2: Διαδικασία οξυγόνωσης της ροδαμίνης Β.

Για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν ειδικά γυάλινα δοχεία/κυψελίδες. Οι κυψελίδες αυτές είχαν στρογγυλή βάση με εσωτερική διάμετρο 4 cm, όγκο 30 mL και σωληνωτή λαβή, όπου βρίσκεται και το άνοιγμα. Η ειδική αυτή κυψελίδα παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.3. Οι κυψελίδες αυτές δεν απορροφούν ακτινοβολία υψηλότερη από τα 320 nm, καθώς είναι κατασκευασμένες από γυαλί τύπου Pyrex.



Εικόνα 5.3: Κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φωτοκατάλυσης.

Στη συνέχεια, για την έναρξη των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, υδατικά διαλύματα ροδαμίνης Β των 5 mL, παρουσία 0.005g των υπό εξέταση καταλυτών (ZnO και N-ZnO, με περιεκτικότητα σε πρόσμιξη Ν ίση με 0.2wt.%, 0.4wt.%, 0.8wt.% και 1.6wt.%), προστέθηκαν στις ειδικές κυψελίδες. Το προς μελέτη σύστημα τοποθετείται σε ειδικό χώρο με ανακλαστικά τοιχώματα από Pyrex ( $\lambda_{\text{cutoff}} = 320$  nm), εξοπλισμένο με 4 παράλληλους λαμπτήρες μαλακού UV φωτός (PHILIPS 15w/54 + 15w/865, 368 nm, 830 lm), που παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.4, ενώ καθόλη τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης παραμένει υπό συνεχή ανάδευση. Η απόσταση μεταξύ των λαμπτήρων και του συστήματος καταλύτη-ροδαμίνης Β ήταν 10 cm σε κάθε κύκλο πειραμάτων.



Εικόνα 5.4: Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης ZnO και N-ZnO καταλυτών παρουσία υδατικού διαλύματος ροδαμίνης Β υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.



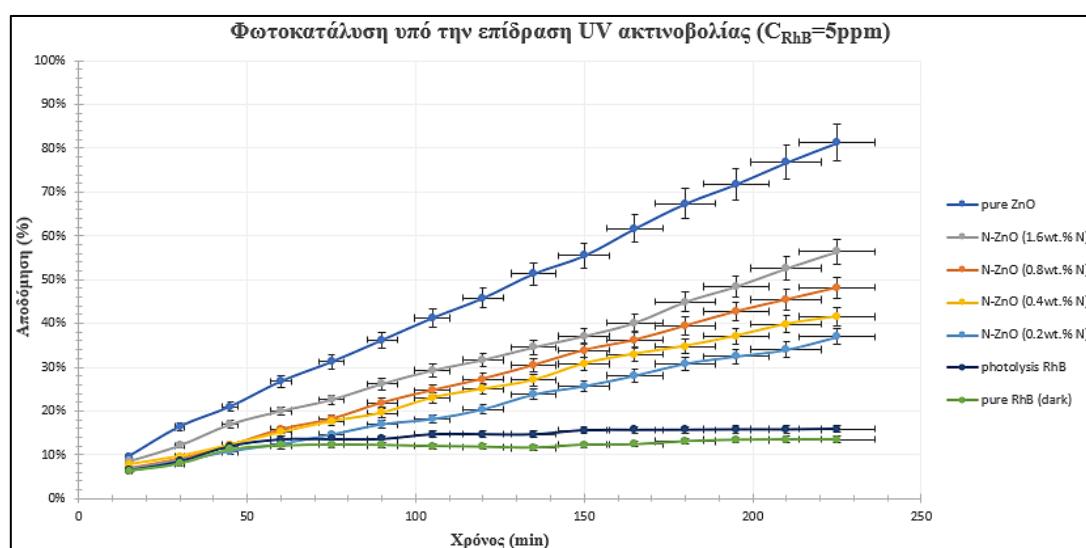
Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των μελετώμενων καταλυτών, και κατά συνέπεια η ορυκτοποίηση του ρύπου, αξιολογούταν με τη λήψη δείγματος σε τακτά χρονικά διαστήματα (ανά 15 min). Η απόδοση αποχρωματισμού της ροδαμίνης B προσδιοριζόταν μέσω μεταβολής της απορρόφησής της στο μέγιστο μήκος κύματος ( $\lambda_{max}$ ) με το φασματοφωτόμετρο UV-Vis Thermo Scientific Evolution 200. Το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης του υδατικού διαλύματος ροδαμίνης B προσδιορίστηκε στα 554 nm, με τη βοήθεια του φασματοφωτόμετρου UV-Vis. Σημειώνεται ότι πριν την ακτινοβολία, το εκάστοτε εξεταζόμενο σύστημα καταλύτη-ρύπου παρέμενε υπό ανάδευση απουσία φωτός για 30 min, προκειμένου να επιτευχθεί η ισορροπία ρόφησης-εκρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του εξεταζόμενου καταλύτη. Ακόμη, κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, πραγματοποιήθηκε παράλληλος έλεγχος της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των καταλυτών και υπό σκοτάδι, καθώς και προσδιορισμός της σταθερότητας του ρύπου υπό σκοτάδι και υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (φωτόλυση). Η φωτοκαταλυτική απόδοση υπολογίστηκε σε κάθε περίπτωση από την ακόλουθη σχέση:

$$\text{ρυθμός αποδόμησης (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (5.1)$$

όπου:

- $C_0$  είναι η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος ροδαμίνης B,
- $C$  είναι η τελική συγκέντρωση του διαλύματος ροδαμίνης B,
- $A_0$  είναι η αρχική απορρόφηση του διαλύματος ροδαμίνης B, και
- $A$  είναι η τελική απορρόφηση του διαλύματος ροδαμίνης B

Το διάγραμμα αποδόμησης (%) της ροδαμίνης B συναρτήσει του χρόνου (σε min) παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.5 που ακολουθεί:



Εικόνα 5.5: Αποδόμηση ροδαμίνης B (5 ppm) παρουσία ZnO και N-ZnO καταλυτών υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.



### Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με το ανωτέρω διάγραμμα, το υψηλότερο ποσοστό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης παρατηρείται από το δείγμα καθαρού οξειδίου του ψευδαργύρου, όπως αναμενόταν βάση της διεθνούς βιβλιογραφίας [1], σύμφωνα με την οποία το οξείδιο του ψευδαργύρου μπορεί να ενεργοποιηθεί μόνο υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας εξαιτίας του ευρέως ενεργειακού του διακένου (3.3 eV) (βλ. κεφάλαιο 1). Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό αποδόμησης του διαλύματος ροδαμίνης Β για το δείγμα καθαρού οξειδίου του ψευδαργύρου έφτασε περίπου το 80%, οδηγώντας σε σχεδόν ολοκληρωτικό αποχρωματισμό του διαλύματος του ρύπου μετά το πέρας 225 min.

Σε ό,τι αφορά τα δείγματα οξειδίου του ψευδαργύρου με πρόσμιξη αζώτου σε διαφορετικές περιεκτικότητες, παρουσίασαν όλα σημαντικά μειωμένη απόδοση ως προς την αποδόμηση του ρύπου, συγκριτικά με το δείγμα οξειδίου του ψευδαργύρου απουσία πρόσμιξης, κυμαινόμενη από 37% περίπου για το δείγμα N-ZnO με 0.2 wt.% πρόσμιξη σε N, έως σχεδόν 56% για το δείγμα N-ZnO με 1.6 wt.% πρόσμιξη σε N. Η μειωμένη δραστηριότητα αποδόμησης του ρύπου που παρουσιάζουν τα N-ZnO δείγματα υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι επίσης ορθή και αναμενόμενη, δεδομένου ότι η πρόσμιξη των ημιαγωγών είτε με μέταλλα είτε με αμέταλλα (στην περίπτωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας με αμέταλλα), συνεπάγεται ελάττωση του ενεργειακού τους διακένου και κατά συνέπεια, δυνατότητα εκμετάλλευσης μεγαλύτερου μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας και κυρίως του ορατού φάσματος αυτής, που αποτελεί και το μεγαλύτερο ποσοστό [2]. Το άζωτο έχει βρεθεί πως βελτιώνει σημαντικά την απορρόφηση της ορατής ακτινοβολίας από τους ημιαγωγούς, καθώς και την απόδοση διαχωρισμού φορτίων [3-4], χαρακτηριστικά που οδήγησαν στην επιλογή του ως πρόσμιξη στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

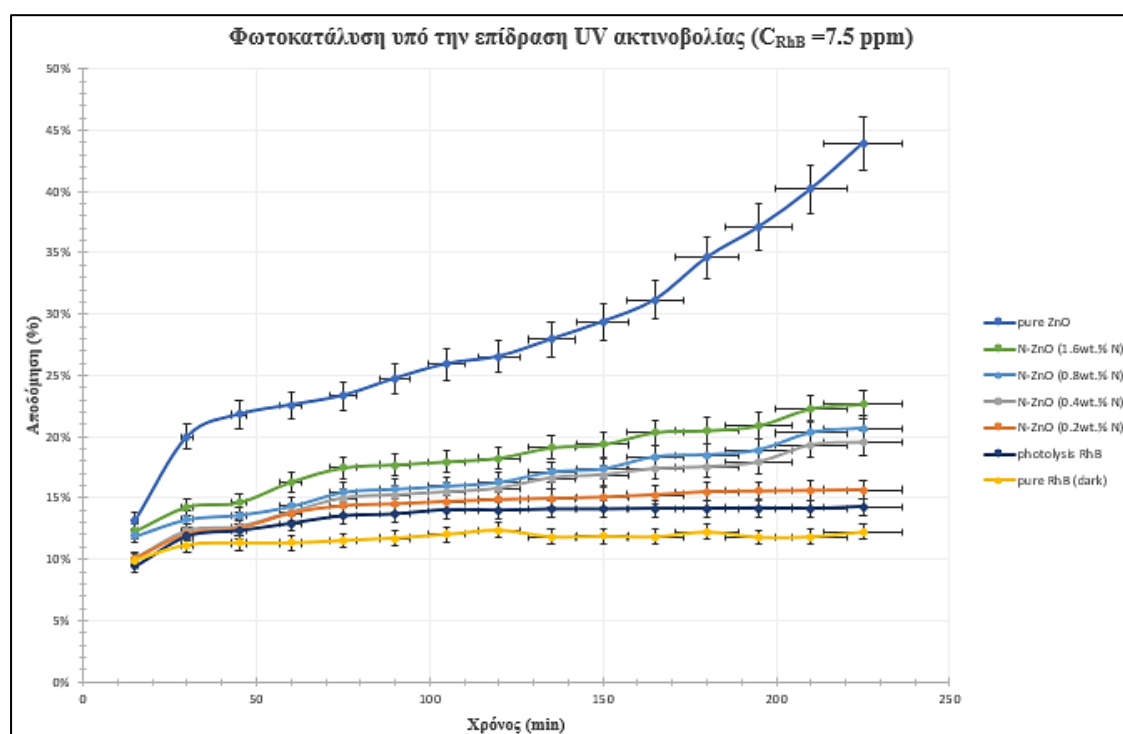
Στην περίπτωση των N-ZnO δειγμάτων, παρατηρείται ακόμη αύξηση του ποσοστού αποδόμησης με την αύξηση του ποσοστού της πρόσμιξης με N. Το γεγονός αυτό πιθανά οφείλεται στην ελαφρώς βελτιωμένη κρυσταλλικότητα των δειγμάτων αυτών, η οποία μπορεί να καταστείλει τον ανασυνδυασμό των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών και κατά συνέπεια να ενισχύσει τη φωτοκαταλυτική απόδοση των εξεταζόμενων πρόσμικτων δειγμάτων οξειδίου του ψευδαργύρου [5].

Τέλος, από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η αποδόμηση της ροδαμίνης Β απουσία καταλύτη και υπό σκοτάδι παραμένει σταθερή και ίση με ~10% καθόλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, όπως επίσης και το ποσοστό αποδόμησης της κατά την ακτινοβόλησή της με υπεριώδη ακτινοβολία απουσία καταλύτη (περίπου 11%), υποδηλώνοντας πως πρόκειται για έναν αρκετά φωτοσταθερό ρύπο. Η σταθερότητα αυτή μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι κατά την ακτινοβόληση του ρύπου αυτού απουσία καταλύτη, δε λαμβάνει χώρα σημαντική μεταβολή της διαπερατότητας της υπεριώδους

ακτινοβολίας από το διάλυμα, συγκριτικά με αυτή που λαμβάνει χώρα παρουσία καταλύτη, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μικρό ποσοστό αποδόμησης της συναρτήσει του χρόνου [6].



Εν συνεχεία, παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα ροδαμίνης Β (RhB), συγκέντρωσης 7.5 ppm, προσθέτοντας την κατάλληλη ποσότητα ρύπου σε 300 mL απιονισμένου νερού και αναδεύοντας υπό σκοτάδι, με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα, μέχρι πλήρους διάλυσης του ρύπου. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των εξεταζόμενων δειγμάτων καταλυτών είναι η ίδια με αυτή που περιγράφηκε ανωτέρω κατά τη χρήση διαλύματος ρύπου συγκέντρωσης 5 ppm. Στην Εικόνα 5.6 που ακολουθεί, παρουσιάζεται το διάγραμμα αποδόμησης (%) της ροδαμίνης Β (7.5 ppm) συναρτήσει του χρόνου (σε min) υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας:



Εικόνα 5.6: Αποδόμηση ροδαμίνης Β (7.5 ppm) παρουσία ZnO και N-ZnO καταλυτών υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.

### Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με το ανωτέρω διάγραμμα, το υψηλότερο ποσοστό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση από το δείγμα καθαρού οξειδίου του ψευδαργύρου για τον λόγο που αναφέρθηκε ανωτέρω [1]. Ωστόσο, το ποσοστό αποδόμησης του διαλύματος ροδαμίνης Β για το δείγμα καθαρού οξειδίου του ψευδαργύρου έφτασε στην περίπτωση αυτή στο 44% περίπου μετά τα πέρας 225 min, ποσοστό σημαντικά μειωμένο σε

σχέση με το αντίστοιχο που παρατηρήθηκε στην περίπτωση του διαλύματος ροδαμίνης Β συγκέντρωσης 5 ppm. Το γεγονός αυτό πιθανά οφείλεται στην πιο εκτεταμένη κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη με τα μόρια του ρύπου, η οποία μπορεί να μειώσει σημαντικά την αποδόμηση, καθώς το UV-screening φαινόμενο αποτρέπει την παραγωγή ικανού αριθμού δραστικών ριζών, που είναι αναγκαίες για την άμεση αποδόμηση των απορροφούμενων ειδών. Έτσι, το εμβαδό της δραστικής επιφάνειας του καταλύτη μειώνεται, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου. Ένας άλλος λόγος, στον οποίο θα μπορούσε να οφείλεται η μείωση αυτή, είναι η κατανάλωση δραστικών ριζών, λόγω των αλληλεπιδράσεων με τα παραπροϊόντα της αποδόμησης, οδηγώντας στη μικρότερη διαθεσιμότητα αυτών για την αποδόμηση της ροδαμίνης Β. Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται, εξαιτίας του γεγονότος ότι μόρια του ρύπου θα έπρεπε να απορροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη, προκειμένου να φωτοαποδομηθούν, ώστε τα παραπροϊόντα της αποδόμησης να παράγονται πολύ κοντά στη δραστική επιφάνεια του καταλύτη και να παρουσιάζουν αυξημένη πιθανότητα να λάβουν μέρος στις αντιδράσεις με τις παραγόμενες ρίζες [6].

Στην περίπτωση των N-ZnO δειγμάτων, παρατηρείται και σε αυτή τη συγκέντρωση ρύπου αύξηση του ποσοστού αποδόμησης με την αύξηση του ποσοστού της πρόσμιξης με N [5]. Ωστόσο, στην περίπτωση και αυτών των δειγμάτων παρατηρείται σημαντική μείωση των ποσοστών αποδόμησης, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα για τη μικρότερη συγκέντρωση ρύπου και κυμαίνονται από περίπου 15% έως 23%. Οι πιθανοί λόγοι για τους οποίους λαμβάνει χώρα το φαινόμενο αυτό περιεγράφηκαν παραπάνω.

Ακόμη, από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η αποδόμηση της ροδαμίνης Β απουσία καταλύτη και υπό σκοτάδι παραμένει σταθερή και ίση με ~12% καθόλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, όπως επίσης και το ποσοστό αποδόμησης της κατά την ακτινοβόλησή της με υπεριώδη ακτινοβολία απουσία καταλύτη (περίπου 14%).

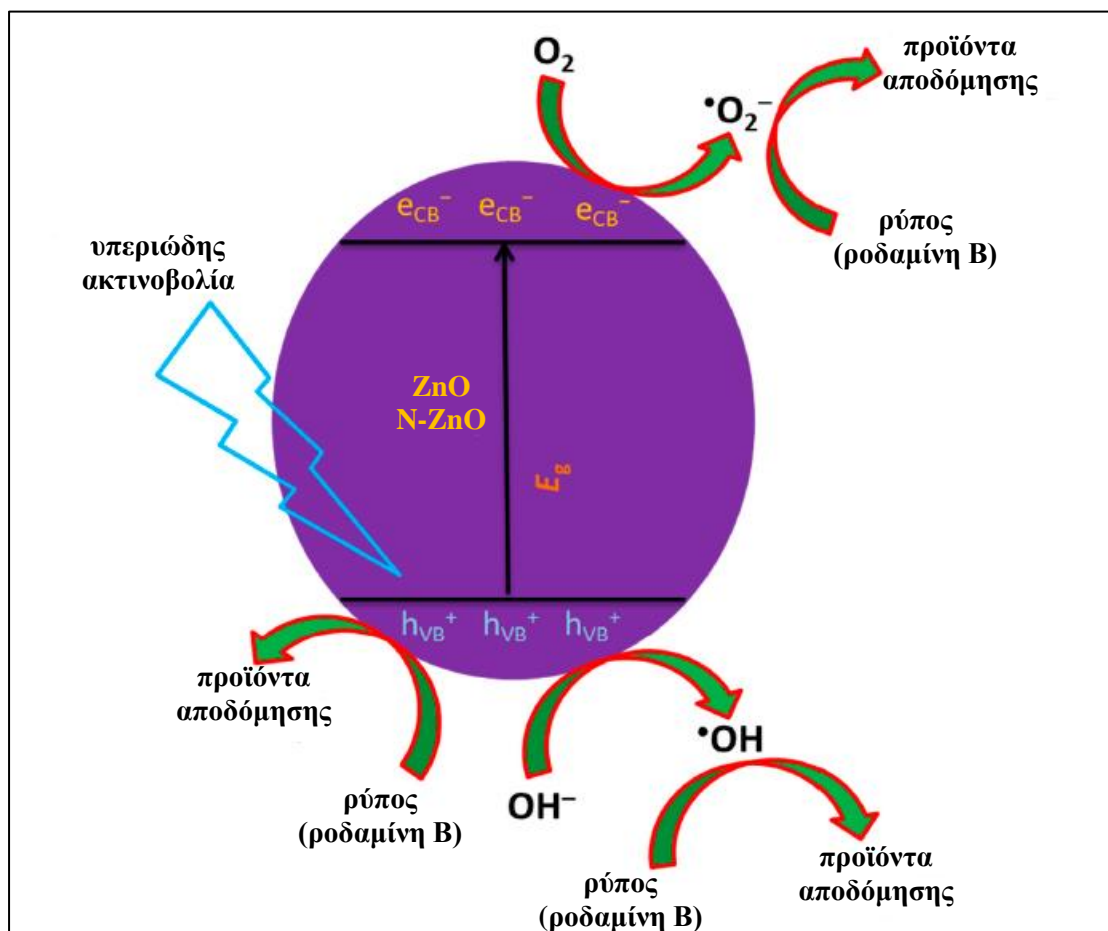
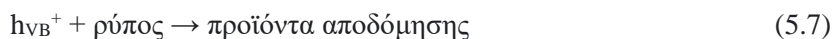
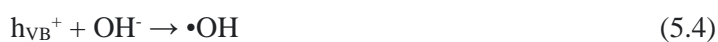
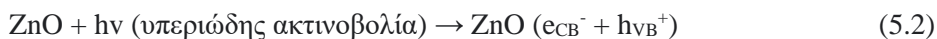
### **Προτεινόμενος μηχανισμός αποδόμησης**

Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του ρύπου από τους ZnO και N-ZnO καταλύτες υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.7. Κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης, οι εξεταζόμενοι φωτοκαταλύτες μπορούν εύκολα να απορροφήσουν την ενέργεια ακτινοβόλησης, προκειμένου να παράγουν τα ηλεκτρόνια ζώνης αγωγιμότητας ( $e_{CB}^-$ ) και της οπές ζώνης σθένους ( $h_{VB}^+$ ) [7-8].

Στη συνέχεια, τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το διαλυμένο οξυγόνο ( $O_2$ ), οδηγώντας στην παραγωγή ριζών υπεροξειδίου ( $\bullet O_2^-$ ) [9]. Εκτός αυτού, οι φωτοπαραγόμενες οπές μπορούν να οξειδώσουν άμεσα τον οργανικό αυτό ρύπο, σχηματίζοντας παραπροϊόντα αποδόμησης ή μπορούν να αντιδράσουν με το νερό ( $H_2O$ ), παράγοντας ρίζες υδροξειδίου ( $\bullet OH$ ) [8,10]. Τόσο οι ρίζες  $\bullet O_2^-$  όσο και οι ρίζες  $\bullet OH$ ,

αποδεικνύονται καλοί οξειδωτικοί παράγοντες, οι οποίοι προσβάλλουν εύκολα τα μόρια της ροδαμίνης B, παράγοντας CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O ως τελικά προϊόντα.

Οι προτεινόμενες αντιδράσεις αποδόμησης του ρύπου από τους ZnO και N-ZnO καταλύτες υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι οι ακόλουθες [8,11]:



Εικόνα 5.7: Σχηματικό διάγραμμα του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της ροδαμίνης B από τους ZnO και N-ZnO καταλύτες υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.

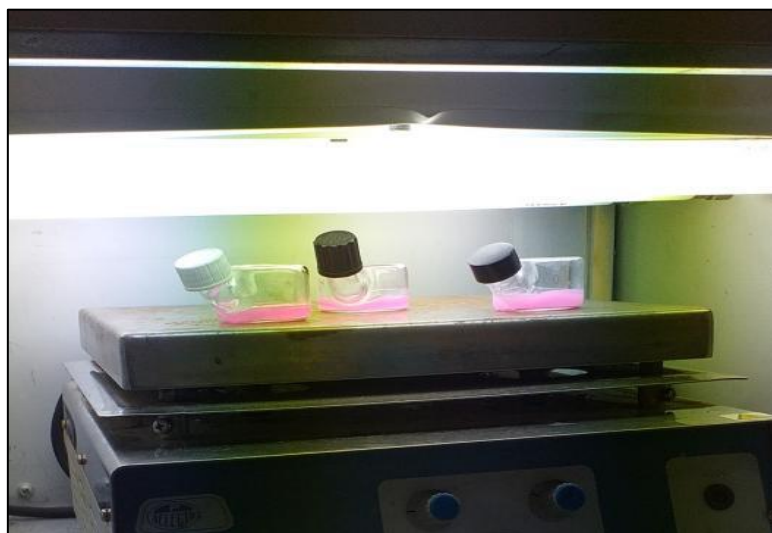
## Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας

Αρχικά, παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα ροδαμίνης Β (RhB),  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ , συγκέντρωσης 5 ppm, προσθέτοντας την κατάλληλη ποσότητα ρύπου σε 300 mL απιονισμένου νερού και αναδεύοντας υπό σκοτάδι, με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα, μέχρι πλήρους διάλυσης του ρύπου (βλ. Εικόνα 5.1).

Ακολούθως, το διάλυμα του ρύπου τοποθετήθηκε σε κατάλληλο δοχείο (bubbler), προκειμένου να πραγματοποιηθεί οξυγόνωσή του με υπερκάθαρο αέριο  $O_2$  για 1h υπό σκοτάδι (βλ. Εικόνα 5.2).

Για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν ειδικά γυάλινα δοχεία/κυψελίδες, όπως περιγράφηκε αναλυτικά παραπάνω (βλ. Εικόνα 5.3).

Για την έναρξη των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, υδατικά διαλύματα ροδαμίνης Β των 5 mL, παρουσία 0.005g των υπό εξέταση καταλυτών (ZnO και N-ZnO, με περιεκτικότητα σε πρόσμιξη N ίση με 0.2wt.%, 0.4wt.%, 0.8wt.% και 1.6wt.%), προστέθηκαν στις ειδικές κυψελίδες. Το προς μελέτη σύστημα τοποθετείται σε ειδικό χώρο με ανακλαστικά τοιχώματα από Pyrex ( $\lambda_{\text{cutoff}} = 320 \text{ nm}$ ), εξοπλισμένο με 4 παράλληλους λαμπτήρες ορατού φωτός (Osram 15W/865, LUMINUX Cool daylight, 900 lm, 19 kWh/1000h), που παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.8, ενώ καθόλη τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης παραμένει υπό συνεχή ανάδευση. Η απόσταση μεταξύ των λαμπτήρων και του συστήματος καταλύτη-ροδαμίνης Β ήταν επίσης 10 cm σε κάθε κύκλο πειραμάτων.

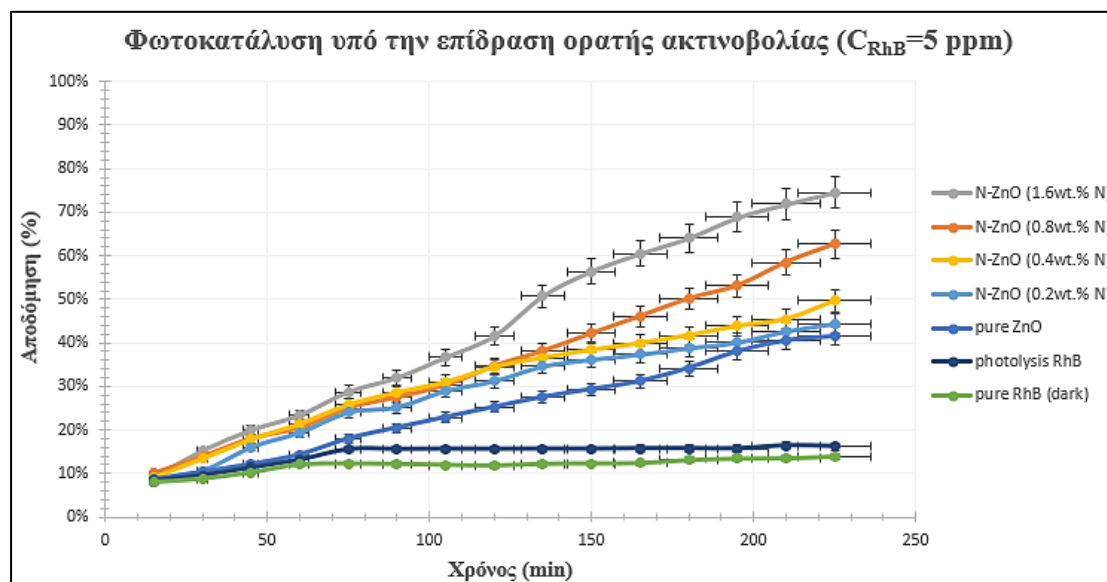


**Εικόνα 5.8: Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης ZnO και N-ZnO καταλυτών παρουσία υδατικού διαλύματος ροδαμίνης Β υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.**

Στην περίπτωση της ορατής ακτινοβολίας επίσης, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των μελετώμενων καταλυτών, και κατά συνέπεια η ορυκτοποίηση του ρύπου, αξιολογούταν με τη λήψη δείγματος ανά τακτά χρονικά διαστήματα, δηλαδή κάθε 15 min. Η απόδοση

αποχρωματισμού της ροδαμίνης B προσδιορίζεται μέσω μεταβολής της απορρόφησης της στο μέγιστο μήκος κύματος ( $\lambda_{max}$ ) με το φασματοφωτόμετρο UV-Vis Thermo Scientific Evolution 200. Το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης του υδατικού διαλύματος ροδαμίνης B προσδιορίστηκε στα 554 nm, με τη βοήθεια του φασματοφωτόμετρου UV-Vis. Σημειώνεται ότι πριν την ακτινοβολία, το εκάστοτε εξεταζόμενο σύστημα καταλύτη-ρύπου παρέμενε υπό ανάδευση απουσία φωτός για 30 min, προκειμένου να επιτευχθεί η ισορροπία ρόφησης-εκρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του εξεταζόμενου καταλύτη. Ακόμη, κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, πραγματοποιήθηκε παράλληλος έλεγχος της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των καταλυτών και υπό σκοτάδι, καθώς και προσδιορισμός της σταθερότητας του ρύπου υπό σκοτάδι και υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας (φωτόλυση). Η φωτοκαταλυτική απόδοση υπολογίστηκε σε κάθε περίπτωση μέσω της σχέσης 5.1.

Το διάγραμμα αποδόμησης (%) της ροδαμίνης B (5 ppm) συναρτήσει του χρόνου (σε min) παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.9 που ακολουθεί:



Εικόνα 5.9: Αποδόμηση ροδαμίνης B (5 ppm) παρουσία ZnO και N-ZnO καταλυτών υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

### Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με το ανωτέρω διάγραμμα, το υψηλότερο ποσοστό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης παρατηρείται από το δείγμα οξειδίου του ψευδαργύρου με 1.6wt.% πρόσμιξη σε άζωτο. Αναλυτικότερα, το ποσοστό αποδόμησης του διαλύματος ροδαμίνης B για το δείγμα N-ZnO (1.6wt.% N) έφτασε το 74.6% μετά το πέρας 225 min. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η πρόσμιξη του καταλύτη με άτομα αζώτου βελτιώνει δραστικά την απορρόφηση του ZnO στο ορατό τμήμα του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας [4]. Οι Klingshirn et al. (2007) [12] απέδειξαν ότι κατά την πρόσμιξη με άζωτο, τα ιόντα του ενισχυτή (N) εξυπηρετούν ως αβαθείς



(shallow) θέσεις παγίδευσης για τους φωτοπαραγόμενους φορείς φορτίου (ηλεκτρονίων και οπών) και αυξάνουν τη φωτοκαταλυτική ικανότητα, διαχωρίζοντας το χρόνο άφιξης του ηλεκτρονίου και της οπής στην επιφάνεια.

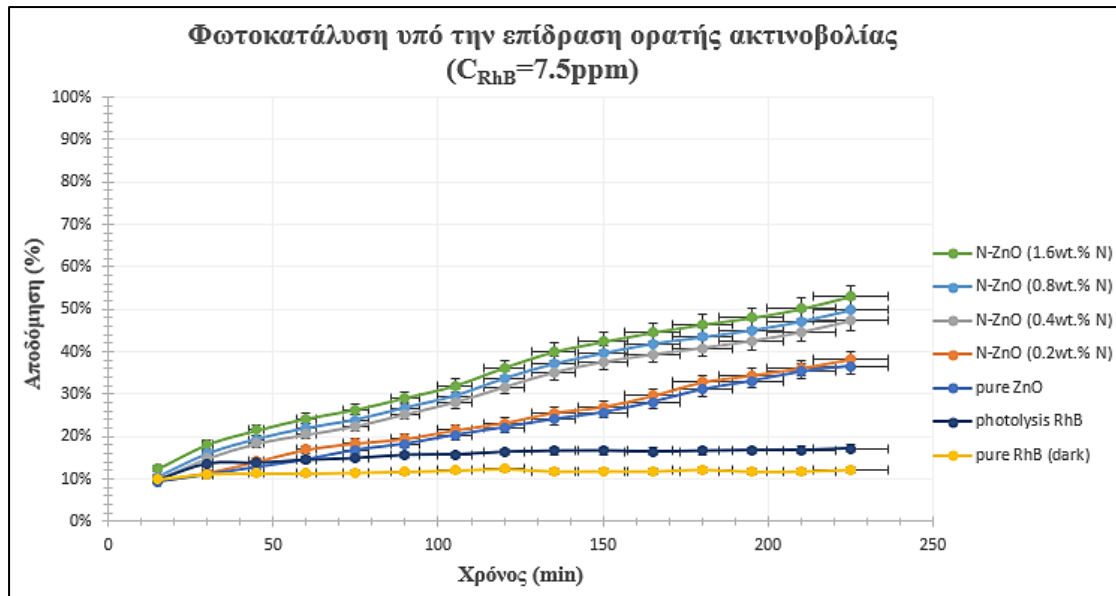
Στην περίπτωση των N-ZnO δειγμάτων, παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση αύξηση του ποσοστού αποδόμησης (κυμαινόμενο από περίπου 45% έως 74.5%) με την αύξηση του ποσοστού της πρόσμιξης με N, που πιθανά οφείλεται στην ελαφρώς βελτιωμένη κρυσταλλικότητα των δειγμάτων αυτών, η οποία μπορεί να καταστείλει τον ανασυνδυασμό των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών και κατά συνέπεια να ενισχύσει τη φωτοκαταλυτική απόδοση των εξεταζόμενων πρόσμικτων δειγμάτων οξειδίου του ψευδαργύρου [5].

Το χαμηλότερο ποσοστό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης (~43%) παρατηρείται από το δείγμα καθαρού οξειδίου του ψευδαργύρου μετά την παρέλευση 225 min, καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί το οξείδιο του ψευδαργύρου μπορεί να ενεργοποιηθεί μόνο υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας εξαιτίας του ευρέως ενεργειακού του διακένου (3.3 eV) [1].

Τέλος, από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η αποδόμηση της ροδαμίνης B απουσία καταλύτη και υπό σκοτάδι παραμένει σταθερή και ίση με ~13.8% καθόλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, όπως επίσης και το ποσοστό αποδόμησης της κατά την ακτινοβόλησή της με ορατή ακτινοβολία απουσία καταλύτη (περίπου 16%).



Εν συνεχεία, παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα ροδαμίνης B (RhB), συγκέντρωσης 7.5 ppm, προσθέτοντας την κατάλληλη ποσότητα ρύπου σε 300 mL απιονισμένου νερού και αναδεύοντας υπό σκοτάδι, με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα, μέχρι πλήρους διάλυσης του ρύπου. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των εξεταζόμενων δειγμάτων καταλυτών είναι η ίδια με αυτή που περιγράφηκε ανωτέρω κατά τη χρήση διαλύματος ρύπου συγκέντρωσης 5 ppm. Στην Εικόνα 5.10 που ακολουθεί, παρουσιάζεται το διάγραμμα αποδόμησης (%) της ροδαμίνης B (7.5 ppm) συναρτήσει του χρόνου (σε min) υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας:



Εικόνα 5.10: Αποδόμηση ροδαμίνης B (7.5 ppm) παρουσία ZnO και N-ZnO καταλυτών υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

#### Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με το ανωτέρω διάγραμμα, το υψηλότερο ποσοστό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση από το δείγμα οξειδίου του ψευδαργύρου με 1.6wt.% πρόσμιξη σε άζωτο. Ωστόσο, το ποσοστό αποδόμησης του διαλύματος ροδαμίνης B για το δείγμα αυτό έφτασε στην περίπτωση αυτή στο 53.1% μετά το πέρας των 225 min, ποσοστό σημαντικά μειωμένο σε σχέση με το αντίστοιχο που παρατηρήθηκε στην περίπτωση του διαλύματος ροδαμίνης B συγκέντρωσης 5 ppm. Το γεγονός αυτό πιθανά οφείλεται, όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω, στην πιο εκτεταμένη κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη με τα μόρια του ρύπου, η οποία μπορεί να μειώσει σημαντικά την αποδόμηση, καθώς αποτρέπεται η παραγωγή ικανού αριθμού δραστικών ριζών, που είναι αναγκαίες για την άμεση αποδόμηση των απορροφούμενων ειδών. Έτσι, το εμβαδό της δραστικής επιφάνειας του εξεταζόμενου καταλύτη μειώνεται, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται ο ρυθμός αποδόμησης της ροδαμίνης B. Επιπλέον, το γεγονός αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στην κατανάλωση δραστικών ριζών, λόγω των αλληλεπιδράσεων με τα παραπροϊόντα της αποδόμησης, έχοντας ως συνέπεια την περιορισμένη διαθεσιμότητα αυτών για την αποδόμηση του χρησιμοποιούμενου ρύπου. Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται, εξαιτίας του γεγονότος ότι μόρια του ρύπου θα έπρεπε να απορροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη, προκειμένου να φωτοαποδομηθούν, ώστε τα παραπροϊόντα της αποδόμησης να παράγονται πολύ κοντά στη δραστική επιφάνεια του καταλύτη και να παρουσιάζουν αυξημένη πιθανότητα να λάβουν μέρος στις αντιδράσεις με τις παραγόμενες ρίζες [6].



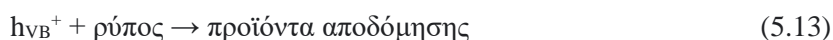
Στην περίπτωση των N-ZnO δειγμάτων, παρατηρείται και σε αυτή τη συγκέντρωση ρύπου αύξηση του ποσοστού αποδόμησης με την αύξηση του ποσοστού της πρόσμιξης με N [5]. Ωστόσο, στην περίπτωση και αυτών των δειγμάτων παρατηρείται σημαντική μείωση των ποσοστών αποδόμησης, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα για τη μικρότερη συγκέντρωση ρύπου και κυμαίνονται από 36.6% έως 53.1%. Οι πιθανοί λόγοι για τους οποίους λαμβάνει χώρα το φαινόμενο αυτό περιεγράφηκαν παραπάνω.

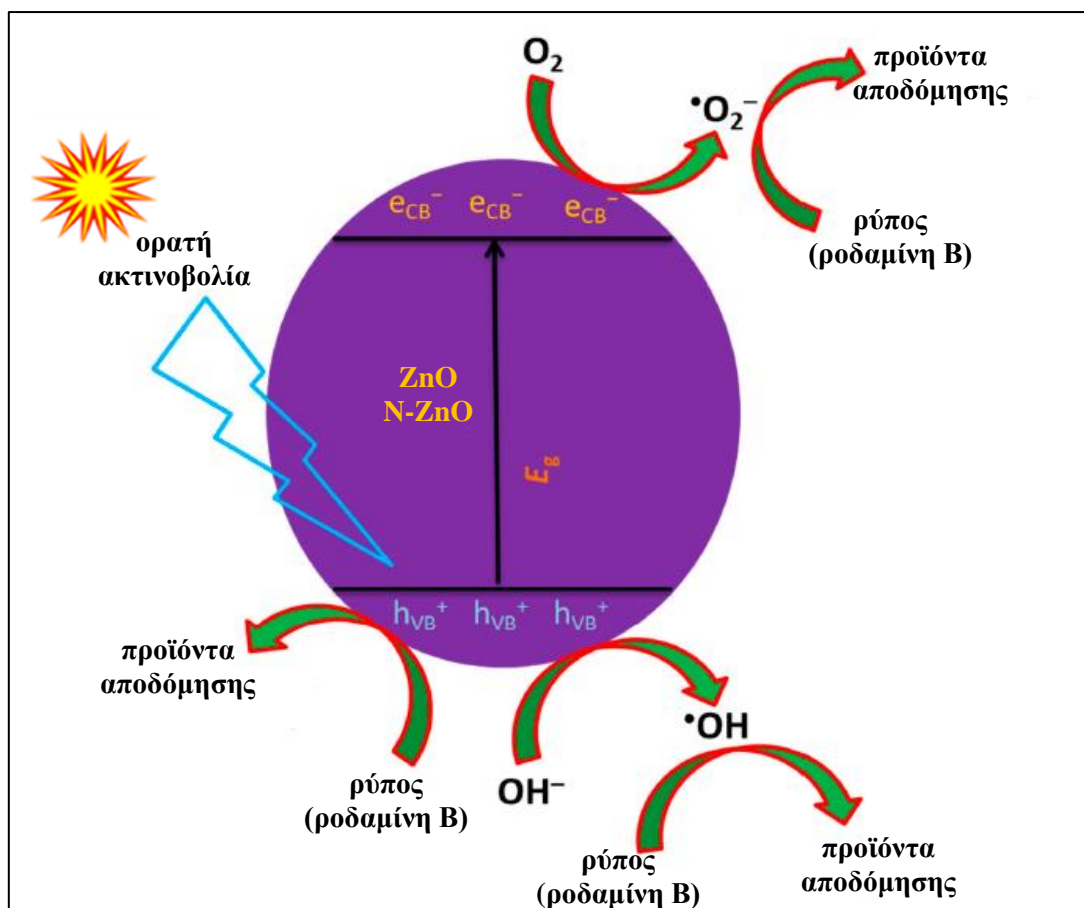
Τέλος, από το διάγραμμα παρατηρείται ακόμη, ότι η αποδόμηση της ροδαμίνης Β απουσία καταλύτη και υπό σκοτάδι παραμένει σταθερή και ίση με ~12% καθόλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, όπως επίσης και το ποσοστό αποδόμησης της κατά την ακτινοβόλησή της με υπεριώδη ακτινοβολία απουσία καταλύτη (17.2%).

### Προτεινόμενος μηχανισμός αποδόμησης

Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του ρύπου από τους ZnO και N-ZnO καταλύτες υπό την επίδραση της ορατής ακτινοβολίας παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.11. Κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης, οι εξεταζόμενοι φωτοκαταλύτες μπορούν εύκολα να απορροφήσουν την ενέργεια ακτινοβόλησης, προκειμένου να παράγουν τα ηλεκτρόνια ζώνης αγωγιμότητας ( $e_{CB}^-$ ) και της οπές ζώνης σθένους ( $h_{VB}^+$ ) [7-8].

Ακολουθώς, τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το διαλυμένο οξυγόνο ( $O_2$ ), οδηγώντας στην παραγωγή ριζών υπεροξειδίου ( $\bullet O_2^-$ ) [9]. Εκτός αυτού, οι φωτοπαραγόμενες οπές μπορούν να οξειδώσουν άμεσα τον οργανικό αυτό ρύπο, σχηματίζοντας παραπροϊόντα αποδόμησης ή μπορούν να αντιδράσουν με το νερό ( $H_2O$ ), παράγοντας ρίζες υδροξειδίου ( $\bullet OH$ ) [8,10]. Τόσο οι ρίζες  $\bullet O_2^-$  όσο και οι ρίζες  $\bullet OH$ , αποδεικνύονται καλοί οξειδωτικοί παράγοντες, οι οποίοι προσβάλλουν εύκολα τα μόρια της ροδαμίνης Β, παράγοντας  $CO_2$  και  $H_2O$  ως τελικά προϊόντα. Οι προτεινόμενες αντιδράσεις αποδόμησης του ρύπου από τους ZnO και N-ZnO καταλύτες υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι οι ακόλουθες [8,11]:





Εικόνα 5.11: Σχηματικό διάγραμμα του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της ροδαμίνης B από τους ZnO και N-ZnO καταλύτες υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

## Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>)

- [1]. Navale Y.H., Navale S.T. Stadler F.J., Ramgir N.S., Patil V.B., 2019. Enhanced NO<sub>2</sub> sensing aptness of ZnO nanowire/CuO nanoparticle heterostructure-based gas sensors. *Ceramics International*, 45, 1513-1522.
- [2]. Huo P.W., Zhou M.J., Tang Y.F., Liu X.L., Ma C.C., Yu L.B., Yan Y.S., 2016. Incorporation of N-ZnO/CdS/Graphene oxide composite photocatalyst for enhanced photocatalytic activity under visible light. *Journal of Alloys and Compounds*, 670, 198-209.
- [3]. Kumar S.G., Rao Koteswara K.S.R., 2015. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. *RSC Advances*, 5, 3306-3351.
- [4]. Yu W.L., Zhang J.F., Peng T.Y., 2016. New insight into the enhanced photocatalytic activity of N-, C- and S-doped ZnO photocatalysts. *Applied Catalysis B*, 181, 220-227.
- [5]. Suna S., Chang X., Li X., Li Z., 2013. Synthesis of N-doped ZnO nanoparticles with improved photocatalytic activity. *Ceramics International*, 39, 5197-5203.
- [6]. Blažeka D., Car J., Klobucar N., Jurov A., Zavasnik J., Jagodar A., Kovacevic E., Krstulovic N., 2020. Photodegradation of methylene blue and rhodamine b using laser-synthesized ZnO nanoparticles. *Materials*, 13, 4357.
- [7]. Kong J.-Z., Zhai H.-F., Zhang W., Wang S.-S., Zhao X.-R., Li M., Li H., Li A.-D., Wu D., 2017. Visible light-driven photocatalytic performance of N-doped ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposites. *Nanoscale Research Letters*, 12, 526.
- [8]. Prabakaran E., Pillay K., 2019. Synthesis of N-doped ZnO nanoparticles with cabbage morphology as a catalyst for the efficient photocatalytic degradation of methylene blue under UV and visible light. *RSC Advances*, 9, 7509-7535.
- [9]. Molla M.A.I., Furukawa M., Tateishi I., Katsumata H., Suzuki T., Kaneco S., 2017. Photocatalytic decolorization of dye with self-dye-sensitization under fluorescent light irradiation. *ChemEngineering*, 1, 8.
- [10]. He Y., Wang Y., Zhang L., Teng B., Fan M., 2015. High-efficiency conversion of CO<sub>2</sub> to fuel over ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst. *Applied Catalysis B*, 168-169, 1-8.
- [11]. Molla M.A.I., Tateishi I., Furukawa M., Katsumata H., Suzuki T., Kaneco S., 2017. Evaluation of reaction mechanism for photocatalytic degradation of dye with self-sensitized TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation. *Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials*, 7, 1-7.
- [12]. Klingshirn C.F., 2007. ZnO: Material, physics and applications. *ChemPhysChem*, 8, 782-803.

## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>:

### Συμπεράσματα – συζήτηση

#### Γενικά συμπεράσματα

Για την παρασκευή των νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση ο διένυδρος οξικός ψευδάργυρος, καθώς και τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις ουρίας για την παραγωγή πρόσμικτων νανοσωματιδίων με άζωτο (0.2wt.%, 0.4 wt.%, 0.8 wt.%, και 1.6 wt %) για τη μελέτη της φωτοαποδόμησης της ροδαμίνης B δύο συγκεντρώσεων (5 και 7.5 ppm). Οι μέθοδοι οπτικού χαρακτηρισμού που εφαρμόστηκαν, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα τόσο τα καθαρά όσο και τα ντοπαρισμένα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν έχουν εξαιρετική ποιότητα. Η μέτρηση DLS έδειξε ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μια στενότερη κατανομή σχετικά με το μέσο μέγεθος στην περιοχή 23-38 nm. Τα αποτελέσματα της μέτρησης BET έδειξαν επίσης ότι τα δείγματα παρουσίασαν ενισχυμένη ειδική επιφάνεια. Σύμφωνα με τα διαγράμματα XRD όλα τα δείγματα χαρακτηρίζονται από την παρουσία κορυφών περίθλασης, λόγω της παρουσίας κρυστάλλων ZnO, αποτέλεσμα που επαληθεύεται και από τα φάσματα Raman. Οι δύο αυτές τεχνικές επιβεβαιώνουν πως οι κρύσταλλοι ZnO έχουν εξαγωνική δομή βουρτσίτη. Τα φάσματα FTIR επαλήθευσαν τις ζώνες απορρόφησης του ZnO. Τα αποτελέσματα του SEM ταιριάζουν με εκείνα που λαμβάνονται από το DLS, σε ότι έχει να κάνει με το μέγεθος των σωματιδίων, και τα πέντε δείγματα απέκτησαν το κατάλληλο σχήμα των νανοράβδων που απαιτείται για την διεργασία της φωτοκατάλυσης.

Όσον αφορά τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητές τους αξίζει να σημειωθεί ότι τα πιο αποτελεσματικά δείγματα στην υπεριώδη ακτινοβολία ήταν το δείγμα απουσία πρόσμιξης και για τις δύο συγκεντρώσεις του ρύπου, ενώ όπως ήταν αναμενόμενο η ικανότητα φωτοαποδόμησης υπό ορατή ακτινοβολία αυξήθηκε με αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης σε άζωτο, επίσης και για τις δύο συγκεντρώσεις ρύπου. Υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, το διάλυμα ροδαμίνης B 5ppm με καθαρό καταλύτη (απουσία πρόσμιξης) χρειάστηκε τρεις ώρες και σαράντα πέντε λεπτά για να αποδομηθεί πλήρως, και όπως ήταν αναμενόμενο, το διάλυμα ρύπου 7.5 ppm χρειάστηκε σχεδόν τη διπλάσια ώρα. Υπό την επίδραση της ορατής ακτινοβολίας, παρατηρήθηκε αύξηση της απόδοσης των πρόσμικτων καταλυτών, και φυσικά, μείωση της απόδοσης του καταλύτη ZnO. Τέλος, τόσο στην περίπτωση της υπεριώδους, όσο και της ορατής ακτινοβολίας, με αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου παρατηρείται μείωση της απόδοσης και των πέντε εξεταζόμενων δειγμάτων καταλύτη.

## Προτάσεις περαιτέρω έρευνας

Περαιτέρω έρευνα μπορεί να περιλαμβάνει τη μελέτη φωτοκατάλυσης με νανοσωματίδια (ανιονικά ή κατιονικά) ZnO ντοπαρισμένα με άλλα μέταλλα ή αμέταλλα, ή νανοσωματίδια με προσθήκη Zn διαφορετικών συνθέσεων (π.χ. TiO<sub>2</sub>). Μια άλλη πτυχή της έρευνας είναι να εφαρμοστούν διαφορετικές ποσότητες του καταλύτη στον ρύπο καθώς και διαφορετικές συγκεντρώσεις του ίδιου ρύπου ή και άλλων (π.χ. Rhodamine 6G). Επιπλέον, προτάσεις είναι οι κάτωθι:

- Διενέργεια μετρήσεων TEM, προκειμένου να προσδιοριστεί η μορφολογία των παραγόμενων καταλυτών.
- Μελέτη της επίδρασης άλλων πρόδρομων ενώσεων ψευδαργύρου, όπως zinc sulfate, zinc nitrate και zinc chloride, στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων.
- Μελέτη της επίδρασης του pH στη φωτοκαταλυτική διεργασία.
- Πραγματοποίηση μελετών XPS και TEM-EDAX, προκειμένου να διερευνηθεί ο τρόπος με τον οποίο συντελείται η πρόσμιξη με άζωτο.
- Πρόσμιξη ή/και συν-πρόσμιξη οξειδίου του ψευδαργύρου με άλλα μέταλλα ή/και αμέταλλα.