



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

**ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ
ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΥΓΡΩΝ ΡΥΠΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ
ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ZnO ΚΑΙ TiO_2**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΑΓΓΕΛΟΥ ΝΤΕΝΑΪ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε.Α. ΠΑΥΛΑΤΟΥ

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ

Ιούνιος, 2022



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

**STUDY OF THE PHOTOCATALYTIC
DEGRADATION OF LIQUID POLLUTANTS
USING CHEMICALLY MODIFIED ZnO AND TiO₂
NANOPARTICLES**

DIPLOMA THESIS
ANGELOS NTENAI

SUPERVISOR:
E.A. PAVLATOU
Professor NTUA

ATHENS

June, 2022

Περιεχόμενα

Κατάλογος Εικόνων	5
Κατάλογος Πινάκων.....	7
Ευχαριστίες.....	8
Περίληψη.....	9
Abstract	11
Κεφάλαιο 1 ^ο : Θεωρητικό Μέρος.....	13
1.1. Εισαγωγή.....	13
1.2. Είδη ρυπαντών υδάτινων πόρων	14
1.2.1 Οργανικοί ρύποι	15
1.2.2 Φαινολικές ενώσεις	15
1.2.3 Χρωστικές	16
1.3. Κατηγορίες και ιδιότητες νανοϋλικών	16
1.4. Θεωρία ενεργειακών ζωνών και ημιαγωγοί	20
1.4.1. Ημιαγωγοί τύπου p και n.....	22
1.4.2. Δομή και ιδιότητες TiO ₂	24
1.4.3. Δομή και ιδιότητες ZnO	27
1.5. Μέθοδοι σύνθεσης.....	28
1.5.1 Σύνθεση φωτοκαταλυτικών μεταλλικών οξειδίων με την μέθοδο sol-gel	28
1.5.2 Σύνθεση με τη μέθοδο ελεγχόμενης καθίζησης	29
1.6 Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs Advanced Oxidation Processes).....	30
1.6.1.Φωτοκατάλυση.....	32
1.6.2. Θεμελιώδης και φωτοκαταλυτικός μηχανισμός ημιαγωγού TiO ₂ και ZnO	34
Κινητική φωτοκαταλυτικής αντίδρασης	37
1.6.3. Επίδραση παραμέτρων στην απόδοση της φωτοαποδόμησης.....	38
1.6.4. Στρατηγικές βελτίωσης αποδοτικότητας της φωτοαποδόμησης των ημιαγωγών... 42	
1.6.4.1 Επίδραση μεταλλικών και μη μεταλλικών προσμίξεων	43
1.6.4.2. Χημική τροποποίηση (doping) με άζωτο N	45
1.7 Στόχος της διπλωματικής εργασίας	49
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1 ^ο).....	50
Κεφάλαιο 2 ^ο :Πειραματικό Μέρος.....	59
2.1. Υλικά και αντιδραστήρια	59
2.2. Σύνθεση δειγμάτων νανοσωματιδίων ZnO και N-ZnO.....	59
2.2.1. Σύνθεση νανοσωματιδίων ZnO	59

2.2.2. Σύνθεση νανοσωματιδίων N-ZnO.....	60
2.3. Σύνθεση δειγμάτων νανοσωματιδίων TiO ₂ και N-TiO ₂	62
2.3.1. Σύνθεση νανοσωματιδίων TiO ₂	63
2.3.2. Σύνθεση νανοσωματιδίων N-TiO ₂	64
2.4. Παρασκευή ρύπου	66
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2 ^ο).....	68
Κεφάλαιο 3 ^ο : Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων.....	69
3.1. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων ZnO και N-ZnO.....	69
3.1.1. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	69
3.1.2. Φασματοσκοπία Raman	72
3.1.3. Φασματοσκοπία FTIR	74
3.1.4. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	75
3.1.5. Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS).....	77
3.1.6. Φασματοσκοπία UV-Vis	79
3.2. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων TiO ₂ και N-TiO ₂	83
3.2.1. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	83
3.2.2. Φασματοσκοπία Raman	85
3.2.3. Φασματοσκοπία FTIR	86
3.2.4. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	87
3.2.5. Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS).....	88
3.2.6. Φασματοσκοπία UV-Vis	90
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3 ^ο).....	92
Κεφάλαιο 4 ^ο :Μελέτη φωτοκαταλυτικής δράσης.....	95
4.1. Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας.....	95
4.2. Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας	104
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 4 ^ο).....	113
Κεφάλαιο 5 ^ο : Συμπεράσματα και προοπτικές	114
5.1. Συμπεράσματα.....	114
5.2. Προτάσεις για το μέλλον.....	115

Κατάλογος Εικόνων

Κεφάλαιο 1

Εικόνα 1.1: Σχηματική απεικόνιση ταξινόμησης των νανοϋλικών με κριτήριο τα υλικά και την διάστασή τους στο χώρο [25].	19
Εικόνα 1.2: Εφαρμογές της νανοτεχνολογίας σε διάφορους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας [25]	20
Εικόνα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών που προκύπτουν κατά την αλληλοεπικάλυψη και συγχώνευση των ατομικών τροχιακών [28].	21
Εικόνα 1.4: Σχηματική απεικόνιση ενεργειακών διαγραμμάτων μονωτών, ημιαγωγών και αγωγών ...	22
Εικόνα 1.5: Ενεργειακό επίπεδο Fermi για (α) ενδογενείς ημιαγωγούς, (b) n-τύπου και (c) p-τύπου εξωγενείς ημιαγωγούς[29].	23
Εικόνα 1.6: Ενεργειακό χάσμα και άκρα των ενεργειακών ζωνών αγωγιμότητας και σθένους διάφορων ημιαγωγών σε pH=1. Το άνω άκρο (μαύρο χρώμα) αναφέρεται στο στη ζώνη αγωγιμότητας ενώ το κάτω (κόκκινο χρώμα) στη ζώνη σθένους. Η μονάδα μέτρησης της ενέργειας αναφέρεται σε eV σε απλή κλίμακα και με βάση το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE) [31].	24
Εικόνα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλική δομής του TiO ₂ Ανατάση (α), Ρουτίλιο (b), Μπρουκίτη (c)[34].	25
Εικόνα 1.8: Σχηματική αναπαράσταση δομών ZnO, a) ορυκτό αλάτι (rocksalt)-κυβική δομή, (b) σφαλερίτης-κυβική δομή, (c) βουρτσιτική δομή του ZnO-εξαγωνικός κρύσταλλος.	28
Εικόνα 1.9: Μέθοδοι Αντιρρύπανσης και παραγωγής δραστικών ριζών υδροξυλίου των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης [56].	32
Εικόνα 1.10: Βασική διαδικασία παραγωγής ηλεκτρονίων και οπών κατά την ακτινοβόληση ημιαγωγών [61].	34
Εικόνα 1.11: Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός ημιαγωγού προς παραγωγή δραστικών ριζών και αποικοδόμηση οργανικών μορίων[17]	35
Εικόνα 1.12: Μεταβολή του ρυθμού της φωτοκατάλυσης συναρτήσει παραμέτρων: (a) μάζας του καταλύτη (b) αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος (c) αρχικού pH του διαλύματος (d) θερμοκρασίας αντίδρασης και (e) έντασης ακτινοβολίας [31]	39
Εικόνα 1.13: Κατηγοριοποίηση μεθόδων χημικής τροποποίησης ημιαγωγών για την βελτίωση της φωτοαποδοτικότητας τους[83]	43
Εικόνα 1.14: Απορρόφηση ορατής ακτινοβολίας από N-doped ZnO σε σχηματική αναπαράσταση (a) ενεργειακών ζωνών και (b) εσωτερικού ημιαγωγού [84].	46
Εικόνα 1.15: Τα δύο μοντέλα δομής, υποκατάστατης (Ns) και παραπλεγματικής θέσης για το doping αζώτου σε μήτρα ανατάση TiO ₂ [94]	47
Εικόνα 1.16: Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων του υποκατάστατου και παραπλεγματικού N-doped TiO ₂ [84].	48
Εικόνα 1.17: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης για το N-doped TiO ₂ [97]	49

Κεφάλαιο 2

Εικόνα 2. 1: Υδατικό διάλυμα (CH ₃ COO ₂) Zn•2H ₂ O	61
Εικόνα 2. 2: Στάγδην προσθήκη διαλύματος NaOH (2 M).	61
Εικόνα 2. 3: Γαλακτώδες/λευκό διάλυμα.	61
Εικόνα 2. 4: Θέρμανση στους 80°C και ανάδευση σε 700 rpm.	61
Εικόνα 2. 5:Ανάκτηση λευκού ιζήματος.	62
Εικόνα 2. 6: Το τελικό προϊόν.	62
Εικόνα 2. 7: Αποθήκευση των παραγόμενων νανοσωματιδίων σε σκουρόχρωμο γυάλινο φιαλίδιο.	62
Εικόνα 2. 8: Συντακτικός τύπος αλκοξειδίου του τιτανίου [Ti(OBu) ₄].	63
Εικόνα 2. 9 Αποχρωματισμός του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης TBOT με HNO ₃ ύστερα από την προσθήκη διαλύματος 1-προπανόλης.	64

Εικόνα 2. 10: Σχηματική απεικόνιση πορείας σύνθεσης νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (TiO ₂).....	64
Εικόνα 2. 11: Σχηματική απεικόνιση πορείας σύνθεσης χημικά τροποποιημένων με άζωτο νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (N-TiO ₂).....	65
Εικόνα 2. 12: Τελικό προϊόν καθαρής σκόνης TiO ₂ και χημικά τροποποιημένης με άζωτο N-doped TiO ₂	65
Εικόνα 2. 13: Διδιάστατη και τριδιάστατη χημική δομή Ροδαμίνης 6G [5].....	66

Κεφάλαιο 3

Εικόνα 3. 1: Διαγράμματα XRD για καθαρό ZnO και ZnO με πρόσμιξη N.	70
Εικόνα 3. 2: Φάσματα Raman των νανοσωματιδίων ZnO και N-ZnO.....	73
Εικόνα 3. 3: Φάσματα FTIR των ZnO και N-ZnO δειγμάτων.	75
Εικόνα 3. 4: Εικόνα SEM και μεγέθυνση (ένθετο) του παραγόμενου καθαρού ZnO.	76
Εικόνα 3. 5: Εικόνα SEM και μεγέθυνση (ένθετο) του παραγόμενου ZnO με πρόσμιξη N.	77
Εικόνα 3. 6: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων για καθαρό ZnO.	78
Εικόνα 3. 7: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων για N-ZnO.	79
Εικόνα 3. 8: Διακύμανση της ανάκλασης F(R) έναντι του μήκους κύματος για τα δείγματα ZnO και N-ZnO.....	81
Εικόνα 3. 9: Ενέργεια διακένου ζώνης για τα δείγματα ZnO και N-ZnO.	82
Εικόνα 3. 10: Διαγράμματα XRD για καθαρό TiO ₂ και TiO ₂ με πρόσμιξη N.	83
Εικόνα 3. 11: Φάσματα Raman των δειγμάτων TiO ₂ και N-TiO ₂	85
Εικόνα 3. 12: Φάσματα FTIR των δειγμάτων TiO ₂ και N-TiO ₂	86
Εικόνα 3. 13: Εικόνα SEM του παραγόμενου καθαρού TiO ₂	87
Εικόνα 3. 14: Εικόνα SEM του παραγόμενου TiO ₂ με πρόσμιξη αζώτου.....	88
Εικόνα 3. 15: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων για TiO ₂	89
Εικόνα 3. 16: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων για N-TiO ₂	89
Εικόνα 3. 17: Διακύμανση της ανάκλασης F(R) έναντι του μήκους κύματος για τα δείγματα TiO ₂ και N-TiO ₂	90
Εικόνα 3. 18: Ενέργεια διακένου ζώνης για τα δείγματα TiO ₂ και N-TiO ₂	90

Κεφάλαιο 4

Εικόνα 4. 1: Υδατικό διάλυμα ροδαμίνης 6G.	95
Εικόνα 4. 2: Διαδικασία οξυγόνωσης της ροδαμίνης 6G.	95
Εικόνα 4. 3: Κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φωτοκατάλυσης. .	96
Εικόνα 4. 4: Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης παραγόμενων δειγμάτων παρουσία υδατικού διαλύματος ροδαμίνης 6G υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.	96
Εικόνα 4. 5: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη φωτόλυσης της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.	97
Εικόνα 4. 6: Φάσματα απορρόφησης για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του καθαρού TiO ₂ έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.	98
Εικόνα 4. 7: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του χημικά τροποποιημένου με άζωτο TiO ₂ (N-TiO ₂) έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.	98
Εικόνα 4. 8: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του καθαρού ZnO έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.	99
Εικόνα 4. 9: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του χημικά τροποποιημένου ZnO με πρόσμιξη αζώτου έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.	99
Εικόνα 4. 10: Σταδιακός αποχρωματισμός 5 mL διαλύματος ροδαμίνης 6G συγκέντρωσης 3 ppm με χρήση νανοσωματιδίων ZnO (5 mg).	100

Εικόνα 4. 11: Διάγραμμα απόδοσης φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του διαλύματος ροδαμίνης 6G (συγκέντρωση 3 ppm) με την χρήση 5 mg του εκάστοτε καταλύτη, καθώς και της φωτόλυσης του ρύπου υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.	101
Εικόνα 4. 12: Διάγραμμα κινητικής μελέτης της φωτόλυσης της ροδαμίνης 6G και της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης, με χρήση των εξεταζόμενων καταλυτών.	103
Εικόνα 4. 13: Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης εξεταζόμενων δειγμάτων παρουσία υδατικού διαλύματος ροδαμίνης 6G υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.	105
Εικόνα 4. 14: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη φωτόλυσης της ροδαμίνης 6G (συγκέντρωση 3 ppm) ανά 15 min υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.	105
Εικόνα 4. 15: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του καθαρού TiO ₂ έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.	106
Εικόνα 4. 16: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του καθαρού ZnO έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.	107
Εικόνα 4. 17: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του N-TiO ₂ έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.	107
Εικόνα 4. 18: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του N-ZnO έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.	108
Εικόνα 4. 19: Πλήρης αποδόμηση του ρύπου και αποχρωματισμός των δειγμάτων που προκύπτουν μετά την φυγοκέντριση για διάφορες χρονικές στιγμές με την χρήση N-ZnO.	109
Εικόνα 4. 20: Διάγραμμα απόδοσης φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του διαλύματος ροδαμίνης 6G (συγκέντρωση 3 ppm) με την χρήση 5 mg του εκάστοτε εξεταζόμενου καταλύτη, καθώς και της φωτόλυσης του ρύπου υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.	109
Εικόνα 4. 21: Διάγραμμα κινητικής μελέτης της φωτόλυσης της ροδαμίνης 6G και της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης με χρήση των εξεταζόμενων καταλυτών υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.	111

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Φυσικές και δομικές ιδιότητες της κρυσταλλικής δομής ανατάση και ρουτιλίου του TiO ₂ . [31].....	26
Πίνακας 1.2 Σύγκριση ενδεικτικών πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων τωρινών μεθόδων επεξεργασίας νερού [52].....	30
Πίνακας 1.3 Σύγκριση του οξειδωτικού δυναμικού διαφόρων οξειδωτικών μέσων [54].....	31
Πίνακας 1.4 Ενεργειακό χάσμα ημιαγωγών και αντίστοιχο απαιτούμενο μήκος κύματος ακτινοβολίας [62].....	34
Πίνακας 3. 1 Φυσικές ιδιότητες δειγμάτων ZnO.....	71
Πίνακας 3. 2: Μέσο μέγεθος σωματιδίων και PdIs των δειγμάτων ZnO.	79
Πίνακας 3. 3 Ενέργειες διακένου ζώνης για τα δείγματα ZnO και N-ZnO.	82
Πίνακας 3. 4: Μέσο μέγεθος σωματιδίων και PdIs των δειγμάτων ZnO.	89
Πίνακας 3. 5: Ενέργειες διακένου ζώνης για τα δείγματα TiO ₂ και N-TiO ₂	91
Πίνακας 3. 6: Χαρακτηριστικά (δομικά και μορφολογικά) των κόνεων TiO ₂ και ZnO που παρασκευάστηκαν.	91
Πίνακας 4. 1: Φαινόμενες κινητικές σταθερές k_{app} (min ⁻¹) για την φωτοκατάλυση της ροδαμίνης 6G υπό UV ακτινοβολία, παρουσία και μη, των εξεταζόμενων καταλυτών.	104
Πίνακας 4. 2: Φαινόμενες σταθερές κινητικής k_{app} (min ⁻¹) της φωτοκατάλυσης της ροδαμίνης 6G υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας με χρήση των εξεταζόμενων δειγμάτων καταλυτών.	112

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022, υπό την επίβλεψη της καθηγήτριας Ευαγγελίας Παυλάτου.

Πρωτίστως, οφείλω να ευχαριστήσω βαθύτατα την καθηγήτρια κ. Ευαγγελία Παυλάτου για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, αλλά κυρίως για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας αλλά και της μετέπειτα πορείας μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω στην υποψήφια διδάκτορα του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας, Μαρία-Άννα Γάτου για την καθημερινή στήριξη και καθοδήγηση πάνω σε οποιοδήποτε πρόβλημα κι αν αντιμετώπισα κατά την εκπόνηση της εργασίας μου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας για την καθημερινή βοήθεια και το φιλικό κλίμα, που συνέβαλαν στην ευχάριστη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Τέλος, τίποτα από αυτά δεν θα ήταν εφικτό, δίχως την στήριξη της οικογένειάς μου και του κοντινού φιλικού μου περιβάλλοντος, που με τη συμπαράστασή τους και την αισιοδοξία τους, με βοήθησαν να ολοκληρώσω επιτυχώς αυτό το ταξίδι των σπουδών μου στο Ε.Μ.Π .

Άγγελος Ντενάϊ
Αθήνα, 2022

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η αποτελεσματικότητα των νανοσωματιδίων ZnO και TiO₂ στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση του υγρού οργανικού ρύπου ροδαμίνης 6G υπό υπεριώδη ακτινοβολία καθώς και η αποτελεσματικότητα της χημικής τροποποίησης με άζωτο της δομής των παραπάνω ημιαγωγών, με στόχο την εμφάνιση φωτοκαταλυτικής δράσης στο ορατό φως και την επίτευξη αντίστοιχης υψηλής απόδοσης αποδόμησης του ρύπου υπό ορατή ακτινοβολία.

Σε πρώτο στάδιο, πραγματοποιείται σύνθεση των απαιτούμενων νανοσωματιδίων ZnO και N-ZnO με την μέθοδο της ελεγχόμενης καθίζησης σε θερμοκρασία T=50°C και pH=12.7, ενώ γίνεται χρήση του (CH₃COO)₂Zn•2H₂O ως πρόδρομη ένωση και έψηση στους 400°C. Αντίστοιχα, γίνεται σύνθεση των νανοσωματιδίων TiO₂ και N-TiO₂ με την μέθοδο sol-gel με χρήση της TBOT ως πρόδρομη ένωση και έψηση στους 450°C. Η χημική τροποποίηση και των δύο ειδών οξειδίων επιτυγχάνεται με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας ουρίας.

Στη συνέχεια, ακολουθεί ο χαρακτηρισμός των παραγόμενων νανοσωματιδίων με χρήση τεχνικών ενόργανης χημικής ανάλυσης. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι η περίθλαση ακτίνων X (XRD), για τον έλεγχο της κρυσταλλικότητας και τον υπολογισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών, η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), για τον προσδιορισμό του μέσου μεγέθους των σωματιδίων, η φασματοσκοπία Raman και FTIR για την μελέτη της καθαρότητας των σκονών, η φασματοσκοπία UV-Vis με σφαίρα ολοκλήρωσης για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος και το μικροσκόπιο SEM για την μελέτη της μορφολογίας των νανοσωματιδίων.

Τέλος, ακολουθεί η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης αποδόμησης διαλύματος ρύπου ροδαμίνης 6G κοινής συγκέντρωσης 3ppm υπό την υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία. Η μελέτη βασίζεται στην μέτρηση με την χρήση φασματόμετρου UV-Vis ανά 15min της απορρόφησης κάθε δείγματος, η οποία αποτελεί μέτρο μείωσης της συγκέντρωσης του αρχικού διαλύματος σε οργανικό ρύπο. Διεξάγονται συνολικά 10 κύκλοι πειραμάτων υπό υπεριώδη ακτινοβολία και 10 υπό ορατή για τον προσδιορισμό της φωτόλυσης του ρύπου και της φωτοκαταλυτικής δράσης των 4 παραγόμενων νανοσωματιδίων.

Τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών των παραγόμενων νανοσωματιδίων ZnO και N-ZnO απέδειξαν μια καθαρή δομή βουρτσίτη, ενώ στην περίπτωση του καθαρού TiO₂ καθαρή φασή ανατάση σε σχέση με την εμφάνιση ποσοστού ρουτιλίου στο N-doped TiO₂. Η μελέτη δυναμικής σκέδασης φωτός υδατικών αιωρημάτων (DLS) ανέδειξε ένα μέσο μέγεθος ~ 25 και 40 nm αντίστοιχα για το ZnO και N-ZnO, ενώ τα φάσματα FTIR αποδεικνύουν την καθαρότητα των παραγόμενων σκονών. Τα ενεργειακά διάκενα των TiO₂, N-TiO₂, ZnO και N-ZnO προσδιορίστηκαν με χρήση της φασματοσκοπίας UV-Vis και έλαβαν τιμές στην περιοχή 2,88-3,32 eV.

Με βάση τις φωτοκαταλυτικές μετρήσεις προκύπτει ότι τα δίχως πρόσμιξη νανοσωματίδια ZnO και TiO₂ εμφανίζουν την καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση υπό υπεριώδη ακτινοβολία, επιτυγχάνοντας πλήρη αποδόμηση του ρύπου σε 75min σε αντίθεση με τα αντίστοιχα χημικά τροποποιημένα με άζωτο που απαιτούν 90min. Αν και η πρόσμιξη αζώτου μείωσε τη δράση των φωτοκαταλυτών υπό υπεριώδη ακτινοβολία, ωστόσο ενίσχυσε σημαντικά τη φωτοκαταλυτική δράση τους υπό ορατή ακτινοβολία εμφανίζοντας αύξηση στην απόδοση αποδόμησης κατά 61% (N-ZnO) και 63% (N-TiO₂), συγκριτικά με την απόδοση 39% (ZnO) και 37% (TiO₂) των μη χημικά τροποποιημένων με άζωτο καταλυτών υπό ορατή ακτινοβολία.

Λέξεις-κλειδιά: νανοσωματίδια, ημιαγωγοί, ZnO, N-ZnO, TiO₂, N-TiO₂, ετερογενής φωτοκατάλυση, υπεριώδης ακτινοβολία, ορατή ακτινοβολία, ροδαμίνη 6G

Abstract

In the present thesis, a study of heterogeneous photocatalysis as an Advanced Oxidation Process (AOPs) in terms of efficiency on the treatment of organic pollutants in wastewater was performed. More specifically, the aim of the present diploma thesis is the synthesis and efficiency examination of the photocatalytic activity of TiO₂ and ZnO nanoparticles (NPs) under UV irradiation, as well as, the examination of chemical modifications' efficiency, through nitrogen doping of the aforementioned semiconductors' structure, to degrade the liquid organic pollutant Rhodamine 6G under visible light.

For this purpose, the synthesis of the ZnO and N-doped NPs was conducted through the controlled precipitation method with the use of (CH₃COO)₂Zn•2H₂O as the precursor in conditions of T=50°C και pH=12.7, while the calcination temperature was 400°C. Also, TiO₂ and N-doped TiO₂ were obtained through the sol-gel method with the use of TBOT as precursor and calcination temperature T=450°C. The chemical modification with nitrogen of both TiO₂ and ZnO NPs was succeeded by the addition of urea during the selected synthesis method.

The synthesized NPs were then characterized by instrumental chemical analysis techniques. These include spectroscopic XRD, for the evaluation of the crystallinity, dynamic light scattering method (DLS) for the size evaluation, micro-Raman and FTIR for the examination of the existed impurities, UV-Vis for the determination of the band gap and finally the scanning electron microscopy for the surface examination. The XRD patterns and the Raman spectra demonstrated a pure, in terms of organic compounds, wurtzite structure, and the SEM images also confirmed a micro-nano crystalline structure of the produced ZnO and N-doped ZnO crystals. The DLS study proved that the sizes of the particles are 24 and 38nm, respectively. The UV-Vis analysis determined the values of the band gap of TiO₂, N-doped TiO₂, ZnO and N-doped ZnO at a range of 2,88-3,32 eV.

The photocatalytic properties of the powders TiO₂, N-doped TiO₂, ZnO and N-doped ZnO were tested through the degradation of a Rhodamine 6G solution of 3 ppm. The study includes the dispersion of 5 mg of the examined NPs in 5 mL of the solution of Rhodamine 6G and it is based on the measurement of the absorbance of the irradiated solution every 15 min with the use of UV-vis spectrometer until the decoloration of the solution is observed, indicating the total degradation of the pollutant. There were conducted 10 experiment cycles under UV irradiation and 10 under visible light irradiation, examining both the photolysis rate of Rhodamine 6G and the photocatalytic activity of the NPs.

The results of the photocatalytic tests, showed that the NPs were successfully used for removal of Rhodamine 6G through its photocatalytic degradation. Under UV irradiation pure NPs showed better photocatalytic performance degrading the pollutant in 75 min regarding the 90 min needed for the N-doped NPs. Also, under visible irradiation nitrogen doping enhanced

the photocatalytic activity by 61% and 63%, for the case of N-doped TiO₂ and N-doped ZnO respectively, as the N-doped NPs fully degraded the pollutant in 105 min, in comparison with the 255 min needed for the pure NPs.

Keywords: nanoparticles, nitrogen doping, N-doped ZnO, N-doped TiO₂, photocatalysis, visible irradiation, UV irradiation, Rhodamine 6G

Κεφάλαιο 1^ο: Θεωρητικό Μέρος

1.1. Εισαγωγή

Η απομάκρυνση των επικίνδυνων οργανικών ρύπων που προέρχονται από ανθρώπινες παραγωγικές δραστηριότητες και που υπάρχουν στο περιβάλλον και ιδιαίτερα στις διάφορες πηγές νερού, έχει γίνει ένα σημαντικό ερευνητικό θέμα με στόχο την ανάπτυξη νέων μεθόδων και διαδικασιών επεξεργασίας του νερού. Οι βιομηχανίες δέρματος, χαρτιού, πλαστικού και κλωστοϋφαντουργίας χρησιμοποιούν βαφές για να χρωματίσουν τα προϊόντα τους ενώ χρησιμοποιούν επίσης μεγάλες ποσότητες νερού, με περισσότερα από 10.000 είδη εμπορικών βαφών και 70.000 τόνους απορριμμάτων να παράγονται ετησίως [1].

Αυτή η απόρριψη λυμάτων στα φυσικά υδατικά ρεύματα οδηγεί σε μεγάλα προβλήματα, όπως αύξηση της τοξικότητας και της απαίτησης σε οξυγόνο των λυμάτων, καθώς και τη μείωση της ποσότητας φωτός που μπορεί να περάσει μέσα από το νερό, με αρνητική επίδραση στα φαινόμενα φωτοσύνθεσης της υδρόβιας ζωής. Το χρώμα των λυμάτων είναι η πρώτη εκτίμηση πιθανής μόλυνσης, καθώς η παρουσία μικρών ποσοτήτων χρωστικών (1 ppm) είναι έντονα ορατή και ιδιαίτερα ανεπιθύμητη, λόγω των υψηλών μοριακών συντελεστών απορρόφησης τους. Παρά το ευρύ φάσμα τεχνολογιών επεξεργασίας λυμάτων που χρησιμοποιούνται επί του παρόντος, όπως την προσρόφιση σε ενεργό άνθρακα, την υπερδιήθηση, την πήξη με χημικούς παράγοντες, τη βιολογική επεξεργασία, την ηλεκτροκαταλυτική αποδόμηση, κλπ. [2], παράγοντες όπως η ιδιαίτερη πολυπλοκότητα των οργανικών ρύπων που βρίσκονται στα λύματα απαιτούν μια απλούστερη λύση, ικανή να αποφέρει τη στοχευμένη απομάκρυνση των ρύπων. Για αυτό, οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes) αποτελούν νέες αποτελεσματικές μεθόδους για χημική αποδόμηση οργανικών ρύπων [3].

Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί με στόχο να βελτιστοποιήσουν τη διαδικασία αποδόμησης οργανικών ρύπων στο νερό, έτσι ώστε να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις για υψηλή αποτελεσματικότητα, εύκολο χειρισμό και βελτιωμένο χρόνο αποικοδόμησης, επιτρέποντας έτσι την πλήρη αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων και τον σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), νερού (H₂O) και άλλων ανόργανων ενώσεων ή και τη δημιουργία λιγότερο τοξικών οργανικών υποπροϊόντων που είναι περιβαλλοντικά ασφαλή. Με βάση αυτή την προϋπόθεση, η *φωτοκαταλυτική αποδόμηση* έχει γίνει ένα ευρέως διαδεδομένο αντικείμενο μελέτης, εστιασμένο στη χρήση των ιδιαίτερων αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ φωτός και ημιαγωγικών υλικών, σε μια διαδικασία που ονομάζεται *ετερογενής φωτοκατάλυση*, η οποία επιτρέπει την αποδόμηση οργανικών μορίων μέσω προηγμένων οξειδωτικών οδών, λόγω της άφθονης δημιουργίας ριζών στην επιφάνεια των ημιαγωγικών υλικών που προκαλείται από το προσπίπτον φως. Η ετερογενής φωτοκατάλυση προσφέρεται

ως μια αποτελεσματική εναλλακτική λύση για την επίτευξη της αποδόμησης πολλών ρύπων και την απομάκρυνση υπολειμμάτων τοξικών χρωστικών από τα λύματα [4]. Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), το οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3), η ζirkονία (ZrO_2) και το τριοξείδιο του βολφραμίου (WO_3) αποτελούν μερικά από τα κυριότερα είδη φωτοκαταλυτών με πολλά υποσχόμενη εφαρμογή στην διαχείριση αποβλήτων. [5]

Μεταξύ των ημιαγωγικών υλικών, το TiO_2 είναι ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιείται κυρίως, ενώ πολλά ακόμα μεταλλικά οξείδια όπως το διοξείδιο του ψευδαργύρου ZnO έχουν δοκιμαστεί στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση διαφόρων οργανικών ενώσεων ως πιθανές εναλλακτικές λύσεις έναντι του TiO_2 . Παρά τα διάφορα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν αντίστοιχα οι δυο ημιαγωγοί, το ενεργειακό χάσμα τόσο του TiO_2 όσο και του ZnO μπορεί να καλυφθεί σχεδόν μόνο από φωτόνια που ανήκουν στην υπεριώδη ακτινοβολία και όχι στην ορατή ακτινοβολία. Ως εκ τούτου, οι φωτοκαταλύτες αυτοί μπορούν να χρησιμοποιήσουν λιγότερο από το 5% της ηλιακής ενέργειας που φτάνει στην επιφάνεια της γης. Για την επίτευξη αποτελεσματικής φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας στην ορατή περιοχή του φωτός, το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών αναμένεται να μειώνεται μέσω της *χημικής τροποποίησης*, *ντόπινγκ*, με αμέταλλα. Για παράδειγμα μερικά από αυτά αποτελούν το άζωτο, το θείο, ο άνθρακας, το ιώδιο, το φωσφόρο, το φθόριο και το βόριο που επιτρέπουν την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό το φάσμα της ορατής ακτινοβολίας και αποτελούν τη βάση για τους επονομαζόμενους *φωτοκαταλύτες δεύτερης γενιάς* [6,7].

1.2. Είδη ρυπαντών υδάτινων πόρων

Η ταχεία εκβιομηχάνιση, η αυξανόμενη αστικοποίηση, ο αυξανόμενος πληθυσμός και η ανεξέλεγκτη εκμετάλλευση των φυσικών πόρων προκαλούν επιβλαβείς, ανεπανόρθωτες και σοβαρές ζημιές στο περιβάλλον. Τα λύματα και οι απορρίψεις από διάφορες βιομηχανίες και ανθρωπογενείς δραστηριότητες θέτουν σε κίνδυνο τους φυσικούς πόρους όπως τις λίμνες, τα ποτάμια και τους ωκεανούς [8].

Οι πηγές ρύπανσης των υδάτων κατηγοριοποιούνται είτε ως σημειακές είτε ως μη σημειακές πηγές (διάχυτες πηγές). Η ρύπανση μέσω σημειακής πηγής του νερού συμβαίνει όταν η ρυπογόνος ουσία εκπέμπεται απευθείας στο υδάτινο σύστημα, για παράδειγμα, ένας σωλήνας που εκρέει λύματα απευθείας σε ένα ποτάμι, ενώ η ρύπανση από μη σημειακή πηγή αναφέρεται σε διάχυτη μόλυνση που συμβαίνει όταν οι ρύποι εισέρχονται σε ένα υδάτινο σύστημα μέσω της απορροής. Οι ρύποι του νερού μπορούν να ταξινομηθούν ως *βιολογικοί* (παθογόνα) ή *χημικοί* (οργανικές ή ανόργανες ενώσεις). Τα λύματα περιέχουν διάφορους τύπους ρυπαντών, όπως οργανικούς (χρωστικές ουσίες, φυτοφάρμακα, φαρμακευτικά συστατικά, λιπάσματα, φαινόλες, επιφανειοδραστικές ουσίες) και ανόργανους (ιόντα βαρέων μετάλλων, οξείδια μετάλλων, σύμπλοκα μετάλλων). Οι οργανικοί ρύποι προκαλούν

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

μεγαλύτερη ανησυχία από τους άλλους τύπους λόγω των καρκινογόνων και μεταλλαξιογόνων επιδράσεων τους, ακόμη και μετά από έκθεση σε μικρές συγκεντρώσεις [9,10].

1.2.1 Οργανικοί ρύποι

Οι οργανικοί ρύποι προκαλούν μεγαλύτερη ανησυχία λόγω της αδυναμίας των συμβατικών τεχνολογιών επεξεργασίας νερού να αποσυνθέσουν πλήρως αυτούς τους ρύπους στα υδατικά συστήματα. Η εμφάνιση οργανικών ρύπων στα λύματα, τα υπόγεια ύδατα, το πόσιμο νερό και τη λάσπη αποτελεί σημαντική απειλή για τον άνθρωπο και τους υδρόβιους οργανισμούς. Οι *πτητικές οργανικές ενώσεις* (VOCs) είναι γνωστό ότι είναι τοξικές και καρκινογόνες και έχουν εμπλακεί στην καταστροφή της στιβάδας του όζοντος της στρατόσφαιρας ενώ παράλληλα συμβάλλουν στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Αυτοί οι ρύποι έχουν αναφερθεί ως μεταλλαξιογόνοι, και ως εκ τούτου είναι υπεύθυνοι για την εμφάνιση βακτηρίων και γονιδίων ανθεκτικών στα αντιβιοτικά [11].

Ορισμένοι οργανικοί ρύποι, όπως για παράδειγμα, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB), αναφέρονται ως επίμονοι οργανικοί ρύποι (POPs), επειδή όταν εισέρχονται στο περιβάλλον, δεν διασπώνται εύκολα και μπορεί να παραμείνουν εκεί για πολύ μεγάλες χρονικές περιόδους και ως αποτέλεσμα δύνανται να εισέλθουν στις τροφικές αλυσίδες και να συσσωρευτούν σε επίπεδα επιζήμια για τους οργανισμούς που βρίσκονται ψηλά στην τροφική αλυσίδα.

Επίσης, οι οργανικοί ρύποι αποτελούν σοβαρή απειλή επειδή μπορούν να μεταφερθούν από την πηγή μόλυνσης μέσω του αέρα ως ατμός ή ως σωματίδια σκόνης από ρεύματα νερού ή ιζήματα και να απελευθερωθούν έτσι σε ένα νέο περιβάλλον. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτών των ρύπων αποτελούν τα μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα καθώς και οι βαφές και οι φαινολικές ενώσεις [12].

1.2.2 Φαινολικές ενώσεις

Οι φαινόλες και τα παράγωγά τους αναφέρονται ως σημαντικοί περιβαλλοντικοί κίνδυνοι λόγω της μη βιοαποδόμησής τους, καθώς και της οξείας τοξικότητάς τους. Η τοξικότητα των φαινολικών ενώσεων αποδίδεται κυρίως στην ευκολία με την οποία τα ελεύθερα ηλεκτρόνια συμβάλλουν στον σχηματισμό φαινοξυλικών ριζών. Αυτές οι ρίζες μπορούν να διεισδύσουν στο κύτταρο και να καταστρέψουν τις μεμβράνες του ενδοπλασματικού δικτύου, των μιτοχονδρίων και του πυρήνα. Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις του υδρόφοβου μέρους των φαινολικών ενώσεων οδηγούν σε νέκρωση του δέρματος, των νεφρών, του ήπατος, των μυών και των ματιών. Συνεπώς, οι φαινολικοί ρύποι είναι πολύ τοξικοί και μπορούν να αποβούν θανατηφόροι για την υδρόβια ζωή ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση, ενώ η ανάγκη ώστε τα απόβλητα που περιέχουν σημαντικό αριθμό φαινολικών

ενώσεων πρέπει να υποβάλλονται σε επεξεργασία πριν απορριφθούν στο περιβάλλον είναι επιτακτική [13,14].

1.2.3 Χρωστικές

Οι οργανικές βαφές είναι πολύπλοκα μόρια που προσθέτουν χρώμα στα υφάσματα και στα υλικά, ενώ τα περισσότερα από αυτά είναι ανθεκτικά στα απορρυπαντικά και τη θερμότητα. Οι βαφές αποτελούν ουσιαστικό μέρος των βιομηχανικών διεργασιών για ένα ευρύ φάσμα προϊόντων. Επί του παρόντος, διατίθενται στο εμπόριο περισσότεροι από 100.000 διαφορετικοί τύποι βαφών με ετήσια παραγωγή άνω των 7×10^5 τόνων [15]. Οι περισσότερες από τις βαφές είναι υδατοδιαλυτές, παρουσιάζουν ιδιαίτερα μικρή βιοαποδομησιμότητα και μερικές φορές είναι δύσκολο να εντοπιστούν σε χαμηλή συγκέντρωση. Υπολογίζεται ότι περίπου το 1% έως 20% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής βαφών χάνεται στο περιβάλλον κατά τις διαδικασίες τόσο της σύνθεσης και όσο και της βαφής. Αυτά τα κλωστοϋφαντουργικά λύματα αποτελούν περιβαλλοντική επιβάρυνση καθώς περιέχουν μεγάλη ποσότητα αζωικών, ανθρακινονικών και ετεροπολυαρωματικών (azoic, anthraquinonic και heteropolyaromatic) χρωστικών. Η απόρριψη αυτών των συνθετικών χρωστικών ουσιών στο οικοσύστημα προκαλεί αισθητική ρύπανση, ευτροφισμό και περιορίζει τη διείσδυση του ηλιακού φωτός, το οποίο θέτει σε κίνδυνο τις φωτοχημικές και βιολογικές δραστηριότητες της υδρόβιας ζωής προκαλώντας διάφορες διαταραχές [16]. Μάλιστα, πολλές βαφές είναι τοξικές και αναγνωρίζονται ως μεταλλαξιογόνες, καρκινογόνες ή τερατογόνες, ενώ η χρήση νερού μολυσμένου με χρωστικές οδηγεί σε κινδύνους για την υγεία και μπορεί να βλάψει τα ανθρώπινα όργανα όπως τα νεφρά, το συκώτι, τον εγκέφαλο, το κεντρικό νευρικό σύστημα, ενώ μπορεί να είναι αλλεργικό και στο δέρμα [17,18].

1.3. Κατηγορίες και ιδιότητες νανοϋλικών

Η ανάγκη για την ανάπτυξη νέων και προηγμένων δομών, με καινοτόμες ιδιότητες και συμπεριφορά, οδήγησε στη σύνθεση των *νανοϋλικών*. Πρόκειται για ένα σχετικά νέο είδος υλικών, όπου βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς της επιστημονικής έρευνας, με απώτερο στόχο την εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα. Τα νανοϋλικά ή νανοδομές αποτελούν τη βάση για την κατασκευή νανοδιατάξεων και νανοσυστημάτων και αντικείμενο μελέτης της επιστήμης της νανοτεχνολογίας. Η νανοτεχνολογία αποτελεί ένα νέο επιστημονικό πεδίο που στοχεύει στην κατανόηση και την άρτια γνώση των ιδιοτήτων της ύλης στη νανοκλίμακα. Περιλαμβάνει την παραγωγή και εφαρμογή φυσικών, χημικών και βιολογικών συστημάτων σε κλίμακες που εκτείνονται από ανεξάρτητα άτομα ή μόρια διαστάσεων κάτω

του 1 μm, έως την ενσωμάτωση των παραγόμενων νανοδομών σε μεγαλύτερα συστήματα.[19][20]

Προκειμένου να οριστεί η έννοια των νανοσωματιδίων, και κατ' επέκταση των νανοϋλικών, δημοσιεύθηκε η ακριβής ορολογία ISO/TS 27682, με βάση την οποία ο όρος «νάνο» αποδίδεται για εύρος διαστάσεων μεταξύ 1 έως 100 nm, ενώ ο όρος «νάνο-υλικό», αφορά υλικά που έχουν μία, δύο ή τρεις διαστάσεις, σε νανοκλίμακα. Τον Οκτώβριο του 2010, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ξεκίνησε μια διαβούλευση, σχετικά με τον ορισμό των νανοϋλικών, και κατέληξε πως ο χαρακτηρισμός ενός υλικού ως νανοϋλικό θα πρέπει να πληροί τουλάχιστον μια από τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Να αποτελείται από σωματίδια με μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις στην περιοχή μεγεθών από 1-100 nm.
- Να έχει εσωτερικές ή επιφανειακές δομές με τουλάχιστον μία διάσταση εντός του εύρους 1-100 nm.
- Να έχει ειδική επιφάνεια κατά όγκο άνω των $60 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$, με εξαίρεση τα υλικά που αποτελούνται από σωματίδια μεγέθους μικρότερου του 1 nm [21].

Το ευρύ πεδίο των νανοϋλικών εμφανίζει σημαντικές διαφορές μεταξύ των δομών και επιτάσσει την ανάγκη διάκρισής τους, η οποία γίνεται με βάση διάφορα κριτήρια όπως την ύπαρξη κρυσταλλικότητας και τη διάσταση διαμόρφωσής τους στον χώρο, τη μορφολογία της επιφάνειας, τη χημική φύση κ.ά.

Όσον αφορά την κρυσταλλικότητα, η βασική διαφορά μεταξύ κρυσταλλικών και άμορφων νανοδομών, έγκειται στον διαφορετικό τρόπο διάταξης των ατόμων στο χώρο. Γίνεται λοιπόν η διάκριση σε *άμορφα*, όπως το γυαλί, των οποίων η κατανομή των ατόμων είναι τυχαία και παρουσιάζουν και θερμοδυναμική αστάθεια, και σε *κρυσταλλικά* όπου η κρυσταλλική δομή εμφανίζει περιοδικότητα και στις τρεις διαστάσεις, και εμφανίζουν θερμοδυναμική σταθερότητα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα μέταλλα, τα κεραμικά και μερικά πολυμερή. Οι κρυσταλλικές δομές μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω σε μονοκρυσταλλικές δηλαδή υλικά με τρισδιάστατη τάξη σε όλο τον όγκο τους, και πολυκρυσταλλικές που αποτελούνται από πολλούς μονοκρυστάλλους (κρυσταλλίτες ή κόκκους), με διάμετρο που κυμαίνεται από 100 nm έως 100 μm. Τα πολυκρυσταλλικά υλικά με κόκκους διαμέτρου μικρότερης των 10 nm, λέγονται *νανοκρυσταλλικά*. [22]

Με βάση τη διάσταση διαμόρφωσης τα νανοϋλικά κατατάσσονται σε 4 κατηγορίες:

- Μηδενικής διάστασης (0D) όπου και οι τρεις διαστάσεις βρίσκονται σε νανοκλίμακα έως τα 50 nm, όπως είναι για παράδειγμα, οι κβαντικές τελείες (quantum dots), τα φουλερένια (fullerenes) και οι ατομικές συστάδες (atomic clusters)

- Μίας διάστασης (1D) όπου τουλάχιστον μια διάσταση είναι μεγαλύτερη από τη νανοκλίμακα και η άλλη εντός του εύρους της, όπως για παράδειγμα, οι νανοσωλήνες, νανοίνες, νανοράβδοι(nanotubes), (nanofibers), (nanorods).
- Δύο διαστάσεων (2D) όπου οι δύο διαστάσεις είναι μεγαλύτερες από 100nm όπως για παράδειγμα οι νανοδίσκοι (nano discs).
- Τριών διαστάσεων (3D) όπου αναφέρεται σε υλικά που έχουν τις τρεις διαστάσεις μεγαλύτερες από 100nm, αλλά αποτελούνται από κόκκους μεγέθους νανοκλίμακας όπως τα λεπτά υμένια και τα κολλοειδή.[23]

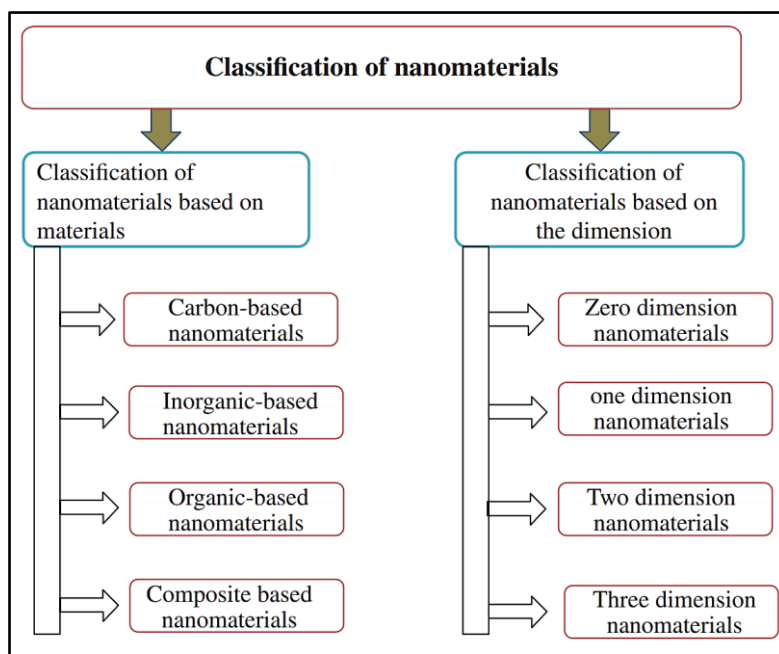
Η μορφολογία της επιφάνειας αποτελεί επίσης ένα σημαντικό κριτήριο διάκρισης των νανοϋλικών καθώς ο τρόπος σύνθεσης των νανοϋλικών επηρεάζει χαρακτηριστικά, όπως είναι η μορφολογία και το σχήμα, με αποτέλεσμα τη σύνθεση νανοσωματιδίων, νανοσωλήνων, νανοσφαιρών κ.ά., που εμφανίζουν διαφορετικές τεχνολογικές εφαρμογές. Ως προς τη μορφολογία, μπορούν να ληφθούν υπ' όψη η σφαιρικότητα, και η αναλογία των πλευρών τους. Η αναλογία των διαστάσεων αποδίδεται στην αναλογική σχέση ανάμεσα στα πλάτη μιας δομής και στο ύψος της. Συνεπώς, ανάλογα με τη μορφολογία διακρίνονται οι παρακάτω κατηγορίες νανοσωματιδίων:

- Νανοσωματίδια στα οποία η διάμετρος ποικίλλει ανάλογα με το μήκος και χαρακτηρίζονται από υψηλή τιμή λόγου διαστάσεων, όπως οι νανοσωλήνες.
- Νανοσωματίδια που βρίσκονται σε μορφή σκονών, εναιωρημάτων ή κολλοειδών, με μικρή αναλογία διαστάσεων.

Μια βασική διάκριση των νανοδομών γίνεται με βάση τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για να πραγματοποιηθεί η σύνθεσή τους (Σχήμα 1). Προκύπτουν έτσι οι παρακάτω κατηγορίες:

- Νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα: Αυτοί οι τύποι νανοϋλικών χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη τον άνθρακα και έχουν διάφορες μορφολογίες. Τα νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα μπορεί να είναι κοίλοι σωλήνες ή σφαίρες, νανοϊνες άνθρακα, φουλερένια και γραφένιο.
- Ανόργανα νανοϋλικά: Αυτά τα νανοϋλικά είναι που συνθέτουν μέταλλα και οξειδία μετάλλων. Μπορούν να συντεθούν από μέταλλα όπως Ag, Au και Fe και τα οξειδία μετάλλων είναι TiO_2 , ZnO και MnO_2 . Τα νανοϋλικά ημιαγωγών συντίθενται επίσης από πυρίτιο και κεραμικά υλικά.
- Οργανικά νανοϋλικά: Τα οργανικά νανοϋλικά αποτελούνται από οργανική ύλη εκτός από άνθρακα και ανόργανο υλικό. Η σύνθεση αυτών των νανοϋλικών γίνεται μέσω αυτοδιαμόρφωσης ή μετατροπής από την οργανική ύλη στην επιθυμητή δομή.
- Σύνθετα νανοϋλικά: Τα σύνθετα νανοϋλικά αποτελούνται από ένα ακόμη στρώμα νανοσωματιδίων. Αυτά τα νανοϋλικά συνδυάζονται με άλλα νανοσωματίδια, ογκώδη

(bulk)υλικά ή πιο πολύπλοκα υλικά όπως μεταλλικοί σκελετοί (metal frameworks). Τα σύνθετα υλικά μπορούν να αποτελούνται από πολλούς τύπους υλικών όπως μεταλλικά, κεραμικά, οργανικά, ανόργανα, ή με βάση τον άνθρακα και τα πολυμερή. Αυτά τα υλικά έχουν διαφορετικές μορφολογίες ανάλογα με τη σύνθεση και τις απαιτούμενες ιδιότητες για τις επιθυμητές εφαρμογές [24].



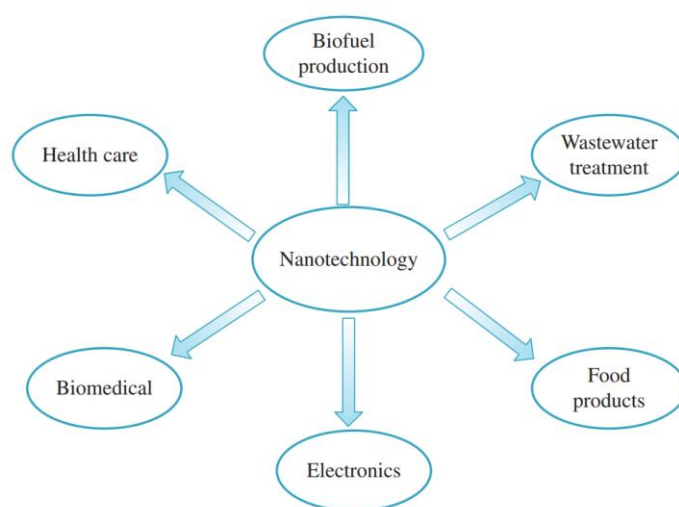
Εικόνα 1.1: Σχηματική απεικόνιση ταξινόμησης των νανοϋλικών με κριτήριο τα υλικά και την διάστασή τους στο χώρο [25].

Τα υλικά σε μικροκλίμακα έχουν φυσικές ιδιότητες ακριβώς ίδιες με όλες τις αντίστοιχες της μακροκλίμακας. Αντίθετα, τα υλικά της νανοκλίμακας εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες με χαρακτηριστικές διαφορές από αυτές της ογκώδους/ στερεάς (bulk) ύλης. Η διάκριση των ιδιοτήτων αυτών γίνεται σε φυσικές και χημικές. Μερικές από τις φυσικές ιδιότητες των νανοϋλικών αναφέρονται ως:

- Οπτικές, όπως τη διείσδυση, την ανάκλαση και απορρόφηση του φωτός καθώς και την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας που εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από το μέγεθος και δεν συναντώνται στην ογκώδη ύλη.
- Μηχανικές, που περιλαμβάνουν την ελαστικότητα, τις αντοχές στον εφελκυσμό, την σκληρότητα και την ευελιξία.
- Μαγνητικές και ηλεκτρικές, που περιλαμβάνουν την αγωγιμότητα, την ημιαγωγιμότητα και την ειδική αντίσταση και εδραιώνουν την εφαρμογή των νανοϋλικών στα ηλεκτρονικά είδη
- Άλλες ιδιότητες που αναφέρονται στην υδροφιλία, στην υδροφοβία, στη διάχυση και στη θερμική αγωγιμότητα.

Οι χημικές ιδιότητες παίζουν καθοριστικό ρόλο στα νανοσωματίδια και περιλαμβάνουν την σταθερότητα και την ευαισθησία, την τοξικότητα, καθώς και την διαβρωτική, αντιδιαβρωτική, οξειδωτική, αναγωγική, αντιμυκητιακή, αντιβακτηριακή και απολυμαντική δράση. Αυτές οι χημικές ιδιότητες καθορίζουν ιδιαίτερα το ρόλο των νανοϋλικών στη χημική και βιοϊατρική μηχανική. Εξαρτώνται κυρίως από το μέγεθος των νανοϋλικών καθώς πολλές από τις παραπάνω ιδιότητες οφείλονται στο μεγαλύτερο αριθμό ατόμων στην επιφάνεια των νανοδομών που αυξάνει την μέση ενέργεια και δραστηριότητα και ενισχύουν την καταλυτική δράση, την ηλεκτρική μεταφορά κ.α.[25][26][27]

Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων, οι ποικίλες εφαρμογές και χρήσεις των νανοϋλικών εκτείνονται σε διάφορους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας. Η νανοτεχνολογία παίζει σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση της παραγωγικότητας και της μακροπρόθεσμης σταθερότητας, ενώ σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος, επιτρέπει την παραγωγή φθηνών προϊόντων. Τα κύρια πεδία εφαρμογών των νανοϋλικών αφορούν τον τομέα της βιοϊατρικής, της παραγωγής βιοκαυασίμων, της επεξεργασίας των υγρών λυμάτων, των τροφίμων και των ηλεκτρονικών (Εικόνα 1.2).

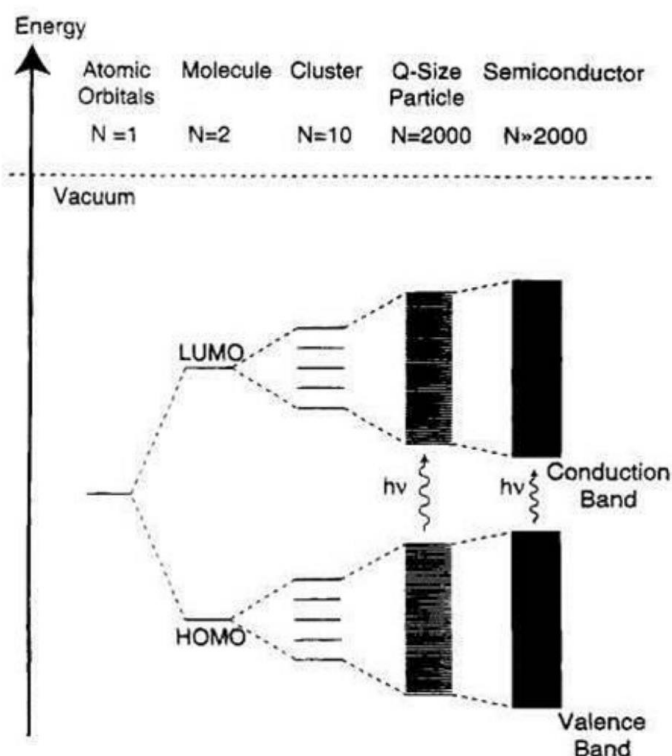


Εικόνα 1.2: Εφαρμογές της νανοτεχνολογίας σε διάφορους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας [25]

1.4. Θεωρία ενεργειακών ζωνών και ημιαγωγοί

Σύμφωνα με τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών οι ενεργειακές στάθμες των ηλεκτρονίων στα στερεά είναι τόσο κοντά η μια στην άλλη, ώστε το ενεργειακό διάγραμμα να μην χαρακτηρίζεται από διακριτές ενεργειακές στάθμες, αλλά να παίρνει τη μορφή ενεργειακών ζωνών (Εικόνα 1.3). Σύμφωνα με την κβαντομηχανική ανάλυση του φαινομένου, μεταξύ των ενεργειακών ζωνών υπάρχουν απαγορευμένες ενεργειακές περιοχές, όπου δεν υπάρχουν επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες. Οι ενεργειακές αυτές περιοχές καλούνται ενεργειακά χάσματα ή απαγορευμένη ζώνη (bandgap). Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή

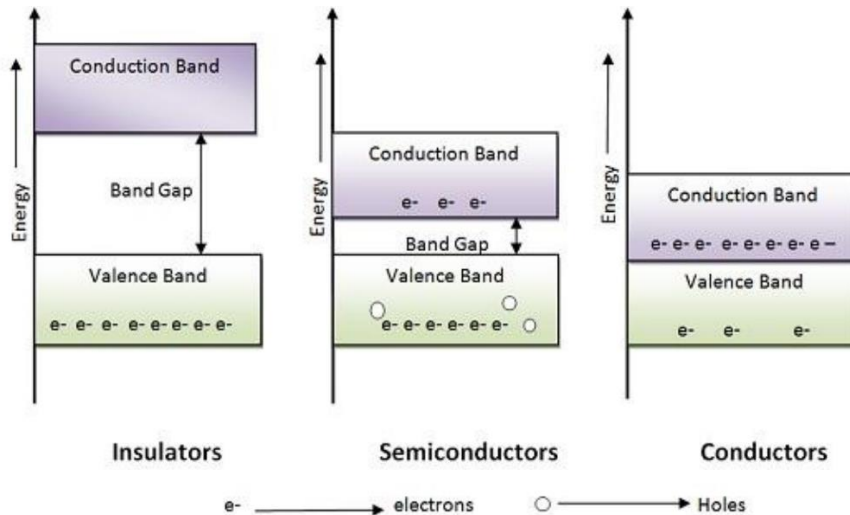
ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους (EVB) (valence band) και περιλαμβάνει τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων που συνιστούν τον κρύσταλλο, ενώ η χαμηλότερα κενή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (ECB) (conduction band). Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των άκρων της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (E_g) (bandgap energy), και αποτελεί το βασικό κριτήριο για την ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να δοθεί από το περιβάλλον στο σύστημα ώστε ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν από τη μια ζώνη στην άλλη. [28]



Εικόνα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών που προκύπτουν κατά την αλληλοεπικάλυψη και συγχώνευση των ατομικών τροχιακών [28].

Οι ημιαγωγοί είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι ως φωτοκαταλύτες, εξαιτίας της ηλεκτρονικής δομής καθώς χαρακτηρίζονται από μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων, σε αντίθεση με τα μέταλλα που παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος ελεύθερων ηλεκτρονίων και τους μονωτές που διαθέτουν ελάχιστα έως και καθόλου ελεύθερα ηλεκτρόνια. Στους αγωγούς ισχύει $E_g=0$, επομένως είναι εύκολη η διέλευση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, κατόπιν απορρόφησης ενέργειας. Αντίθετα, στους μονωτές η τιμή της E_g πλησιάζει τα 5 eV, με αποτέλεσμα να καθίσταται αδύνατη η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Στους ημιαγωγούς, αν τα ηλεκτρόνια σθένους απορροφήσουν κατάλληλο ποσό ενέργειας, τότε είναι δυνατόν να ξεπεραστεί το ενεργειακό χάσμα, να εισέλθουν τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστούν ελεύθερα (Εικόνα 1.4). Ένα τέτοιο ηλεκτρόνιο πλέον στη ζώνη αγωγιμότητας, είναι ελεύθερο να κινηθεί στον κρύσταλλο. Κατά τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη

αγωγιμότητας, δημιουργείται μια ελεύθερη-κενή θέση στη ζώνη σθένους, που καλείται *οπή* (h^+). Η διέγερση ενός ημιαγωγού μπορεί να γίνει είτε θερμικά είτε φωτονικά. Η αγωγιμότητα των ημιαγωγών οφείλεται αφενός μεν στην κίνηση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, αφετέρου στην κίνηση των οπών στη ζώνη σθένους ενώ απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί φωτονική διέγερση είναι η προσπίπτουσα ακτινοβολία να έχει ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, να ισχύει δηλαδή $h\nu \geq E_g$.



Εικόνα 1.4: Σχηματική απεικόνιση ενεργειακών διαγραμμάτων μονωτών, ημιαγωγών και αγωγών

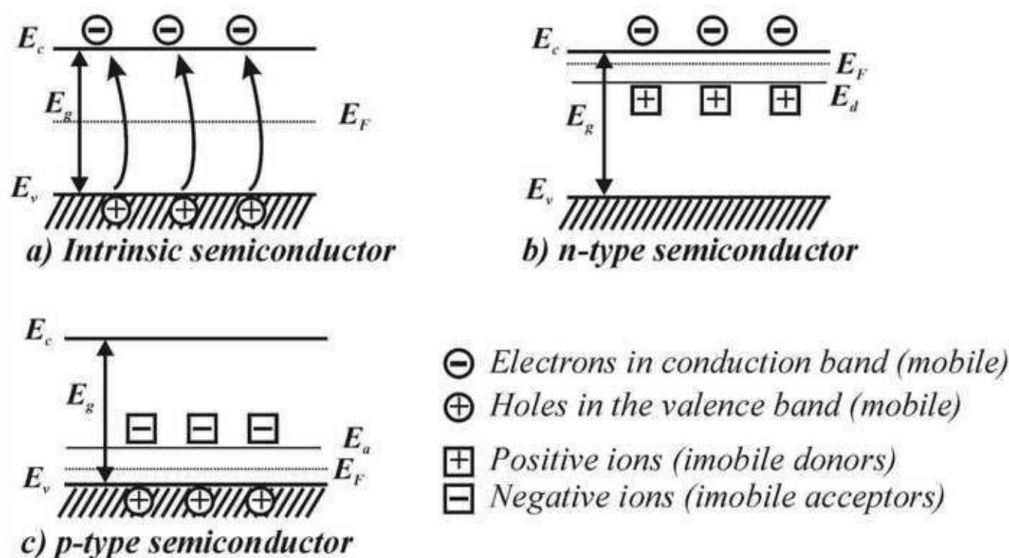
1.4.1. Ημιαγωγοί τύπου p και n

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε *ενδογενείς* και *εξωγενείς* ανάλογα με τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και οπών στο εσωτερικό τους. Το μικρό ενεργειακό χάσμα των ενδογενών ημιαγωγών επιτρέπει μέσω μικρής προσφοράς ενέργειας την εύκολη μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και τη δημιουργία οπών. Αντίθετα, στους εξωγενείς ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα είναι μεγαλύτερο και απαιτεί μεγαλύτερη προσφορά ενέργειας. Στην περίπτωση αυτή πραγματοποιείται προσθήκη *προσμίξεων (doping)* στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού, οι οποίες δημιουργούν ενεργειακές στάθμες που λειτουργούν ως φορείς φορτίου. Τα χημικά στοιχεία που συνεισφέρουν ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό αναφέρονται ως *δότες*. Αναλόγως το είδος και τη συγκέντρωση του στοιχείου που προστίθεται σαν πρόσμιξη, οι ημιαγωγοί ταξινομούνται σε *n-τύπου* και *p-τύπου*.

Στους ημιαγωγούς n-τύπου όπως οι ZnO και TiO₂, δημιουργείται μια στάθμη δότη μέσα στο ενεργειακό χάσμα και κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε αυτή τη στάθμη να μεταπηδούν μετά από μια μικρή διέγερση στην ζώνη αγωγιμότητας. Ο ημιαγωγός αυτός ονομάζεται *n-τύπου (negative)* καθώς η αύξηση της αγωγιμότητας οφείλεται στην παρουσία περισσότερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας.

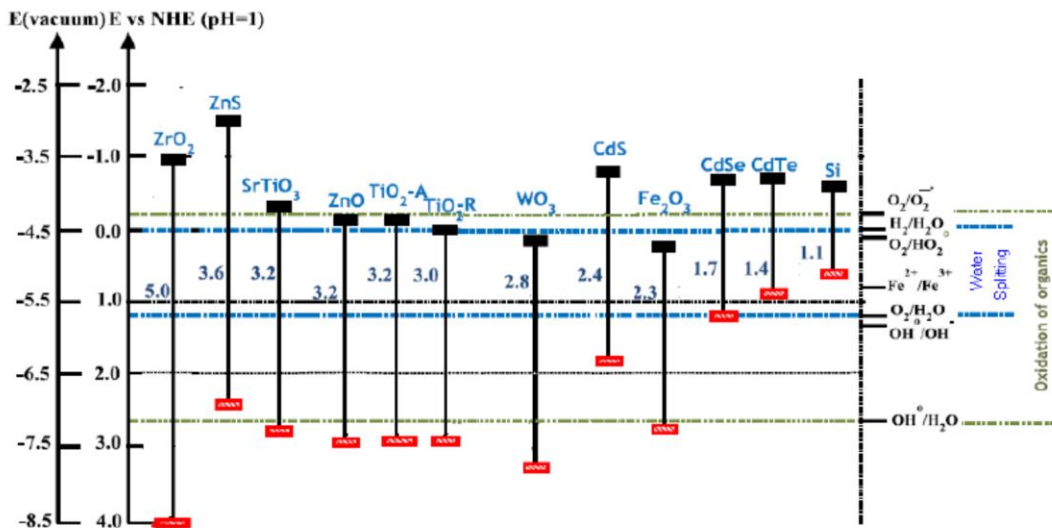
Αντίστοιχα, στους ημιαγωγούς p-τύπου, δημιουργείται μια στάθμη δέκτη, κοντά στο πάνω άκρο της ζώνης σθένους και με την κατάλληλη διέγερση τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη στάθμη δέκτη. Ως αποτέλεσμα αυξάνεται ο αριθμός των θετικά παραγόμενων οπών στη ζώνη σθένους συγκριτικά με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Σε αυτή την περίπτωση, η αγωγιμότητα του ημιαγωγού αυξάνεται λόγω των θετικών φορτίων που υπάρχουν, για αυτόν τον λόγο καλούνται *ημιαγωγοί p-τύπου (positive)*.

Η διάκριση των ημιαγωγών σε ενδογενείς και εξωγενείς n και p τύπου πραγματοποιείται με βάση την ενεργειακή στάθμη Fermi E_F . Η στάθμη αυτή ορίζεται ως το ενεργειακό επίπεδο στο οποίο η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο είναι $\frac{1}{2}$. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.5, στους ενδογενείς ημιαγωγούς, η περιοχή αυτή βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού χάσματος. Ενώ στους ημιαγωγούς με προσμίξεις, το ενεργειακό επίπεδο Fermi βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας στην περίπτωση των ημιαγωγών p-τύπου, ενώ στην περίπτωση των n-τύπου, βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη σθένους.[29], [30]



Εικόνα 1.5: Ενεργειακό επίπεδο Fermi για (a) ενδογενείς ημιαγωγούς, (b) n-τύπου και (c) p-τύπου εξωγενείς ημιαγωγούς[29]

Σε αναζήτηση ενός ημιαγωγού που είναι φωτοχημικά ενεργός ως ενεργοποιητής της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοπαραγόμενης στοιβάδας σθένους πρέπει να είναι αρκούντως θετικό στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες μπορούν μεταγενέστερα να οξειδώσουν τους οργανικούς ρυπαντές και το δυναμικό οξειδοαναγωγής από το φωτοεπαγόμενο ηλεκτρόνιο της διεγερμένης στοιβάδας, πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό ώστε να είναι σε θέση να ελαττώσει το προσροφημένο O_2 σε υπεροξειδικά ανιόντα. Οι ημιαγωγοί οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές είναι οι: TiO_2 , ZnO , $SrTiO_3$, WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS (Εικόνα 1.6).



Εικόνα 1.6: Ενεργειακό χάσμα και άκρα των ενεργειακών ζωνών αγωγιμότητας και σθένους διάφορων ημιαγωγών σε pH=1. Το άνω άκρο (μαύρο χρώμα) αναφέρεται στο στη ζώνη αγωγιμότητας ενώ το κάτω (κόκκινο χρώμα) στη ζώνη σθένους. Η μονάδα μέτρησης της ενέργειας αναφέρεται σε eV σε απλή κλίμακα και με βάση το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE) [31].

1.4.2. Δομή και ιδιότητες TiO₂

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένα από τα πιο χρήσιμα υλικά στην καθημερινή μας ζωή. Στις μέρες μας, η ετήσια κατανάλωση διοξειδίου τιτανίου στον πλανήτη υπερβαίνει τα τρία εκατομμύρια τόνους, καθώς χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορα υλικά όπως χρώματα, καλλυντικά και τρόφιμα, ενώ είναι εξίσου χρήσιμο για την πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών διεργασιών.[32]

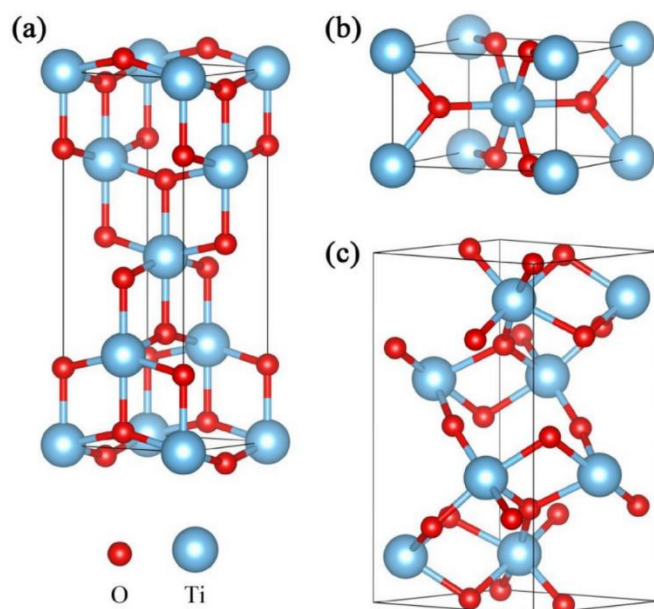
Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) ανήκει στην οικογένεια των οξειδίων των μετάλλων μεταπτώσεως. Υπάρχουν τρεις κοινώς γνωστές κρυσταλλικές δομές του TiO₂ που εντοπίζονται στην φύση και παρουσιάζουν διαφορετική διεύθετηση των ατόμων στον χώρο: του ανατάση (anatase), του ρουτίλιου (rutile) και του μπρουκίτη (brookite) (Εικόνα 1.7). [33]

Ρουτίλιο: Το ρουτίλιο TiO₂ έχει τετραγωνική δομή και περιέχει 6 άτομα ανά μονάδα κυψελίδας. Η δομή του ρουτίλιου είναι σταθερή στις περισσότερες θερμοκρασίες και πιέσεις έως και 60 kbar και οι δομές του ανατάση και του μπρουκίτη μετασχηματίζονται στη δομή του ρουτίλιου, αφού φτάσουν σε ένα συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων, ενώ η δομή ρουτίλιου γίνεται πιο σταθερή από αυτήν του ανατάση για μεγέθη σωματιδίων μεγαλύτερα από 14 nm. Αφού σχηματιστεί η φάση του ρουτίλιου, αναπτύσσεται πολύ πιο γρήγορα σε σχέση με αυτή του ανατάση. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα της δομής του ρουτίλιου είναι γενικά πολύ φτωχή αν και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες σύνθεσης.

Ανατάσης: Ο ανατάσης TiO₂ έχει επίσης τετραγωνική δομή, αλλά οκταεδρική διαμόρφωση στο χώρο. Η φάση του ανατάση είναι πιο σταθερή από το ρουτίλιο στους 0K, αλλά η διαφορά ενέργειας μεταξύ αυτών των δύο φάσεων είναι μικρή (~2 έως 10 kJ/mol). Η

δομή του ανατάση προτιμάται έναντι άλλων δομών για εφαρμογές λόγω της υψηλότερης κινητικότητας των ηλεκτρονίων, της χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς και της χαμηλότερης πυκνότητάς της. Η αυξημένη φωτοαντιδραστικότητα οφείλεται στο ελαφρώς υψηλότερο επίπεδο Fermi, στη χαμηλότερη ικανότητα απορρόφησης οξυγόνου και στον υψηλότερο βαθμό υδροξυλίωσης στη φάση του ανατάση. Η αντιδραστικότητα των φάσεων (001) είναι μεγαλύτερη από αυτή των (101) σε έναν κρύσταλλο ανατάση.

Μπρουκίτης: Η δομή του μπρουκίτη του TiO_2 ανήκει στο ορθορομβικό σύστημα κρυστάλλων. Το κελί κυψελίδας του αποτελείται από 8 μονάδες τύπου TiO_2 και σχηματίζεται από οκτάεδρα TiO_6 που μοιράζονται κορυφές (Εικόνα 2). Αποτελεί πιο περίπλοκη δομή, έχει μεγαλύτερο όγκο κυψελίδων και είναι επίσης η λιγότερο πυκνή από τις 3 μορφές, ενώ δεν χρησιμοποιείται συχνά για πειραματικές έρευνες.[31]



Εικόνα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλική δομής του TiO_2 Ανατάση (a), Ρουτίλιο (b), Μπρουκίτη (c)[34]

Οι συνηθέστερες δομές της τιτανίας είναι αυτές του ανατάση και του ρουτίλιου, ενώ το TiO_2 σε μορφή ανατάση παρουσιάζεται να είναι περισσότερο αποτελεσματικός ημιαγωγός για τις περιβαλλοντικές εφαρμογές. Στον Πίνακα 1.1 συγκεντρώνονται οι ιδιότητες των δυο αυτών βασικών δομών. Η μορφή ανατάση του TiO_2 εμφανίζει κατ' εξαίρεση ευνοϊκή φωτοκαταλυτική δράση ακολουθούμενη από τη μορφή ρουτίλιου. Αυτό συμβαίνει λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ . Το TiO_2 εμφανίζει υψηλή ενέργεια χάσματος ζώνης (3,2 eV για τον ανατάση και 3,03 για το ρουτίλιο) και επιτρέπει την απορρόφηση φωτονίων στην περιοχή σχεδόν υπεριώδους ακτινοβολίας ($\lambda < 387 \text{ nm}$) [35]

Ο ανατάσης είναι πιο φωτοδραστικός από το ρουτίλιο επειδή η αγώγιμη ζώνη του, είναι πιο κοντά στην αρνητική θέση κάτι που αυξάνει την αναγωγική του ισχύ. Επιπλέον, το επίπεδο Fermi είναι ελαφρώς υψηλότερο, ενώ εμφανίζει υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, χαμηλή πυκνότητα και χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια. Ωστόσο, στη φάση του ρουτιλίου, συμβαίνει ο μαζικός ανασυνδυασμός ηλεκτρονίων και οπών, έτσι μόνο οι οπές πολύ κοντά στην επιφάνεια παγιδεύονται και μεταφέρονται στην επιφάνεια.[36]

Πίνακας 1.1: Φυσικές και δομικές ιδιότητες της κρυσταλλικής δομής ανατάση και ρουτιλίου του TiO_2 . [31]

Μοριακό βάρος (g/mol)	79.88	79.88
Σημείο τήξης (°C)	1825	1825
Σημείο βρασμού (°C)	2500-3000	2500-3000
Απορρόφηση ακτινοβολίας (nm)	<390	<415
Σκληρότητα Μορς	5.5	6.5-7.0
Διηλεκτρική σταθερά	2.55	2.75
Κρυσταλλική δομή	Τετραγωνική	Τετραγωνική
Σταθερά a κρυσταλλικού πλέγματος	3.78	4.59
Σταθερά c κρυσταλλικού πλέγματος	9.52	2.96
Πυκνότητα (g/cm ³)	3.79	4.13
Μήκος δεσμού (Å)	1,94(4)- 1,97(2)	1,95(4)- 1,98(2)

Οι διάφορες κρυσταλλικές συμμετρίες αποκτούνται κατά το στάδιο της θερμικής επεξεργασίας (ή ανόπτησης - annealing) του ημιαγωγού, όπου η άμορφη τιτανία σταδιακά αποκτά κρυσταλλική δομή. Από τις τρεις κρυσταλλικές μορφές, το ρουτίλιο θεωρείται το πιο σταθερό θερμοδυναμικά και μαζί με τον ανατάση παίζουν σημαντικό ρόλο σε βιομηχανικές εφαρμογές. Τα πειραματικά δεδομένα για τη φάση του μπρουκίτη είναι περιορισμένα, εξαιτίας της σπανιότητάς του στη φύση και της δύσκολης παρασκευής του. Η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο, καθώς με βάση την θερμοκρασία θα προκύψουν και οι διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις. Έχει διαπιστωθεί ότι για θερμοκρασίες μεταξύ 300-500°C το άμορφο υλικό κρυσταλλώνεται στη φάση νανοκρυσταλλικού ανατάση, ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 550°C στη φάση του ρουτιλίου. Παρόλο που το ρουτίλιο έχει τη χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια (και επομένως είναι σταθερότερο), έχει διαπιστωθεί ότι για νανοϋλικά, και ειδικά για υλικά με μέγεθος 10-30 nm όπως οι νανοσωλήνες TiO_2 , η κρυσταλλική φάση του ανατάση είναι σταθερότερη σε θερμοκρασία δωματίου. Οι πιθανές προσμίξεις ξένων στοιχείων κατά τη σύνθεση ενδέχεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαδικασία κρυσταλλοποίησης των υλικών. Ενδεικτικά, έχει δειχθεί ότι εισάγοντας προσμίξεις Nb, Al, Ni, Ga, Ta και W επιτυγχάνεται η καθυστέρηση της δημιουργίας των κρυστάλλων ανατάση και ρουτιλίου, καθώς επίσης και του μετασχηματισμού από ανατάση σε ρουτίλιο.

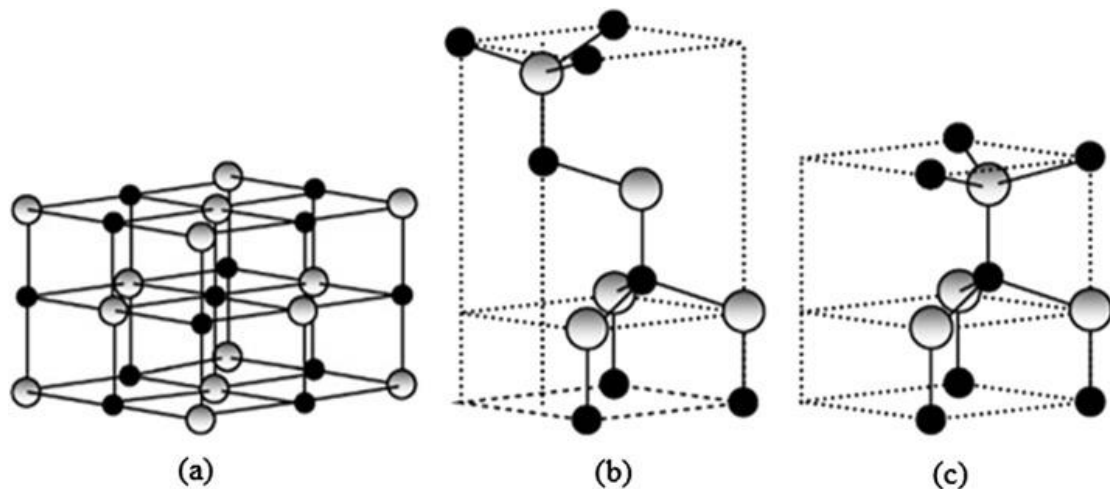
Αντίθετα, προσμίξεις με τα μέταλλα Mn, Fe, Cu και Zn δρουν ως καταλύτες στον μετασχηματισμό φάσης.[37]

Ένα εμπορικά διαθέσιμο προϊόν που περιέχει 75-25, ανατάση-ρουτίλιο (Degussa P25), αποτελεί τα τελευταία χρόνια πρότυπο φωτοαντιδραστικότητας σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Η σκόνη Degussa P25 παρουσιάζει εξαιρετική δραστηριότητα και η ανωτερότητα της σε σχέση με άλλες μορφές TiO_2 αποδίδεται στη μορφολογία των κρυσταλλιτών. Η μορφολογία αυτή διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ρουτίλιο στην ανατάση, με αποτέλεσμα την σταθεροποίηση του φορτίου διαχωρισμού και επομένως τον ανασυνδυασμό των φωτογεννημένων φορέων. Η σκόνη Degussa P25 παράγεται από την υδρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία (άνω των 1200°C) του TiCl_4 , παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου. Το TiO_2 υπόκειται επιπλέον σε επεξεργασία με ατμό για την απομάκρυνση του HCl , το οποίο παράγεται από την αντίδραση. Το προϊόν που προκύπτει είναι 99.5% καθαρό TiO_2 , χωρίς πόρους με ειδική επιφάνεια $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ και μέση διάμετρο σωματιδίων της τάξης των 21 nm.

1.4.3. Δομή και ιδιότητες ZnO

Το οξείδιο του ψευδαργύρου αποτελεί ένα ημιαγωγό n τύπου που εμφανίζει ενεργειακό χάσμα 3.37 eV και έντονη απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας σε θερμοκρασία δωματίου [38]. Επίσης, παρουσιάζει εξαιρετικές ηλεκτρικές, μηχανικές και οπτικές ιδιότητες καθώς και αντιρρυπαντική, αντιβακτηριακή και φωτοκαταλυτική δράση. Επιπλέον, το κόστος παραγωγής του ZnO είναι έως και 75% χαμηλότερο από αυτό των νανοσωματιδίων TiO_2 . [39]

Το οξείδιο του ψευδαργύρου έχει κρυσταλλικές δομές όπως αυτές που συναντώνται συνήθως στη δομή ορυκτού άλατος, βουρτσιτή ή στην κυβική (σφαλερίτης) δομή, ενώ η βουρτσιτική δομή αποτελεί την πιο σταθερή σε συνθήκες περιβάλλοντος (Εικόνα 1.8). Πρόκειται για ένα εξαγωνικό πλέγμα και χαρακτηρίζεται από δυο διασυνδεδεμένα υποπλέγματα του Zn^{2+} και O^{2-} έτσι ώστε κάθε ιόν Zn να περιβάλλεται από τετράεδρα ιόντα ZnO_4^{2-} . Αυτός ο τετραεδρικός σχηματισμός δημιουργεί πολική συμμετρία κατά μήκος του εξαγωνικού άξονα και ευθύνεται για τις ιδιότητές του. Το οξείδιο του ψευδαργύρου μπορεί να υπάρξει σε 1D, 2D και τρισδιάστατες (3D) δομές. Οι μονοδιάστατες δομές αποτελούν την ηγετική ομάδα και συμπεριλαμβάνουν νανοράβδους, σύρματα κ.α. Το οξείδιο του ψευδαργύρου μπορεί να βρεθεί σε δισδιάστατες δομές, όπως νανοφύλλα και νανοπλάκες. Παραδείγματα τρισδιάστατων δομών οξειδίου του ψευδαργύρου αποτελούν μορφή λουλουδιών, νιφάδες χιονιού κ.α. [40][41]



Εικόνα 1.8: Σχηματική αναπαράσταση δομών ZnO, (a) ορυκτό αλάτι (rocksalt)-κυβική δομή, (b) σφαλερίτης-κυβική δομή, (c) βουρτσιτική δομή του ZnO-εξαγωνικός κρύσταλλος.

Τα νανοδομημένα ZnO χρησιμοποιούνται ευρέως στην περιβαλλοντική μηχανική για την απομάκρυνση χρωστικών, βαφών, μετάλλων, του αζώτου και του φωσφόρου[42]

1.5. Μέθοδοι σύνθεσης

1.5.1 Σύνθεση φωτοκαταλυτικών μεταλλικών οξειδίων με την μέθοδο sol-gel

Δύο μέθοδοι χρησιμοποιούνται γενικά για τη σύνθεση των νανοδομημένων. Η μέθοδος 'Top-Down' που είναι μια καταστροφική μέθοδος σύνθεσης νανοδομημένων που βασίζεται στη μείωση των μεγάλων κομματιών υλικών σε υλικά νανομετρικής κλίμακας μέσω μηχανικής άλεση με σφαίρες, θερμική αποσύνθεση κ.ά. Από την άλλη, η μέθοδος 'Bottom-Up' που βασίζεται στον σχηματισμό νανοκρυστάλλων με τη χρήση ατόμων ή μορίων σαν δομικές μονάδες που παράγουν τις επιθυμητές δομές μέσω διεργασιών σύνθεσης όπως sol-gel, χημικές, περιστρεφόμενες κ.ά. Η προσέγγιση αυτή υπόσχεται την παρασκευή νανοδομών με λιγότερες ατέλειες, περισσότερη ομοιογένεια στη χημική σύσταση. Αυτό συμβαίνει γιατί η 'bottom up' προσέγγιση οδηγείται κυρίως από τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και οι νανοδομές και τα νανοϋλικά που παράγονται με αυτό τον τρόπο είναι πιο κοντά στη θερμοδυναμική ισορροπία. Αντίθετα, η 'top down' προσέγγιση αυξάνει τις εσωτερικές τάσεις του υλικού, πέρα από τις ατέλειες και τις ακαθαρσίες της επιφάνειας.[43]

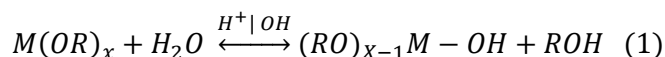
Η επεξεργασία της υγρής φάσης-sol-gel (λύματος-πηκτής) είναι μία από τις πιο βολικές και ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους στη χημική σύνθεση. Αυτή η μέθοδος παρέχει τα πλεονεκτήματα του ελέγχου της στοιχειομετρίας, της ομοιογένειας των προϊόντων και τον εύκολο σχηματισμό σύνθετων δομών και την παρασκευή σύνθετων υλικών.[44] Το sol-gel αποτελεί το κolloειδές διάλυμα στερεών σωματιδίων που υπάρχουν στο υγρό μέσο. Αυτό το πήκτωμα είναι ένα μικρό στερεό μόριο εναιωρημένο σε ένα διάλυμα διαλύτη. Η μέθοδος Sol-gel είναι μια υγρή διαδικασία κατά την οποία χημικά αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται ως πρόδρομα μόρια για τη σύνθεση νανοδομημένων, και χρησιμοποιείται ευρέως για τη σύνθεση

νανοσωματιδίων λόγω της απλότητάς της. Τα οξείδια μετάλλων χρησιμοποιούνται ευρέως σε αυτή τη μέθοδο με βάση της οποίας, διασπείρονται σε υγρό μέσο με θέρμανση, ακολουθούμενη από ανάδευση, ανακίνηση ή και υπερήχηση.[25]

Η σύνθεση νανοσωματιδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με πολλές μεθόδους όπως με χημική εναπόθεση ατμών, διαλυτοθερμική διεργασία, μέθοδο αντιστρόφου μικκυλίου, εναπόθεση υγρής φάσης, ηλεκτροχημική μέθοδο και υδροθερμική επεξεργασία. Η μέθοδος sol-gel, λύματος-πηκτή αποτελεί μια από την πιο ευρέως διαδεδομένη για την συγκεκριμένη σύνθεση καθώς παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως υψηλή ομοιομορφία, χαμηλές θερμοκρασίες επεξεργασίας και κόστος εξοπλισμού, χημική καθαρότητα και σταθερότητα καθώς και ποικίλες δυνατότητες επεξεργασίας με χρήση υλικών πρόσμειξης και διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων, ενώ επιτρέπει τον αποτελεσματικό έλεγχο του μεγέθους, του σχήματος και άλλων ιδιοτήτων των σωματιδίων.[45][46]

Η σύνθεση με τη μέθοδο αυτή απαρτίζεται από τα παρακάτω 5 βασικά στάδια.

1. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται σύνθεση του sol, δηλαδή του διαλύματος που περιέχει την πρόδρομη ένωση, μέσω υδρόλυσης και μερικής συμπύκνωσης αλκοξειδίων $M(OR)_x$ όπου $M=Si, Ti, Zr, Al, Mo$ κ.α. (εξίσωση 1)



2. Σχηματισμός του gel, δηλαδή του πηκτώματος, μιας άκαμπτης πορώδους μάζας, μέσω πολύ-συμπύκνωσης για τη δημιουργία μέταλλο-οξύ-μέταλλο ή μέταλλο-υδρόξυ-μέταλλο δεσμών.
3. Σύνθεση ή ωρίμανση του gel, όπου η συμπύκνωσή του εξακολουθεί να συμβαίνει στο εσωτερικό του πηκτώματος, συχνά προκαλώντας μείωση και αποβολή του διαλύτη.
4. Ξήρανση του gel για τον σχηματισμό ενός xerogel, μέσω κατάρρευσης του πορώδους δικτύου ή τον σχηματισμό ενός aerogel για παράδειγμα με υπερκρίσιμη ξήρανση.
5. Αφαίρεση των επιφανειακών M-OH ομάδων μέσω έψησης σε υψηλές θερμοκρασίες έως και 800°C (όπου απαιτείται).[47], [48]

1.5.2 Σύνθεση με τη μέθοδο ελεγχόμενης καθίζησης

Η μέθοδος *ελεγχόμενης καθίζησης* αποτελεί μια μέθοδο σύνθεσης υγρής φάσης. Αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο παραγωγής οξειδίου του ψευδαργύρου, καθώς καθιστά δυνατή την παραλαβή ενός προϊόντος με επαναλαμβανόμενες ιδιότητες. Η μέθοδος περιλαμβάνει γρήγορη και αυθόρμητη αναγωγή ενός διαλύματος άλατος ψευδαργύρου με τη χρήση αναγωγικού παράγοντα, με σκοπό τον περιορισμό της ανάπτυξης σωματιδίων με καθορισμένες διαστάσεις, ακολουθούμενη από την καθίζηση ενός προδρόμου ZnO από το διάλυμα. Στο επόμενο στάδιο, αυτός ο πρόδρομος υφίσταται θερμική επεξεργασία,

ακολουθούμενη από άλεση για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών. Είναι πολύ δύσκολο να διασπαστούν τα συσσωματώματα που σχηματίζονται, έτσι οι φρυγμένες σκόνες έχουν υψηλό επίπεδο συσσωμάτωσης σωματιδίων. Η διαδικασία της καθίζησης ελέγχεται από παραμέτρους όπως το pH, η θερμοκρασία και ο χρόνος καθίζησης.[39]

1.6 Προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs Advanced Oxidation Processes)

Οι οργανικές βαφές, τα φυτοφάρμακα, τα φαρμακευτικά συστατικά, τα λιπάσματα, οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι σημαντικά για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Ωστόσο, η υπερβολική χρήση, η απόρριψή τους στο περιβάλλον και ο χειρισμός τους χωρίς τις κατάλληλες προϋποθέσεις μολύνουν τα υδάτινα σώματα και προκαλούν επικίνδυνες και δυσμενείς επιπτώσεις στο οικοσύστημα συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου. Ως εκ τούτου, η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων από τα λύματα είναι μια μεγάλη πρόκληση. Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες τόσο για την απομάκρυνση, όσο και την αποδόμηση των οργανικών ρυπαντών από το νερό. Σε γενικό επίπεδο οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση και την ελαχιστοποίηση των οργανικών ρύπων και των αποδομημένων προϊόντων τους από το υδάτινο περιβάλλον μπορούν να ταξινομηθούν σε φυσικές, χημικές και βιολογικές. Αυτές οι προσεγγίσεις δύνανται να χρησιμοποιηθούν είτε ανεξάρτητα είτε σε συνδυασμό με άλλες για τον καθαρισμό των μολυσμένων λυμάτων. Μερικές από τις πιο ευρέως διαδεδομένες αποτελούν η προσρόφηση, η χρήση μεμβρανών, η βιολογική αποικοδόμηση, η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση, οι νανοδιηθήσεις, οι εκχυλίσεις υγρού-υγρού, η οξείδωση, η αντίστροφη όσμωση, η υπεριώδης ακτινοβολία κ.α [17][49]–[51] (Πίνακας 1.2)

Πίνακας 1.2 Σύγκριση ενδεικτικών πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων τωρινών μεθόδων επεξεργασίας νερού[52]

	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Τεχνικές επεξεργασίας βιολογικής	-Υψηλή αξιοπιστία μεθόδου -Δυνατότητα επεξεργασίας υψηλού φορτίου	-Υψηλή παραγωγή λάσπης
Πήξη – καθίζηση	-Υψηλή απόδοση	-Υψηλή παραγωγή λάσπης -Δυσκολία στην διατήρηση
Τεχνολογία Fenton	-Απλή και εύκολα διαχειρίσιμη μέθοδος -Αποτελεσματικός αποχρωματισμός των λυμάτων	-Υψηλά λειτουργικά κόστη αντιδραστηρίων Fenton -
Προηγμένη τεχνολογία φωτοκαταλυτικής οξειδωσης	-Δυνατότητα μη βιοαποδόμησης επεξεργασίας -Χαμηλό κόστος λειτουργίας και εγκατάστασης -Δεν προκύπτει επιπρόσθετο κόστος επεξεργασίας παραγόμενης λάσπης -Λιγότερη απαίτηση σε χώρο εγκαταστάσεων	- Περιορισμένη διάρκεια ζωής λαμπτήρα όταν χρησιμοποιείται - Ανάκτηση του φωτοκαταλύτη μετά το πέρας της διεργασίας

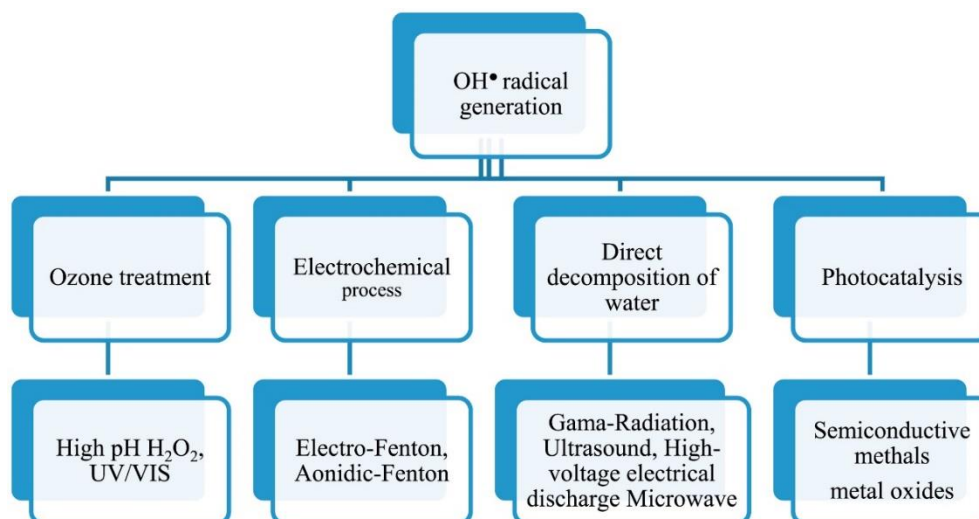
Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης Αντιρρύπανσης Π.Ο.Μ.Α. (AOPs) ορίζονται ως χημικές οξειδωτικές τεχνικές για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων (αστικών και βιομηχανικών) και αέριων ρύπων που βασίζονται στην μεσολάβηση ισχυρά οξειδωτικών ειδών με κυριότερες τις ρίζες υδροξυλίου OH*. Οι ρίζες αυτές χαρακτηρίζονται από μεγάλη δραστηριότητα με δυναμικό οξειδοαναγωγής 2,8 V, ενώ αποτελούν το δεύτερο πιο αντιδραστικό είδος μετά το άτομο φθορίου (Πίνακας 1.3). Οι ρίζες OH* επιτίθενται στο μεγαλύτερο μέρος των μορίων οργανικών ρύπων με κινητικές σταθερές συνήθως της τάξης των $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, που είναι $10^6 - 10^{12}$ φορές ταχύτερο από το όζον. Έτσι, ξεκινά μια σειρά από αντιδράσεις οξειδωσης και στη συνέχεια καταλήγουν να μετατρέπουν τις μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες σε ακίνδυνες μορφές (CO₂, H₂O, ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποδομηθούν. Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών, έχουν γίνει πολυάριθμες μελέτες για τη διερεύνηση των εφαρμογών των Π.Ο.Μ.Α για την επεξεργασία διαφορετικών τύπων μολυσμένων εδαφών.[53], [54]

Πίνακας 1. 3 Σύγκριση του οξειδωτικού δυναμικού διαφόρων οξειδωτικών μέσων[54]

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ (EOP), V
Φθόριο	3,06
Ρίζα υδροξυλίου	2,80
Οξυγόνο (ατομικό)	2,42
Όζον	2,08
Υπεροξειδίο του υδρογόνου	1,78
Υποχλωριώδες	1,49
Χλώριο	1,36
Διοξειδίο του χλωρίου	1,27
Οξυγόνο (μοριακό)	1,23

Τέσσερις διαφορετικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται στις Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης Αντιρρύπανσης (AOPs) για τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου και την επεξεργασία λυμάτων, συγκεκριμένα (i) επεξεργασία με όζον, (ii) ηλεκτροχημικές διεργασίες, (iii) άμεση αποσύνθεση του νερού και (iv) φωτοκατάλυση. Στις διεργασίες αυτές περιλαμβάνονται ο οζονισμός, η χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), η φωτοκατάλυση με οξειδία μετάλλων και ημιαγωγούς, η συνόλωση και οι συνδυασμοί όζοντος με υπεριώδη ακτινοβολία (O₃/ UV) ή υπεροξειδίο του υδρογόνου (O₃/ H₂O₂), υπεριώδους ακτινοβολίας με υπεροξειδίο του υδρογόνου (UV/ H₂O₂), υπεριώδους ακτινοβολίας με υπεροξειδίο του υδρογόνου και όζον

(UV/ H₂O₂/ O₃) και τέλος η χρήση αντιδραστηρίου Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂) μόνου του ή σε συνδυασμούς με όζον και υπεριώδη ακτινοβολία(Εικόνα 1.9).[55], [56]



Εικόνα 1.9: Μέθοδοι Αντιρρύπανσης και παραγωγής δραστικών ριζών υδροξυλίου των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης [56]

Το βασικό πλεονέκτημα των AOPs για όλες τις χημικές και βιολογικές διεργασίες είναι ότι είναι εντελώς «φιλικά προς το περιβάλλον», καθώς δεν μεταφέρουν ρύπους από τη μια φάση στην άλλη (όπως στη χημική καθίζηση ή την προσρόφιση) ούτε παράγουν τεράστιες ποσότητες επικίνδυνης λάσπης. Εκτός από τη μη παραγωγή δευτερευόντων αποβλήτων η ευρεία χρήση των AOPs τα τελευταία χρόνια ενισχύεται από την ικανότητά τους να προκαλούν την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών, αποφεύγοντας έτσι τη χρήση χλωρίου, αλλά και να προκαλούν την οξείδωση ή την αναγωγή τοξικών βαρέων μετάλλων ή μεταλλοειδών σε λιγότερο τοξικά ιόντα [π.χ. Cr(VI) → Cr(III), As(III) → As(V)][56].

1.6.1.Φωτοκατάλυση

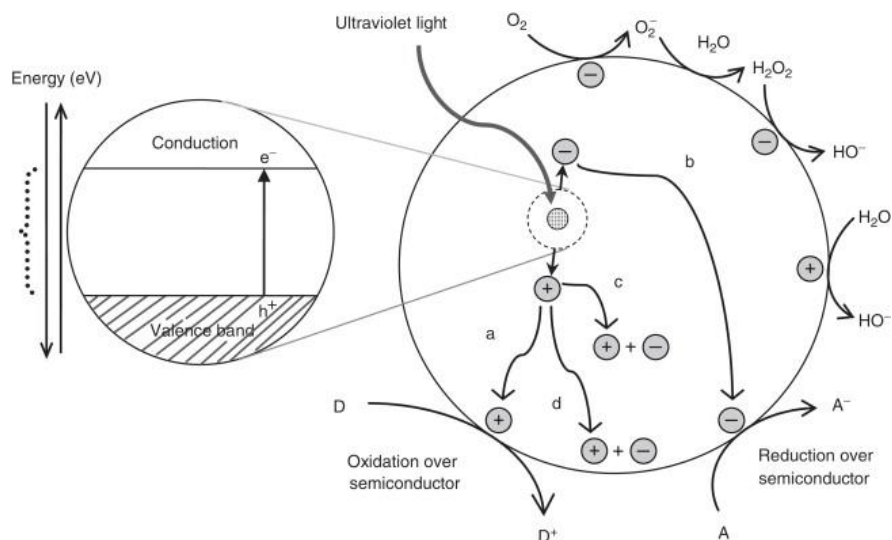
Η *φωτοκατάλυση* αποτελεί βασική κατηγορία των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης αντιρρύπανσης. Είναι μια καθαρή, βιώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον τεχνική για την αποσύνθεση ή την υποβάθμιση των οργανικών ρύπων. Αποτελεί έναν ενεργό και συνεχώς αναπτυσσόμενο τομέα της επιστημονικής έρευνας και συναντάται σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών που αφορούν κυρίως τους περιβαλλοντικούς και ενεργειακούς τομείς. Έχει προσελκύσει ιδιαίτερα το ενδιαφέρον στον τομέα της επεξεργασίας νερού λόγω της υψηλής της αποτελεσματικότητας στην απομάκρυνση και αποδόμηση των οργανικών καθώς και την απολύμανση του νερού από τοξικές ενώσεις. Με τον όρο *φωτοκατάλυση* ορίζεται η κατάλυση υπό την επίδραση του φωτός το οποίο δρα ως ενεργοποιητής ενός ημιαγωγού που ονομάζεται *φωτοκαταλύτης* και ο οποίος με την σειρά του αυξάνει τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς όμως να συμμετέχει στον χημικό μετασχηματισμό.[57], [58]

Οι απαιτήσεις για μια φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι:

1. Η θερμοχημική αντίδραση πρέπει να είναι ενδόθερμη αντίδραση.
2. Η αντίδραση της φωτοκατάλυσης πρέπει να είναι κυκλική και χωρίς παράπλευρες αντιδράσεις για να αποφευχθεί η αποδόμηση των φωτοχημικών αντιδρώντων.
3. Η φωτοχημική αντίδραση θα πρέπει να χρησιμοποιεί ένα μεγάλο εύρος φωτός, δηλ. UV, ορατό, και μέρος IR, ώστε το ηλιακό φάσμα να ευνοεί οικονομικά τη διεργασία.
4. Η αντίθετη αντίδραση πρέπει να είναι πολύ αργή ώστε να συμβάλει στην αποθήκευση των προϊόντων, ενώ, για να ανακτηθεί το ενεργειακό περιεχόμενο, η αντίδραση πρέπει να είναι γρήγορη.
5. Τα προϊόντα της φωτοχημικής αντίδρασης πρέπει να αποθηκεύονται και να μεταφέρονται εύκολα.[31]

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο τύπους με βάση τη φάση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος. *Ομογενής* φωτοκατάλυση εντοπίζεται όταν τόσο ο ημιαγωγός όσο και το αντιδρών βρίσκονται στην ίδια φάση, δηλαδή αέριο, στερεό ή υγρό, όπως για παράδειγμα οι αντιδράσεις κατάλυσης υγρών αποβλήτων μέσω αντιδραστηρίων Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) και Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) που όμως καταναλώνουν σημαντικές ποσότητες από τα αντιδραστήρια και δημιουργούν μεγάλες ποσότητες λάσπης. *Ετερογενής* φωτοκατάλυση: Όταν τόσο ο ημιαγωγός όσο και το αντιδρών βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις και περιλαμβάνει κυρίως κατάλληλους ημιαγωγούς και αντιδρώντα σε πολυφασικές καταστάσεις που λειτουργούν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες σε μεγάλο εύρος φασμάτων (UV και ορατό φως) ή ηλιακό φως.[59][60]

Η διαδικασία ακτινοβόλησης ενός ημιαγωγού είναι απαραίτητη διαδικασία για τη φωτοδιέγερσή του, μέσω της οποίας προωθείται το φωτοηλεκτρόνιο από την υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη (ζώνη σθένους (VB)) στη χαμηλότερη μη κατειλημμένη ζώνη (ζώνη αγωγιμότητας (CB)), και δημιουργεί μια θετική οπή στη ζώνη σθένους. Η δημιουργία ζεύγους φωτοηλεκτρονίου-οπής χωρίζεται με μια ενεργειακή απόσταση που αναφέρεται ως το ενεργειακό χάσμα (E_{bg} , bandgap)(Εικόνα 1.10). Το ζεύγος φωτοηλεκτρονίου-οπής μπορεί να ανασυνδυαστεί και να προκαλέσει την έκλυση θερμότητας. Η διαδικασία φωτοαναγωγής λαμβάνει χώρα στη ζώνη αγωγιμότητας μέσω των δεκτών των ηλεκτρονίων, όπως το O_2 , ενώ η διαδικασία φωτο-οξειδωσης συμβαίνει στη ζώνη σθένους μέσω δωτών ηλεκτρονίων όπως το $-\text{OH}$ που χρησιμοποιείται για την αποδόμηση και την ανοργανοποίηση των ρύπων.[57], [60]



Εικόνα 1.10: Βασική διαδικασία παραγωγής ηλεκτρονίων και οπών κατά την ακτινοβόληση ημιαγωγών [61]

Τα πλεονεκτήματα της ετερογενούς διαδικασίας φωτοκατάλυσης είναι το χαμηλό κόστος, η υψηλή απόδοση μετατροπής και κβαντική απόδοση, η υψηλή σταθερότητα, τα ευρέως χρησιμοποιούμενα πεδία όπως η βιομηχανία και το περιβάλλον και η λειτουργία σε μεγάλο εύρος φασμάτων (UV και ορατό φως), ή ηλιακού φωτός. Ωστόσο, τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών παρουσιάζουν μια ισχυρή τάση για επανασύνδεση/ανασυνδυασμό, η οποία επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική απόδοση. Η διαδικασία ανασυνδυασμού θεωρείται ένα μειονέκτημα της ετερογενούς διαδικασίας φωτοκατάλυσης, λόγω απώλειας της ενέργειας ως θερμότητα. Στη διαδικασία φωτοκατάλυσης, η απόδοση του φωτοκαταλύτη αυξάνεται με την αύξηση των επιφανειακών ειδών που λειτουργούν ως παγίδες προσροφώντας τα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, ενώ ο κύριος παράγοντας που μειώνει την απόδοση είναι ο ανασυνδυασμός/επανσύνδεση των φωτοηλεκτρονίων-οπών ο οποίος θα πρέπει να ελαχιστοποιείται ή να ελέγχεται για να διευκολύνονται οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.[60][31]

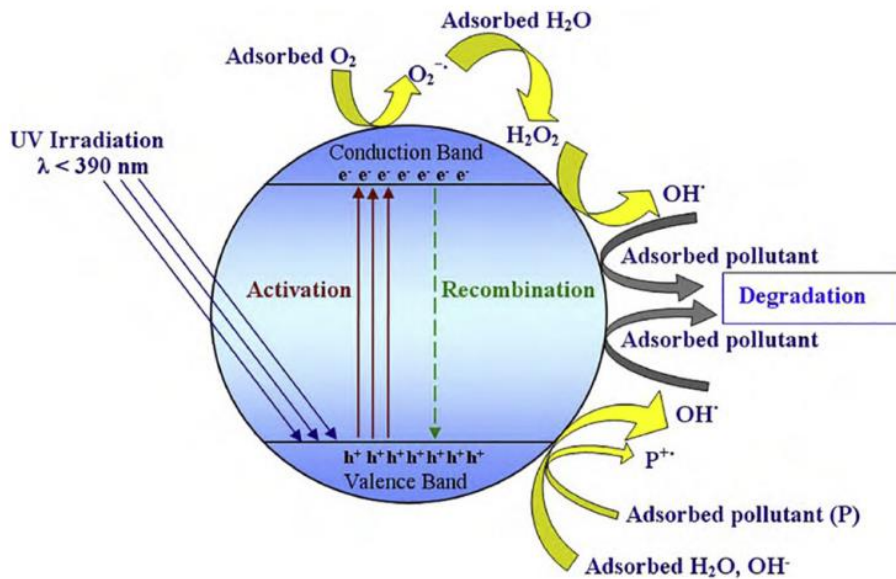
1.6.2. Θεμελιώδης και φωτοκαταλυτικός μηχανισμός ημιαγωγού TiO_2 και ZnO

Η φωτοκαταλυτική δράση των ημιαγωγών του TiO_2 και του ZnO στηρίζεται στην ικανότητά τους να σχηματίζουν ισχυρές οξειδοαναγωγικές ρίζες στην επιφάνειά τους μετά την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας (Εικόνα 1. 11).[62]

Πίνακας 1. 4 Ενεργειακό χάσμα ημιαγωγών και αντίστοιχο απαιτούμενο μήκος κύματος ακτινοβολίας [62]

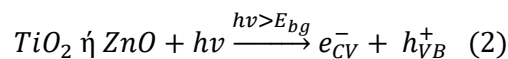
Ημιαγωγός	Ενεργειακό χάσμα (Ev)	Μήκος κύματος (nm)
TiO_2	3.0-3.2	413-388
ZnO	3.37	388
ZnS	3.6	335
CdS	2.4	516

Fe ₂ O ₃	2.3	539
WO ₃	2.8	443

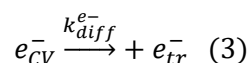


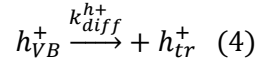
Εικόνα 1.11: Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός ημιαγωγού προς παραγωγή δραστικών ριζών και αποικοδόμηση οργανικών μορίων[17]

Πιο συγκεκριμένα, η απορρόφηση φωτονίων κατάλληλης ενέργειας και συνεπώς και μήκους κύματος (Πίνακας 1.4), προκαλεί τη διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού στη ζώνη αγωγιμότητάς του, δημιουργώντας ένα ζεύγος αντίθετα φορτισμένων φορτίων, των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας e^-_{cb} και των οπών στη ζώνη σθένους h^+_{vb} , όπως φαίνεται από την αντίδραση 2.

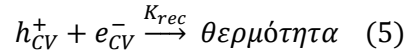


Η δημιουργία του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών είναι ένα από τα πρώτα ουσιαστικά βήματα μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Κατά την επαφή με ένα υγρό διάλυμα, πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου μέχρι να επιτευχθεί ηλεκτροστατική ισορροπία. Η περίσσεια φορτίου στον ημιαγωγό δεν περιορίζεται στην επιφάνεια όπως συμβαίνει σε ένα μέταλλο, αλλά κατανέμεται σε μια περιοχή που ονομάζεται «περιοχή φόρτισης» και εκτείνεται από την επιφάνεια στο μεγαλύτερο μέρος του ημιαγωγού. Παρουσία της φορτισμένης περιοχής, το φωτοδιεγερμένο ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής μπορεί να διαχωριστεί και στη συνέχεια να μεταναστεύσει (k_{diff}^- , k_{diff}^+) προς την επιφάνεια του ημιαγωγού ως αποτέλεσμα της βαθμίδας δυναμικού που υπάρχει μεταξύ του στερεού και της εξωτερικής του επιφάνειας (εξίσωση 3 και 4). Τα e^-_{tr} and h^+_{tr} αναπαριστούν το ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους και την οπή από τη ζώνη αγωγιμότητας που παγιδεύονται στην επιφάνεια του καταλύτη.[62][63]

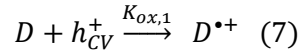
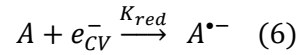




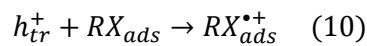
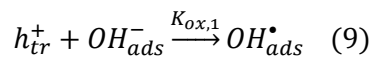
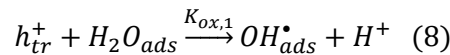
Η δυναμική των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών έχουν μεγάλη σημασία στις επακόλουθες διαδικασίες αποδόμησης. Πρώτον, μπορεί να λάβει χώρα ο ανασυνδυασμός ηλεκτρονίων και οπών (k_{rec}) με συνεπακόλουθη τη διασπορά της προσροφημένης ενέργειας με απελευθέρωση θερμότητας. Η αντίδραση ανασυνδυασμού είναι μία από τις κύριες αιτίες για τις χαμηλές κβαντικές αποδόσεις των φωτοκαταλυτικών διεργασιών και η αντίδραση ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων και οπών συμβαίνει στο μεγαλύτερο μέρος του καταλυτικού σωματιδίου (εξίσωση 5). Αυτή η πιθανότητα ανασυνδυασμού μπορεί να μειωθεί εάν τα δύο φορτισμένα είδη διαχωριστούν και, στη συνέχεια, παγιδευτούν από επιφανειακούς καταναλωτές.



Επίσης, το ζεύγος ηλεκτρονίων οπών μπορεί να αντιδράσει με τον δέκτη ηλεκτρονίων (A) και τον δότη ηλεκτρονίων (D) στην επιφάνεια των σωματιδίων μετά τη μετανάστευσή του στην επιφάνεια του καταλύτη και, στη συνέχεια, να ξεκινήσουν τις διαδικασίες αναγωγής και οξειδωσης, αντίστοιχα. Η παγίδευση οπών δημιουργεί μια κατιοντική ρίζα $D^{\bullet+}$ και η παγίδευση ηλεκτρονίων δημιουργεί μια ανιοντική ρίζα $A^{\bullet-}$ όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις 6 και 7.

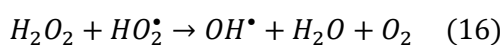
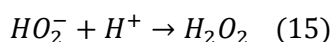
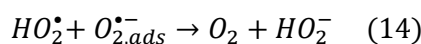
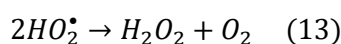
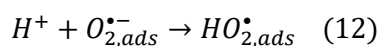
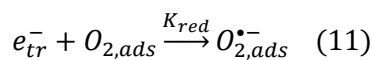


Οι αντιδράσεις των οπών με τα προσροφημένα μόρια του διαλύτη H_2O και OH^- αποτελούν τις σημαντικότερες για τις οξειδωτικές διεργασίες λόγω της υψηλής συγκέντρωσής τους στην επιφάνεια του καταλύτη (εξίσωση 8 και 9). Πειράματα που διεξήχθησαν σε οργανικούς διαλύτες χωρίς νερό έδειξαν ότι μόνο μερική οξειδωση μπορεί να επιτευχθεί, ενώ σε υδατικά διαλύματα έχει παρατηρηθεί πλήρης ανοργανοποίηση πολλών οργανικών ενώσεων. Αντίθετα η άμεση αντίδραση μεταξύ των οργανικών και των οπών της ζώνης σθένους δεν είναι σημαντική (εξίσωση 10).

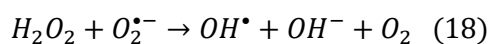


Η παρουσία νερού ή υδροξυλικής ομάδας είναι απαραίτητη για την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων και επομένως, ο δέκτης ηλεκτρονίων είναι απαραίτητος στη

φωτοκαταλυτική διαδικασία. Το οξυγόνο είναι ο κοινώς χρησιμοποιούμενος δέκτης ηλεκτρονίων και αντιδρά με φωτοπαραγόμενο ηλεκτρόνιο στην επιφάνεια του ημιαγωγού μέσω των παρακάτω εξισώσεων 11-16.



Το υπεροξειδίο του υδρογόνου που σχηματίζεται από τις αντιδράσεις 17 έως 19 μπορεί περαιτέρω να αποσυντεθεί για να σχηματίσει ρίζες υδροξυλίου



Η ρίζα υδροξυλίου είναι ένα πολύ αντιδραστικό είδος με ένα μη ζευγαρωμένο ηλεκτρόνιο. Αντιδρά γρήγορα και μη επιλεκτικά στην οξείδωση οργανικών ενώσεων (εξίσωση 20). Λόγω του πολύ υψηλού δυναμικού της οξείδωσης είναι ικανό να οξειδώνει σχεδόν όλους τους οργανικούς ρύπους στα λύματα με άντληση υδρογόνου.[52][62]



Κινητική φωτοκαταλυτικής αντίδρασης

Η κινητική της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης υγρών οργανικών ρύπων στην επιφάνεια των ημιαγωγών αποτελεί σημείο συζήτησης, και το μοντέλο Langmuir – Hinshelwood αποτελεί ένα από τα επικρατέστερα μοντέλα (εξίσωση 21).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{LH} * \theta = k_{LH} * \frac{k_L * C_{eq}}{1 + K_L * C_{eq}} \quad (21)$$

Όπου r ο ρυθμός αντίδρασης, k_{LH} η κινητική σταθερά, θ η επιφανειακή κάλυψη, k_L η κινητική απορρόφησης Langmuir και C_{eq} η συγκέντρωση ισορροπίας. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου, ο όρος $k_L C_{eq}$ θεωρείται αμελητέος οπότε η εξίσωση λαμβάνει τη μορφή ψευδοπρώτης τάξης κινητικής (εξίσωση 22).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{LH} * K_L * C_{eq} = k *_{app} * C_{eq} \quad (22)$$

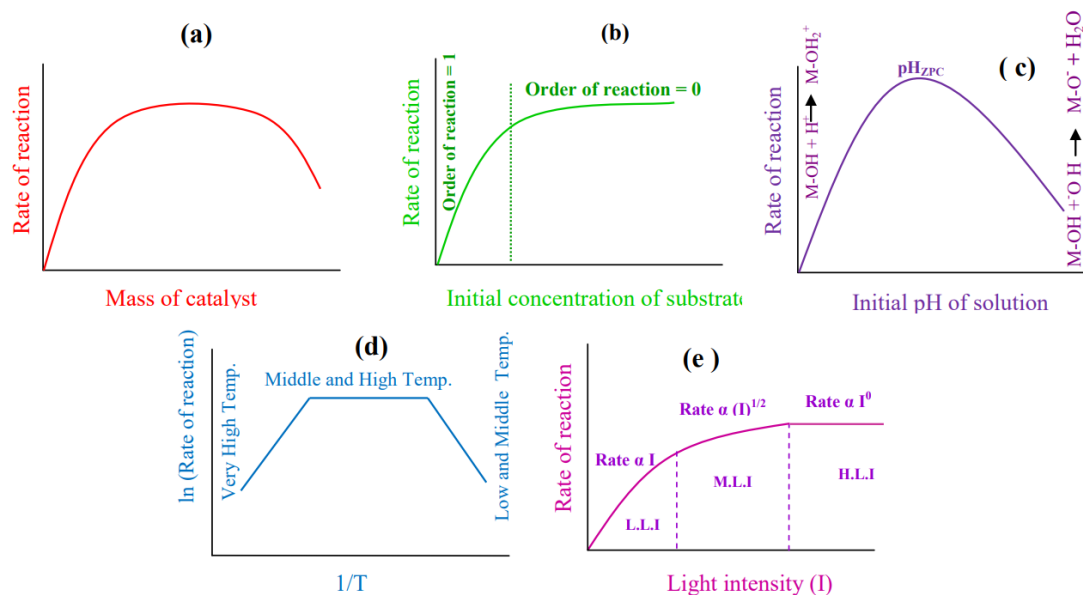
Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί πως οι παραπάνω εξισώσεις αφορούν την απορρόφηση της αντιδρώντος ουσίας, δηλαδή του ρύπου, και δεν λαμβάνονται υπόψη τα ενδιάμεσα ή τα προϊόντα που δημιουργούνται κατά τη διαδικασία αποικοδόμησης του ρύπου. Αν ληφθεί υπόψη και η απορρόφηση των παραπάνω ουσιών τότε η τροποποιημένη κινητική θα είναι αυτή που περιγράφεται από την εξίσωση 23.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{LH} \frac{K_L * C_{eq}}{1 + K_L * C_{eq} + \sum_{i=1}^n K_i * C_i (i = 1, n)} \quad (23)$$

Όπου K_i και C_i είναι η σταθερά απορρόφησης και η συγκέντρωση των ενδιάμεσων κάθε χρονική στιγμή. Ωστόσο όταν οι αρχικές συγκεντρώσεις και των ενδιάμεσων είναι πολύ χαμηλές ο όρος $1 + K_L * C_{eq} + \sum_{i=1}^n K_i * C_i$ θεωρείται αμελητέος και ο ρυθμός ακολουθεί την κινητική που περιγράφεται στην εξίσωση 22.[64], [65]

1.6.3. Επίδραση παραμέτρων στην απόδοση της φωτοαποδόμησης

Εκτός από τη μορφολογία, τη δομή και τη φύση του καταλύτη υπάρχουν λειτουργικοί παράμετροι που επιδρούν στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των ρύπων. Αυτοί αποτελούν ονομαστικά, την ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιείται, την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος ρύπου, η θερμοκρασία της αντίδρασης, το pH του διαλύματος καθώς και η ένταση της ακτινοβολίας. Η γνώση του τρόπου επίδρασης των παραπάνω παραμέτρων είναι καθοριστική για την επιλογή των βέλτιστων πειραματικών παραμέτρων και την επίτευξη της μέγιστης δυνατής απόδοσης στον μικρότερο δυνατό χρονικό διάστημα (Εικόνα 1. 12) .[66]–[68]



Εικόνα 1.12: Μεταβολή του ρυθμού της φωτοκατάλυσης συναρτήσει παραμέτρων: (α) μάζας του καταλύτη (β) αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος (γ) αρχικού pH του διαλύματος (δ) θερμοκρασίας αντίδρασης και (ε) έντασης ακτινοβολίας [31]

Ποσότητα φωτοκαταλύτη

Είναι γνωστό ότι σε οποιοδήποτε σύστημα αντιδραστήρα, οι αρχικοί ρυθμοί είναι ευθέως ανάλογοι με τη συγκέντρωση του καταλύτη, επιβεβαιώνοντας έτσι τη φύση της ετερογενούς κατάλυσης. Ωστόσο, υπάρχει ένα όριο συγκέντρωσης καταλύτη που πρέπει να χρησιμοποιηθεί για τη φωτοαποικοδόμηση ενός συγκεκριμένου ρύπου στα λύματα, πάνω από το οποίο θα μειωθεί ακόμη και ο ρυθμός φωτοκατάλυσης, με βέλτιστες τιμές μάζας καταλύτη να αφορούν κυρίως το εύρος 0,4–0,5 g/L (Εικόνα 1.12a).[69]

Η αύξηση στην ποσότητα του καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, οι οποίες με τη σειρά τους αυξάνουν τον αριθμό των παραγόμενων ριζών υδροξυλίου και υπεροξειδίου.

Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση του καταλύτη αυξάνεται πάνω από μια βέλτιστη τιμή, ο ρυθμός αποικοδόμησης μειώνεται καθώς δημιουργείται εναιώρημα και το διάλυμα γίνεται θολό (φαινόμενο σκίασης) αποκλείοντας την ακτινοβολία να φτάσει και να ενεργοποιήσει τον καταλύτη[70]. Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη πέρα από την βέλτιστη τιμή μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση των σωματιδίων του καταλύτη, και ως αποτέλεσμα ένα μεγάλο τμήμα της επιφάνειας του καταλύτη δεν θα είναι διαθέσιμο για απορρόφηση φωτονίων προκαλώντας έτσι την αντίστοιχη μείωση του ρυθμού αποδόμησης.[71]

Αρχική συγκέντρωση ρύπου

Σε μια φωτοκαταλυτική διεργασία αποδόμησης ο ρυθμός εξαρτάται από την συγκέντρωση του υποστρώματος. Έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν της τιμής αυτής, ο ρυθμός μειώνεται. Αυτό συμβαίνει καθώς με την αύξηση της συγκέντρωσης αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης με τις δραστικές ρίζες που παράγονται στην επιφάνεια του καταλύτη. Ωστόσο, σε υψηλές συγκεντρώσεις ρύπου η απόδοση αποδόμησης μειώνεται. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της προσρόφησης μορίων της οργανικής ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη ενώ ο αριθμός των ενεργών κέντρων παραμένει σταθερός, και συνεπώς ανεπαρκής για να καλύψει την αυξανόμενη απαίτηση σε δραστικές ρίζες. Επίσης, σημαντικό είναι και το φαινόμενο της παρεμπόδισης της ακτινοβολίας να φτάσει στην επιφάνεια του καταλύτη λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σε χρωστικές που μειώνουν τη διαπερατότητα της ακτινοβολίας (Εικόνα 1.12b). [68], [70][72]

Θερμοκρασία αντίδρασης

Η αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης γενικά οδηγεί σε αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Ωστόσο, όταν η θερμοκρασία είναι πάνω από 80°C, η θερμοκρασία του συστήματος πλησιάζει στο σημείο βρασμού του νερού και η εξώθερμη προσρόφηση του υποστρώματος γίνεται δυσμενής και τείνει να είναι να αποτελεί το περιοριστικό στάδιο του ρυθμού. Επίσης, οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν τον ανασυνδυασμό φορέων-φορτίου και παρεμποδίζουν την προσρόφηση οργανικών ενώσεων. Από την άλλη, σε χαμηλές θερμοκρασίες (χαμηλότερες από 0 °C), η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνεται. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίζεται από την εξίσωση Van't Hoff-Arrhenius (εξίσωση 23) και την κλίση του διαγράμματος του λογαρίθμου της σταθεράς της αντίδρασης με τον αντίστροφο της θερμοκρασίας.

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (23)$$

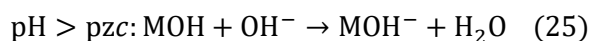
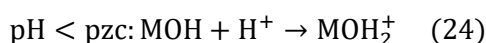
Όπου k η κινητική σταθερά, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης, R η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων, T η θερμοκρασία της αντίδρασης και A μια προεκθετική σταθερά.

Ως εκ τούτου, το εύρος θερμοκρασίας μεταξύ 20-80 °C έχει θεωρηθεί ως η επιθυμητή θερμοκρασία για την αποτελεσματική φωτοκαταλυτική αποδόμηση του οργανικού περιεχομένου, καθώς η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης έχει πολύ μικρές τιμές, δηλαδή λίγα kJ/mol (Εικόνα 1.12d).[31], [73]

pH του διαλύματος

Το pH θεωρείται μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που επηρεάζει το επιφανειακό φορτίο του καταλύτη, καθώς και τη φωτοαποικοδόμηση των οργανικών ρύπων, αν και η ερμηνεία της επίδρασής του είναι ιδιαίτερα απαιτητική λόγω του πολλαπλού ρόλου του. [69]

Πρώτον, σχετίζεται με την κατάσταση ιονισμού της επιφάνειας καθώς και με αυτή των αντιδρώντων χρωστικών και προϊόντων. Οι αλλαγές του pH μπορούν έτσι να επηρεάσουν την προσρόφηση των μορίων της χρωστικής στην επιφάνεια του καταλύτη, που αποτελεί και ένα σημαντικό βήμα για να λάβει χώρα η φωτοκαταλυτική οξείδωση. Ανάλογα με την ύπαρξη όξινων ή αλκαλικών συνθηκών, που καθορίζεται με βάση του σημείου μηδενικής φόρτισης (pzc), δηλαδή το pH του διαλύματος σε επαφή με στερεό στο οποίο το καθαρό επιφανειακό φορτίο στην επιφάνεια ενός προσροφητικού σωματιδίου είναι μηδέν, η επιφάνεια του ημιαγωγού μπορεί να πρωτονιωθεί ή να αποπρωτονιωθεί αντίστοιχα σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις που περιγράφονται από τις εξισώσεις 24 και 25.



Για pH διαλύματος ίσο με το pH_{pzc} , η πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου είναι μηδέν και επιτυγχάνεται η μέγιστη προσρόφηση και αύξηση του ρυθμού αντίδρασης στην επιφάνεια του καταλύτη [74]. Δεύτερον, οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να σχηματιστούν από την αντίδραση μεταξύ ιόντων υδροξειδίου και θετικών οπών. Οι θετικές οπές θεωρούνται ως τα κύρια είδη οξείδωσης σε χαμηλό pH, ενώ οι ρίζες υδροξυλίου θεωρούνται ως τα κυρίαρχα είδη σε ουδέτερα ή υψηλά επίπεδα pH. Έχει παρατηρηθεί ότι σε αλκαλικό διάλυμα, οι ρίζες OH^\bullet παράγονται ευκολότερα μέσω της οξείδωσης των περισσότερων ιόντων υδροξειδίου που είναι διαθέσιμα στην επιφάνεια του καταλύτη [75]. Τρίτον, πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι τα σωματίδια τείνουν να συσσωματώνονται υπό όξινες συνθήκες και επομένως η διαθέσιμη επιφάνεια για την προσρόφηση της χρωστικής και την απορρόφηση φωτονίων να μειώνεται (Εικόνα 1.12 c).[67][76]

Ένταση ακτινοβολίας

Η ένταση της ακτινοβολίας καθώς και ο χρόνος ακτινοβολήσης ενός ημιαγωγού αποτελούν σημαντική παράμετρο για την αποικοδόμηση μια χρωστικής ουσίας.[77] Σε εύρος χαμηλών εντάσεων φωτός 0-20 $mWcm^{-2}$, ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνεται άμεσα με την αύξηση της έντασης φωτός και η κινητική είναι πρώτης τάξης. Ο σχηματισμός οπών ηλεκτρονίου κυριαρχεί και η αντίδραση ανασυνδυασμού ηλεκτρονίου-οπής σε αυτή την περίπτωση είναι αμελητέα. Σε μέσες εντάσεις φωτός περίπου 25-40 $mWcm^{-2}$, ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνεται άμεσα με την αύξηση της τετραγωνικής ρίζας της έντασης φωτός και η

κινητική είναι μισής τάξης. Στην περίπτωση αυτή η αντίδραση ανασυνδυασμού ηλεκτρονίου-οπής είναι κυρίαρχη, κάτι που υποδηλώνει ότι μέρος της απορρόφησης χάνεται λόγω του ανασυνδυασμού ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Σε υψηλές εντάσεις φωτός, ο ρυθμός φωτοαντίδρασης είναι ανεξάρτητος από την ένταση του φωτός, όποτε η κινητική είναι μηδενικής τάξης (Εικόνα 1.12ε).[77], [78].

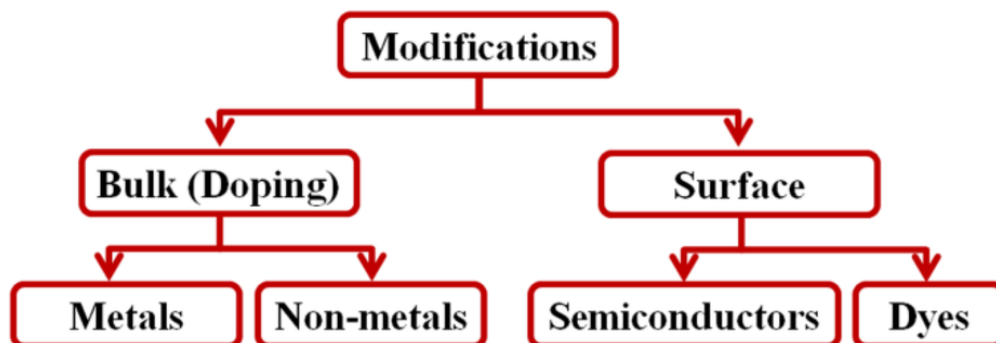
1.6.4. Στρατηγικές βελτίωσης αποδοτικότητας της φωτοαποδόμησης των ημιαγωγών

Ο ανασυνδυασμός των φωτοπαραγόμενων οπών και των ηλεκτρονίων αποτελεί το μεγαλύτερο μειονέκτημα στη φωτοκατάλυση ημιαγωγών, καθώς το στάδιο αυτό μειώνει την κβαντική απόδοση λόγω της μετατροπής και έκλυσης ενέργειας με τη μορφή θερμότητας. Η αναστολή του ανασυνδυασμού αυτού της οπής – ηλεκτρονίου αποτελεί τη βάση για την εξασφάλιση μια αποδοτικής φωτοκαταλυτικής δράσης ενός ημιαγωγού. Επιπλέον, ημιαγωγοί όπως το TiO_2 και το ZnO εμφανίζουν ενεργειακό χάσμα που απαιτεί την απορρόφηση φωτονίων υπεριώδους ακτινοβολίας, γεγονός που τα καθιστά ανενεργά στο ορατό φάσμα της ακτινοβολίας. [79], [80]

Μέσω της *χημικής τροποποίησης ή ντόπινγκ*, ο γρήγορος ανασυνδυασμός φορτίου επιβραδύνεται, ενώ ενεργοποιείται και η απορρόφηση του ορατού φωτός από τις νέες καταστάσεις που δημιουργούνται στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Στην πρώτη περίπτωση, ο ανασυνδυασμός αναστέλλεται και η διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου ενισχύεται λόγω της παγίδευσης οπών ή ηλεκτρονίων στις νέες θέσεις που δημιουργούνται. Στη δεύτερη περίπτωση, επιτρέπονται ηλεκτρονικές μεταβάσεις από τις νέες θέσεις στην ζώνη αγωγιμότητας καθώς και από την ζώνη σθένους στις νέες θέσεις με απορρόφηση μικρότερης ακτινοβολίας. Ως αποτέλεσμα, αυξάνεται ο διαχωρισμός των φορτίων, ενώ μειώνεται και η απαιτούμενη ενέργεια για τη διέγερση των ηλεκτρονίων, οδηγώντας έτσι στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας αποδόμησης του ημιαγωγού. [81]

Η χημική τροποποίηση του ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγών αποτελεί μια ευρέως μελετημένη ερευνητική περιοχή και οι τροποποιήσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε στην στερεά δομή είτε στην επιφάνεια του ημιαγωγού(Εικόνα 1.13). Οι επιφανειακές τροποποιήσεις συνήθως επιτυγχάνονται με την εισαγωγή έγχρωμων ανόργανων ημιαγωγών (για παράδειγμα, CdS και CdSe) ή οργανικών βαφών στην επιφάνεια του ημιαγωγού, οι οποίοι δρουν ως *ευαισθητοποιητές*. Ωστόσο, οι περισσότεροι από αυτούς τους ευαισθητοποιητές εμφανίζουν έντονα το φαινόμενα της φωτοδιάβρωσης ή αποικοδόμησης σε υδατικά διαλύματα και δεν είναι κατάλληλοι για εφαρμογές φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας του νερού, για αυτό και η χρήση τους συναντάται κυρίως σε ηλιακά κελιά. [82]

Από την άλλη πλευρά, η τροποποίηση της στερεάς ογκώδους δομής πραγματοποιείται κυρίως με ντόπινγκ μετάλλων ή μη μετάλλων. Οι τροποποιημένοι καταλύτες εμφανίζουν μεγάλη φωτοσταθερότητα σε υδατικό διάλυμα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον φωτοκαταλυτικό καθαρισμό του νερού.



Εικόνα 1.13: Κατηγοριοποίηση μεθόδων χημικής τροποποίησης ημιαγωγών για την βελτίωση της φωτοαποδοτικότητας τους[83]

1.6.4.1 Επίδραση μεταλλικών και μη μεταλλικών προσμίξεων

Μεταξύ των προαναφερθέντων μεθόδων, η ενσωμάτωση στοιχείων κύριων ομάδων (ιδιαίτερα μεταλλικών και μη μεταλλικών ιόντων) σε πλέγματα TiO_2 ή ZnO έχει κερδίσει μεγάλη προσοχή λόγω της ικανότητας αυτών των στοιχείων να τροποποιούν τις επιφανειακές ιδιότητες του καταλύτη. Οι ενεργειακές καταστάσεις οξειδοαναγωγής των ιόντων των μετάλλων μετάπτωσης (π.χ. Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt) βρίσκονται κυρίως εντός του ενεργειακού κενού των TiO_2 ή ZnO . Ως αποτέλεσμα, εισάγεται μια νέα ενεργειακή κατάσταση κοντά στην άκρη της ζώνης αγωγιμότητας ή τη ζώνη σθένους, η οποία επιτρέπει την απορρόφηση του ορατού φωτός από τις ενεργειακές υποζώνες. Επιπλέον, τα μεταλλικά ιόντα επηρεάζουν τη ισορροπία των συγκεντρώσεων των διαφορετικών φορτίων χρησιμεύοντας ως παγίδες ηλεκτρονίων και αυξάνοντας τον ρυθμό αποικοδόμησης. [84]

Η φωτοκαταλυτική απόδοση εξαρτάται γενικά από τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών που αντιδρούν με το είδος που προσροφάται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Για τους ντοπαρισμένους καταλύτες, τα μεταλλικά ιόντα ενεργοποιούνται παρουσία μιας πηγής φωτός, δημιουργώντας οπές ηλεκτρονίων. Ως εκ τούτου, η παρουσία προσμείξεων ιόντων μετάλλου στη μήτρα του φωτοκαταλύτη βελτιώνει σημαντικά τους ρυθμούς μεταφοράς ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια, καθώς και τους ρυθμούς ανασυνδυασμού του φορέα φορτίου, κάτι που ακολουθείται από μεγαλύτερη φωτοαντιδραστικότητα. Μέχρι σήμερα, έχουν εξετασθεί διαφορετικές μεταλλικές προσμίξεις, όπως ο σίδηρος (Fe), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), η πλατίνα (Pt), το νικέλιο (Ni), το μαγγάνιο (Mn), το βάριο (Ba) και το κοβάλτιο (Co) ως προς την ικανότητα ενίσχυσης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης οδηγώντας σε αύξηση των

βιομηχανικών τους εφαρμογών λόγω της μετατόπισης του μήκους κύματος απορρόφησης από το UV στο φάσμα ακτινοβολίας ορατού φωτός.[36], [78], [84]

Το ZnO έχει ντοπαρισθεί με διάφορα μέταλλα μετάπτωσης όπως Cu, Co, Mn και Ni. Όταν αυτά τα ιόντα των μετάλλων μετάπτωσης αντικαθιστούν τα ιόντα Zn^{2+} , το ενεργειακό διάκενο μειώνεται από αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας, που αποτελείται από τα 4s και 4p τροχιακά του Zn, και των ηλεκτρονίων των d τροχιακών αυτών των μετάλλων μετάπτωσης. [85]

Υψηλή δραστηριότητα υπό ακτιβόληση ορατού φωτός έχει παρατηρηθεί στην περίπτωση του ντοπαρισμένου ZnO με Co και Cu. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Co σε ZnO, αυξάνεται η απορρόφηση του ορατού φωτός καθώς και η περιεκτικότητα σε επιφανειακά κενά οξυγόνου.[86]

Επίσης, το ZnO ντοπαρισμένο με Co έδειξε καλύτερη δραστηριότητα ορατού φωτός από τους φωτοκαταλύτες ZnO με προσμίξεις Mn και Ni κυρίως λόγω της συγκριτικά καλύτερης κρυσταλλικότητας και του στενότερου ενεργειακού χάσματος.[87]

Στην περίπτωση του TiO_2 το ντόπινγκ με Fe δημιουργεί νέες καταστάσεις εντός του ενεργειακού διακενού. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Fe του TiO_2 , η απορρόφηση ορατού φωτός αυξάνεται αν και η υψηλότερη απόδοση σε ορατό φως παρατηρείται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις Fe. Αυτό συμβαίνει επειδή τα ιόντα Fe^{3+} παγιδεύουν και μεταφέρουν τόσο τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια όσο και τις οπές στην επιφάνεια της τιτανίας. Σε υψηλότερη συγκέντρωση αυτά τα ιόντα χρησιμεύουν ως κέντρα ανασυνδυασμού που οδηγούν σε χαμηλότερη δραστηριότητα ορατού φωτός[88]

Επίσης, το ντόπινγκ με Pt στο TiO_2 έχει αναφερθεί ότι προκαλεί την απορρόφηση υπό το ορατό φως λόγω της κατάλληλης θέσης του επιπέδου Fermi. Οι νέες ενεργειακές καταστάσεις που εισάγονται βοηθούν τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους να απορροφούν το ορατό φως, ενώ ταυτόχρονα δεν λειτουργούν ως κέντρα ανασυνδυασμού, όπως υποδεικνύεται από μια βελτίωση στη δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη τόσο σε συνθήκες ακτινοβόλησης υπεριώδους όσο και του ορατού φωτός.[84], [89]

Από την άλλη μεριά, το ντόπινγκ με χρήση μη μεταλλικών ανιόντων έχει εφαρμοστεί ευρέως για να παρεμποδίσει τον ανασυνδυασμό φωτογεννημένων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών σε νανοδομές TiO_2 και ZnO. Αυτό αποδίδεται στις ηλεκτρονικές καταστάσεις των μη μετάλλων, που βρίσκονται πάνω από το άκρο της ζώνης σθένους των παραπάνω ημιαγωγών. Η παρουσία μη μεταλλικών ανιόντων γενικά ενισχύει την ειδική επιφάνεια, περιορίζει την ανάπτυξη του μεγέθους των κρυστάλλων και στην περίπτωση του TiO_2 αυξάνει το ποσοστό δομής του ανατάση. Επιπλέον, τα μη μεταλλικά ανιόντα επηρεάζουν την ερυθρή μετατόπιση

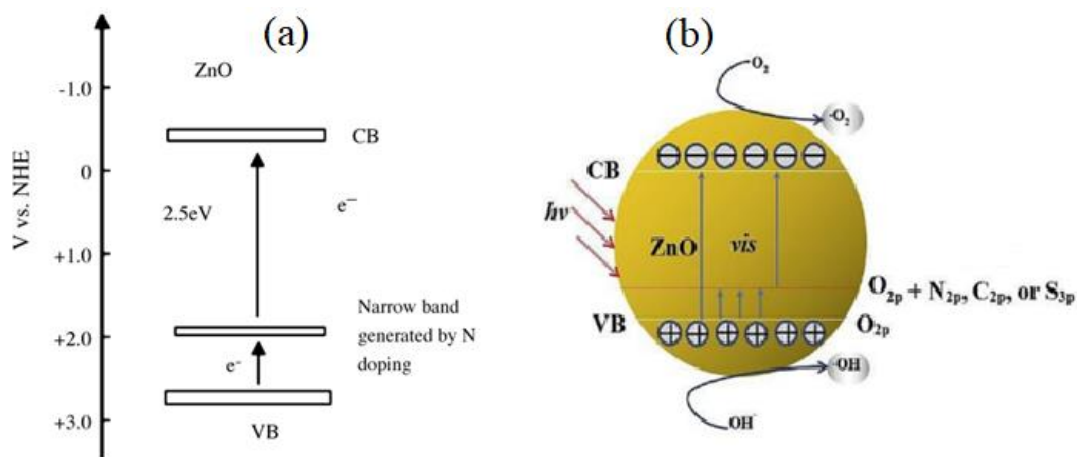
στα φάσματα απορρόφησης του ντοπαρισμένου TiO_2 και ZnO και διευρύνουν το χάσμα ζώνης του. Ως εκ τούτου, διάφορες φωτοηλεκτροχημικές, φωτοχημικές και φωτοκαταλυτικές δραστηριότητες και των δύο ημιαγωγών βελτιώνονται, μεταφέροντας την ευαισθησία τους στο μήκος κύματος από την περιοχή υπεριώδους στην περιοχή του ορατού φωτός.[84], [90]

Συνοπτικά, το ντόπινγκ (μέταλλα/μη μέταλλα) δημιουργεί επίπεδα προσμίξεων στο διάκενο των ημιαγωγών. Εάν αυτές οι καταστάσεις βρίσκονται κοντά στις άκρες της ζώνης, μπορεί να επικαλύπτονται με τις καταστάσεις ζώνης και μπορούν να μειώσουν το ενεργειακό χάσμα. Ωστόσο, εάν βρεθούν βαθιά στο ενεργειακό διάκενο, μπορεί να λειτουργήσουν ως κέντρα ανασυνδυασμού για τους φωτοπαραγόμενους φορείς. Υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα επιτυγχάνεται εάν οι φορείς μπορούν να μεταφερθούν αποτελεσματικά από αυτές τις ενεργειακές καταστάσεις στην επιφάνεια. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα καθορίζεται από τον ανταγωνισμό μεταξύ αυτού του ρυθμού προώθησης του φορτίου στην επιφάνεια και του ρυθμού ανασυνδυασμού των ηλεκτρονίων-οπών. Οι φωτοπαραγόμενοι φορείς δεν έχουν αρκετό χρόνο για να εμπλακούν σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια, εάν ο ρυθμός ανασυνδυασμού είναι πολύ υψηλός. Η πυκνότητα των νέων ενεργειακών καταστάσεων των προσμίξεων αυξάνεται με την αύξηση του επιπέδου ντόπινγκ. Το ντόπινγκ τόσο με μέταλλα όσο και με αμέταλλα καθιστά το TiO_2 και το ZnO ευαίσθητα στο ορατό φως.[84], [88]–[90]

1.6.4.2. Χημική τροποποίηση (doping) με άζωτο N

Ανάμεσα στη χημική τροποποίηση με αμέταλλα όπως το θείο (S) ή ο άνθρακας (C), το άζωτο παρουσιάζει μια συνεχώς αυξανόμενη προτίμηση λόγω της θέσης του στον περιοδικό πίνακα που του επιτρέπει να σχηματίσει πολλές ενώσεις, τόσο οργανικές όσο και ανόργανες με χαμηλό κόστος, ενώ είναι δυνατό να ελεγχθεί με μεγάλη ακρίβεια το ποσοστό του αζώτου στο τελικό προϊόν.

Το άζωτο αποτελεί έναν από τους καταλληλότερους υποψηφίους πρόσμειξης για τον ημιαγωγό ZnO καθώς λόγω της παρόμοιας ιοντικής ακτίνας και ηλεκτραρνητικότητας με το οξυγόνο, οδηγεί σε δομές με μεγαλύτερη σταθερότητα, ιδανικές για αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και αποικοδόμησης υπό το φάσμα της ορατής ακτινοβολίας. [91]



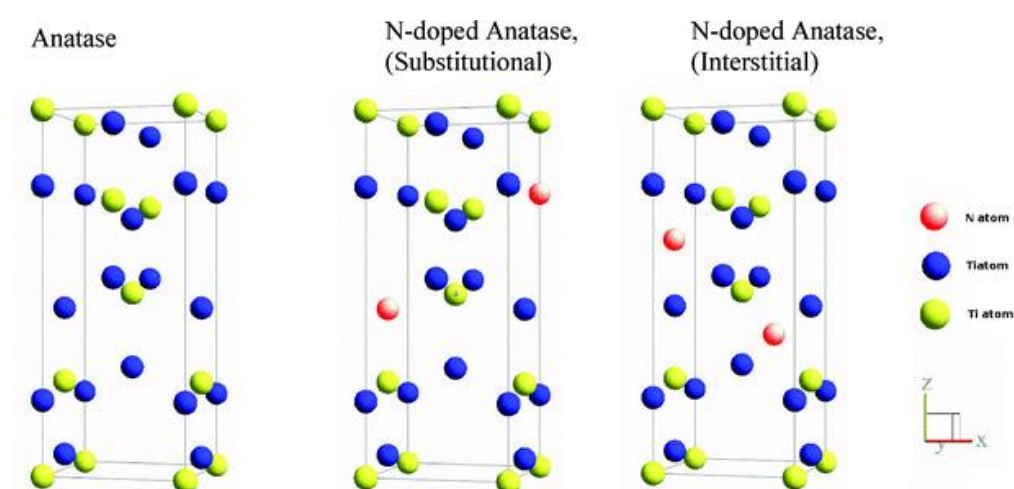
Εικόνα 1.14: Απορρόφηση ορατής ακτινοβολίας από N-doped ZnO σε σχηματική αναπαράσταση (a) ενεργειακών ζωνών και (b) εσωτερικού ημιαγωγού [84]

Λόγω των ιδιοτήτων αυτών κατά τη διαδικασία της χημικής τροποποίησης το άζωτο καταφέρνει να υποκαταστήσει τις θέσεις του οξυγόνου, ενώ ταυτόχρονα δρα ως ατέλεια αποδέκτη καθιστώντας το ZnO ημιαγωγικό υλικό τύπου p. Όπως φαίνεται και από την Εικόνα 1.14 (a), με το υποκατάστατο ντόπινγκ του αζώτου δημιουργείται μια νέα ενεργειακή ζώνη κοντά στην ζώνη αγωγιμότητας του ZnO. Η ύπαρξη νέων ενεργειακών καταστάσεων 2p του N πάνω από το μέγιστο της ζώνης σθένους του ZnO αυξάνει την ικανότητα απορρόφησης ορατού φωτός, ενώ τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων - οπών υπάρχουν μεταξύ της κατάστασης 2p της πρόσμιξης N και της ζώνης αγωγιμότητας 3d του Zn. Η εισαγωγή αυτής της ζώνης πραγματοποιείται έως και 0,7eV πάνω από τη ζώνη σθένους, μειώνοντας έτσι το ενεργειακό χάσμα και επιτρέποντας στα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ZnO να κάνουν μια μετάβαση δύο σταδίων στη ζώνη αγωγιμότητας χρησιμοποιώντας ενέργεια προερχόμενη από το ορατό φως (Εικόνα 1.14 (b)). Ως αποτέλεσμα, το φωτοδιεγερμένο ηλεκτρόνιο μπορεί να αντιδράσει με το επιφανειακά προσροφημένο οξυγόνο προς την παραγωγή ριζικών ανιοντικών υπεροξειδίων, τα οποία έπειτα μετατρέπονται σε ρίζες υδροξυλίου. Ταυτόχρονα, οι δημιουργούμενες οπές θα αντιδράσουν με το προσροφημένο υδροξυλικό ανιόν προς τον σχηματισμό υδροξυλικών ριζών. Οι παραγόμενες αυτές ρίζες θα χρησιμοποιηθούν στην αποδόμηση των οργανικών ρύπων.[92]

Στην περίπτωση του TiO₂ το ντόπινγκ με άζωτο μπορεί να πραγματοποιηθεί με δυο διαφορετικούς τρόπους. Πιο συγκεκριμένα, με τη χρήση των θεωρητικών υπολογισμών πυκνότητας καταστάσεων (Density Functional Theory – DFT) το ντόπινγκ του αζώτου στον κρύσταλλο του TiO₂ μπορεί να είναι υποκατάστατο και παραπλεγματικό. Στο ντόπινγκ υποκατάστασης (Ns) το άτομο του N εισέρχεται στη δομή και αντικαθιστά ένα O του TiO₂, ενώ στη δεύτερη περίπτωση της παραπλεγματικής θέσης (Ni) το N λειτουργεί ως ατέλεια που

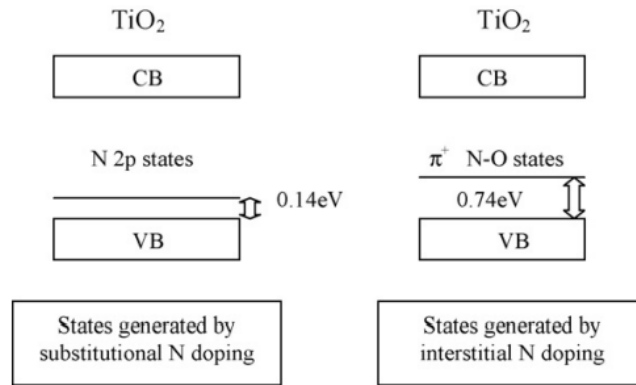
εισάγεται παραπλεγματικά χωρίς να παίρνει τη θέση ενός άλλου ατόμου στον κρύσταλλο (Εικόνα 1.15). [93]

Ανάλογα με την κάθε περίπτωση ντόπινγκ σχηματίζονται διαφορετικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων του αζώτου με τα άτομα του τιτανίου και του οξυγόνου. Το άζωτο σε θέση υποκατάστασης σχηματίζει τρεις δεσμούς με το τιτάνιο και αντικαθιστά το άτομο του οξυγόνου δημιουργώντας δεσμούς Ti-N ελαφρά μεγαλύτερου μήκους από τον αρχικό δεσμό. Αντίθετα στο θεωρητικό μοντέλο, το Ni άτομο του αζώτου βρίσκεται σε παραπλεγματική θέση και δημιουργεί δύο δεσμούς με άτομα τιτανίου και ένα π δεσμό με το άτομο του οξυγόνου του ημιαγωγού.



Εικόνα 1.15: Τα δύο μοντέλα δομής, υποκατάστασης (Ns) και παραπλεγματικής θέσης για το doping αζώτου σε μήτρα ανατάση TiO₂[94]

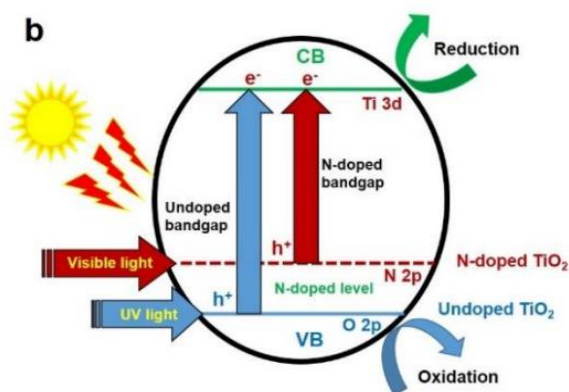
Σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς της πυκνότητας των καταστάσεων που έγινε από τον Asahi [95] το άζωτο σε θέση υποκατάστασης δημιουργεί νέες ενεργειακές καταστάσεις ακριβώς πάνω από τα μέγιστα της ζώνης σθένους, που μπορούν να αναμειχθούν με τις καταστάσεις σθένους 2p του O και ως αποτέλεσμα να μειώσουν το ενεργειακό χάσμα του TiO₂. Αντίθετα στο παραπλεγματικό ντόπινγκ με άζωτο, το τελευταίο συζευγνύεται με ένα άτομο οξυγόνου του πλέγματος για να σχηματίσει μια μονάδα NO και νέες ενεργειακές καταστάσεις στο πλέγμα του TiO₂. Οι υπολογισμοί του Valentin [96] δείχνουν ότι τα Ns εισάγουν ενεργειακές καταστάσεις αζώτου περίπου 0,14 eV πάνω από το μέγιστο της ζώνης σθένους (VBM), ενώ τα Ni περίπου 0,74 eV πάνω από το μέγιστο της ζώνης σθένους (Εικόνα 1.16).



Εικόνα 1.16: Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων του υποκατάστατου και παραπλεγματού N-doped TiO₂[84]

Αυτή η ενσωμάτωση του αζώτου στο πλέγμα TiO₂ τελικά μειώνει το χάσμα ζώνης TiO₂ σε περίπου 2,46 eV όταν με το παραπλεγματού ντόπινγκ ή σε 3,06 eV με το υποκατάστατο και μετατοπίζει την οπτική απορρόφηση στην περιοχή του ορατού φωτός. Έτσι, με απορρόφηση ακτινοβολίας του ορατού φάσματος τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταναστεύσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, καθιστώντας τον ημιαγωγό N-doped TiO₂ ενεργό στο ορατό φως. Τα παραπάνω απεικονίζονται σχηματικά και στην Εικόνα 1.17 όπου φαίνεται η μειωμένη κατάσταση του ενεργειακού χάσματος μετά από τη χημική τροποποίηση με άζωτο N σε σχέση με τον καθαρό ημιαγωγό TiO₂.

Το πιο σημαντικό και κρίσιμο για τη συμπεριφορά του ημιαγωγού ως φωτοκαταλύτη αποτελεί η θέση των νέων ενεργειακών καταστάσεων που δημιουργούνται στο διάκενο ζώνης του TiO₂. Μάλιστα, η δραστηριότητα υπό το ορατό φως μπορεί να μειωθεί σημαντικά εάν οι προσμίξεις του αζώτου δημιουργούν καταστάσεις που βρίσκονται βαθιά στο διάκενο ζώνης της τιτάνιας, καθώς στην περίπτωση αυτή χρησιμεύουν ως κέντρα ανασυνδυασμού των ηλεκτρονίων και των οπών μειώνοντας σε μεγάλο βαθμό την ενεργότητα του ημιαγωγού. Πολλές αναφορές έδειξαν ότι ένας συνδυασμός τόσο υποκατάστατου όσο και παραπλεγματού doping εμφανίζεται κατά τη διάρκεια ντοπαρίσματος του αζώτου στο πλέγμα του TiO₂. [95]



Εικόνα 1.17: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης για το N-doped TiO₂ [97]

1.7 Στόχος της διπλωματικής εργασίας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η αποτελεσματικότητα των νανοσωματιδίων ZnO και TiO₂ στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του υγρού οργανικού ρύπου ροδαμίνης 6G υπό υπεριώδη ακτινοβολία, καθώς και η αποτελεσματικότητα της χημικής τροποποίησης με άζωτο της δομής των παραπάνω ημιαγωγών, με στόχο την εμφάνιση φωτοκαταλυτικής δράσης στο ορατό φως και την επίτευξη αντίστοιχης υψηλής απόδοσης αποδόμησης του ρύπου υπό ορατή ακτινοβολία.

Στο πλαίσιο αυτό παρήχθησαν νανοσκόνες ZnO και TiO₂ με τη μέθοδο καταβύθισης και sol-gel, αντίστοιχα, χωρίς και με χημική τροποποίηση N. Τα παραγόμενα 4 είδη κόνεων χαρακτηρίστηκαν όσον αφορά: (i) τη δομή τους και την ποιότητά τους με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X, με τη φασματοσκοπία Raman και IR και (ii) τη μορφολογία τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM και τεχνική δυναμικής σκέδασης φωτός. Τέλος, προσδιορίστηκε το ενεργειακό διάκενο με τη φασματοσκοπία UV-Vis.

Στη συνέχεια, ακολούθησε η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης αποδόμησης διαλύματος ρύπου ροδαμίνης 6G υπό συνθήκες ακτινοβολίας στην υπεριώδη και ορατή περιοχή.

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1^ο)

- [1] D. A. Yaseen and M. Scholz, 2019, “Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 16, no. 2. Center for Environmental and Energy Research and Studies, pp. 1193–1226.
- [2] K. Y. Foo and B. H. Hameed, 2009, “An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process,” *J Hazard Mater*, vol. 171, no. 1–3, pp. 54–60.
- [3] J. Giménez, B. Bayarri, Ó. González, S. Malato, J. Peral, and S. Esplugas, 2015, “Advanced Oxidation Processes at Laboratory Scale: Environmental and Economic Impacts,” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 3, no. 12, pp. 3188–3196.
- [4] A. N. Módenes, F. R. Espinoza-Quiñones, D. R. Manenti, F. H. Borba, S. M. Palácio, and A. Colombo, “Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system,” *J Environ Manage*, vol. 104, pp. 1–8, Aug. 2012.
- [5] A. Kudo and Y. Miseki, “Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting,” *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 1, pp. 253–278, Dec. 2008, doi: 10.1039/B800489G.
- [6] A. Hernández-Ramírez and I. Medina-Ramírez, “Photocatalytic semiconductors: Synthesis, characterization, and environmental applications,” *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*, pp. 1–289, Jan. 2015, doi: 10.1007/978-3-319-10999-2/COVER.
- [7] M. Anpo, “Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, no. 9, pp. 1787–1792, Jan. 2000, doi: 10.1351/PAC200072091787/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
- [8] J. R. Conner, *Chemical fixation and solidification of hazardous wastes*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.
- [9] I. Dror, D. Baram, and B. Berkowitz, “Use of nanosized catalysts for transformation of chloro-organic pollutants,” *Environmental Science and Technology*, vol. 39, no. 5, pp. 1283–1290, Mar. 2005, doi: 10.1021/ES0490222/ASSET/IMAGES/MEDIUM/ES0490222F00001.GIF.
- [10] R. W. Matthews, “Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: An aid to environmental preservation,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 64, no. 9, pp. 1285–1290, Jan. 1992, doi: 10.1351/PAC199264091285/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
- [11] D. N. Priya, J. M. Modak, and A. M. Raichur, “LbL fabricated poly(Styrene Sulfonate)/TiO₂ multilayer thin films for environmental applications,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 1, no. 11, pp. 2684–2693, Nov. 2009, doi: 10.1021/AM900566N/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2009-00566N_0001.GIF.

- [12] H. Choi, M. G. Antoniou, A. A. de la Cruz, E. Stathatos, and D. D. Dionysiou, “Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems,” *Desalination*, vol. 202, no. 1–3, pp. 199–206, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.DESAL.2005.12.055
- [13] D. Barceló, “Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water,” *Journal of Chromatography A*, vol. 643, no. 1–2, pp. 117–143, Jul. 1993, doi: 10.1016/0021-9673(93)80546-K.
- [14] S. Yohi, C. M. Wu, and R. T. Koodali, “A Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of Phenol over Titania–Silica Mixed Oxide Materials under UV Illumination,” *Catalysts* 2022, Vol. 12, Page 193, vol. 12, no. 2, p. 193, Feb. 2022, doi: 10.3390/CATAL12020193.
- [15] T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, “Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*,” *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 218, no. 1–4, pp. 499–515, Jun. 2011, doi: 10.1007/S11270-010-0663-Y/FIGURES/13.
- [16] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, L. Laanab, and Y. A. Ichou, “Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent,” *Desalination*, vol. 235, no. 1–3, pp. 264–275, Jan. 2009, doi: 10.1016/J.DESAL.2008.01.015.
- [17] R. Gusain, K. Gupta, P. Joshi, and O. P. Khatri, “Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 272, p. 102009, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.CIS.2019.102009.
- [18] W. S. Koe, J. W. Lee, W. C. Chong, Y. L. Pang, and L. C. Sim, “An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane,” *Environ Sci Pollut Res Int*, vol. 27, no. 3, pp. 2522–2565, Jan. 2020, doi: 10.1007/S11356-019-07193-5.
- [19] D. Schodek, P. Ferreira, and M. Ashby, “Nanomaterials, Nanotechnologies and Design,” *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*, 2009, doi: 10.1016/B978-0-7506-8149-0.X0001-3.
- [20] B. Bhushan, Ed., “Springer Handbook of Nanotechnology,” 2017, doi: 10.1007/978-3-662-54357-3.
- [21] E. Gaffet, “Nanomaterials : a review of the definitions, applications, health effects. How to implement secure development”, Accessed: Jun. 20, 2022. [Online]. Available: <http://ec.europa.eu/environment/consultations/nanomaterials.htm>
- [22] P. Moriarty, “Nanostructured materials,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 64, no. 3, p. 297, Mar. 2001, doi: 10.1088/0034-4885/64/3/201.

- [23] R. W. Siegel, “Introduction and Overview,” *Nanostructure Science and Technology*, pp. 1–14, 1999, doi: 10.1007/978-94-015-9185-0_1.
- [24] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, and M. K. Danquah, “Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations,” *Beilstein Journal of Nanotechnology* 9:98, vol. 9, no. 1, pp. 1050–1074, Apr. 2018, doi: 10.3762/BJNANO.9.98.
- [25] V. Singh, P. Yadav, and V. Mishra, “Recent Advances on Classification, Properties, Synthesis, and Characterization of Nanomaterials,” *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications*, pp. 83–97, Aug. 2020, doi: 10.1002/9781119576785.CH3.
- [26] D. R. Baer *et al.*, “Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: Important needs and challenging opportunities,” *J Vac Sci Technol A*, vol. 31, no. 5, p. 050820, Sep. 2013, doi: 10.1116/1.4818423.
- [27] G. Cao and Y. Wang, “Nanostructures and Nanomaterials,” vol. 2, Jan. 2011, doi: 10.1142/7885.
- [28] A. Mills and S. le Hunte, “An overview of semiconductor photocatalysis,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 108, no. 1, pp. 1–35, Jul. 1997, doi: 10.1016/S1010-6030(97)00118-4.
- [29] Jasjit Singh, *Οπτοηλεκτρονική*. Εκδόσεις Τζιόλας, 1998.
- [30] ΣΤΕΦΑΝΟΣ ΤΡΑΧΑΝΑΣ, *ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ 1, ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΑΡΧΕΣ, ΑΠΛΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ, ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΥΛΗΣ*, 3rd ed., vol. 14. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ.
- [31] “(PDF) Enhanced Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Nanoparticles by Metal Deposition.”
https://www.researchgate.net/publication/311797567_Enhanced_Photocatalytic_Activity_of_Titanium_Dioxide_Nanoparticles_by_Metal_Deposition (accessed Jun. 20, 2022).
- [32] M. Pelaez *et al.*, “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 331–349, Aug. 2012, doi: 10.1016/J.APCATB.2012.05.036.
- [33] G. Shipra Mital and T. Manoj, “A review of TiO₂ nanoparticles,” *Chinese Sci Bull*, vol. 56, pp. 1639–1657, 2011, doi: 10.1007/s11434-011-4476-1.
- [34] S. Du, J. Lian, and F. Zhang, “Visible Light-Responsive N-Doped TiO₂ Photocatalysis: Synthesis, Characterizations, and Applications,” *Transactions of Tianjin University*, vol. 28, no. 1, pp. 33–52, Feb. 2022, doi: 10.1007/S12209-021-00303
- [35] C. M. Teh and A. R. Mohamed, “Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in

- aqueous solutions: A review,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 5, pp. 1648–1660, Feb. 2011, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2010.10.181.
- [36] M. Pelaez *et al.*, “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 331–349, Aug. 2012, doi: 10.1016/J.APCATB.2012.05.036.
- [37] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, “TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, Mar. 2011, doi: 10.1002/ANIE.201001374.
- [38] J. J. Chen, M. H. Yu, W. L. Zhou, K. Sun, and L. M. Wang, “Room-temperature ferromagnetic Co-doped ZnO nanoneedle array prepared by pulsed laser deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 17, p. 173119, Oct. 2005, doi: 10.1063/1.2119415.
- [39] A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, “Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review,” *Materials*, vol. 7, no. 4, p. 2833, 2014, doi: 10.3390/MA7042833.
- [40] V. Parihar, M. Raja, and R. Paulose, “A brief review of structural, electrical and electrochemical properties of zinc oxide nanoparticles,” *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 53, no. 2, pp. 119–130, Feb. 2018, doi: 10.1515/RAMS-2018-0009/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
- [41] S. Sabir, M. Arshad, and S. K. Chaudhari, “Zinc oxide nanoparticles for revolutionizing agriculture: Synthesis and applications,” *Scientific World Journal*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/925494.
- [42] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, “Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review,” *Water Research*, vol. 88, pp. 428–448, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.WATRES.2015.09.045.
- [43] D. Vollath, “Nanomaterials: an Introduction to Synthesis, Properties and Applications,” p. 387.
- [44] S. M. Gupta and M. Tripathi, “A review of TiO₂ nanoparticles,” *Chinese Science Bulletin*, vol. 56, no. 16, pp. 1639–1657, Jun. 2011, doi: 10.1007/S11434-011-4476-1.
- [45] M. R. Mohammadi, M. C. Cordero-Cabrera, D. J. Fray, and M. Ghorbani, “Preparation of high surface area titania (TiO₂) films and powders using particulate sol–gel route aided by polymeric fugitive agents,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 120, no. 1, pp. 86–95, Dec. 2006, doi: 10.1016/J.SNB.2006.01.046.
- [46] V. Schmiedova, P. Dzik, M. Vesely, O. Zmeskal, M. Morozova, and P. Kluson, “Optical properties of titania coatings prepared by inkjet direct patterning of a reverse micelles sol-gel composition,” *Molecules*, vol. 20, no. 8, pp. 14552–14564, Aug. 2015, doi: 10.3390/MOLECULES200814552.

- [47] A. Zaleska-Medynska, “Metal oxide-based photocatalysis: Fundamentals and prospects for application,” *Metal Oxide-Based Photocatalysis: Fundamentals and Prospects for Application*, pp. 1–353, Jan. 2018, doi: 10.1016/C2016-0-01872-7.
- [48] M. A. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla, and M. Shokri, “Investigation of the effect of sol–gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles,” *Desalination*, vol. 278, no. 1–3, pp. 10–17, Sep. 2011, doi: 10.1016/J.DESAL.2011.04.019.
- [49] A. Pérez-González, A. M. Urtiaga, R. Ibáñez, and I. Ortiz, “State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates,” *Water Research*, vol. 46, no. 2, pp. 267–283, Feb. 2012, doi: 10.1016/J.WATRES.2011.10.046.
- [50] R. Rosal *et al.*, “Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation,” *Water Research*, vol. 44, no. 2, pp. 578–588, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.WATRES.2009.07.004.
- [51] M. Rani, U. Shanker, and V. Jassal, “Recent strategies for removal and degradation of persistent & toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: A review,” *Journal of Environmental Management*, vol. 190, pp. 208–222, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2016.12.068
- [52] S. Y. Lee and S. J. Park, “TiO₂ photocatalyst for water treatment applications,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, no. 6, pp. 1761–1769, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.JIEC.2013.07.012.
- [53] “Advanced oxidation processes (AOPS) in wastewater treatment.” https://www.researchgate.net/publication/280021911_Advanced_oxidation_processes_AOPS_in_wastewater_treatment (accessed Jun. 20, 2022).
- [54] M. Cheng *et al.*, “Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 284, pp. 582–598, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.CEJ.2015.09.001.
- [55] M. R. D. Khaki, M. S. Shafeeyan, A. A. A. Raman, and W. M. A. W. Daud, “Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review,” *Journal of Environmental Management*, vol. 198, pp. 78–94, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2017.04.099.
- [56] M. Cheng *et al.*, “Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 284, pp. 582–598, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.CEJ.2015.09.001.
- [57] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, “Photocatalysis,” *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, pp. 135–175, Feb. 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1.

- [58] “Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment,” 2018, doi: 10.1016/C2016-0-00384-4.
- [59] Hemen. Sarma, D. C. Dominguez, and W.-Yee. Lee, “Emerging Contaminants in the Environment Challenges and Sustainable Practices.,” 2022.
- [60] M. Mehra and T. R. Sharma, “Photo catalytic degradation of two commercial dyes in aqueous phase using photo catalyst TiO₂”, Accessed: Jun. 20, 2022. [Online]. Available: www.pelagiaresearchlibrary.com
- [61] S. K. Dentel and Y. Qi, “3.12 - Management of Sludges, Biosolids, and Residuals A2 - Ahuja, Satinder,” *Comprehensive Water Quality and Purification*, pp. 223–243, 2014, Accessed: Jun. 20, 2022. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123821829000499>
- [62] D. Chen, M. Sivakumar, and A. K. Ray, “Heterogeneous photocatalysis in environmental remediation,” *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, vol. 8, no. 5–6, pp. 505–550, 2000, doi: 10.1002/APJ.5500080507.
- [63] F. W. Abbate and H. Ulrich, “Urethanes. I. Organometallic catalysis of the reaction of alcohols with isocyanates,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 13, no. 9, pp. 1929–1936, Sep. 1969, doi: 10.1002/APP.1969.070130912.
- [64] M. A. Lazar, S. Varghese, and S. S. Nair, “Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: Recent updates,” *Catalysts*, vol. 2, no. 4, pp. 572–601, Dec. 2012, doi: 10.3390/CATAL2040572.
- [65] “[PDF] Analysis of Langmuir-Hinshelwood Kinetics Model for Photocatalytic Degradation of Aqueous Direct Blue 71 Through Analytical Expression | Semantic Scholar.” <https://www.semanticscholar.org/paper/Analysis-of-Langmuir-Hinshelwood-Kinetics-Model-for-Loghambal-Catherine/fa3cba3b4b66cb35fa7895e9beaf110489fa0fef> (accessed Jun. 20, 2022).
- [66] O. Bechambi, S. Sayadi, and W. Najjar, “Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: Effect of operational parameters and photodegradation mechanism,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 32, pp. 201–210, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.JIEC.2015.08.017.
- [67] U. G. Akpan and B. H. Hameed, “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, no. 2–3, pp. 520–529, Oct. 2009, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.05.039.
- [68] A. Kumar and G. Pandey, “A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials,” *Material Science & Engineering International Journal*, vol. Volume 1, no. Issue 3, Nov. 2017, doi: 10.15406/MSEIJ.2017.01.00018

- [69] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 49, no. 1, pp. 1–14, Apr. 2004, doi: 10.1016/J.APCATB.2003.11.010.
- [70] S. Chakrabarti and B. K. Dutta, "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 112, no. 3, pp. 269–278, Aug. 2004, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2004.05.013.
- [71] P. R. Gogate and A. B. Pandit, "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions," *Advances in Environmental Research*, vol. 8, no. 3–4, pp. 501–551, Mar. 2004, doi: 10.1016/S1093-0191(03)00032-7.
- [72] N. Assi, A. Mohammadi, Q. Sadr Manuchehri, and R. B. Walker, "Synthesis and characterization of ZnO nanoparticle synthesized by a microwave-assisted combustion method and catalytic activity for the removal of ortho-nitrophenol," *Desalination and Water Treatment*, vol. 54, no. 7, pp. 1939–1948, May 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.891083.
- [73] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 44, no. 12, pp. 8269–8285, Dec. 2005, doi: 10.1143/JJAP.44.8269/XML.
- [74] O. Bechambi, S. Sayadi, and W. Najjar, "Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: Effect of operational parameters and photodegradation mechanism," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 32, pp. 201–210, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.JIEC.2015.08.017.
- [75] S. Tunesi and M. Anderson, "Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended TiO₂ ceramic membranes," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, no. 8, pp. 3399–3405, 1991, doi: 10.1021/J100161A078/ASSET/J100161A078.FP.PNG_V03.
- [76] M. A. Fox and M. T. Dulay, "Heterogeneous Photocatalysis," *Chemical Reviews*, vol. 93, no. 1, pp. 341–357, 1993, doi: 10.1021/CR00017A016/ASSET/CR00017A016.FP.PNG_V03.
- [77] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, Mar. 2008, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2007.12.003.
- [78] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," *Science (1979)*, vol. 293, no. 5528, pp. 269–271, Jul. 2001, doi: 10.1126/SCIENCE.1061051.

- [79] E. Sanchez and T. Lopez, "Effect of the preparation method on the band gap of titania and platinum-titania sol-gel materials," *Materials Letters*, vol. 25, no. 5–6, pp. 271–275, Dec. 1995, doi: 10.1016/0167-577X(95)00190-5.
- [80] A. Özkan, M. H. Özkan, R. Gürkan, M. Akçay, and M. Sökmen, "Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO₂ or Ag-TiO₂ particles in the absence and presence of UV irradiation: the effects of some inorganic anions on the photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 163, no. 1–2, pp. 29–35, Apr. 2004, doi: 10.1016/S1010-6030(03)00426-X.
- [81] M. R. D. Khaki, M. S. Shafeeyan, A. A. A. Raman, and W. M. A. W. Daud, "Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review," *J Environ Manage*, vol. 198, no. Pt 2, pp. 78–94, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2017.04.099.
- [82] C. Wang, L. Sun, H. Yun, J. Li, Y. Lai, and C. Lin, "Sonochemical synthesis of highly photoelectrochemically active TiO₂ nanotubes by incorporating CdS nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 29, 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/29/295601.
- [83] M. A. Lazar, S. Varghese, and S. S. Nair, "Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates," *Catalysts 2012, Vol. 2, Pages 572-601*, vol. 2, no. 4, pp. 572–601, Dec. 2012, doi: 10.3390/CATAL2040572.
- [84] S. Rehman, R. Ullah, A. M. Butt, and N. D. Gohar, "Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active," *J Hazard Mater*, vol. 170, no. 2–3, pp. 560–569, Oct. 2009, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.05.064.
- [85] S. Deka and P. A. Joy, "Electronic structure and ferromagnetism of polycrystalline Zn_{1-x}CoxO (0 ≤ x ≤ 0.15)," *Solid State Communications*, vol. 134, no. 10, pp. 665–669, Jun. 2005, doi: 10.1016/J.SSC.2005.03.013.
- [86] Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, and X. Tan, "Photocatalytic decolorization of methylene blue over Zn_{1-x}CoxO under visible light irradiation," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 142, no. 2–3, pp. 121–125, Sep. 2007, doi: 10.1016/J.MSEB.2007.06.021.
- [87] S. Ekambaram, Y. Iikubo, and A. Kudo, "Combustion synthesis and photocatalytic properties of transition metal-incorporated ZnO," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 433, no. 1–2, pp. 237–240, May 2007, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2006.06.045.
- [88] P. Bouras, E. Stathatos, and P. Lianos, "Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 73, no. 1–2, pp. 51–59, Apr. 2007, doi: 10.1016/J.APCATB.2006.06.007.
- [89] S. Kim, S. J. Hwang, and W. Choi, "Visible Light Active Platinum-Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 51, pp. 24260–24267, Dec. 2005, doi: 10.1021/JP055278Y.

- [90] M. R. D. Khaki, M. S. Shafeeyan, A. A. A. Raman, and W. M. A. W. Daud, "Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review," *J Environ Manage*, vol. 198, no. Pt 2, pp. 78–94, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2017.04.099.
- [91] J. Ma, K. Tang, S. Gu, Z. Yao, and Z. Xu, "Synthesis and properties of tellurium-nitrogen co-doped ZnO micro-/nano-rods," *Optical Materials Express*, Vol. 9, Issue 2, pp. 652–662, vol. 9, no. 2, pp. 652–662, Feb. 2019, doi: 10.1364/OME.9.000652.
- [92] J. A. Oliveira *et al.*, "Photoactivity of N-doped ZnO nanoparticles in oxidative and reductive reactions," *Applied Surface Science*, vol. 433, pp. 879–886, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.APSUSC.2017.10.110.
- [93] F. Peng, L. Cai, H. Yu, H. Wang, and J. Yang, "Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, no. 1, pp. 130–136, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.JSSC.2007.11.012.
- [94] C. W. Dunnill and I. P. Parkin, "Nitrogen-doped TiO₂ thin films: photocatalytic applications for healthcare environments," *Dalton Transactions*, vol. 40, no. 8, pp. 1635–1640, Feb. 2011, doi: 10.1039/C0DT00494D.
- [95] R. Asahi and T. Morikawa, "Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible-light sensitized photocatalysis," *Chemical Physics*, vol. 339, no. 1–3, pp. 57–63, Oct. 2007, doi: 10.1016/J.CHEMPHYS.2007.07.041.
- [96] C. di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, and E. Giamello, "Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO₂ Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 23, pp. 11414–11419, Jun. 2005, doi: 10.1021/JP051756T.
- [97] T. S. Natarajan, V. Mozhiarasi, and R. J. Tayade, "Nitrogen Doped Titanium Dioxide (N-TiO₂): Synopsis of Synthesis Methodologies, Doping Mechanisms, Property Evaluation and Visible Light Photocatalytic Applications," *Photochem 2021*, Vol. 1, Pages 371-410, vol. 1, no. 3, pp. 371–410, Oct. 2021, doi: 10.3390/PHOTOCHEM1030024.

Κεφάλαιο 2^ο: Πειραματικό Μέρος

Πειραματική διεργασία – προετοιμασία νανοσωματιδίων και ρύπου

2.1. Υλικά και αντιδραστήρια

Διένυδρος οξικός ψευδάργυρος ($(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 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.

TBOT ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, 97%) χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση Ti και αγοράστηκε από την Sigma Aldrich. Ως πηγή αζώτου χρησιμοποιήθηκε και πάλι η ουρία ($\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$) και αγοράστηκε από την Mallinckrodt Chemical Works. Το νιτρικό οξύ (HNO_3 , 65%), που χρησιμοποιήθηκε για τη ρύθμιση του pH, αγοράστηκε από την Penta. Η 1-προπανόλη που χρησιμοποιήθηκε ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 99.8%) αγοράστηκε από την Sigma Aldrich. Ο ρύπος που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία φωτοκατάλυσης είναι η ροδαμίνη 6G ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$), που αγοράστηκε από την Penta. Απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή όλων των διαλυμάτων.

2.2. 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.

2.2.1. Σύνθεση νανοσωματιδίων ZnO

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων καθαρού οξειδίου του ψευδαργύρου, 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 5.4875 g ($(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 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 (Εικόνα 2.1). Η αρχική τιμή του pH ήταν περίπου ίση με 6.3. Ακολούθως, προστέθηκε διάλυμα NaOH (2 M) στάγδην (Εικόνα 2.2), έως ότου το διάλυμα αποκτήσει ένα γαλακτώδες/λευκό χρώμα (Εικόνα

2.3) και τελική τιμή pH σχεδόν ίση με 12. Το γαλακτώδες διάλυμα διατηρήθηκε υπό ανάδευση (700 rpm) για 1h στους 80°C (Εικόνα 2.4). Το λευκό ίζημα που ανακτήθηκε με τη βοήθεια διαχωριστικής χοάνης (Εικόνα 2.5), φυγοκεντρίθηκε τρεις φορές για 20 min σε 6000 rpm, ενώ μεταξύ των φυγοκεντρίσεων εκπλενόταν με διάλυμα καθαρής 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 συνέχεια, υπέστη ανόπτηση για 3h στους 500°C. Το τελικό προϊόν που προέκυψε μετά την ανόπτηση κονιοποιήθηκε με τη βοήθεια γουδιού (Εικόνα 2.6).

2.2.2. Σύνθεση νανοσωματιδίων N-ZnO

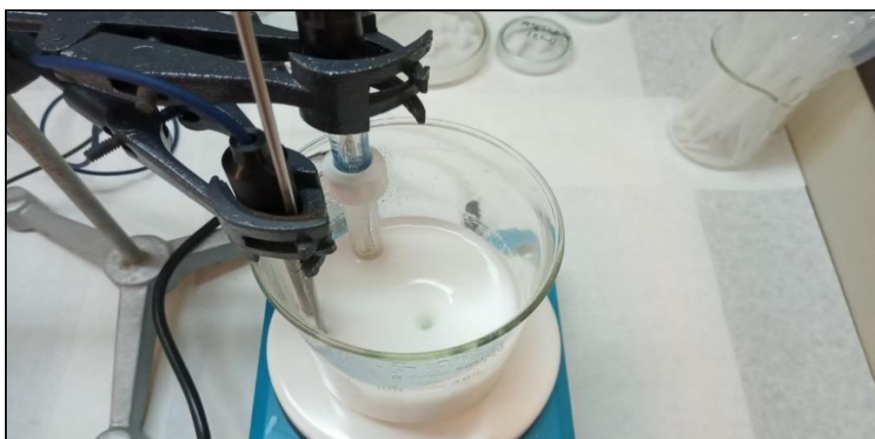
Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου με πρόσμιξη αζώτου, χρησιμοποιήθηκε διένυδρος οξικός ψευδάργυρος $(\text{CH}_3\text{COO}_2)\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 219.5 \text{ g/mol}$) ως πρόδρομη ένωση. Αρχικά, για την παρασκευή διαλύματος $(\text{CH}_3\text{COO}_2)\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 0.1 M, ζυγίστηκαν 5.4875 g $(\text{CH}_3\text{COO}_2)\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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. 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 12. Έπειτα επαναλαμβάνοντας τη συνθετική, έως αυτό το σημείο, πορεία 4 φορές, προστέθηκαν 0.092g ουρίας στο 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 καθαρής 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 συνέχεια, υπέστη ανόπτηση για 3h στους 500°C. Το τελικό προϊόν που προέκυψε μετά την ανόπτηση κονιοποιήθηκε με τη βοήθεια γουδιού.



Εικόνα 2. 1: Υδατικό διάλυμα $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$



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



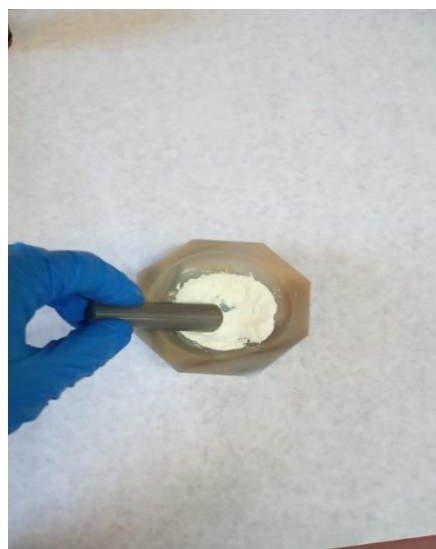
Εικόνα 2. 3: Γαλακτώδες/λευκό διάλυμα.



Εικόνα 2. 4: Θέρμανση στους 80°C και ανάδευση σε 700 rpm.



Εικόνα 2. 5: Ανάκτηση λευκού ιζήματος.



Εικόνα 2. 6: Το τελικό προϊόν.

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



Μετά την ανόπτηση, το τελικό προϊόν (λευκή σκόνη νανοσωματιδίων ZnO ή κίτρινη σκόνη νανοσωματιδίων N-ZnO), αποθηκεύεται σε σκουρόχρωμα γυάλινα φιαλίδια (Εικόνα 2.7), έτσι ώστε να μην φωτοκαταλύεται.



Εικόνα 2. 7: Αποθήκευση των παραγόμενων νανοσωματιδίων σε σκουρόχρωμο γυάλινο φιαλίδιο.

2.3. Σύνθεση δειγμάτων νανοσωματιδίων TiO₂ και N-TiO₂

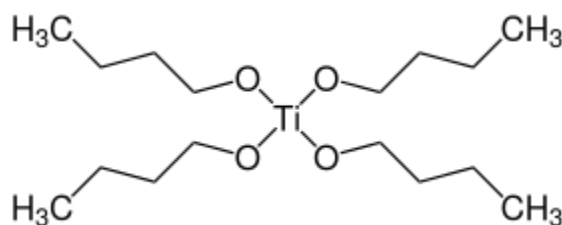
Η σύνθεση των νανοσωματιδίων TiO₂ και N-TiO₂ πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο sol-gel, καθώς αποτελεί μία από τις πιο βολικές και ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους στη χημική σύνθεση νανοσωματιδίων TiO₂. Αυτή η μέθοδος παρέχει τα πλεονεκτήματα του

ελέγχου της στοιχειομετρίας, της ομοιογένειας των προϊόντων και τον εύκολο σχηματισμό σύνθετων δομών και την παρασκευή σύνθετων υλικών [1].

2.3.1. Σύνθεση νανοσωματιδίων TiO_2

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων καθαρού διοξειδίου του τιτανίου TiO_2 πραγματοποιείται με χρήση ως πρόδρομη ένωση, την τετρα-βουτυλο-ορθοτιτάνια (tetra-butyl-orthotitanate/ Titanium(IV) butoxide) (Εικόνα 2.8). Η επιλογή του εν λόγω αντιδραστηρίου γίνεται με απώτερο σκοπό την εξασφάλιση μιας σχετικά εύκολης πορείας παρασκευής του sol, αλλά κυρίως τη διατήρηση της σταθερότητας του τελικού λύματος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

Η υδρόλυση πραγματοποιείται σε όξινο περιβάλλον (διάλυμα H_2O/HNO_3), διότι στα περισσότερα διαλύματα με πρόδρομη ένωση αλκοξειδίου του τιτανίου, η επαφή με το νερό οδηγεί σε βίαιη υδρόλυση του αλκοξειδίου, άμεση καταβύθιση ιζήματος υδροξειδίου του τιτανίου $Ti(OH)_4$ και τελικά τον σχηματισμό σωματιδίων TiO_2 , μεγάλου μεγέθους με ανομοιογενή δομή και πηκτώματα κακής ποιότητας. Οπότε, για τη σύνθεση ομογενών διαλυμάτων απαιτείται ο έλεγχος και ο περιορισμός της καταβύθισης $Ti(OH)_4$, κατά συνέπεια με την προσθήκη του αλκοξειδίου σε όξινο διάλυμα πραγματοποιείται έλεγχος της υδρόλυσης του αλκοξειδίου [2].

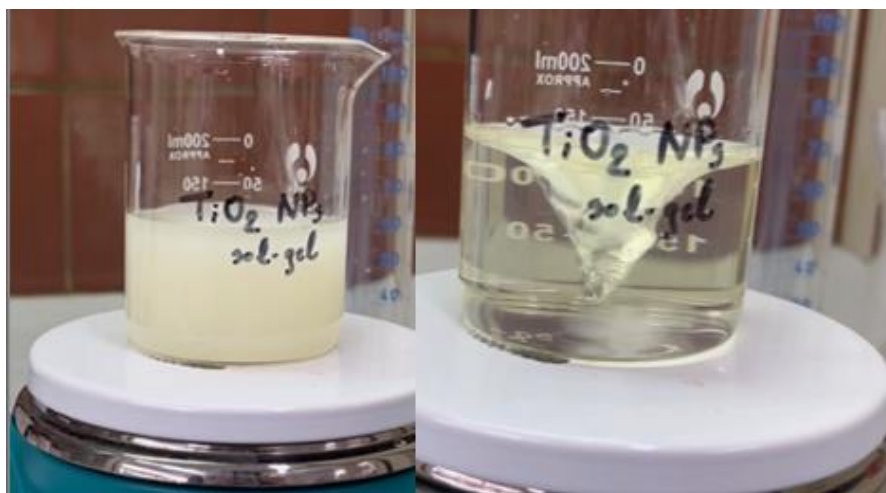


Εικόνα 2. 8.: Συντακτικός τύπος αλκοξειδίου του τιτανίου [$Ti(OBu)_4$].

Αρχικά σε ένα ποτήρι ζέσεως μεταφέρονται 100 mL απιονισμένου νερού με χρήση ογκομετρικής φιάλης και το διάλυμα τοποθετείται πάνω σε έναν μαγνητικό αναδευτήρα. Στην συνέχεια προστίθενται 2 mL πυκνού διαλύματος HNO_3 με χρήση της πιπέτας ακριβείας ρυθμιζόμενης στο 1 mL, ώστε να δημιουργηθεί το απαιτούμενο όξινο περιβάλλον για να πραγματοποιηθεί η υδρόλυση. Έπειτα με χρήση του σιφωνίου μέτρησης των 5 mL και υπό συνεχή έντονη ανάδευση γίνεται προσθήκη στάγδην 15mL της πρόδρομης ένωσης. Το διάλυμα αποκτά σταδιακά ένα θολό λευκό χρώμα και αναδεύεται για 1h. Η όξινη υδρόλυση που πραγματοποιείται απεικονίζεται στην Εξίσωση (2.2):

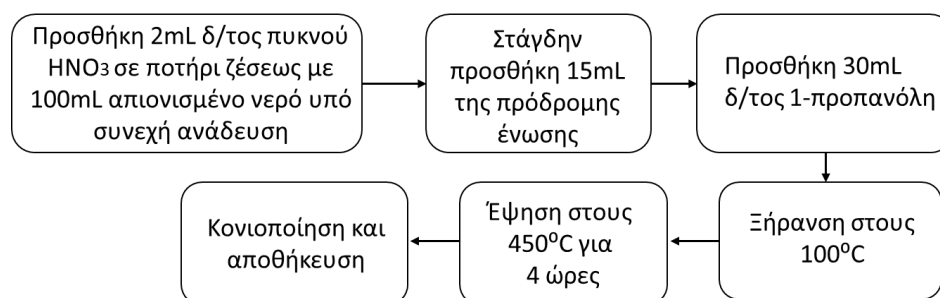


Στη συνέχεια, γίνεται προσθήκη 30 mL διαλύματος 1-προπανόλης που προκαλεί και τον αποχρωματισμό του διαλύματος (Εικόνα 2.9), το οποίο έπειτα τοποθετείται στο πυριαντήριο στους 100°C όλο το βράδυ μέχρι να εξατμιστεί ο διαλύτης.



Εικόνα 2. 9 Αποχρωματισμός του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης TBOT με HNO_3 ύστερα από την προσθήκη διαλύματος 1-προπανόλης.

Ύστερα, το στερεό δείγμα που προκύπτει τοποθετείται στον κλίβανο ανόπτησης σε θερμοκρασία 450°C για 4h, όπου λαμβάνεται η επιθυμητή κρυσταλλική δομή. Το τελικό δείγμα κονιοποιείται με τη χρήση γουδιού και αποθηκεύεται σε ειδικό σκουρόχρωμο δοχείο για την προστασία του από την ηλιακή ακτινοβολία. Η πειραματική διαδικασία συνοψίζεται στη διαγραμματική απεικόνιση της Εικόνας 2.10.

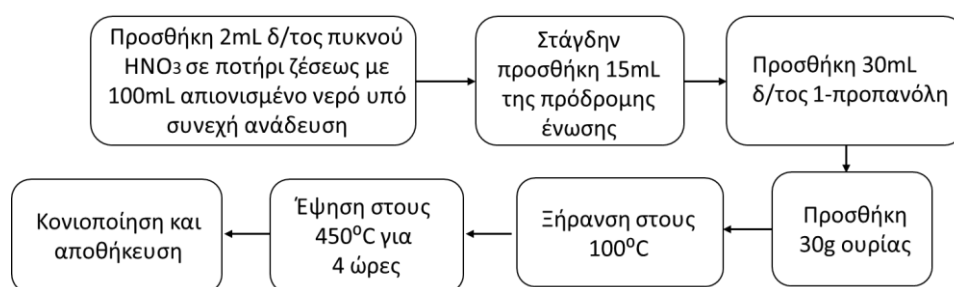


Εικόνα 2. 10: Σχηματική απεικόνιση πορείας σύνθεσης νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2).

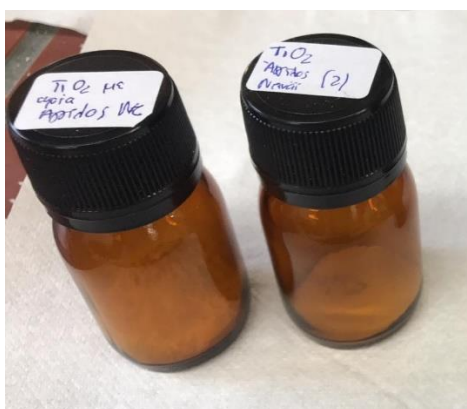
2.3.2. Σύνθεση νανοσωματιδίων N- TiO_2

Για τη σύνθεση των τροποποιημένων με άζωτο νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (N-doped TiO_2) ακολουθείται η ίδια πειραματική διαδικασία με την σύνθεση νανοσωματιδίων καθαρού διοξειδίου του τιτανίου με την προσθήκη ενός επιπλέον βήματος. Αφού γίνει η προσθήκη των 30 mL 1-προπανόλης και προκύψει ο αποχρωματισμός του διαλύματος, ακολουθεί η χημική τροποποίηση ώστε το διοξείδιο του τιτανίου να εμφανίζει φωτοκαταλυτική δράση και υπό την ορατή ακτινοβολία. Αυτή επιτυγχάνεται με την πρόσμειξη με αμέταλλα και

στη συγκεκριμένη περίπτωση με το άζωτο (N) που γίνεται με την προσθήκη 30g ουρίας $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ στο αποχρωματισμένο πλέον διάλυμα που αφήνεται έπειτα προς ανάδευση για 2 ώρες. Στην συνέχεια, τοποθετείται στο πυριαντήριο στους 100°C μέχρι να εξατμιστεί ο διαλύτης και κατόπιν το στερεό δείγμα που προκύπτει τοποθετείται στον κλίβανο ανόπτησης σε θερμοκρασία 450°C για 4 ώρες όπου λαμβάνει την επιθυμητή κρυσταλλική δομή. Η πειραματική διαδικασία σύνθεσης χημικά τροποποιημένων με άζωτο νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (N-TiO_2) συνοψίζεται στη διαγραμματική απεικόνιση της Εικόνας 2.11. Το τελικό δείγμα κονιοποιείται με την χρήση γουδιού και η αποθηκεύεται σε ειδικό σκουρόχρωμο δοχείο για την προστασία του από την ηλιακή ακτινοβολία (Εικόνα 2.12).



Εικόνα 2. 11: Σχηματική απεικόνιση πορείας σύνθεσης χημικά τροποποιημένων με άζωτο νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (N-TiO_2).

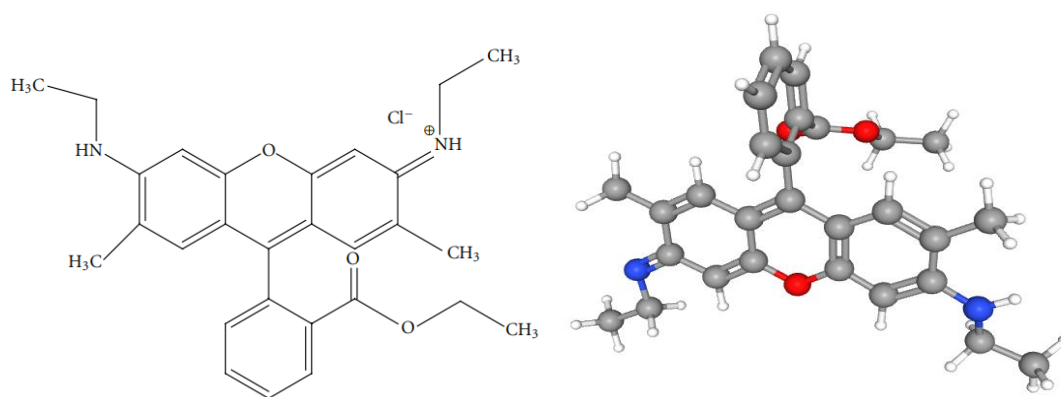


Εικόνα 2. 12: Τελικό προϊόν καθαρής σκόνης TiO_2 και χημικά τροποποιημένης με άζωτο N-doped TiO_2

2.4. Παρασκευή ρύπου

Η ροδαμίνη 6G (Rh6G) ή αλλιώς ροδαμίνη 590 είναι μία από τις φθορίζουσες οργανικές βαφές που ανήκει στην κατηγορία των χρωστικών ξανθάνης. Στην ουσία αυτή, η ομάδα του φαινυλίου υποκαθιστά το R στον κύριο δακτύλιο της ξανθάνης (Εικόνα 2.13). Η ροδαμίνη 6G έρχεται συνήθως σε τρεις διαφορετικές μορφές. Αποτελεί μια χάλκινη/κόκκινη σκόνη με χημικό τύπο $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ που έχει ως κατιόν το ιόν χλωρίου. Αν και εξαιρετικά διαλυτή, η ουσία αυτή είναι πολύ διαβρωτική σε σύγκριση με άλλες βαφές για όλα τα μέταλλα, εκτός από τον ανοξειδωτο χάλυβα, και η παρουσία της στο οικοσύστημα προκαλεί αισθητική ρύπανση, ευτροφισμό και διαταραχές στην υδρόβια ζωή [99].

Σημαντικό αποτελεί το φαινόμενο μετατόπισης του μήκους κύματος απορρόφησης της βασικής κορυφής κατά τη χρήση φασματοσκοπικής ανάλυσης. Για συγκεντρώσεις της χρωστικής ουσίας χαμηλότερες των $30 \mu M$, το μήκος κύματος απορρόφησης της βασικής κορυφής είναι ουσιαστικά σταθερό στα $526 nm$, ενώ για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτή, το μήκος κύματος κορυφής μειώνεται συνεχώς μέχρι τα $496 nm$ στα $250 \mu M$. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι σε υδατικό μέσο, η ροδαμίνη 6G για υψηλές συγκεντρώσεις σχηματίζει σταθερό διμερές βασικής κατάστασης (ground state dimer) μέσω των αλληλεπιδράσεων van der Waals της χρωστικής ουσίας μεταξύ των μορίων της ή μεταξύ ροδαμίνης-νερού. Δηλαδή η απορρόφηση του διαλύματος Rh6G αυξάνεται γραμμικά από $0,1$ σε $30 \mu M$ και υπακούει στο νόμο Beer-Lambert, ενώ πέρα από τα $30 \mu M$, το φάσμα απορρόφησης έχει συνεισφορές από τα διμερή και τη συσσωμάτωση των μορίων που οδηγεί σε συγκέντρωση που εξαρτάται από τις διατομές απορρόφησης με αποτέλεσμα, η απορρόφηση να αποκλίνει από τον νόμο Beer-Lambert και να μην ενισχύεται γραμμικά [3,4].



Εικόνα 2. 13: Διδιάστατη και τριδιάστατη χημική δομή Ροδαμίνης 6G [5].

Στην παρούσα διπλωματική η συγκέντρωση του διαλύματος ρύπου που παρασκευάζεται και χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή όλων των φωτοκαταλυτικών πειραματικών μετρήσεων που διεξάγονται είναι $3 mg/L$ ή $6 \mu M$. Πιο συγκεκριμένα, κάθε φορά πριν την έναρξη των φωτοκαταλυτικών δοκιμών, ζυγίζεται κατάλληλη ποσότητα της ροδαμίνης 6G και στην

συνέχεια, διαλυτοποιείται σε 250 mL απιονισμένο νερό με συνεχή ανάδευση υπό σκοτάδι για 2h σε 500 rpm, έτσι ώστε να επιτευχθεί ισορροπία.

Η χρήση της συγκεκριμένης χρωστικής έχει προταθεί μετά από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας, όπου βρέθηκε ότι η χρωστική αυτή είναι αρκετά φωτοσταθερή και παρέχει αξιόπιστα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα υπό την επίδραση ακτινοβολήσης στο ορατό φως [6].

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2^ο)

1. S. M. Gupta and M. Tripathi, “A review of TiO₂ nanoparticles,” *Chinese Science Bulletin*, vol. 56, no. 16, pp. 1639–1657, Jun. 2011, doi: 10.1007/S11434-011-4476-1.
2. Μ. Ε. Κ. Κ. Ψ. Δ. Τ. Ν. Λ. Ε.Α. Παυλάτου, “Άσκηση 2α. Σύνθεση νανοσωματιδίων TiO₂ με την τεχνική λύματος – πηκτής - Μελέτη Φωτοκαταλυτικής Δράσης.” Αθήνα, 2019.
3. M. Barzan and F. Hajiesmaeilbaigi, “Investigation the concentration effect on the absorption and fluorescence properties of Rhodamine 6G dye,” *Optik (Stuttg)*, vol. 159, pp. 157–161, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.IJLEO.2018.01.075.
4. F. M. Zehentbauer *et al.*, “Fluorescence spectroscopy of Rhodamine 6G: Concentration and solvent effects,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 121, pp. 147–151, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.SAA.2013.10.062.
5. “PubChem - National Library of Chemistry .” <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Rhodamine-6G> (accessed Mar. 28, 2022).
6. Νικολάου, Ζ., (2020), «Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση υγρών ρύπων με χρήση TiO₂ νανο-υλικών-Βελτιστοποίηση πρωτοκόλλου φωτοκαταλυτικών μετρήσεων», Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ

Κεφάλαιο 3^ο: Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων

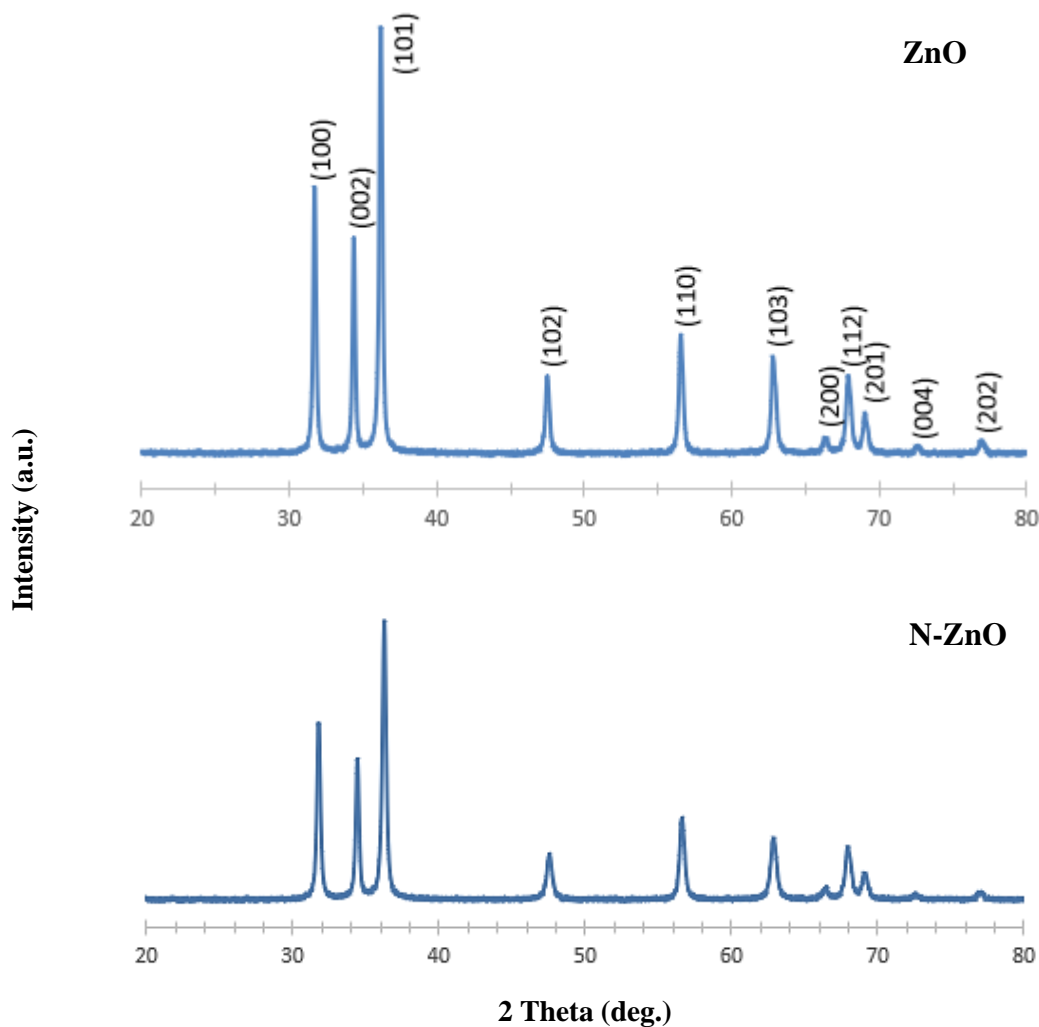
3.1. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων ZnO και N-ZnO

3.1.1. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος από 0,1 έως 100 Å [1]. Στην κρυσταλλική δομή, τα συνήθως χρησιμοποιούμενα μήκη κύματος είναι από 0.7 Å Mo έως 1.54 Å Cu. Εάν οι ακτίνες X πέσουν σε επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ , οι ακτίνες θα διεισδύσουν στα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την εικόνα τους [1]. Οι ακτίνες X έχουν τρεις διαφορετικές ιδιότητες που βρίσκουν πρακτική εφαρμογή στην ανάλυση υλικών, αυτές είναι η απορρόφηση, ο φθορισμός και η περίθλαση [2]. 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 (μm). Όταν ένας μονοκρύσταλλος 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 (λ) 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 [3].

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 [3].

Η κρυσταλλικότητα προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας περίθλαση ακτίνων X (XRD). Το περιθλασίμετρο ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο Brücker D8 Advance. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε γωνία 2θ με εύρος 20° έως 80° και ρυθμό σάρωσης $0.01^\circ/0.5$ sec, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu-K α ($\lambda=1.5418$ Å) σε τάση 40kV και ρεύμα πηγής 40mA.



Εικόνα 3. 1: Διαγράμματα XRD για καθαρό ZnO και ZnO με πρόσμιξη N.

Η Εικόνα 3.1 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 τη βιβλιογραφία με αυτές του εμπορικού ZnO. Σύμφωνα με τις χαρακτηριστικές κορυφές που παρατηρούνται στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X, 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) [4]. 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 Yu et al [5] 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

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

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 του N-ZnO δείγματος (βλ. Πίνακα 3.1), 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 έναν εκλεκτικό προσανατολισμό ανάπτυξης κρυστάλλων κατά μήκος του άξονα c στο ZnO με πρόσμιξη N. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην εκλεκτική απορρόφηση της ουρίας σε διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα [6].

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών των μελετώμενων οξειδίων προσδιορίστηκε μέσω της εξίσωσης Scherrer [7]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

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 το δείγμα ZnO με πρόσμιξη N είναι 20.3 nm και 16.1 nm, αντίστοιχα. Αυτή η παρατηρούμενη μείωση με την πρόσμιξη με άζωτο είναι σύμφωνη με τα αποτελέσματα πρώιμων βιβλιογραφικών μελετών [8].

Πίνακας 3. 1 Φυσικές ιδιότητες δειγμάτων ZnO.

Καταλύτης	2θ (101)*	Μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)
ZnO (εμπορικό)	36.52	22**
ZnO (καθαρό)	36.29	20.3
N-ZnO	36.34	16.1

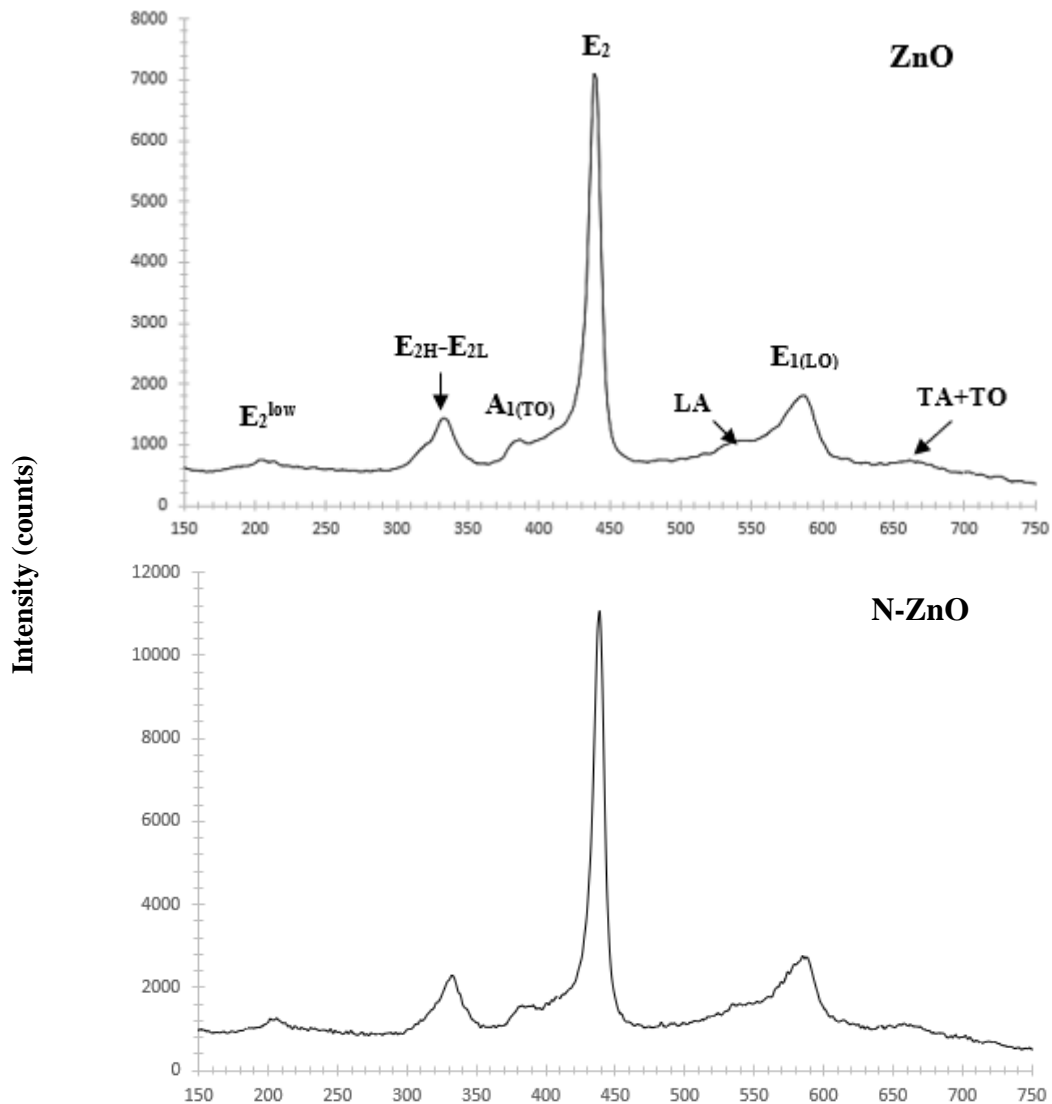
*Υπολογισμένο με την εξίσωση Scherrer σύμφωνα με την κορυφή (101).

** Όπως αναφέρεται στις τεχνικές προδιαγραφές της εμπορικής σκόνης

3.1.2. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια χρήσιμη τεχνική για τον δομικό χαρακτηρισμό ημιαγωγών. 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 [9]. 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 ισχύος 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 φασματομέτρου). Η σκέδαση Raman οφείλεται σε μια αλλαγή στην πολικότητα των μορίων ή στην ηλεκτρική ευαισθησία των κρυστάλλων.

Η συσκευή φασματοσκοπίας Micro-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 ($\lambda=785\text{nm}$) 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 sec, με 3-10 επαναλήψεις. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman για τα νανοσωματίδια ZnO και N-ZnO που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.2.

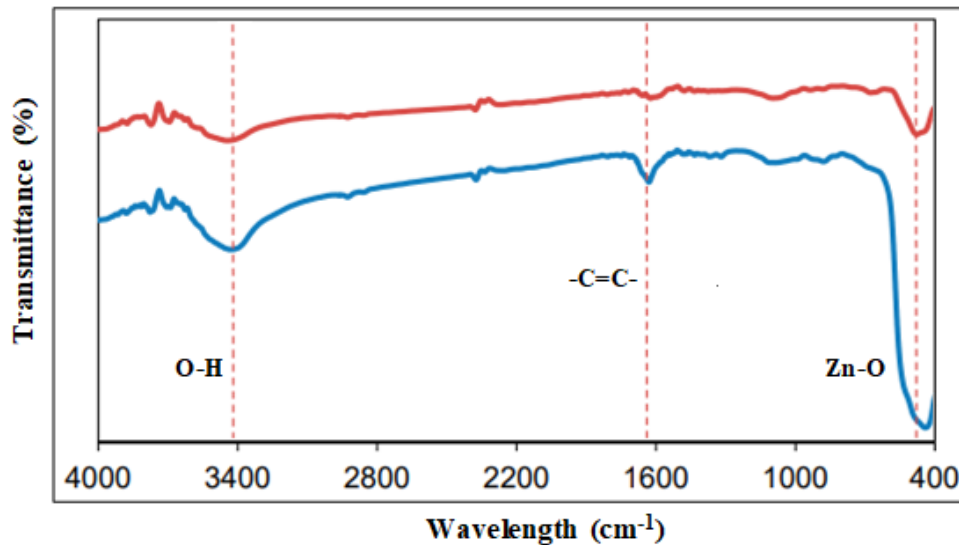


Εικόνα 3. 2: Φάσματα Raman των νανοσωματιδίων ZnO και N-ZnO.

Σύμφωνα με την θεωρία Ομάδων προβλέπονται οι εξής οπτικοί τρόποι δόνησης για μια εξαγωνικού τύπου δομή βουρτσίτη Γ: $G = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$, όπου οι δονήσεις A_1 , E_1 και E_2 είναι Raman ενεργές. Η κύρια κορυφή στα 439 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση E_2 του ZnO και είναι μια χαρακτηριστική ενεργή κορυφή Raman για την εξαγωνική φάση του βουρτσίτη. Οι κορυφές στα 332 cm^{-1} και 382 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις E_2 (υψηλό)- E_2 (χαμηλό) (που προέρχεται από διαδικασία πολλαπλών φωνονίων) και A_1 (TO), αντίστοιχα [10]. Η μικρή ένταση της κορυφής στα 582 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση E_1 (LO) και ενισχύεται από ακαθαρσίες και δομικά ελαττώματα, υποδεικνύει ότι τα δείγματα νανοσωματιδίων ZnO και N-ZnO που παρασκευάστηκαν, διαθέτουν υψηλή κρυσταλλική δομή με ελάχιστες ατέλειες με δομή βουρτσίτη.

3.1.3. Φασματοσκοπία FTIR

Ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο FTIR με συμβολόμετρο Michelson αποτελείται από τα ακόλουθα τρία κύρια μέρη: την πηγή υπερύθρων, το συμβολόμετρο και τον ανιχνευτή υπερύθρων. Η πηγή λέιζερ χρησιμοποιείται για τη δημιουργία εσωτερικής πηγής, τη μέτρηση των μηκών κύματος και τη ρύθμιση της διάρκειας παλμού [11]. Οι πηγές που χρησιμοποιούνται από τα φασματοφωτόμετρα FTIR στο μέσο εύρος υπερύθρων 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 υπερύθρων, κυρίως όσον αφορά την υψηλή ευαισθησία και την ταχύτητά τους, καθώς και τη βελτιωμένη αναλογία σήματος προς θόρυβο (SNR) ανά μονάδα χρόνου (πλεονέκτημα Fellget) [12]. 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 λεπτού) 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 [11].



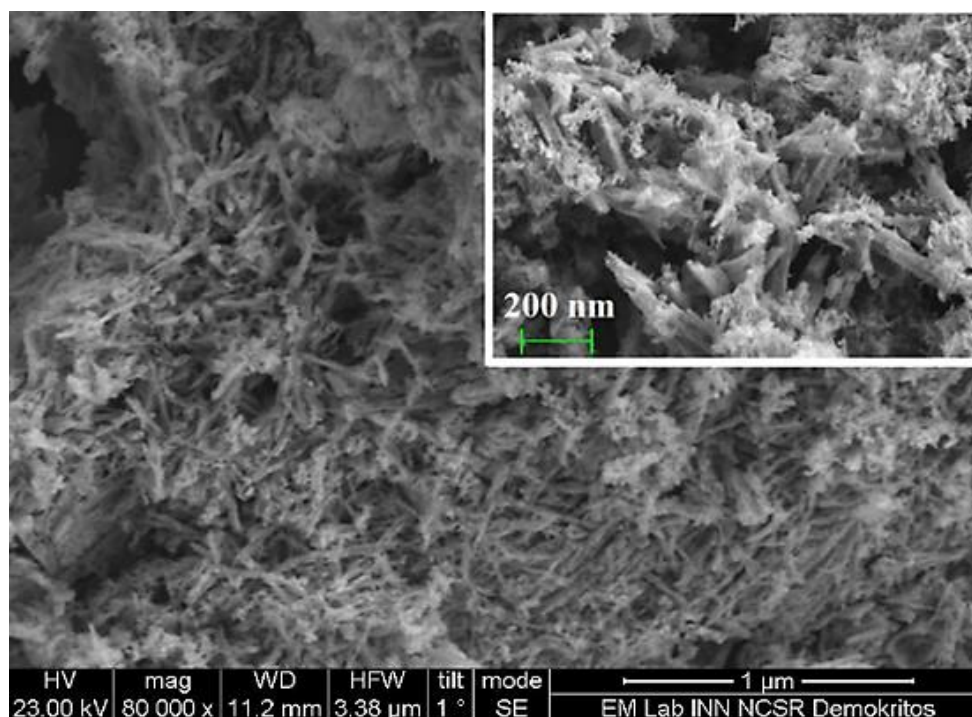
Εικόνα 3. 3: Φάσματα FTIR των ZnO και N-ZnO δειγμάτων.

Η Εικόνα 3.3 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 cm^{-1} και 590 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στην εξαγωνική κρυσταλλική δομή του ZnO, δηλαδή σε αυτή του βουρτσιτή [13]. Η έκταση στον δεσμό Zn-O παρατηρείται περίπου στα 480 cm^{-1} για το δείγμα ZnO με πρόσμιξη αζώτου, ενώ εμφανίζεται στα 441 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 [14]. Ο βαθμός διάσπασης της κορυφής Zn-O του N-ZnO δείγματος είναι υψηλότερος από αυτόν που παρατηρείται στο δείγμα καθαρού ZnO. Μια υψηλότερη πυκνότητα ελαττωμάτων οξυγόνου αναμένεται στο δείγμα 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 [15] και έτσι είναι επωφελή για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των οξειδίων μετάλλων. Το φάσμα μπλε χρώματος αντιστοιχεί στο καθαρό οξείδιο του ψευδαργύρου, ενώ το φάσμα κόκκινου χρώματος στο δείγμα με πρόσμιξη N.

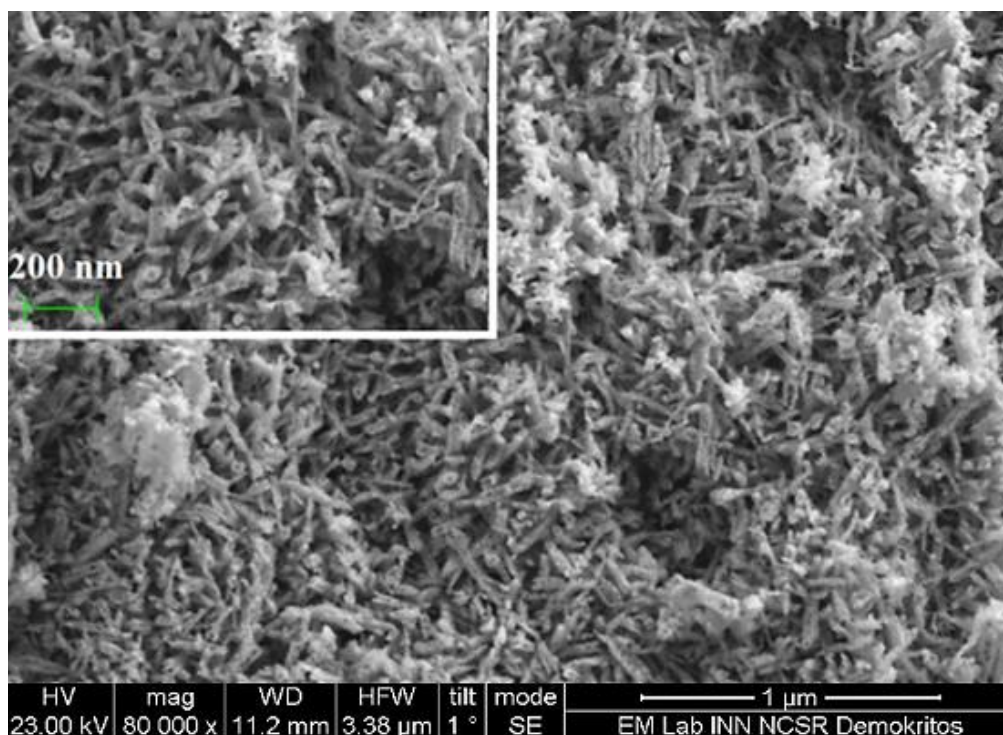
3.1.4. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

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 ανάλυσή του είναι

ανάλογη με το μήκος κύματος λ (οπότε χρησιμοποιείται γενικά το ορατό φάσμα) [16]. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας λειτουργεί 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 3. 4: Εικόνα SEM και μεγέθυνση (ένθετο) του παραγόμενου καθαρού ZnO.



Εικόνα 3. 5: 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 3.4 και 3.5 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 απεικόνιση των σωματιδίων.

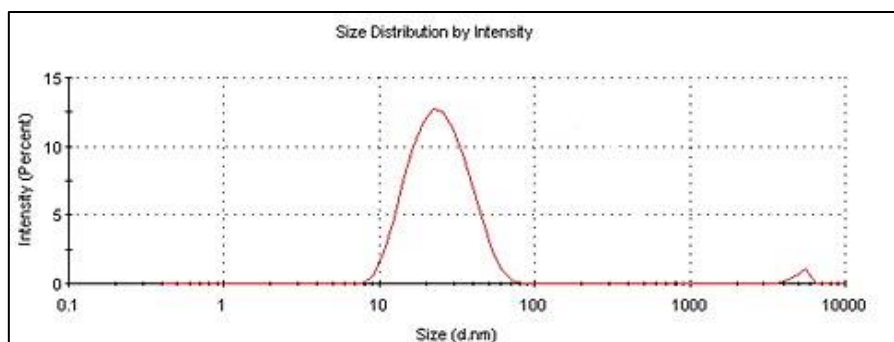
3.1.5. Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)

Η τεχνική δυναμικής σκέδασης φωτός 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 [17]. 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 [18]. 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 (ζ) όταν ένα συγκεκριμένο ηλεκτρικό δυναμικό επιβάλλεται στο διάλυμα, και στη συνέχεια τα αποτελέσματα επεξεργάζονται με βάση τη μεθοδολογία Smoluchowski για πολικούς διαλύτες.

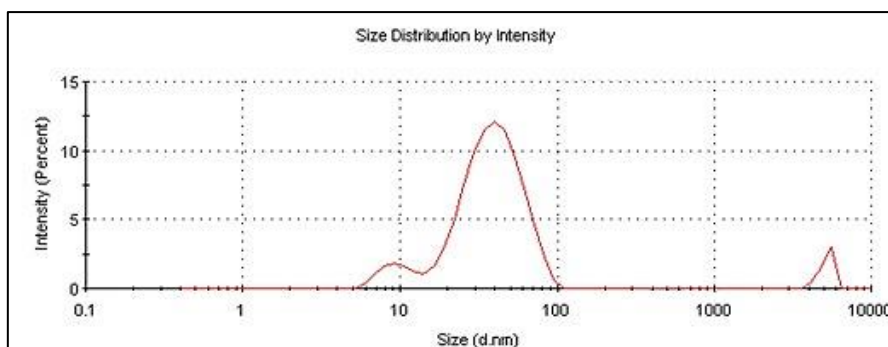
Το μετρούμενο φορτίο στις επιφάνειες των σωματιδίων προσφέρει αυξημένες ηλεκτροστατικές δυνάμεις που διατηρούν το σύστημα σε διασπορά, με αποτέλεσμα αύξηση στην σταθερότητα του συστήματος με την πάροδο του χρόνου καθώς στην απόλυτη τιμή του δυναμικού ζήτα [19].

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 και N-ZnO ήταν 0.058 ABS και 0.057 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 και 1.3326, 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). Στα δείγματα αυτά παρόλο όμως που παρουσιάζουν καλή κατανομή, παρατηρούνται επίσης σωματίδια της τάξης μεγέθους των μm, πιθανώς λόγω συσσωματωμάτων. Το δείγμα ZnO απουσία χημικής τροποποίησης παρουσιάζει κορυφή στα 23.4 nm περίπου (Εικόνα 4.3), αποτελούμενο από τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια μεταξύ του συνόλου των δειγμάτων. Με την παρουσία της πρόσμιξης σε άζωτο, το μέγεθος των σωματιδίων παρουσιάζει μια ελαφρά αύξηση. Σε γενικές γραμμές, τα αποτελέσματα θεωρούνται αποδεκτά και η ποιότητα καλή, καθώς οι επιπλέον κορυφές παρουσιάζουν χαμηλή ένταση. Τα αποτελέσματα της διασποράς παρουσιάζονται στις Εικόνες 3.6-3.7 και στον Πίνακα 3.2 που ακολουθούν.



Εικόνα 3. 6: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων για καθαρό ZnO.



Εικόνα 3. 7: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων για N-ZnO.

Πίνακας 3. 2: Μέσο μέγεθος σωματιδίων και PdIs των δειγμάτων ZnO.

ZnO	Z-Average (d.nm): 23.39	Peak 1: 25.9 nm Peak 2: 5,194 nm	Intensity (%)	Sdev. (d. nm)
	PdI: 0.219 Intercept: 0.913 Result quality: Good		98.2	10.5
N-ZnO	Z-Average (d.nm): 38.4	Peak 1: 41.3 nm Peak 2: 9.8 nm Peak 3: 5,194 nm	Intensity (%)	Sdev. (d. nm)
	PdI: 0.393 Intercept: 0.919 Result quality: Good		86.7	16.3
			8.3	2.39
			5.0	478.4

3.1.6. 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 μεταπτώσεις μοριακών τροχιακών. Η φασματοσκοπία απορρόφησης χρησιμοποιεί το ενεργειακό κενό που δημιουργείται από την ακτινοβολία ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος για να χαρακτηρίσει ένα πλήθος υλικών[19]. 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 [19].

Το πλάτος των κορυφών εξαρτάται από το μέγεθος, αλλά και από την κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων. Η λειτουργία αυτού του οργάνου είναι σχετικά απλή [20]. 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 φασματοόμετρο 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 [20].

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 λ_{\max} .

Διαφορετικές ενώσεις μπορεί να έχουν πολύ διαφορετικά μέγιστα απορρόφησης και απορροφητικότητας. 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.

Φασματοφωτόμετρο εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης δίνει τη δυνατότητα να λαμβάνονται *φάσματα διαχεόμενης ανακλαστικότητας* (diffuse reflectance) στην περίπτωση που το φως ανακλάται από το υλικό εξίσου προς όλες τις κατευθύνσεις. Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης επιτρέπουν τον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Με τη χρήση του μοντέλου Kubelka-Munk, γίνεται δυνατή η εύρεση του ενεργειακού χάσματος. Από το μοντέλο υπολογίζεται ο συντελεστής ανάκλασης ενός υμενίου, το οποίο διασκορπίζει αλλά και απορροφά φως. Αποτελεί, κοινώς, ένα μοντέλο «διπλής ροής», καθώς λαμβάνει υπόψη του μονάχα το φως που διαχέεται υπολογίζοντας τον συντελεστή σκέδασης, όπως και τον συντελεστή απορρόφησης του υλικού. Το φάσμα διάχυτης ανάκλασης μετατρέπεται σε ένα ισοδύναμο φάσμα απορρόφησης, A_{eq} , που είναι ανάλογο στο $F(R_{\infty}) \times (h\nu)$. Ο όρος $F(R_{\infty})$ είναι η συνάρτηση Kubelka-Munk (Εξίσωση 3.2) και ισούται με [21-23]:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (3.2)$$

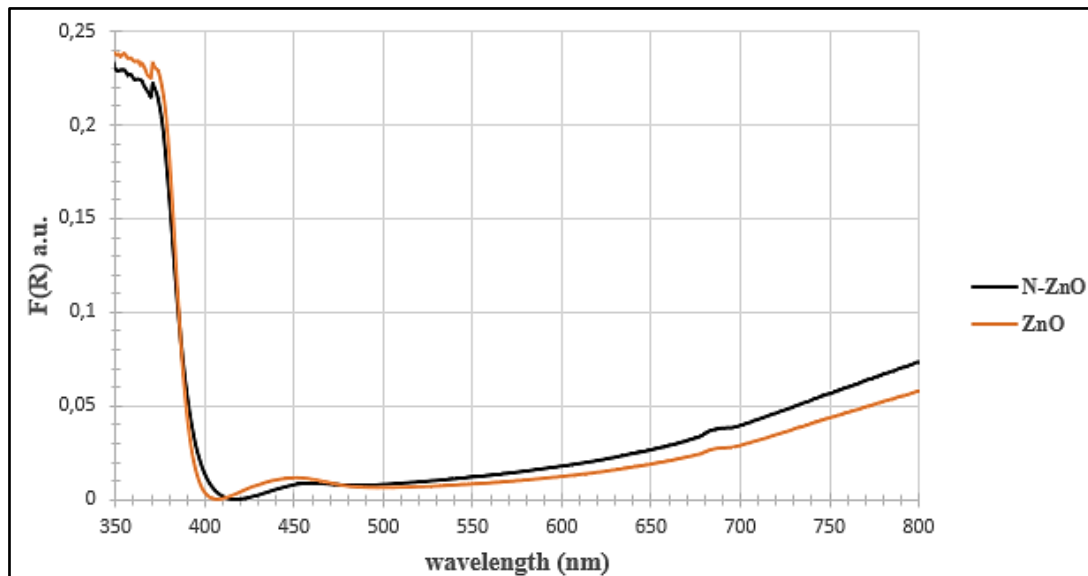
όπου:

- R_{∞} είναι η μετρούμενη διάχυτη ανάκλαση, και
- $h\nu$ είναι η ενέργεια φωτονίου σε eV

Συνήθως, για τη βαθμονόμηση της έντασης η μέτρηση γίνεται αναφορικά με ένα πρότυπο ανάκλασης. Από τον λόγο σήματος ανάμεσα σε ένα άκρως ανακλώμενο πρότυπο και το εν λόγω δείγμα, προκύπτει η μετρούμενη ανάκλαση που ισούται με: $R_{\infty} = R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}$.

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

Η Εικόνα 3.8 που ακολουθεί παρουσιάζει τη μεταβολή στην ανάκλαση των παραγόμενων δειγμάτων ZnO και N-ZnO εντός του φάσματος του φωτός.



Εικόνα 3. 8: Διακύμανση της ανάκλασης $F(R)$ έναντι του μήκους κύματος για τα δείγματα ZnO και N-ZnO.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Tauc (Εξίσωση 3.3), υπολογίζεται το E_g ενός ημιαγωγού:

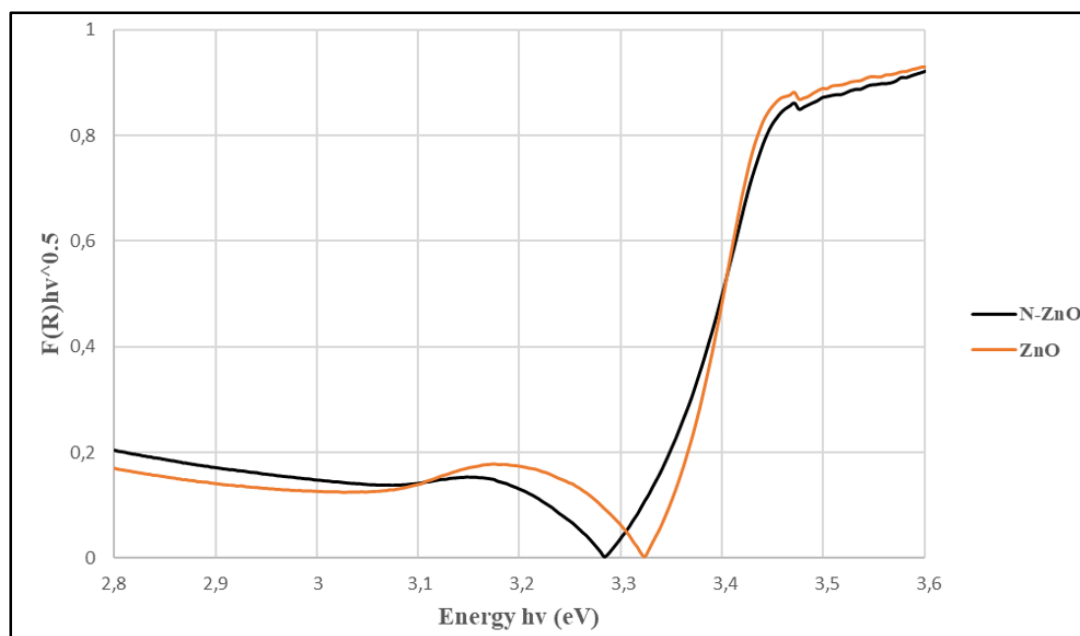
$$\alpha \times h\nu = A \times (h\nu - E_g)^n \quad (3.3)$$

όπου:

- E_g είναι το ενεργειακό διάκενο,
- α είναι ο συντελεστής απορρόφησης,
- A είναι μια σταθερά, και

- $n = 1/2$ για άμεση [24].

Με την εφαρμογή της μεθόδου K-M, το ενεργειακό διάκενο μπορεί να ληφθεί με προέκταση της γραμμικής περιοχής των φασμάτων $(F(R)h\nu)^{0.5}$ ως προς $h\nu$, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.9.



Εικόνα 3. 9: Ενέργεια διακένου ζώνης για τα δείγματα ZnO και N-ZnO.

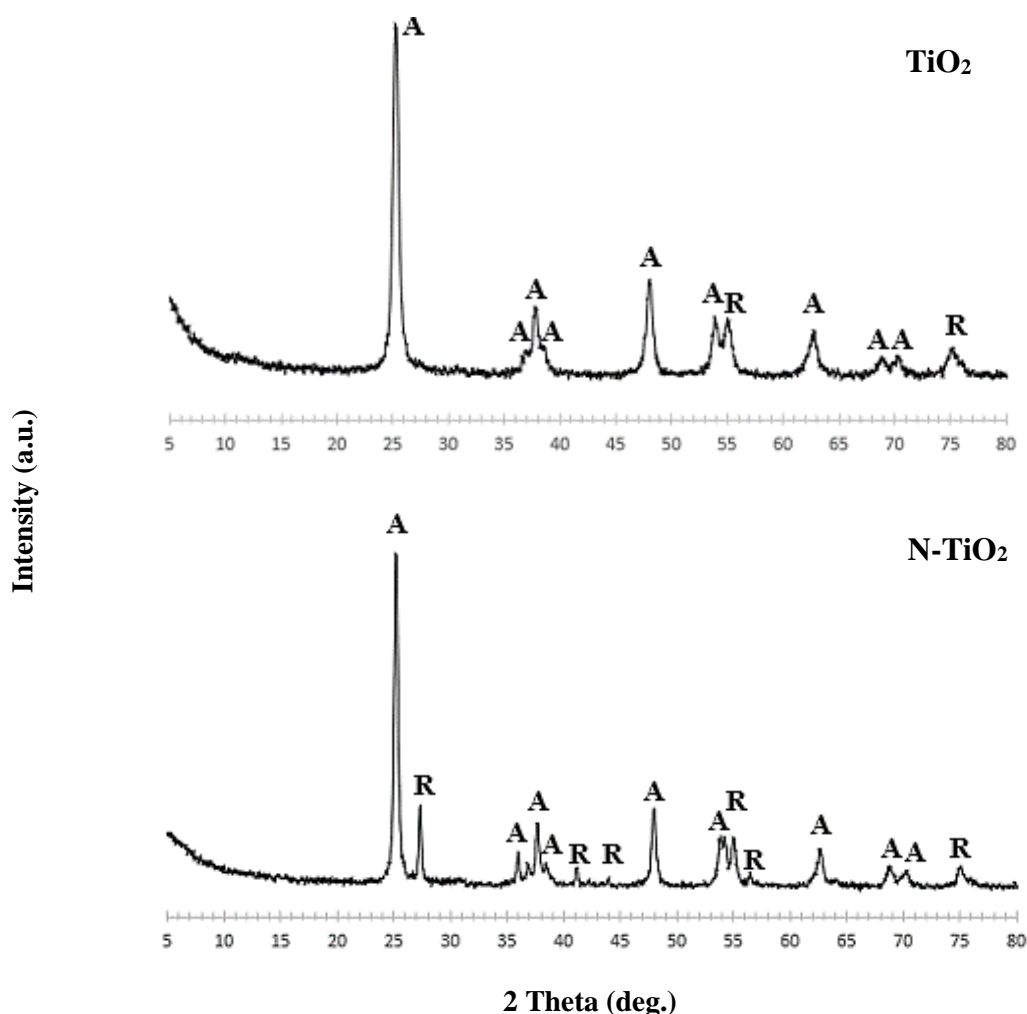
Τα ενεργειακά διάκενα των παραγόμενων δειγμάτων ZnO και N-ZnO (βλ. Πίνακα 3.3) ανέδειξαν ότι υπάρχει μικρή μείωση του E_g , σε σύγκριση με τον καθαρό βουρτσίτη, λόγω της πρόσμιξης με N. Αυτό μπορεί να σχετίζεται με καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, καθώς ο καταλύτης χρειάζεται χαμηλότερη ενέργεια για να ενεργοποιηθεί. Η παρατηρούμενη μετατόπιση του E_g στο ερυθρό μπορεί να αποδοθεί σε έναν συνδυασμό υποκατάστατης και ενδιάμεσης πρόσμιξης N.

Πίνακας 3. 3 Ενέργειες διακένου ζώνης για τα δείγματα ZnO και N-ZnO.

Δείγμα	Ενέργεια διακένου ζώνης (eV)
ZnO	3,32
N-ZnO	3,28

3.2. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων TiO_2 και N-TiO_2

3.2.1. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)



Εικόνα 3. 10: Διαγράμματα XRD για καθάρo TiO_2 και TiO_2 με πρόσμιξη N.

Η περίθλαση ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε για τη διερεύνηση της κρυσταλλικότητας των παραγόμενων δειγμάτων TiO_2 . Στην Εικόνα 3.10 απεικονίζονται τα ακτινοδιαγράμματα για τα δείγματα του TiO_2 και TiO_2 με πρόσμιξη αζώτου. Η κυρίαρχη κρυσταλλική φάση του TiO_2 είναι ο ανατάσης και στα δύο δείγματα, ενώ η φάση ρουτιλίου είναι μικρότερη από 1%. Η υψηλότερη κορυφή περίθλασης του ανατάσης βρίσκεται σε $2\theta=25.35^\circ$, που αντιστοιχεί στο (101) κρυσταλλικό επίπεδο, ενώ όλες οι άλλες κορυφές του ανατάσης που εντοπίστηκαν είναι σύμφωνες με το PDF No 03-065-5714. Αυτά τα αποτελέσματα υποστηρίζονται από τη σχετική βιβλιογραφία [25-27]. Το ρουτίλιο παρατηρείται κατά κύριο λόγο στην περίπτωση της σκόνης TiO_2 με πρόσμιξη N σε $2\theta=27.30^\circ$, που αντιστοιχεί στο (110) κρυσταλλικό επίπεδο. Η παρουσία ρουτιλίου στο N-TiO_2 θα μπορούσε να συσχετιστεί με την υψηλότερη των 400°C θερμοκρασία έψησης, που εφαρμόστηκε κατά την πειραματική διεργασία. Αναφέρεται ότι η

θερμοκρασία μετάβασης από τον καθαρό ανατάση σε ρουτίλιο στον αέρα κυμαίνεται από 400-1200°C [28].

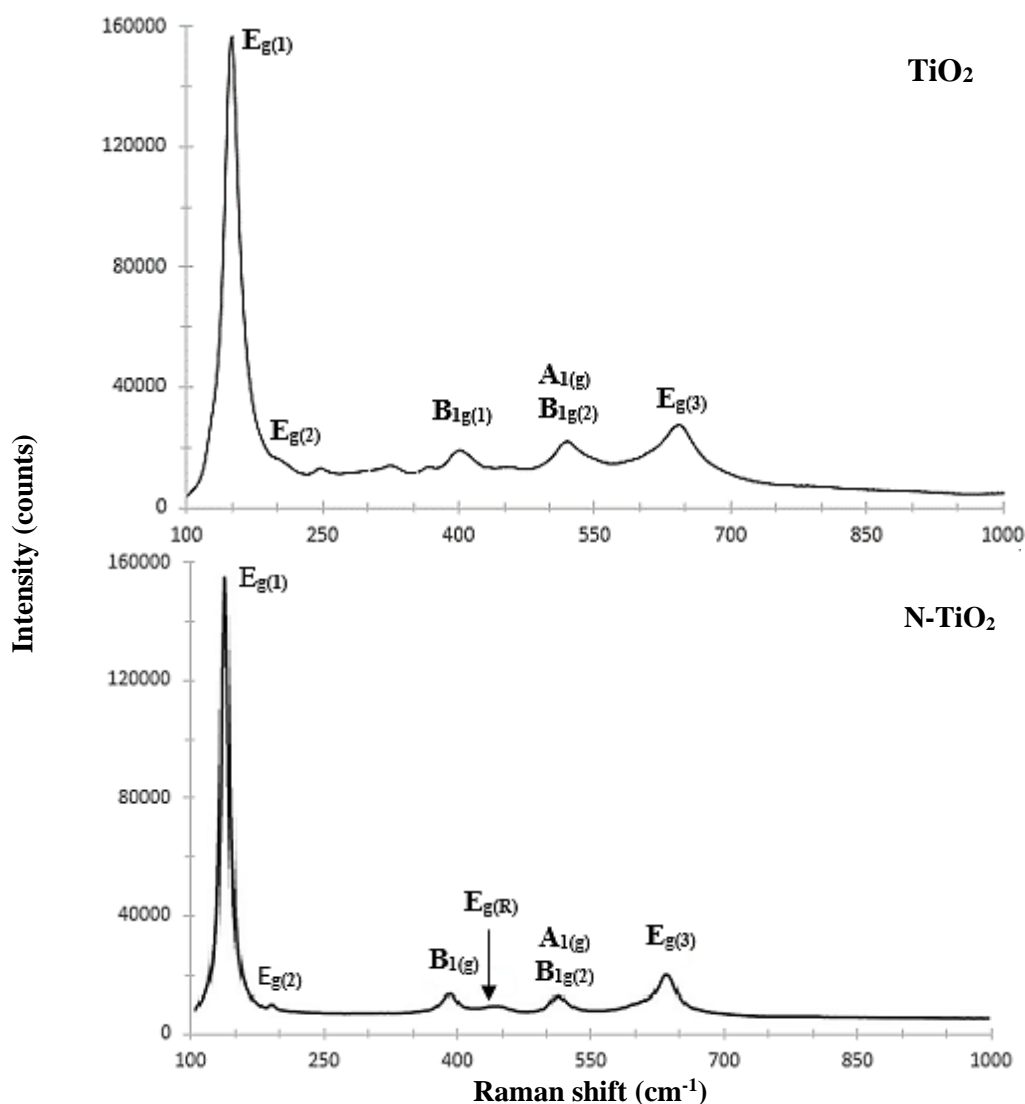
Το μέγεθος των κρυσταλλιτών των μελετώμενων οξειδίων προσδιορίστηκε και σε αυτή την περίπτωση, μέσω της εξίσωσης Scherrer, όπως και προηγουμένως. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών για το καθαρό TiO₂ και τα δείγματα TiO₂ με πρόσμιξη N είναι 21.3 nm και 16.3 nm, αντίστοιχα. Αυτή η παρατηρούμενη μείωση με την πρόσμιξη με άζωτο είναι σύμφωνη με τα αποτελέσματα πρώιμων βιβλιογραφικών μελετών [8].

Από τα ακτινοδιαγράμματα, μπορεί επίσης να εξαχθεί το συνολικό ποσοστό του ρουτιλίου που υπάρχει στα παραγόμενα δείγματα. Ο υπολογισμός του επί τοις εκατό ποσοστού ρουτιλίου στο δείγμα γίνεται με την παρακάτω εξίσωση (Εξίσωση 3.4):

$$\% \text{ρουτιλίου} = \left(\frac{1}{1 + 0,8 * \frac{IA(1\ 0\ 1)}{IR(1\ 1\ 0)}} \right) * 100\% \quad (3.4)$$

Επομένως, το ποσοστό του ρουτιλίου στο δείγμα N-TiO₂ είναι 38,6%. Το ποσοστό αυτό μπορεί να θεωρηθεί βιβλιογραφικά αποδεκτό, αφού επικρατεί η άποψη ότι συνήθως η κατανομή ανατάση-ρουτιλίου στα δείγματα είναι 70-30% αντίστοιχα. Στην περίπτωση του καθαρού TiO₂ απουσιάζει η κορυφή 2θ=27.30°.

3.2.2. Φασματοσκοπία Raman

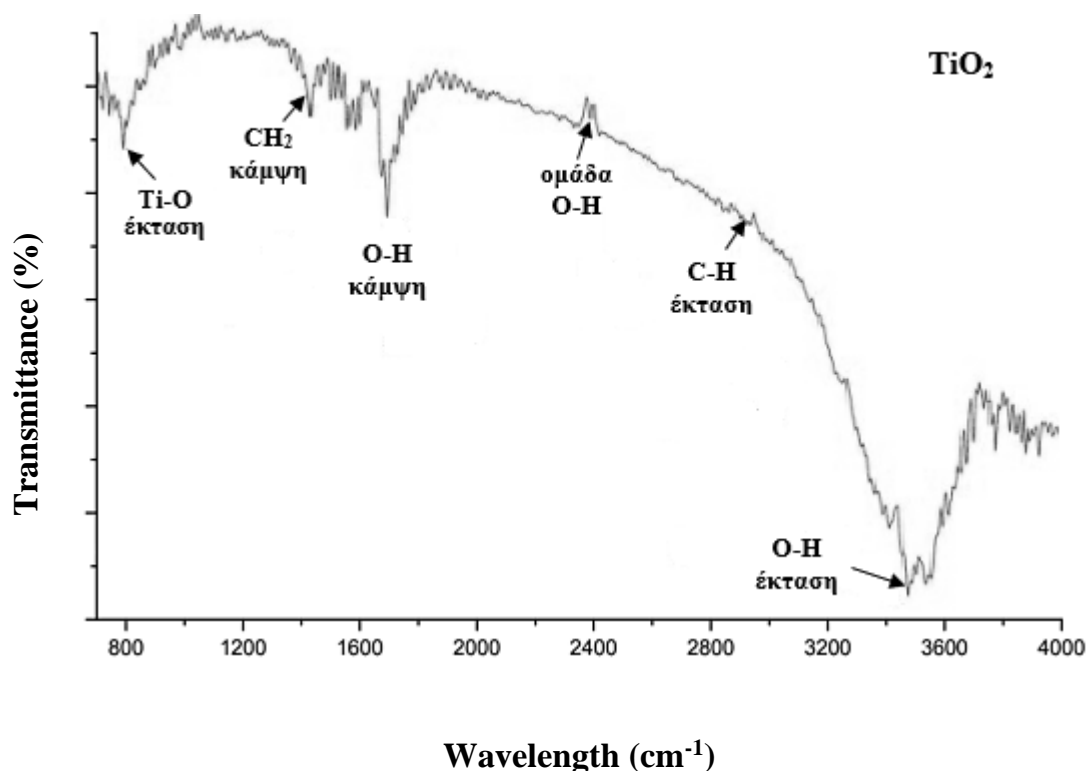


Εικόνα 3. 11: Φάσματα Raman των δειγμάτων TiO_2 και N-TiO_2 .

Τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη φασματοσκοπία Raman έδωσαν πληροφορίες για τις διαφορετικές φάσεις της μικροδομής της τιτανίας. Στην Εικόνα 3.11 παρουσιάζονται τα φάσματα για τα δείγματα TiO_2 και N-TiO_2 . Ο ανατάσης διαθέτει έξι ενεργές δονήσεις Raman: $E_{g(1)}$ (149 cm^{-1}), $E_{g(2)}$ (199 cm^{-1}), $B_{1g(1)}$ (399 cm^{-1}), $A_{1(g)}/B_{1g(2)}$ (επικαλυπτόμενη στα 519 cm^{-1}) και $E_{g(3)}$ (641 cm^{-1}) [29]. Η παρουσία της κορυφής $E_{g(2)}$, η οποία συνήθως είναι δύσκολο να ανιχνευθεί, αποδεικνύει τον υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας των δειγμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρουσιάζεται μικρή μετατόπιση σε όλες σχεδόν τις κορυφές, πιθανόν λόγω της πρόσμιξης με άζωτο στην καθαρή δομή του διοξειδίου του τιτανίου, το οποίο οδηγεί σε τροποποίηση του πλέγματος του TiO_2 . Γενικά, έχει μελετηθεί ότι οι μετατοπίσεις στις κορυφές Raman λαμβάνουν χώρα λόγω μεταβολών στη δομή, το μέγεθος των σωματιδίων, τη φύση των ελαττωμάτων, κτλ. [30]. Πιο συγκεκριμένα, είναι ευρέως γνωστό ότι η μετατόπιση των θέσεων

κορυφής και οι αλλαγές του πλάτους σχετίζονται με αλλαγές στην ανεπάρκεια επιφανειακού οξυγόνου [31]. Όσον αφορά στο ρουτίλιο, η ύπαρξή του επιβεβαιώνεται στην πρώτη κορυφή, καθώς το ρουτίλιο έχει ταυτοποιηθεί στα 143 cm^{-1} (B_{1g}), καθώς επίσης και στην μικρή κορυφή που εμφανίζεται στα 447 cm^{-1} (E_g) [31-32]. Καμία άλλη κρυσταλλική φάση του τιτανίου δεν παρατηρήθηκε, καθώς δεν υπάρχει άλλη κορυφή που να αντιστοιχεί σε οξείδιο του τιτανίου.

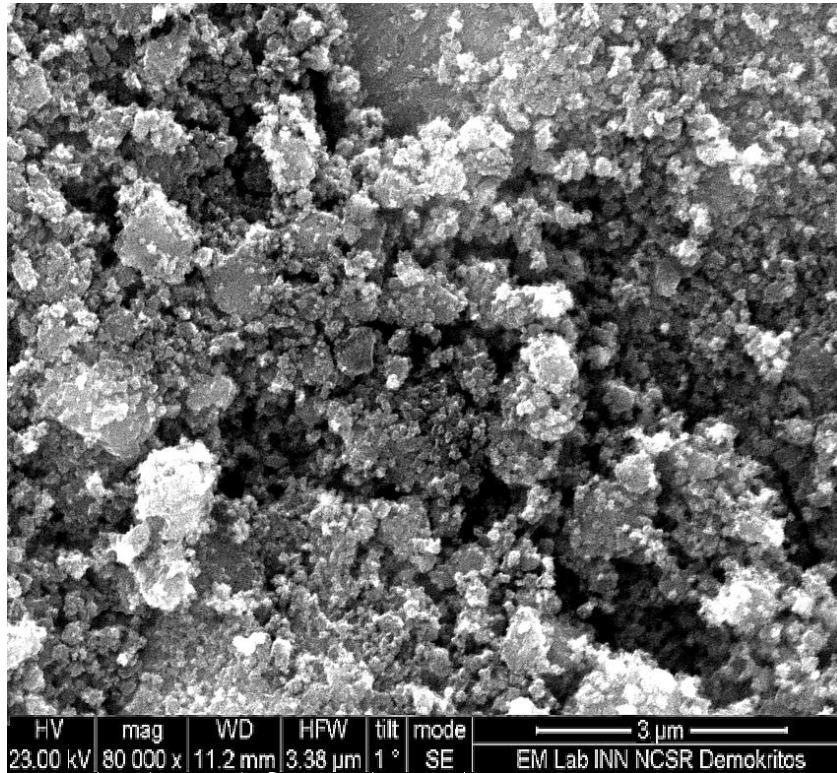
3.2.3. Φασματοσκοπία FTIR



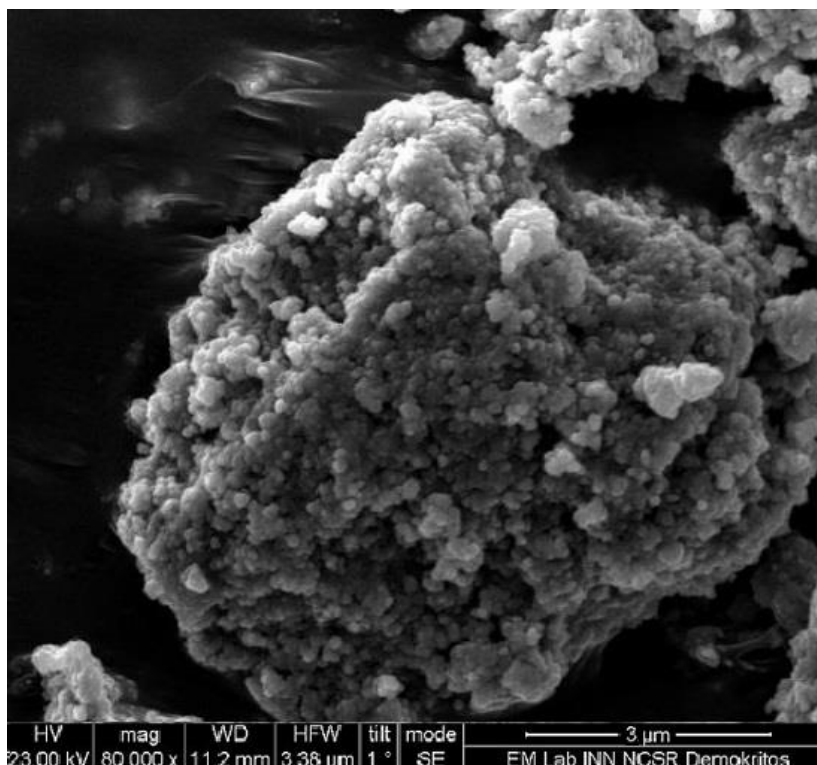
Εικόνα 3. 12: Φάσμα FTIR του δείγματος TiO_2 .

Στην Εικόνα 3.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της τεχνικής χαρακτηρισμού FTIR για το παραγόμενο δείγμα TiO_2 . Σε ό,τι αφορά το δείγμα καθαρού TiO_2 , οι ευρείες κορυφές στα 3440 cm^{-1} και 1650 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης και κάμψης του δεσμού O-H, αντίστοιχα, που αφορούν στη φυσική απορρόφηση του νερού. Η κορυφή στα 2882 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση έκτασης του δεσμού C-H. Στα 2382 cm^{-1} , η κορυφή αποδίδεται σε ομάδες υδροξυλίου μοριακού νερού, που αντιστοιχούν σε κατιόντα Ti^{+4} , ενώ η παρουσία της κορυφής στα 1384 cm^{-1} αποδόθηκε στην CH_2 κάμψη [33]. Η ευρεία κορυφή στα 741 cm^{-1} περίπου, αποδόθηκε στη συχνότητα δόνησης έκτασης Ti-O για τη ζώνη του O-Ti-O, η οποία επιβεβαιώνει τον σχηματισμό νανοσωματιδίων TiO_2 [34]. Όσον αφορά τη διευρυμένη περιοχή των $1200\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$, αυτές οι κορυφές μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις τάσεις του διπλού δεσμού του C ή ακόμα στις δονήσεις τάσεις του δεσμού C-N όπως παρατηρείται στο φάσμα του καθαρού TiO_2 .

3.2.4. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)



Εικόνα 3. 13: Εικόνα SEM του παραγόμενου καθαρού TiO₂.



Εικόνα 3. 14: Εικόνα SEM του παραγόμενου TiO₂ με πρόσμιξη αζώτου.

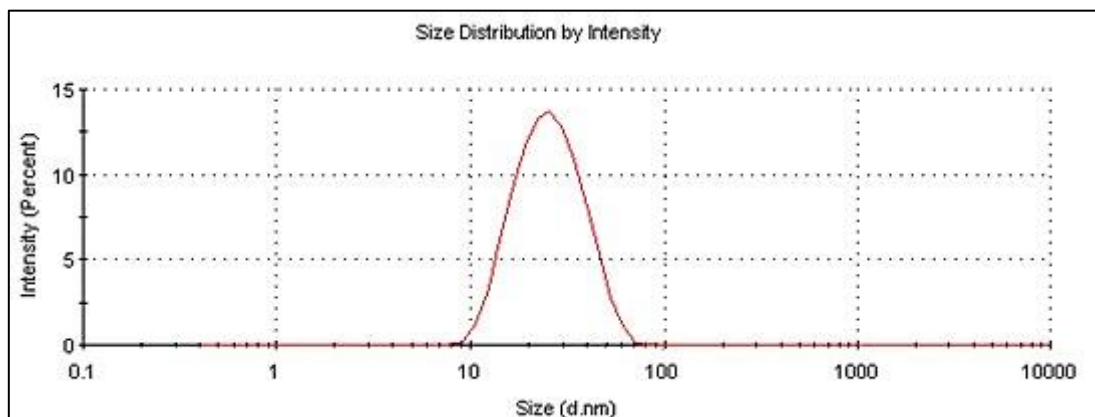
Οι Εικόνες 3.13 και 3.14 είναι εικόνες SEM του καθαρού TiO₂ και του N-TiO₂, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στις εικόνες SEM των δειγμάτων αυτών, απεικονίζονται συμπλέγματα κρυσταλλιτών σφαιροειδούς σχήματος, ομοιόμορφων ειδικά στην περίπτωση των ντοπαρισμένων σκονών.

3.2.5. Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)

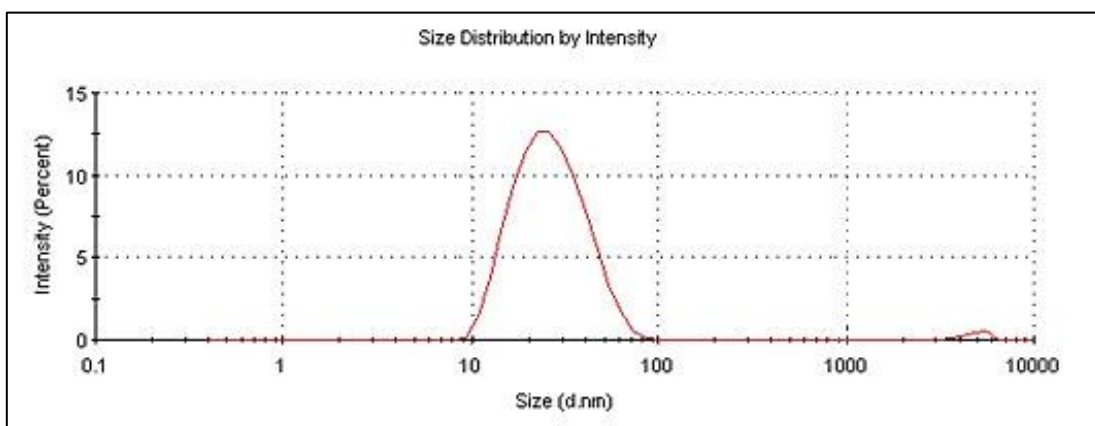
Για την παρασκευή των διαλυμάτων που χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική DLS, προστέθηκαν 0.0013 g κάθε δείγματος σε 50 mL απιονισμένου νερού. Τα μίγματα υπέστησαν υπερήχους για 2h, σε θερμοκρασία δωματίου. Πριν τα δείγματα τοποθετηθούν στο φασματόμετρο DLS, η απορρόφηση του φωτός τους μετρήθηκε στα 633 nm. Τα αποτελέσματα για τα TiO₂ και N-TiO₂ ήταν 0.061 ABS και 0.060 ABS αντίστοιχα. Είναι επίσης σημαντικό να προστεθεί στο λογισμικό της μέτρησης ο ακριβής δείκτης διάθλασης, ο οποίος μετρήθηκε στους 24.5°C, και είναι 1.3327 και 1.3325, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα δείγματα TiO₂ και N-TiO₂ σωματιδίων, που συντέθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρουσιάζουν καλή κατανομή, και αποδεκτό εύρος μεγέθους σωματιδίων (1-100 nm). Παρόλο που τα δείγματα παρουσιάζουν καλή κατανομή, παρατηρούνται επίσης σωματίδια της τάξης μεγέθους των μm στην περίπτωση του δείγματος με πρόσμιξη N, πιθανώς λόγω συσσωματωμάτων. Σε γενικές γραμμές, τα

αποτελέσματα θεωρούνται αποδεκτά και η ποιότητα καλή, καθώς οι επιπλέον κορυφές παρουσιάζουν χαμηλή ένταση και πιθανώς οφείλονται σε συσσωματώματα. Τα αποτελέσματα της διασποράς παρουσιάζονται στις Εικόνες 3.15-3.16 και στον Πίνακα 3.4, που ακολουθούν.



Εικόνα 3. 15: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων για TiO_2 .



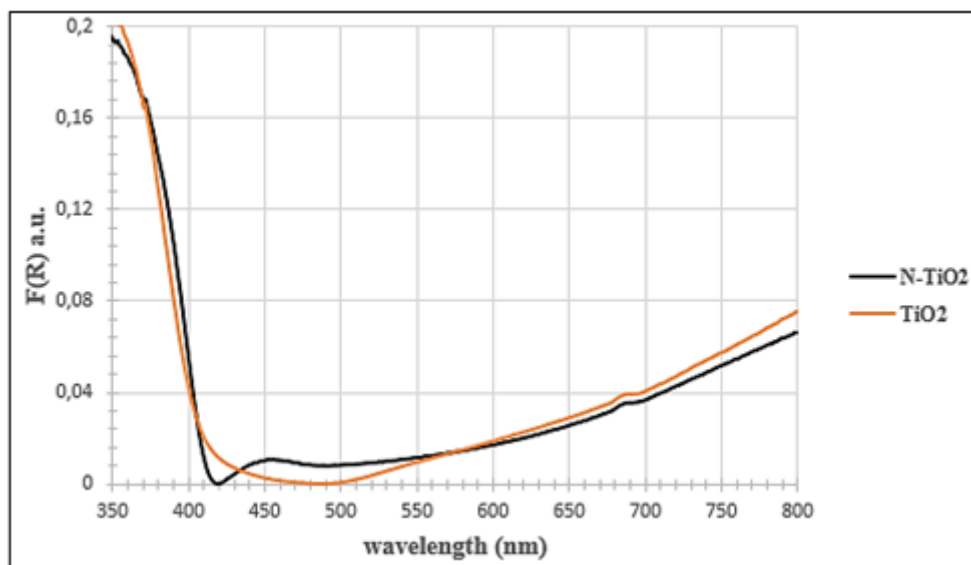
Εικόνα 3. 16: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων για $N-TiO_2$.

Πίνακας 3. 4: Μέσο μέγεθος σωματιδίων και PdIs των δειγμάτων ZnO .

TiO_2	Z-Average (d.nm): 23.7	Peak 1: 27 nm	Intensity (%)	Sdev. (d. nm)
	PdI: 0.157		100	10.7
	Intercept: 0.946			
	Result quality: Good			
$N-TiO_2$	Z-Average (d.nm): 23.97	Peak 1: 27.43 nm	Intensity (%)	Sdev. (d. nm)
	PdI: 0.177	Peak 2: 4,949 nm	98.7	1.19
	Intercept: 0.949		1.3	635.9
	Result quality: Good			

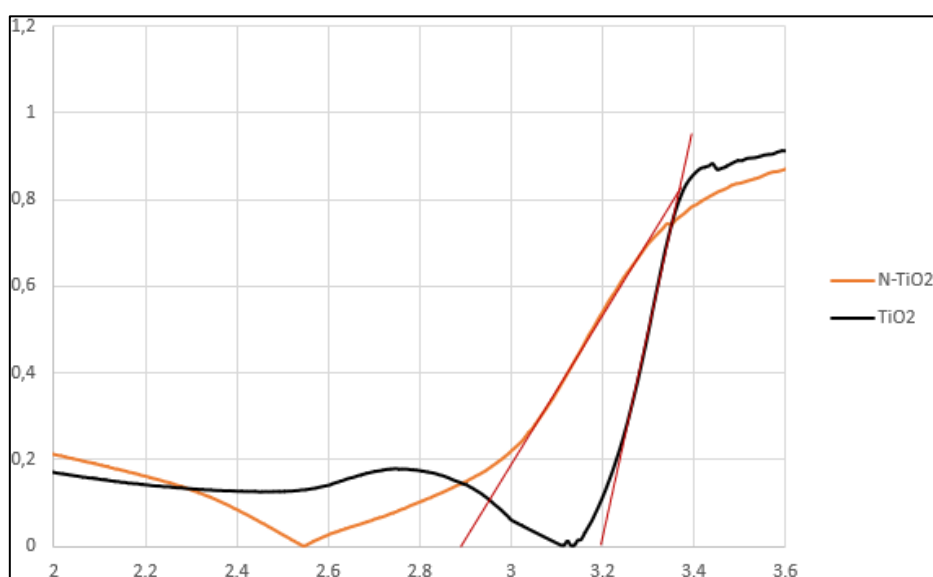
3.2.6. Φασματοσκοπία UV-Vis

Η Εικόνα 3.17 που ακολουθεί παρουσιάζει τη μεταβολή στην ανάκλαση των παραγόμενων δειγμάτων TiO_2 και N-TiO_2 εντός του φάσματος του φωτός.



Εικόνα 3. 17: Διακύμανση της ανάκλασης $F(R)$ έναντι του μήκους κύματος για τα δείγματα TiO_2 και N-TiO_2 .

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Tauc, υπολογίζεται το E_g των ημιαγωγών. Όπως και στην περίπτωση του οξειδίου του ψευδαργύρου, με εφαρμογή της μεθόδου K-M, το ενεργειακό διάκενο μπορεί να ληφθεί με προέκταση της γραμμικής περιοχής των φασμάτων $(F(R)h\nu)^{0.5}$ ως προς $h\nu$, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.18.



Εικόνα 3. 18: Ενέργεια διακένου ζώνης για τα δείγματα TiO_2 και N-TiO_2 .

Τα ενεργειακά διάκενα των παραγόμενων δειγμάτων TiO₂ και N-TiO₂ (βλ. Πίνακα 3.5) αποκάλυψαν ότι υπάρχει μείωση του E_g, σε σύγκριση με το καθαρό TiO₂, λόγω της πρόσμιξης με N. Αυτό μπορεί να σχετίζεται με καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, καθώς ο καταλύτης χρειάζεται χαμηλότερη ενέργεια για να ενεργοποιηθεί.

Πίνακας 3. 5: Ενέργειες διακένου ζώνης για τα δείγματα TiO₂ και N-TiO₂.

Δείγμα	Ενέργεια διακένου ζώνης (eV)
TiO ₂	3,23
N-TiO ₂	2,88

Συνολικά, στον παρακάτω Πίνακα 3.6 φαίνονται τα χαρακτηριστικά των νανοσκόνων που παρασκευάστηκαν στη διπλωματική εργασία.

Πίνακας 3. 6: Χαρακτηριστικά (δομικά και μορφολογικά) των κόνων TiO₂ και ZnO που παρασκευάστηκαν.

Δείγμα	Μέσο μέγεθος (DLS) (nm)	Κρυσταλλική Δομή	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών	Μορφή κρυσταλλιτών	Ενεργειακό διάκενο (E _g)
ZnO	25.9	βουρτσίτη	20.3	«ράβδοι»	3,32
N-ZnO	41.3	βουρτσίτη	16.1	«ράβδοι»	3,28
TiO ₂	27	ανατάσης	21.3	«σφαιροειδής»	3,23
N-TiO ₂	27.43	ανατάσης-ρουτίλιο	16.3	«σφαιροειδής»	2,88

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3^ο)

1. Susini, J., X-ray optics & X-ray microscopies: new challenges, European Synchrotron Radiation Facility.
2. Bouroushian, M., 2005. Solid State Chemistry, Athens, National Technical University of Athens (NTUA). (In Greek).
3. Ochsenkuhn, M., 2020. XRD, Class materials for the MSc Materials Science and Engineering, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Greece.
4. Barick, K.C., S. Nigam, D. Bahadur, (2010), «Nanoscale assembly of mesoporous ZnO: A potential drug carrier», *Journal of Materials Chemistry*, 20 (31): 6446-6452.
5. Yu, W., J. Zhang, T. Peng, (2016), «New insight into the enhanced photocatalytic activity of N-, C- and S-doped ZnO photocatalysts», *Applied Catalysis B: Environmental*, 181: 220-227.
6. Xie, Y., Y. He, P.L Irwin, T. Jin, X. Shi, (2011), «Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni*», *Applied and Environmental Microbiology*, 77 (7):2325-2331.
7. Monshi, A., M.R. Foroughi, M.R. Monshi, (2012), «Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD», *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2 (3): 154-160.
8. Kumar, B.V., H.S.B. Naik, D. Girija, B.V. Kumar, (2011), «ZnO nanoparticle as catalyst for efficient green one-pot synthesis of coumarins through Knoevenagel condensation», *Journal of Chemical Sciences*, 123: 615-621.
9. Papadimitriou, D., 2003. Optical Spectroscopy: Methods of Optical and Structural Characterization, Athens, 317-322. (In Greek).
10. 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
11. .
12. Theophanides, T., 1978. Infrared and Raman spectroscopy of biological molecules. NATO Advanced Study Institute. D Reidel Publishing Co, Dordrecht, 1978.
13. Bacaksiz, E., M. Parlak, M. Tomakin, A. Ozcelik, M. Karakiz, M. Altunbas, (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.

14. 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.
15. 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.
16. Wang, J.; Liu, P.; Fu, X.; Li, Z.; Han, W.; Wang, X. Relationship between oxygen defects and the photocatalytic property of ZnO nanocrystals in nafion membranes. *Langmuir* 2008, 25, 1218–1223.
17. Choudhary, P.O., Choudhary, P., 2017. Scanning Electron Microscope: Advantages and Disadvantages in Imaging Components, 6 (7), 1877-1882.
18. Bihari, P., 2008. Optimized dispersion of nanoparticles for biological in vitro and in vivo studies. *Particle and Fibre Toxicology*, 5 (14)
19. 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.
20. Kulkarni, S. K., 2015. *Nanotechnology: principles and practices*, 3rd edition, 171-172. ISBN-13: 978-3319091709
21. Reusch, W., 2013. *UV-Visible Spectroscopy*.
22. Ebraheem, S. and A. El-Saied, 2013, «Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO₂ by Using Diffuse Reflectance Technique,» *Materials Sciences and Applications*, pp. 324-329.
23. Kokhanovsky, A. A., (2007), «Physical interpretation and accuracy of the Kubelka–Munk theory,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, p. 2210–2216.
24. Bulut, Y. and H. Aydin, (2006), «A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells» *Desalination*, p. 259–267.
25. Ali, T.; Tripathi, P.; Azam, A.; Raza, W.; Ahmed, A.S.; Ahmed, A.; Muneer, M. Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation. *Mater. Res. Express*. 2017, 4, 12.
26. Huang, K.; Chen, L.; Xiong, J.; Liao, M., 2012, Preparation and Characterization of Visible-Light Activated Fe-N Co-Doped TiO₂ and Its Photocatalytic Inactivation Effect on Leukemia Tumors. *Int. J. Photoenergy*, 2012, 9.

27. Abdulla-Al-Mamun, M.; Kusumoto, Y.; Islam, M.S., 2012, Enhanced photocatalytic cytotoxic activity of Ag@Fe-doped TiO₂ nanocomposites against human epithelial carcinoma cells. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 5460–5469.
28. Sua, Y.; Xiao, Y.; Li, Y.; Du, Y.; Zhang, Y., 2011, Preparation, photocatalytic performance and electronic structures of visible-light-driven Fe–N-codoped TiO₂ nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.*, 126, 761–768.
29. Hanaor, D.A.H.; Sorrell, C.C., 2011, Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.*, 46, 855–874.
30. U. Balachandran, N.G. Eror., 1982, Raman spectra of titanium dioxide. *J Solid State Chem*, 42, pp. 276-282.
31. Ali, T., P. Tripathi, A. Azam, W. Raza, A. Ahmed, A. Ahmed and M. Muneer, 2017, "Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation," *Mater. Res. Express*, vol. 4, no. 2.
32. X. Cheng, X. Yu, Z. Xing and L. Yang, "Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ and its enhanced visible-light photocatalytic activity," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, pp. 1706-1711, 2016.
33. S. P. S. Porto, P. A. Fleury and T. C. Damen, 1967, "Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂ and MnF₂," *Physical Reviews Journal*, vol. 154, no. 2, p. 522.
34. A. León, P. Reuquen, C. Garín, R. Segura, P. Vargas, P. Zapata and P. A. Orihuela, *Applied Sciences* 7 (1), 1-9(2017).
35. N. Rab, F. Chong, H. Mohamed and W. Lim, *Journal of Physics: Conference Series*, 1123, 1-8 (2018).

Κεφάλαιο 4^ο:Μελέτη φωτοκαταλυτικής δράσης

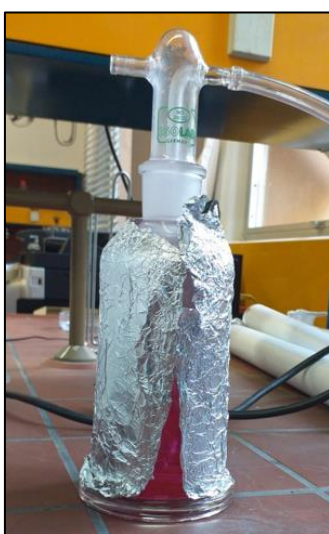
4.1. Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας

Αρχικά, παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα ροδαμίνης 6G (Rh6G), $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, συγκέντρωσης 3 ppm, προσθέτοντας την κατάλληλη ποσότητα ρύπου σε 250 mL απιονισμένου νερού και αναδεύοντας υπό σκοτάδι, με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα, μέχρι πλήρους διάλυσης του ρύπου (Εικόνα 4.1).

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 4.2).

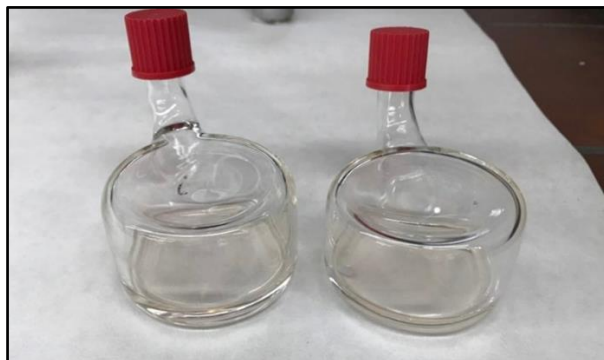


Εικόνα 4. 1: Υδατικό διάλυμα ροδαμίνης 6G.



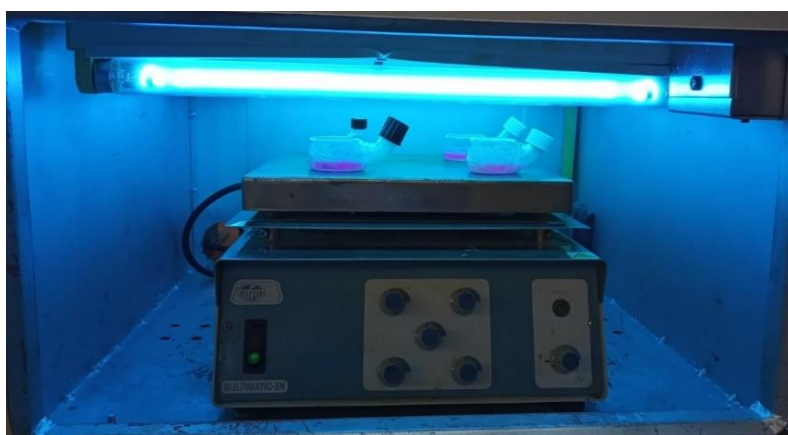
Εικόνα 4. 2: Διαδικασία οξυγόνωσης της ροδαμίνης 6G.

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 4.3. Οι κυψελίδες αυτές δεν απορροφούν ακτινοβολία υψηλότερη από τα 320 nm, καθώς είναι κατασκευασμένες από γυαλί τύπου Pyrex.



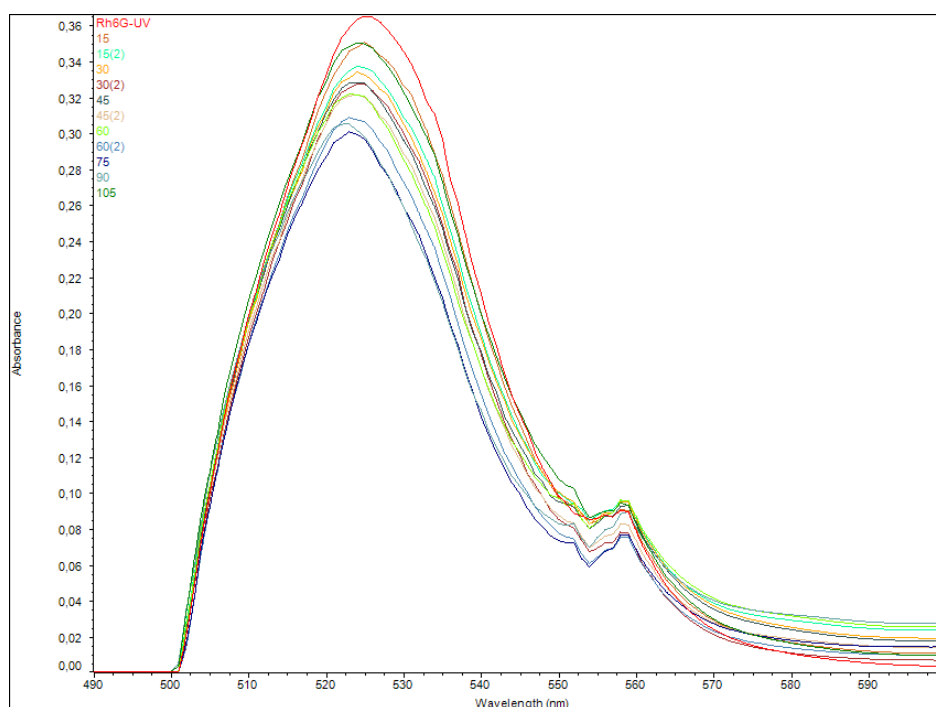
Εικόνα 4. 3: Κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φωτοκατάλυσης.

Στη συνέχεια, για την έναρξη των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, υδατικά διαλύματα ροδαμίνης 6G των 5 mL, παρουσία 5 mg των υπό εξέταση καταλυτών (ZnO, N-ZnO, TiO₂ και N-TiO₂), 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 4.4, ενώ καθόλη τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης παραμένει υπό συνεχή ανάδευση. Η απόσταση μεταξύ των λαμπτήρων και του συστήματος καταλύτη-ροδαμίνης 6G ήταν 10 cm σε κάθε κύκλο πειραμάτων.



Εικόνα 4. 4: Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης παραγόμενων δειγμάτων παρουσία υδατικού διαλύματος ροδαμίνης 6G υπό την επίδραση υπερύδους ακτινοβολίας.

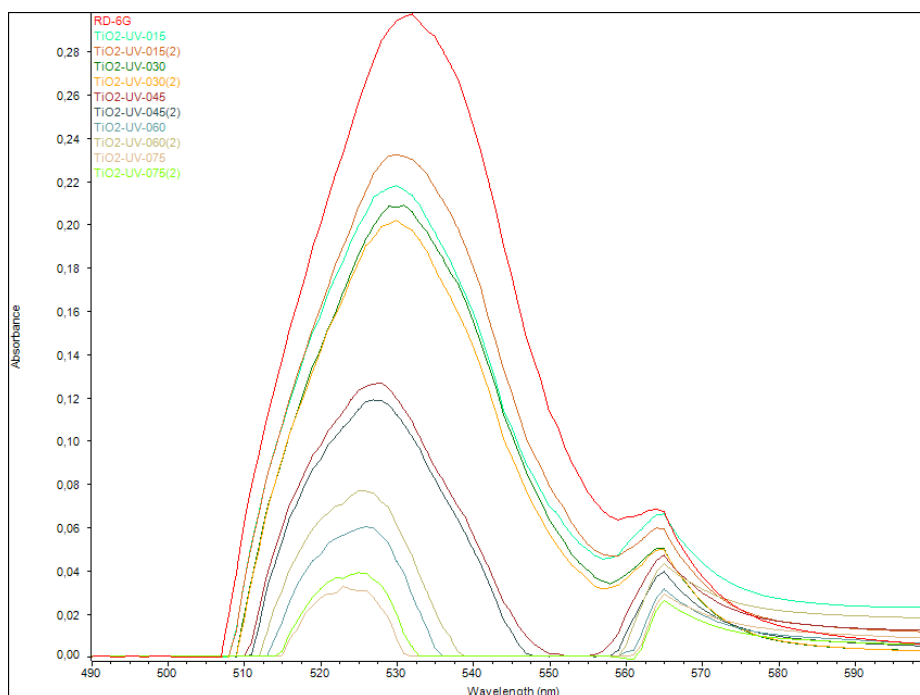
Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των μελετώμενων καταλυτών, και κατά συνέπεια η ορυκτοποίηση του ρύπου, αξιολογούταν με τη λήψη δείγματος σε τακτά χρονικά διαστήματα (ανά 15 min). Η απόδοση αποχρωματισμού της ροδαμίνης 6G προσδιοριζόταν μέσω μεταβολής της απορρόφησής της στο μέγιστο μήκος κύματος (λ_{\max}) με το φασματοφωτόμετρο UV-Vis Thermo Scientific Evolution 200. Το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης του υδατικού διαλύματος ροδαμίνης 6G προσδιορίστηκε στα 527 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).



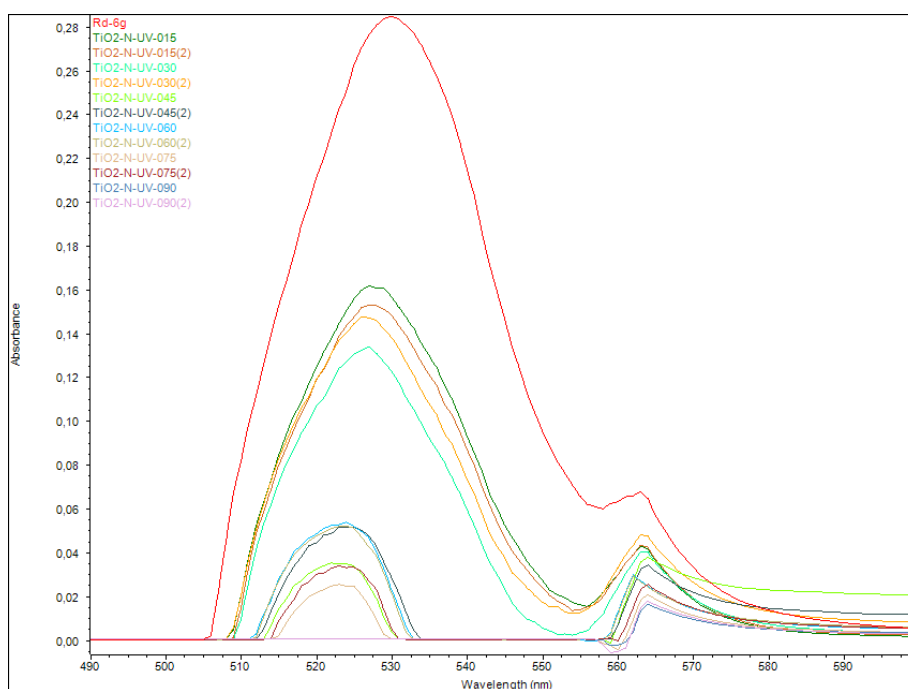
Εικόνα 4. 5: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη φωτόλυσης της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.

Όπως φαίνεται και από την Εικόνα 4.5, ο συγκεκριμένος ρύπος εμφανίζει ένα μικρό ποσοστό φωτόλυσης υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, η οποία ωστόσο δεν είναι αρκετά έντονη, ώστε να προκαλέσει την αποδόμηση του ρύπου στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια, στις Εικόνες 4.6-4.9, παρουσιάζονται τα φάσματα που προέκυψαν από την προσθήκη 5 mg του εκάστοτε εξεταζόμενου καταλύτη για την αποδόμηση του ρύπου. Το κάθε φάσμα παρουσιάζει την απορρόφηση εκάστου δείγματος ανά 15 min, μέχρις ότου το διάλυμα

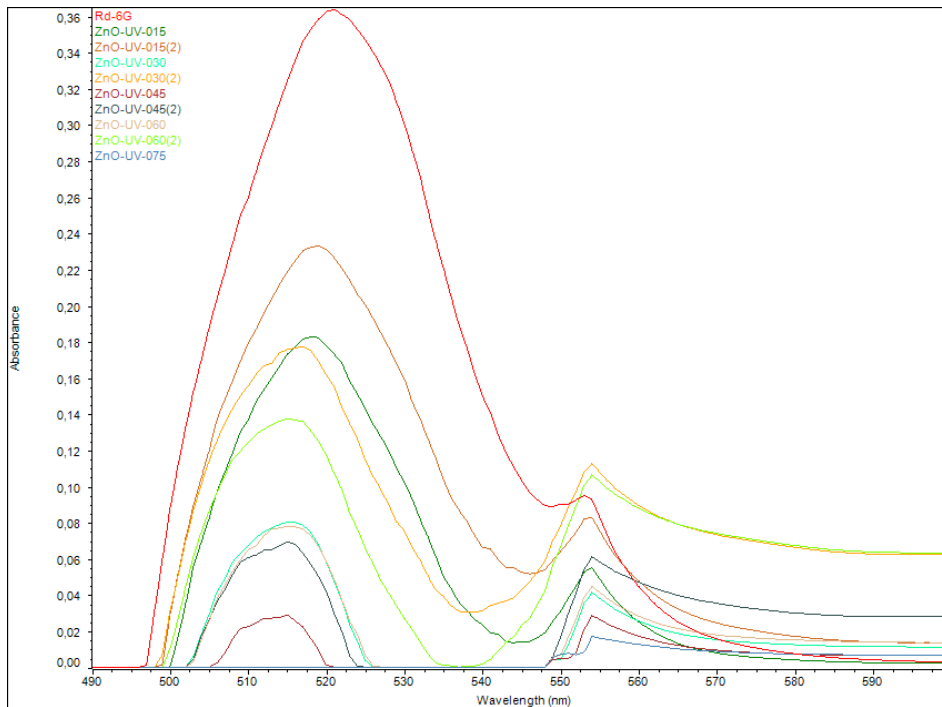
του ρύπου να αποχρωματιστεί (Εικόνα 4.10), και κατά συνέπεια, η κύρια κορυφή της καμπύλης του φάσματος να μηδενιστεί, γεγονός που αποτελεί και την ένδειξη της πλήρους αποδόμησης του ρύπου (ροδαμίνη 6G).



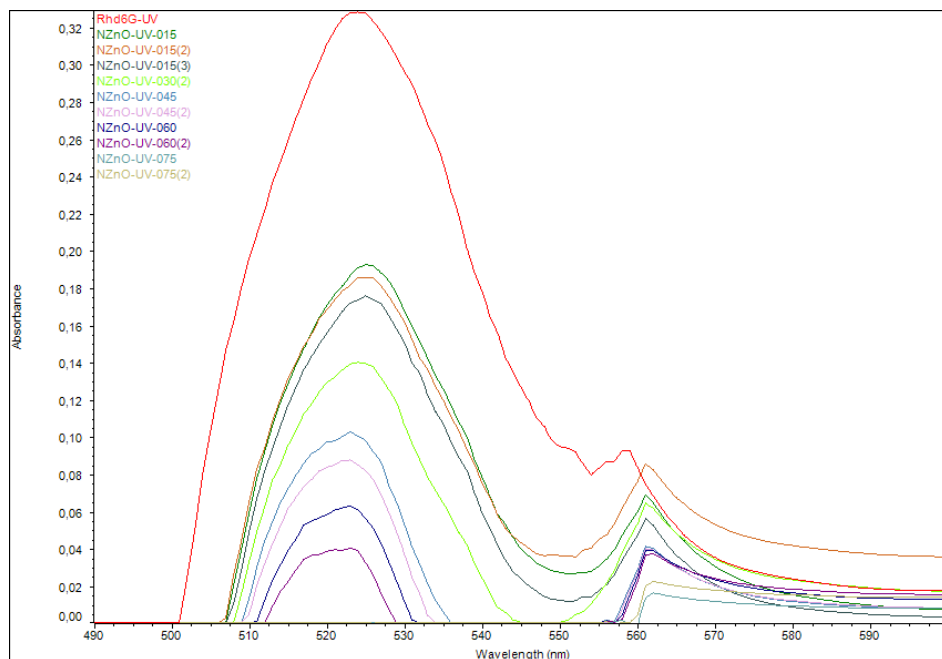
Εικόνα 4. 6: Φάσματα απορρόφησης για τη μελέτη της φωτοκαταλυτική δράσης του καθαρού TiO_2 έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση υπερύδρους ακτινοβολίας.



Εικόνα 4. 7: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη της φωτοκαταλυτική δράσης του χημικά τροποποιημένου με άζωτο TiO_2 (N-TiO_2) έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση υπερύδρους ακτινοβολίας.



Εικόνα 4. 8: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη της φωτοκαταλυτική δράσης του καθαρού ZnO έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.



Εικόνα 4. 9: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη της φωτοκαταλυτική δράσης του χημικά τροποποιημένου ZnO με πρόσμιξη αζώτου έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.



Εικόνα 4. 10: Σταδιακός αποχρωματισμός 5 mL διαλύματος ροδαμίνης 6G συγκέντρωσης 3 ppm με χρήση νανοσωματιδίων ZnO (5 mg).

Για την επεξεργασία των παραπάνω φασμάτων, οι μέγιστες τιμές έντασης της απορρόφησης που εντοπίζονται κυρίως στο μήκος κύματος $\lambda_{\max}=527\text{nm}$ με μερικές μικρές αυξομειώσεις, που οφείλονται στη χαμηλή συγκέντρωση του διαλύματος, καταγράφονται για κάθε χρονική στιγμή και υπολογίζεται η μέση τιμή των δύο επαναλήψεων, που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε κύκλο πειραμάτων. Επίσης, με βάση την παρακάτω εξίσωση (Εξίσωση 4.1), υπολογίζεται η τυπική απόκλιση δx των μετρήσεων x_i από την μέση τιμή \bar{x} , για ρυθμό επαναλήψεων $n=2$.

$$\delta x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (4.1)$$

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων βασίζεται στον νόμο του Beer-Lambert, που αναφέρει πως η απορροφητικότητα ενός διαλύματος είναι ευθέως ανάλογη με την συγκέντρωση της απορροφητικής ουσίας του διαλύματος και που η αναλυτική του μορφή δίνεται στην παρακάτω εξίσωση (Εξίσωση 4.2):

$$A = -\log\left(\frac{I_i}{I_0}\right) = -\log(T) = \varepsilon * l * C \quad (4.2)$$

όπου:

- A είναι η απορροφητικότητα,
- T είναι η διαπερατότητα,
- I είναι η ένταση της ακτινοβολίας, αφού διαπεράσει το δείγμα,
- I₀ είναι η αρχική ένταση της ακτινοβολίας,
- L είναι η απόσταση, που διανύει η ακτινοβολία μέσα στο δείγμα,
- C είναι η συγκέντρωση της ουσίας, και

- Ε είναι η σταθερά μοριακής απορροφητικότητας για συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία.

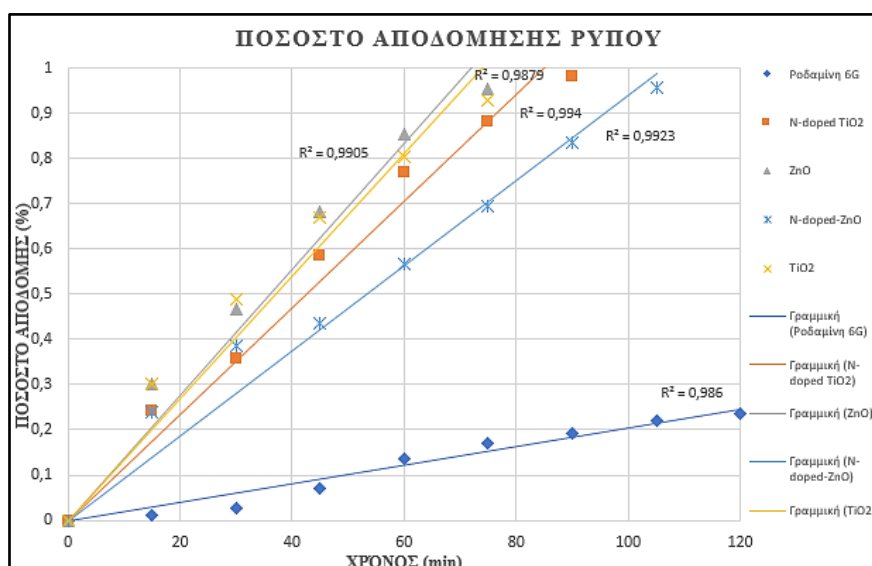
Με βάση τον νόμο αυτό, υπολογίζεται αρχικά το ποσοστό φωτόλυσης που εμφανίζει ο ρύπος, και ακολούθως, ο βαθμός αποδόμησης του ρύπου, που οφείλεται στην φωτοκαταλυτική δράση των εξεταζόμενων δειγμάτων. Ο σταδιακός αποχρωματισμός των δειγμάτων ροδαμίνης 6G προσδιορίζεται μέσω μεταβολής της απορρόφησής της στο μέγιστο μήκος κύματος και ο προσδιορισμός της φωτοκαταλυτικής απόδοσης υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας γίνεται χρήση της ακόλουθης εξίσωσης (Εξίσωση 4.3):

$$\text{Απόδοση φωτοκατάλυσης(\%)} = \frac{C - C_0}{C_0} * 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} * 100\% \quad (4.3)$$

όπου:

- C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος ροδαμίνης 6G,
- C είναι η τελική συγκέντρωση του διαλύματος ροδαμίνης 6G,
- A_0 είναι η αρχική απορρόφηση του διαλύματος ροδαμίνης 6G, και
- A είναι η τελική απορρόφηση του διαλύματος ροδαμίνης 6G.

Στην Εικόνα 4.11 παρουσιάζεται η γραφική αναπαράσταση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της ροδαμίνης 6G (συγκέντρωσης 3 ppm) ανά 15 min, που προκύπτει με βάση την παραπάνω εξίσωση υπολογισμού για τον εκάστοτε εξεταζόμενο καταλύτη, καθώς και της απόδοσης της φωτόλυσης του ρύπου υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.



Εικόνα 4. 11: Διάγραμμα απόδοσης φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του διαλύματος ροδαμίνης 6G (συγκέντρωση 3 ppm) με την χρήση 5 mg του εκάστοτε καταλύτη, καθώς και της φωτόλυσης του ρύπου υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται φωτόλυση του ρύπου απουσία καταλυτών σε ποσοστό της τάξης του 23%, σε χρόνο 75 min. Αυτό το ποσοστό φωτόλυσης του ρύπου επιβεβαιώνεται βιβλιογραφικά, καθώς έχει καταγραφεί ότι απουσία καταλύτη ο συγκεκριμένος ρύπος (ροδαμίνη 6G) φωτολύεται σε ποσοστό 22%, που αποτελεί τιμή παρόμοιας τάξης με το ποσοστό φωτόλυσης, το οποίο παρατηρήθηκε στην παρούσα μελέτη [1].

Επίσης, προκύπτει ότι και οι 4 νανο-καταλύτες εμφανίζουν έντονη φωτοκαταλυτική δράση αποδόμησης του ρύπου υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, οι καταλύτες TiO_2 και ZnO απουσία πρόσμιξης, παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δράση, καθώς αποδομούν πλήρως το διάλυμα ρύπου συγκέντρωσης 3 ppm σε χρόνο 75 min. Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με τη διεθνή βιβλιογραφία για τη φωτοκατάλυση της ροδαμίνης 6G και άλλων δομών της ροδαμίνης, καθώς οι καταλύτες αυτοί είναι οι κορυφαίοι και οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι για την έντονη φωτοκαταλυτική τους δράση υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας [1-4].

Από την άλλη πλευρά, παρατηρείται χαμηλότερη απόδοση των χημικά τροποποιημένων με άζωτο καταλυτών N-TiO_2 και N-ZnO , που απαιτούν 90 και 105 min αντίστοιχα, για την πλήρη αποδόμηση του ρύπου. Η μειωμένη δραστηριότητα αποδόμησης του ρύπου που παρουσιάζουν τα δείγματα με πρόσμιξη υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, μπορεί να δικαιολογηθεί, δεδομένου ότι η πρόσμιξη των ημιαγωγών, έχει ως στόχο την ελάττωση του ενεργειακού τους διακένου και την δυνατότητα εκμετάλλευσης μεγαλύτερου εύρους της ηλιακής ακτινοβολίας, όπως το ορατό φάσμα [5], ενώ πολλές αναφορές έχουν γίνει σχετικά με τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δράσης ημιαγωγών παρουσία πρόσμιξης υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, αλλά και της παράλληλης ενίσχυσής της υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας [6].

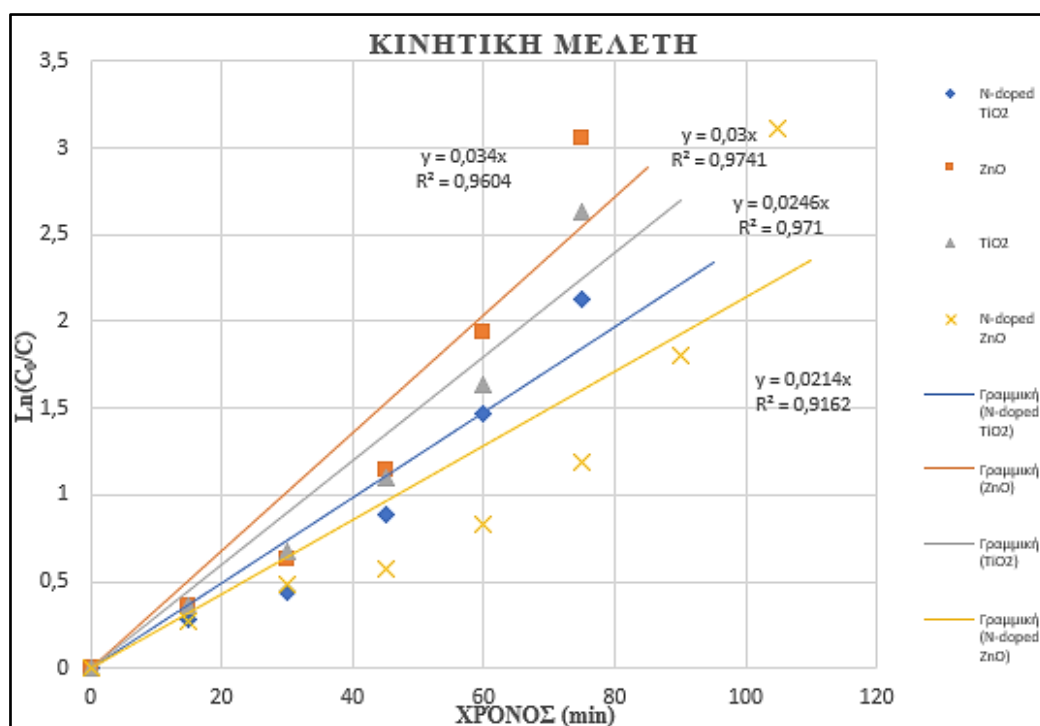
Στην συνέχεια, προσδιορίζεται η κινητική της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του υγρού οργανικού ρύπου στην επιφάνεια των νανοσωματιδιακών ημιαγωγών, σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood, το οποίο αποτελεί ένα από τα επικρατέστερα μοντέλα. Για πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος, η κινητική της αντίδρασης περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση (Εξίσωση 4.4):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{LH} * K_L * C_{eq} = k *_{app} * C_{eq} \quad (4.4)$$

Από την εξίσωση αυτή, προκύπτει η Εξίσωση (4.5), με βάση την οποία υπολογίζονται οι φαινόμενες σταθερές κινητικής k_{app} της φωτοκατάλυσης, που λαμβάνει χώρα με την προσθήκη των καταλυτών:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} * t \quad (4.5)$$

Για τον λόγο αυτό, αναπαρίσταται σε διάγραμμα (Εικόνα 4.12) η μεταβολή του νεπέριου λογαρίθμου του λόγου της αρχικής συγκέντρωσης προς την τελική για κάθε χρονική στιγμή, συναρτήσει του χρόνου. Με βάση την γραμμική εξάρτηση, και από την κλίση της βέλτιστης ευθείας, προκύπτει η εκάστοτε σταθερά κινητικής k_{app} κάθε φωτοκαταλυτικής διεργασίας, ενώ οι τιμές των αποτελεσμάτων παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 4.1.



Εικόνα 4. 12: Διάγραμμα κινητικής μελέτης της φωτόλυσης της ροδαμίνης 6G και της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης, με χρήση των εξεταζόμενων καταλυτών.

Πίνακας 4. 1: Φαινόμενες κινητικές σταθερές k_{app} (min^{-1}) για την φωτοκατάλυση της ροδαμίνης 6G υπό UV ακτινοβολία, παρουσία και μη, των εξεταζόμενων καταλυτών.

Δείγμα	Φαινόμενη κινητική σταθερά φωτοκατάλυσης k_{app} (min^{-1})	R^2
ZnO	$3,46\text{E-}02 \pm 2,4\text{E-}3$	0,964
N-ZnO	$2,16\text{E-}02 \pm 2,1\text{E-}03$	0,918
TiO ₂	$3,05\text{E-}02 \pm 2,3\text{E-}03$	0,976
N-TiO ₂	$2,48\text{E-}02 \pm 2,2\text{E-}03$	0,972
ροδαμίνη 6G	$2,29\text{E-}03 \pm 7,7\text{E-}04$	0,985

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.12, τα δεδομένα προσαρμόζονται σε ικανοποιητικό βαθμό στο μοντέλο κινητικής Langmuir-Hinshelwood 1^{ης} τάξης με τις τιμές του R^2 να

κυμαίνονται από 0,918 έως 0,985. Σύμφωνα με τις τιμές του παραπάνω πίνακα (Πίνακας 4.1) και όπως είναι αναμενόμενο και από τα ποσοστά αποδόμησης του ρύπου, τη μεγαλύτερη σταθερά κινητικής διαθέτουν οι φωτοκαταλύσεις που πραγματοποιούνται παρουσία των εξεταζόμενων καταλυτών χωρίς πρόσμιξη, και πιο συγκεκριμένα, η φωτοκατάλυση με χρήση ZnO διαθέτει τιμή σταθεράς $k_{app}=3,46 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, ενώ αυτή με χρήση νανοσωματιδίων TiO_2 έχει $k_{app}=3,05 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, για τιμές συγκεντρώσεων ρύπου στο εύρος 20-150 ppm, η k_{app} της φωτοκατάλυσης της ροδαμίνης 6G με χρήση του καταλύτη ZnO κυμαίνεται μεταξύ $0,0115-0,0299 \text{ min}^{-1}$, με τη μεγαλύτερη τιμή να παρουσιάζεται για την χαμηλότερη συγκέντρωση [7]. Συνεπώς, για την χαμηλότερη τιμή της συγκέντρωσης του ρύπου στα 3 ppm, η αύξηση της σταθεράς της κινητικής στην τιμή $0,0346 \text{ min}^{-1}$, που υπολογίστηκε στην παρούσα εργασία είναι αποδεκτή. Αντίστοιχα, και στην περίπτωση του καταλύτη TiO_2 οι τιμές που αναφέρονται για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 3 ppm κυμαίνονται στο εύρος $1,7 \times 10^{-2}$ έως και $2,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, επιβεβαιώνοντας το αποτέλεσμα που προέκυψε ($k_{app}= 3,05 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) για την συγκέντρωση ρύπου των 3 ppm [1].

4.2. Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας

Αρχικά, παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα ροδαμίνης 6G (Rh6G), $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$, συγκέντρωσης 3 ppm, προσθέτοντας την κατάλληλη ποσότητα ρύπου σε 250 mL απιονισμένου νερού και αναδεύοντας υπό σκοτάδι, με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα, μέχρι πλήρους διάλυσης του ρύπου.

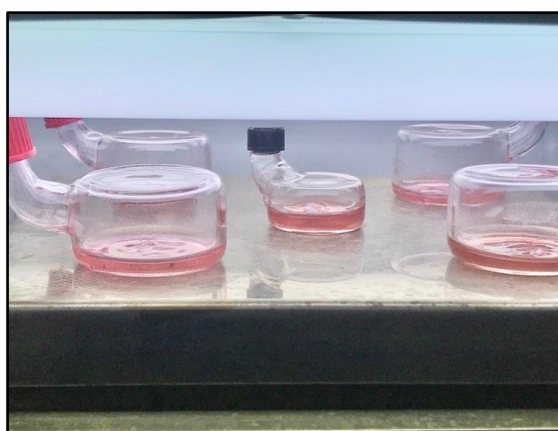
Ακολούθως, το διάλυμα του ρύπου τοποθετήθηκε σε κατάλληλο δοχείο (bubbler), προκειμένου να πραγματοποιηθεί οξυγόνωσή του με υπερκάθαρο αέριο O_2 για 1h υπό σκοτάδι.

Για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν ειδικά γυάλινα δοχεία/κυψελίδες, που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο του παρόντος κεφαλαίου.

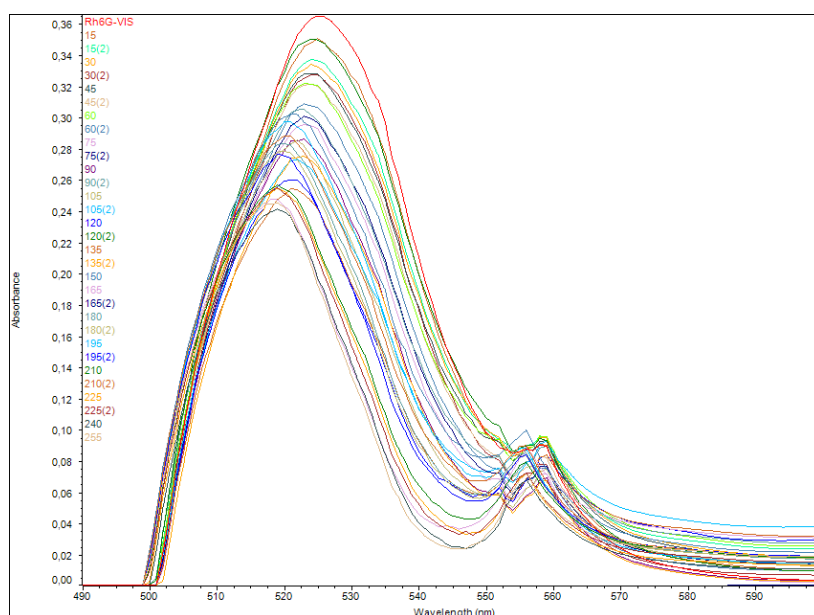
Στη συνέχεια, για την έναρξη των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, υδατικά διαλύματα ροδαμίνης 6G των 5 mL, παρουσία 5 mg των υπό εξέταση καταλυτών (ZnO, N-ZnO, TiO_2 και N- TiO_2), προστέθηκαν στις ειδικές κυψελίδες. Το προς μελέτη σύστημα τοποθετείται σε ειδικό χώρο με ανακλαστικά τοιχώματα από Pyrex ($\lambda_{cutoff}=320 \text{ nm}$), εξοπλισμένο με 4 παράλληλους λαμπτήρες ορατού φωτός (Osram 15W/865, LUMINUX Cool daylight, 900 lm, 19 kWh/1000h) (Εικόνα 4.13), ενώ καθόλη τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης παραμένει υπό συνεχή ανάδευση. Η απόσταση μεταξύ των λαμπτήρων και του συστήματος καταλύτη-ροδαμίνης 6G ήταν 10 cm σε κάθε κύκλο πειραμάτων.

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 6G προσδιοριζόταν μέσω μεταβολής

της απορρόφησής της στο μέγιστο μήκος κύματος (λ_{\max}) με το φασματοφωτόμετρο UV-Vis Thermo Scientific Evolution 200. Το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης του υδατικού διαλύματος ροδαμίνης 6G προσδιορίστηκε στα 527 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).



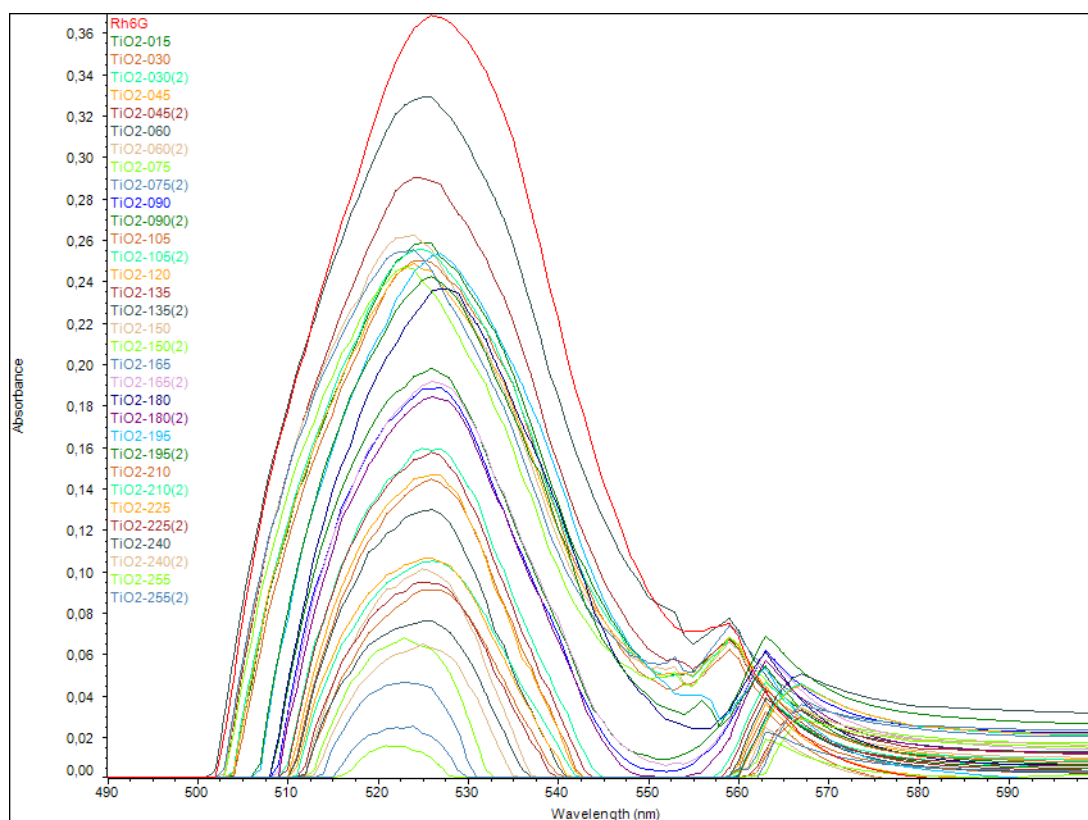
Εικόνα 4. 13: Μελέτη φωτοκαταλυτικής απόδοσης εξεταζόμενων δειγμάτων παρουσία υδατικού διαλύματος ροδαμίνης 6G υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.



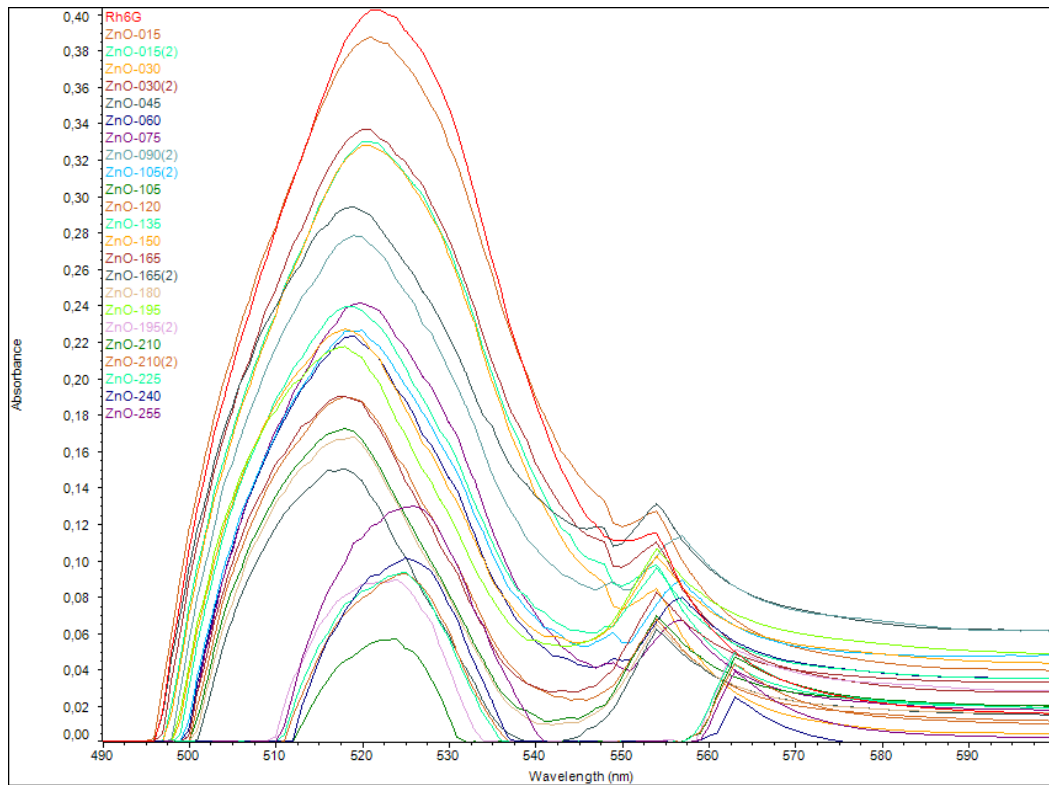
Εικόνα 4. 14: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη φωτόλυσης της ροδαμίνης 6G (συγκέντρωση 3 ppm) ανά 15 min υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα (Εικόνα 4.14), ο συγκεκριμένος ρύπος εμφανίζει ένα μικρό ποσοστό φωτόλυσης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, η οποία ωστόσο δεν είναι αρκετά έντονη, ώστε να προκαλέσει την αποδόμηση του ρύπου στο συγκεκριμένο χρόνο, καθώς μετά από χρόνο 255 min η κύρια κορυφή του φάσματος εμφανίζει ένταση απορρόφησης ίση με 0,26A, σε σύγκριση με την αρχική απορρόφηση της τάξης των 0,35A για t=0 min.

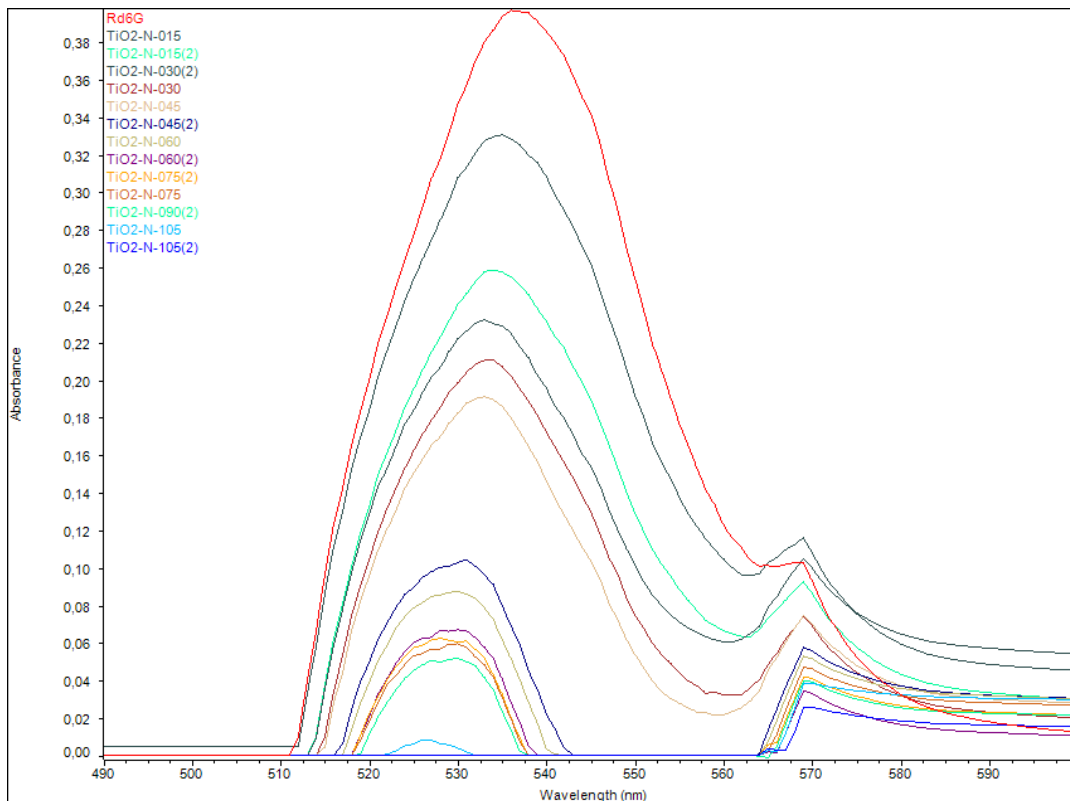
Ακολούθως, στις Εικόνες ?-?, παρουσιάζονται τα φάσματα που προέκυψαν από την προσθήκη 5 mg του εκάστοτε εξεταζόμενου δείγματος για την αποδόμηση 5 mL διαλύματος ροδαμίνης 6G αρχικής συγκέντρωσης 3 ppm. Το κάθε φάσμα περιλαμβάνει την απορρόφηση εκάστου δείγματος ανά 15 min, μέχρι το δείγμα να αποχρωματιστεί, και συνεπώς, η κύρια κορυφή της καμπύλης του φάσματος να μηδενιστεί, γεγονός που αποτελεί και την ένδειξη πλήρους αποδόμησης του ρύπου.



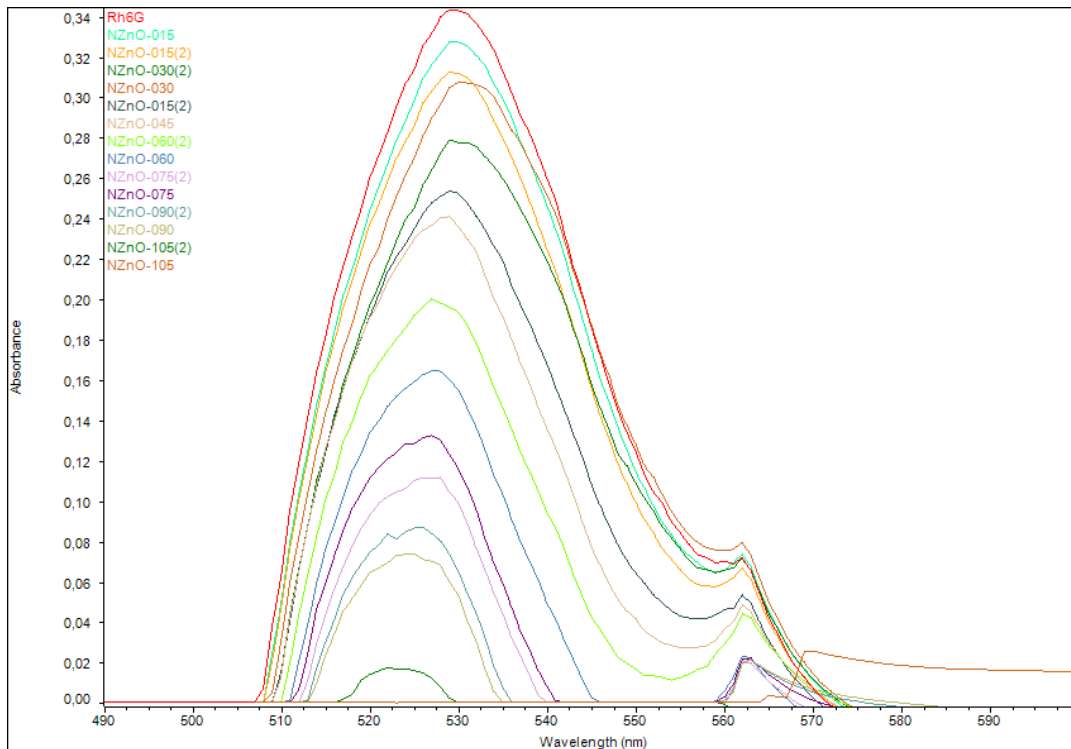
Εικόνα 4. 15: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του καθαρού TiO_2 έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.



Εικόνα 4. 16: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του καθαρού ZnO έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

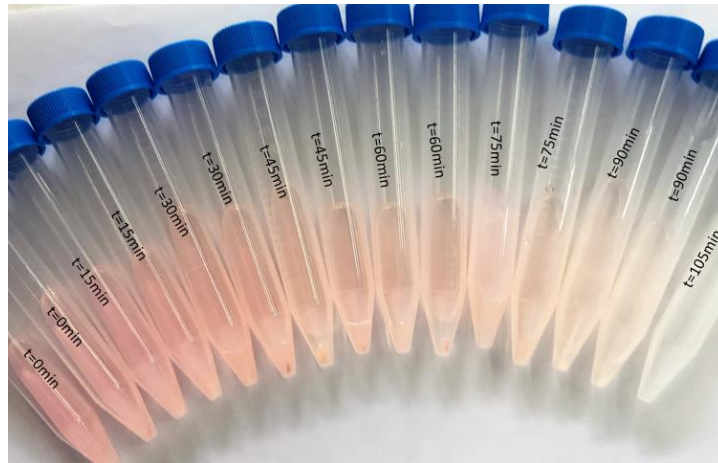


Εικόνα 4. 17: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του N-TiO₂ έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.



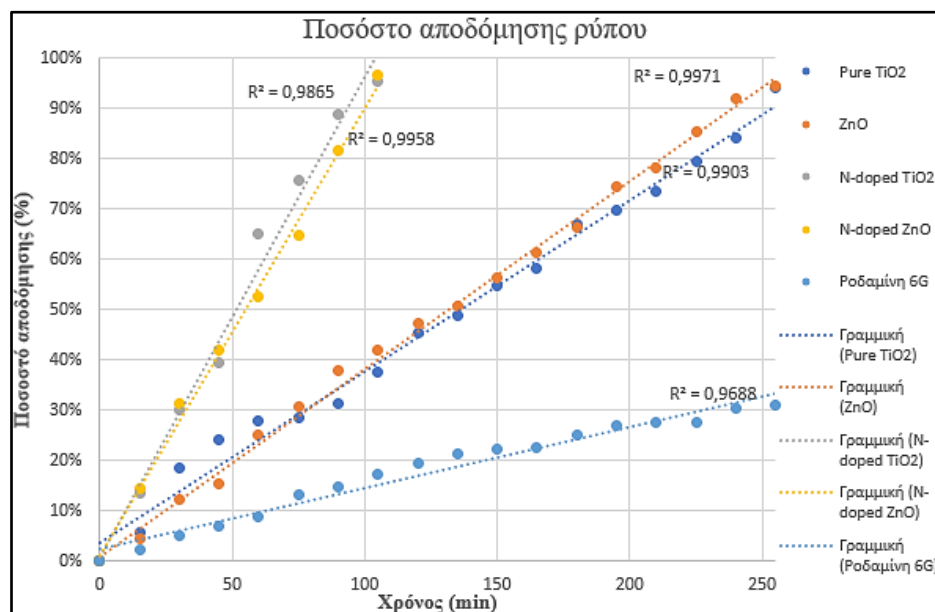
Εικόνα 4. 18: Φάσματα απορρόφησης για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του N-ZnO έναντι της ροδαμίνης 6G ανά 15 min υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

Όπως είναι φανερό από τα φάσματα των Εικόνων 4.15-4.18, οι καταλύτες TiO_2 και ZnO απουσία πρόσμιξης, απαιτούν μεγάλο χρονικό διάστημα (255 min) για να αποδομήσουν τον ρύπο, καθώς η ένταση της κύριας κορυφής των φασματικών καμπύλων απορρόφησης της ροδαμίνης 6G μειώνεται με αργό ρυθμό. Αντιθέτως, σύμφωνα με τα φάσματα των Εικόνων ?-?, προκύπτει ότι η πρόσμιξη με άζωτο αυξάνει σε πολύ μεγάλο βαθμό την καταλυτική δράση, καθώς οι ημιαγωγοί με πρόσμιξη επιτυγχάνουν πλήρη αποδόμηση του οργανικού ρύπου σε 105 min, αφού η ένταση της φασματικής καμπύλης για $t=105$ min στο $\lambda_{\text{max}}=527$ nm είναι μηδενική. Αυτό γίνεται εμφανές και μέσω του πλήρους αποχρωματισμού των δειγμάτων, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.19, που αποτελεί και ένδειξη απουσίας της ροδαμίνης 6G και την μετατροπή της σε μη τοξικά προϊόντα.



Εικόνα 4. 19: Πλήρης αποδόμηση του ρύπου και αποχρωματισμός των δειγμάτων που προκύπτουν μετά την φυγοκέντριση για διάφορες χρονικές στιγμές με την χρήση N-ZnO.

Για την επεξεργασία των παραπάνω φασμάτων έγινε η παραδοχή ότι οι μέγιστες τιμές έντασης της απορρόφησης εντοπίζονται κυρίως στο μήκος κύματος $\lambda_{\max}=527$ nm και οι μερικές μικρές αυξομειώσεις, που οφείλονται στη χαμηλή συγκέντρωση του διαλύματος, όπως εξηγήθηκε και παραπάνω δεν επηρεάζουν την εφαρμογή του νόμου Beer-Lambert. Έτσι, οι μέγιστες τιμές έντασης για κάθε χρονική στιγμή καταγράφονται και υπολογίζεται το ποσοστό φωτόλυσης που εμφανίζει ο ρύπος, και ακολούθως, ο βαθμός αποδόμησης του ρύπου, που οφείλεται στην φωτοκαταλυτική δράση των νανοσωματιδιακών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν με χρήση της εξίσωσης που χρησιμοποιήθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο.

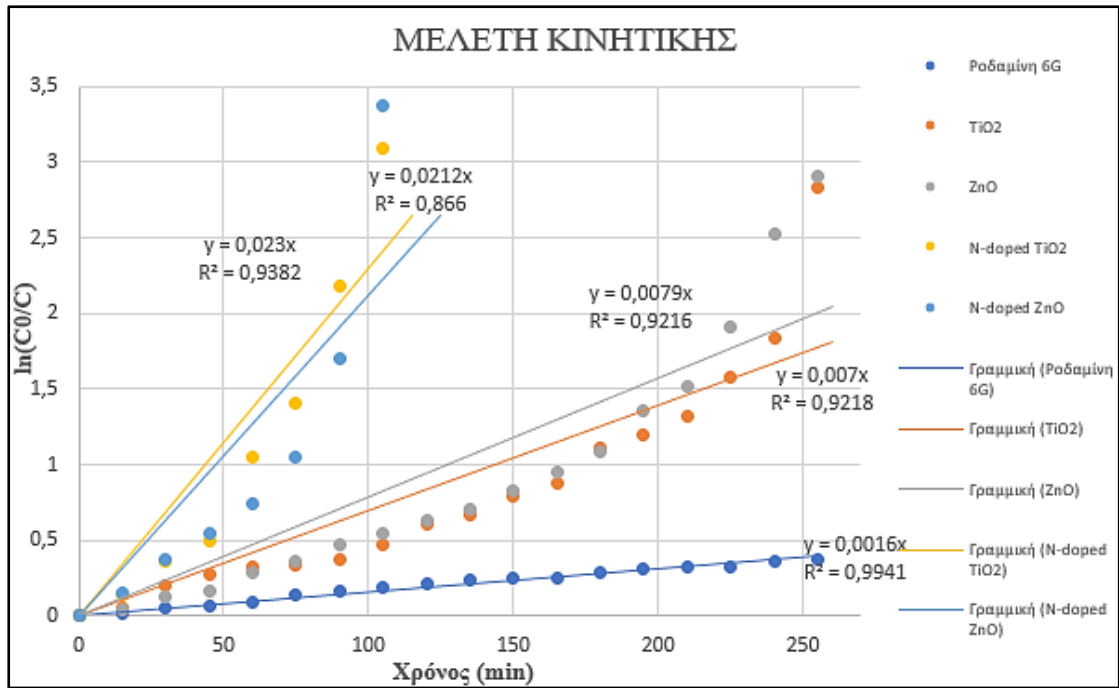


Εικόνα 4. 20: Διάγραμμα απόδοσης φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του διαλύματος ροδαμίνη 6G (συγκέντρωση 3 ppm) με την χρήση 5 mg του εκάστοτε εξεταζόμενου καταλύτη, καθώς και της φωτόλυσης του ρύπου υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

Όσον αφορά την σταθερότητα του ρύπου, παρατηρείται ότι το ποσοστό φωτόλυσης φτάνει το 30% σε διάστημα μεγαλύτερο των 4 h. Ωστόσο, για χρόνο 105 min παρατηρείται πως το ποσοστό φωτόλυσης είναι 19%, το οποίο είναι ελαφρώς μικρότερο σε σχέση με το ποσοστό φωτόλυσης 21%, που εμφανίζει ο ρύπος υπό υπεριώδη ακτινοβολία. Προκύπτει το συμπέρασμα λοιπόν πως η επίδραση του είδους της ακτινοβολίας δεν επηρεάζει την φωτόλυση του ρύπου. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία και συμβαίνει γιατί καθώς το διάλυμα ρύπου απορροφά ενέργεια με τη μορφή ακτινοβολίας, η ροδαμίνη 6G μεταβαίνει στην διεγερμένη κατάσταση από την οποία στην συνέχεια επιστρέφει στην θεμελιώδη απελευθερώνοντας ενέργεια, αποδομείται από την φωτόλυση ή αντιδρά με το οξυγόνο δημιουργώντας ρίζες οξυγόνου, οι οποίες αντιδρούν με τον ρύπο προκαλώντας την παραγωγή οξειδωμένων προϊόντων [1].

Σύμφωνα με το διάγραμμα της Εικόνας 4.20, παρατηρείται η επιτυχημένη φωτοκαταλυτική δράση των χημικά τροποποιημένων με άζωτο νανοσωματιδίων TiO_2 και ZnO , καθώς επιτυγχάνουν πλήρη αποδόμηση του ρύπου συγκέντρωσης 3 ppm υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας σε 105 min. Επίσης, παρατηρείται ότι οι χωρίς προσμίξεις καταλύτες ZnO και TiO_2 εμφανίζουν μικρή φωτοκαταλυτική δράση, που επιτυγχάνει την αποδόμηση του ρύπου σε διάστημα μεγαλύτερο των 4,5 h. Η δράση αυτή εμφανίζεται παρά την μη ύπαρξη υπεριώδους ακτινοβολίας, που επιτρέπει την μεταφορά ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας και την αντίστοιχη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αυτό μπορεί να αποδοθεί στην νανοσωματιδιακή δομή και επιφάνεια των παραπάνω ημιαγωγών και όχι στην απορρόφηση ορατού φωτός, καθώς οι ημιαγωγοί αυτοί απαιτούν την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας για την εμφάνιση καταλυτικής δράσης [8].

Στην συνέχεια, όπως αναλύθηκε και παραπάνω, προσδιορίζεται η κινητική της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του υγρού οργανικού ρύπου στην επιφάνεια των νανοσωματιδιακών ημιαγωγών, με βάση το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood, που αποτελεί ένα από τα επικρατέστερα μοντέλα. Έτσι, προκύπτουν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.21 και στον Πίνακα 4.2.



Εικόνα 4. 21: Διάγραμμα κινητικής μελέτης της φωτόλυσης της ροδαμίνης 6G και της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης με χρήση των εξεταζόμενων καταλυτών υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

Πίνακας 4. 2: Φαινόμενες σταθερές κινητικής k_{app} (min^{-1}) της φωτοκατάλυσης της ροδαμίνης 6G υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας με χρήση των εξεταζόμενων δειγμάτων καταλυτών.

Δείγμα	Φαινόμενη κινητική σταθερά φωτοκατάλυσης k_{app} (min^{-1})	R^2
ZnO	$7,89\text{E-}03 \pm 7,2\text{E-}03$	0,922
N-ZnO	$2,12\text{E-}02 \pm 2,1\text{E-}03$	0,866
TiO ₂	$6,98\text{E-}03 \pm 8,3\text{E-}04$	0,922
N-TiO ₂	$2,30\text{E-}02 \pm 2,5\text{E-}03$	0,938
ροδαμίνη 6G	$1,60\text{E-}03 \pm 2,4\text{E-}04$	0,994

Όπως επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του Πίνακα 4.2, οι κινητικές της φωτοκατάλυσης με χρήση χημικά τροποποιημένων νανοσωματιδίων με άζωτο παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές με μικρή διαφορά μεταξύ τους, συγκεκριμένα με τιμές της τάξης των $2,12 \times 10^{-2}$ και $2,30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ για το N-ZnO και N-TiO₂, αντίστοιχα. Αντίθετα, οι κινητικές σταθερές φωτοκατάλυσης με χρήση των νανοσωματιδίων χωρίς πρόσμιξη είναι μια τάξη μικρότερες, σε σχέση με αυτών με πρόσμιξη, ενώ εμφανίζουν μεταξύ τους μικρή διαφορά της τάξης του $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Η κοινή αυτή συμπεριφορά μπορεί να ερμηνευτεί από το γεγονός ότι η δράση τους οφείλεται στις επιφανειακές και μορφολογικές ιδιότητες τους, όπως εξηγήθηκε παραπάνω. Επιβεβαιώνεται με αυτόν το τρόπο, η ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δράσης υπό το ορατό φως με την χρήση πρόσμιξης αζώτου και στις δύο περιπτώσεις των ημιαγωγών. Τέλος, παρατηρείται πως η σταθερά κινητικής της φωτόλυσης του ρύπου υπό ορατή ακτινοβολία $k_{app} = 1,60 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ εμφανίζει τιμή παρόμοια με εκείνη υπό υπεριώδη ακτινοβολία $k_{app} = 2,29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 4^ο)

1. E. Pino, C. Calderón, F. Herrera, G. Cifuentes, and G. Arteaga, “Photocatalytic Degradation of Aqueous Rhodamine 6G Using Supported TiO₂ Catalysts. A Model for the Removal of Organic Contaminants From Aqueous Samples,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, p. 365, May 2020, doi: 10.3389/FCHEM.2020.00365/BIBTEX.
2. C. Zhang, J. Zhang, Y. Su, M. Xu, Z. Yang, and Y. Zhang, “ZnO nanowire/reduced graphene oxide nanocomposites for significantly enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine 6G,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 56, pp. 251–255, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.PHYSE.2013.09.020
3. O. Sacco, M. Stoller, V. Vaiano, P. Ciambelli, A. Chianese, and D. Sannino, “Photocatalytic degradation of organic dyes under visible light on n-doped TiO₂ photocatalysts,” *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/626759.
4. D. Litic, C. Coromelci-Pastravanu, I. Cretescu, I. Poullos, and C. D. Stan, “Photocatalytic treatment of rhodamine 6G in wastewater using photoactive ZnO,” *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/475131.
5. P. Huo et al., “Incorporation of N–ZnO/CdS/Graphene oxide composite photocatalyst for enhanced photocatalytic activity under visible light,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. C, no. 670, pp. 198–209, 2016, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2016.01.247
6. S. Du, J. Lian, and F. Zhang, “Visible Light-Responsive N-Doped TiO₂ Photocatalysis: Synthesis, Characterizations, and Applications,” *Transactions of Tianjin University*, vol. 28, no. 1, pp. 33–52, Feb. 2022, doi: 10.1007/S12209-021-00303-W/FIGURES/17
7. S. P. Patil, V. S. Shrivastava, and G. H. Sonawane, “Photocatalytic degradation of Rhodamine 6G using ZnO-montmorillonite nanocomposite: a kinetic approach,” *New pub: Balaban*, vol. 54, no. 2, pp. 374–381, Apr. 2014, doi: 10.1080/19443994.2014.883334.
8. H. Ariga et al., “Surface-mediated visible-light photo-oxidation on pure TiO₂(001),” *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 41, pp. 14670–14672, Oct. 2009, doi: 10.1021/JA9066805/SUPPL_FILE/JA9066805_SI_001.PDF

Κεφάλαιο 5^ο: Συμπεράσματα και προοπτικές

5.1. Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τους χαρακτηρισμούς που έλαβαν χώρα με τη χρήση μεθόδων ενόργανης ανάλυσης, όπως περίθλασης ακτίνων X, φασματοσκοπίας Raman και FTIR, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και τεχνικής δυναμικής σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκε επιτυχής σύνθεση νανοσωματιδίων μη τροποποιημένου ZnO και N-doped ZnO με τη μέθοδο της ελεγχόμενης καθίζησης, που εμφανίζουν καθαρή δομή βουρτσιτή. Η μελέτη δυναμικής σκέδασης φωτός DLS προσδιορίζει το μέγεθος ~ 25 και 40 nm για ZnO και N-doped ZnO, αντίστοιχα, ενώ τα φάσματα FTIR αποδεικνύουν την καθαρότητα των παραγόμενων σκονών. Επίσης παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel νανοσωματίδια TiO₂ και N-doped TiO₂.

Τα ενεργειακά διάκενα των TiO₂, N-doped TiO₂, ZnO και N-doped ZnO προσδιορίστηκαν με UV-Vis και έλαβαν τις τιμές: 3,23, 2,88, 3,32 και 3,28 eV, αντίστοιχα. Συνολικά παρατηρήθηκε μια μικρή μείωση της τιμής με τη χημική τροποποίηση του αζώτου σε σχέση με τα καθαρά οξείδια.

Υπό ακτινοβολία υπεριώδους ακτινοβολίας, επιτεύχθηκε η πλήρης αποδόμηση του οργανικού ρύπου ροδαμίνης 6G συγκέντρωσης 3ppm σε 75min με χρήση των φωτοκαταλυτικών νανοσωματιδίων ZnO και TiO₂, όπου τα νανοσωματίδια ZnO εμφανίζουν καλύτερη απόδοση της αποδόμησης του οργανικού ρύπου. Αντίθετα, διαπιστώθηκε πως η πρόσμιξη με άζωτο αν και συνοδεύτηκε από μικρή μείωση του ενεργειακού διακένου των δύο τροποποιημένων ημιαγωγών δεν ευνόησε την καταλυτική δραστηριότητα υπό υπεριώδη ακτινοβολία.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων υπό ορατή ακτινοβολία, πραγματοποιήθηκε επιτυχής διεύρυνση της απορρόφησης ακτινοβολίας στο ορατό φάσμα με τη χρήση της πρόσμιξης του αζώτου. Υπό την επίδραση της ορατής ακτινοβολίας, οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των χημικά τροποποιημένων με άζωτο νανοσωματιδίων ενισχύθηκαν σημαντικά καθώς σημειώθηκε πλήρης αποδόμηση του ρύπου σε χρονικό διάστημα 105min για το N-doped TiO₂, και με k_{app} του οποίου προσδιορίστηκε ίση με την τιμή $2,30 \cdot 10^{-2} \pm 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ και ίση με $2,12 \cdot 10^{-2} \pm 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ για την περίπτωση του N-doped ZnO, αντίστοιχα. Επίσης, σημαντικά μειωμένα σε σύγκριση με τη δράση τους υπό την υπεριώδη ακτινοβολία παρουσιάστηκε η απόδοση των καθαρών καταλυτών υπό την επίδραση της ορατής ακτινοβολίας να αποδομήσουν διάλυμα ίδιας συγκέντρωσης ρύπου ροδαμίνης 6G καθώς χρειάστηκαν 4 ώρες και 30 λεπτά για να παρατηρηθεί πλήρης αποχρωματισμός του διαλύματος, επιβεβαιώνοντας έτσι την ανάγκη για χημική τροποποίησή τους για την εμφάνιση φωτοκαταλυτικής δράσης υπό το ορατό φως. Στην παρούσα διπλωματική επιτυγχάνεται,

αύξηση στην απόδοση αποδόμησης κατά 61% και 63% αντίστοιχα, συγκριτικά με την απόδοση 39% και 37% των μη χημικά τροποποιημένων με άζωτο καταλυτών υπό ορατή ακτινοβολία.

Συμπερασματικά, η εφαρμογή των προχωρημένων μεθόδων οξειδωσης μπορούν να οδηγήσουν επιτυχώς σε πλήρη αποδόμηση της οργανικής βαφής ροδαμίνης 6G με τη χρήση των νανοσωματιδιακών ημιαγωγών ZnO και TiO₂ υπό υπεριώδη ακτινοβολία. Ωστόσο, με την χημική τροποποίηση με άζωτο των δυο κυριότερων αυτών ημιαγωγών καθίσταται δυνατή η μετατροπή της διεργασίας σε φιλικότερη προς το περιβάλλον, καθώς μειώνεται το ενεργειακό κόστος και ενισχύεται η καταλυτική δράση τους υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας σε τέτοιο βαθμό που να εμφανίζει μικρή διαφορά στην απόδοση σε σύγκριση με αυτήν της χρήσης UV φωτοκατάλυσης.

5.2. Προτάσεις για το μέλλον

Παρά την επιτυχημένη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης υπό την ορατή ακτινοβολία περαιτέρω έρευνα είναι απαραίτητη για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής αποδοτικότητας των παραγόμενων νανοσωματιδίων TiO₂ και ZnO, αλλά και τη μελέτη παραγόντων σημαντικών όπως η επίδραση του pH, για την πλήρη κατανόηση της διεργασίας της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης οργανικών υγρών ρύπων.

Περαιτέρω έρευνα του μηχανισμού φωτοκατάλυσης και μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ καταλύτη και ρύπου θα δώσει σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο με τον οποίο επιτυγχάνεται η αποδόμηση του ρύπου. Πιο συγκεκριμένα, η εύρεση του μηχανισμού οξειδωσης για κάθε ημιαγωγό ξεχωριστά είναι απαραίτητη, καθώς ο κάθε καταλύτης παρουσίασε επιλεκτική και διαφοροποιημένη δράση στον ρύπο ροδαμίνη 6G. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με την χρήση κατάλληλων καταναλωτών των παραγόμενων οξειδωτικών ριζών και οπών που ευθύνονται για την αποδόμηση του ρύπου.

Επίσης, είναι χρήσιμη η μελέτη της φωτοκαταλυτικής απόδοσης σε διάφορες τιμές του pH του διαλύματος και επιλογή των βέλτιστων συνθηκών για αύξηση της αποδοτικότητας καθώς και χρήση υψηλότερων συγκεντρώσεων διαλύματος ρύπου για τον προσδιορισμό της μέγιστης δυνατής αποδόμησης που επιτυγχάνεται από τους παραγόμενους καταλύτες. Επιπλέον, επιθυμητός είναι ο ποιοτικός προσδιορισμός με χρήση μεθόδων όπως μέσω της υγρής χρωματογραφίας, των πλήρη αποδομημένων προϊόντων των δειγμάτων ροδαμίνης 6G για την διασφάλιση της μη τοξικότητας αυτών και της ασφαλούς εναπόθεσής τους στους υδάτινους αποδέκτες. Τέλος, η εφαρμογή των παραπάνω ημιαγωγών για την αποδόμηση άλλων οργανικών ρύπων, χρωστικών, φαινολών ή ακόμα και μείγματα αυτών ή χρήση πραγματικών αποβλήτων θα βοηθούσαν στη νμελέτη της επίδραση των άλλων συστατικών που εντοπίζονται στους ρυπασμένους υδάτινους πόρους και την διερεύνηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης σε πιο ρεαλιστικά σενάρια.