



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ**

**Σύνθεση και μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων  
νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους με πυρήνα τροποποιημένης  
τιτανίας και κέλυφος αργύρου**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Αναστασία-Αντωνία Αλιβιζάτου**

**Επιβλέπουσα: Τσετσέκου Αθηνά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.**

**ΑΘΗΝΑ, 2022**





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**  
**ΥΛΙΚΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ**

**Σύνθεση και μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων  
νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους με πυρήνα τροποποιημένης  
τιτανίας και κέλυφος αργύρου**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Αναστασία-Αντωνία Αλιβιζάτου**

**Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Τσετσέκου Αθηνά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.**

**Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις: \_\_/\_\_/2022**

**Α. Τσετσέκου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. .... (Υπογραφή)**  
**Η. Χαλικιά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. .... (Υπογραφή)**  
**Ν. Παπασιώπη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. .... (Υπογραφή)**

**ΑΘΗΝΑ, 2022**



## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας κατά τη διάρκεια του εαρινού εξαμήνου του Ακαδημαϊκού Έτους 2021-2022, στο πλαίσιο του Προγράμματος Προπτυχιακών Σπουδών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη της κας Αθηνάς Τσετσέκου, Καθηγήτριας του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. με συνεξεταστές την κα Ηλιάννα Χαλικιά, Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. και την κα Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.

Αντικείμενο της εργασίας αποτελεί η σύνθεση και η μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους με πυρήνα τροποποιημένης τιτανίας και κέλυφος αργύρου.

Έχοντας ολοκληρώσει τη διπλωματική εργασία μου και κατ' επέκταση τις προπτυχιακές σπουδές μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή τους.

Πρωτίστως, θα επιθυμούσα να εκφράσω προσωπικά τις θερμές ευχαριστίες μου στην επιβλέπουσα της διπλωματικής μου εργασίας, κα Αθηνά Τσετσέκου για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος και καινοτόμου θέματος διπλωματικής εργασίας και για τη διαρκή υποστήριξη, βοήθεια και καθοδήγηση της.

Ακολουθώς, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτορα Μιχαέλα Παπαγεωργίου. Η καθοδήγηση, οι επιστημονικές συμβουλές, η πρακτική βοήθεια και το αμέριστο ενδιαφέρον της λειτούργησαν καταλυτικά για την επιτυχή διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τη Δρ. Ιωάννα Κίτσου για τις ιδιαίτερα εύστοχες και βοηθητικές επισημάνσεις και συμβουλές της κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Ακόμα, ευχαριστώ θερμά όλη την επιστημονική ομάδα του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας για το φιλικό και ευχάριστο περιβάλλον που μου προσέφεραν.

Καταληκτικά, θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου στο οικογενειακό και φιλικό μου περιβάλλον, οι οποίοι με στήριξαν καθημερινά, πίστεψαν σε εμένα και κατέβαλαν κόπο και προσπάθεια για να φτάσω σε αυτό το στάδιο της ζωής μου.

## Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, η μελέτη των καινοτόμων νανοϋλικών με δομή πυρήνα-κελύφους έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Στη παρούσα διπλωματική εργασία έγινε η σύνθεση και μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους με πυρήνα τροποποιημένης τιτανίας και κέλυφος αργύρου. Τα νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους τιτανίας/αργύρου χαρακτηρίστηκαν μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητές τους, εξετάστηκαν με τη χρήση του μοντέλου αντίδρασης της αναγωγής του ρύπου 4-νιτροφαινόλη με χρήση φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους (UV-Vis).

## Abstract

In recent years, the study of innovative core-shell nanomaterials has attracted the interest of the scientific community. In this thesis, the synthesis and study of the photocatalytic properties of core-shell nanomaterials with modified TiO<sub>2</sub> core and silver shell was carried out. The TiO<sub>2</sub>/silver core-shell nanomaterials were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The photocatalytic properties of the materials were investigated by using the model reaction of the reduction of 4-nitrophenol using UV-Vis spectroscopy.

## Περιεχόμενα

Πρόλογος .....	1
Περίληψη .....	3
Abstract .....	3
Εικόνες .....	7
Διαγράμματα .....	10
Πίνακες .....	11
1 Εισαγωγή .....	12
2 Οργανικοί Ρύποι και 4-Νιτροφαινόλη .....	17
2.1 Ρύπανση υδάτων από οργανικούς ρύπους .....	17
2.2 4-Νιτροφαινόλη (4-NP) και τρόποι αντιμετώπισης .....	19
3 Κατάλυση, Νανοκατάλυση και Φωτοκατάλυση.....	23
3.1 Αρχές κατάλυσης .....	23
3.2 Νανοκατάλυση .....	24
3.3 Αρχές φωτοκατάλυσης.....	26
4 Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO <sub>2</sub> ) .....	28
4.1 Χαρακτηριστικά TiO <sub>2</sub> .....	28
4.2 Προβλήματα TiO <sub>2</sub> ως φωτοκαταλύτης και τρόποι αντιμετώπισης.....	30
4.3 Παράγοντες που επιδρούν στην φωτοκαταλυτική απόδοση του TiO <sub>2</sub> .....	31
4.3.1 Νόθευση TiO <sub>2</sub> με άζωτο προς βελτίωση φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων	34
5 Νανοδομημένα Αργύρου (AgNPs) και Ανθρακικός Αργυρος (Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....	36
5.1.1 Νανοδομημένα αργύρου (AgNPs) και εφαρμογή στην κατάλυση .....	36
5.1.2 Ανθρακικός άργυρος (Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) και εφαρμογή στη φωτοκατάλυση .....	38
6 Νανοϋλικά Πυρήνα-Κελύφους .....	41
7 Νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους TiO <sub>2</sub> @Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Ag .....	44
7.1.1 Νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους TiO <sub>2</sub> @Ag .....	44



7.1.2	Νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους $\text{TiO}_2@ \text{Ag}_2\text{CO}_3$ .....	44
8	Μέθοδοι Χαρακτηρισμού .....	46
8.1	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	46
8.2	Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis).....	49
9	Σύνθεση Υλικών .....	53
9.1	Σύνθεση $\text{TiO}_2$ .....	53
9.1.1	Σύνθεση νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2$ .....	54
9.1.2	Σύνθεση σφαιριδίων $\text{TiO}_2$ .....	54
9.2	Σύνθεση $\text{TiO}_2@ \text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}$ .....	55
9.3	Πειραματικές διεργασίες .....	57
10	Αξιολόγηση φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών μέσω της μελέτης της πρότυπης αντίδρασης αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροφαινόλη με βοροϋδρίδιο του νατρίου ( $\text{NaBH}_4$ ).....	61
11	Αποτελέσματα.....	63
11.1	1 <sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία ( $\text{TiAg1}$ ) .....	63
11.1.1	Χαρακτηρισμός δομής με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και ανάλυσης EDS του δείγματος $\text{TiAg1}$ .....	63
11.1.2	Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του δείγματος $\text{TiAg1}$ έναντι της αναγωγής του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλης .....	67
11.2	2 <sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία ( $\text{TiAg2}$ ) .....	71
11.2.1	Χαρακτηρισμός δομής με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και ανάλυσης EDS του δείγματος $\text{TiAg2}$ .....	71
11.2.2	Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του δείγματος $\text{TiAg2}$ έναντι της αναγωγής του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλης .....	76
11.3	3 <sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία ( $\text{TiAg3}$ ) .....	80
11.3.1	Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του δείγματος $\text{TiAg3}$ έναντι της αναγωγής του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλης .....	80
11.4	4 <sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία ( $\text{TiAg4}$ ) .....	82

11.4.1	Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του δείγματος TiAg4 έναντι της αναγωγής του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλης .....	82
11.5	5η Πειραματική Διεργασία (TiAg5).....	83
11.5.1	Χαρακτηρισμός δομής με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και ανάλυσης EDS του δείγματος TiAg5 .....	83
11.5.2	Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του δείγματος TiAg5 έναντι της αναγωγής του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλης .....	85
12	Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	88
12.1	Μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων σύνθεσης στη δομή και την φωτοκαταλυτική απόδοση των υλικών.....	88
12.1.1	Δομή.....	88
12.1.2	Φωτοκαταλυτική απόδοση.....	89
12.2	Σύνθεση φιλική προς το περιβάλλον και με χαμηλό κόστος.....	90
13	Συμπεράσματα .....	93
14	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....	94
15	Βιβλιογραφία .....	95

## Εικόνες

Εικόνα 1: 4-Νιτροφαινόλη ('4-Nitrophenol' 2022).....	20
Εικόνα 2: Μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης με τη χρήση καταλύτη ('Joshua Halpern and Scott Johnson' 2016) .....	24
Εικόνα 3: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης σε ημιαγωγό (Ganesan κ.ά. 2022).....	27
Εικόνα 4: Κρυσταλλική Δομή Ρουτιλίου, Μπρουκίτη, Ανατάση .....	29
Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση της επίδρασης των δομικών διαστάσεων του TiO <sub>2</sub> στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες (Nakata and Fujishima, 2012).....	32
Εικόνα 6: Διαγράμματα ενεργειακών επιπέδων για TiO <sub>2</sub> και N-TiO <sub>2</sub> (Ansari κ.ά. 2016) .....	34
Εικόνα 7: Σχηματικό διάγραμμα της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας του TiO <sub>2</sub> χωρίς νόθευση και του νοθευμένου με άζωτο TiO <sub>2</sub> (Ansari κ.ά. 2016) .....	35
Εικόνα 8: Εφαρμογές νανοσωματιδίων αργύρου (Calderón-Jiménez κ.ά. 2017) .....	36
Εικόνα 9: Δομές πυρήνα-κελύφους a) με διαφορετικό πορώδες του πυρήνα και κελύφους b) πολλαπλά κελύφη (El-Toni κ.ά. 2016) .....	42
Εικόνα 10: Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) .....	47
Εικόνα 11: Η αλληλεπίδραση μεταξύ δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σήμα που εκπέμπεται από το δείγμα (Akhtar κ.ά. 2018) .....	48
Εικόνα 12: Ακτινοβολία διερχόμενη μέσα από κυψελίδα η οποία περιέχει διάλυμα χημικής ουσίας.....	49
Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης (Sergio Braga κ.ά. 2019).....	51
Εικόνα 14: Αιώρημα νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> μετά από ανάδευση για 24 ώρες.....	54
Εικόνα 15: 0,25 g σφαιριδίων TiO <sub>2</sub> χωρίς ψήσιμο .....	55
Εικόνα 16: Ανάδευση με υπερήχους U/S αιωρήματος TiO <sub>2</sub> .....	55
Εικόνα 17: Ανάδευση αιωρήματος TiO <sub>2</sub> /Ag. Το ποτήρι ζέσεως καλύπτεται με αλουμινόχαρτο .....	56

Εικόνα 18: Στάγδην προσθήκη διαλύματος όξινου ανθρακικού νατρίου στο αιώρημα .....	56
Εικόνα 19: Αιώρημα $TiO_2@Ag_2CO_3/Ag$ .....	56
Εικόνα 20: 1 <sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία .....	57
Εικόνα 21: 2 <sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία .....	57
Εικόνα 22: Σφαιρίδια $TiO_2$ μετά από έψηση σε $500^{\circ}C$ με $5^{\circ}C/min$ για 2 ώρες με ροή αέρα.....	58
Εικόνα 23: 3 <sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία .....	58
Εικόνα 24: Νανοδοματίδια $TiO_2$ μετά από έψηση στους $600^{\circ}C$ για 4 ώρες με ρυθμό $10^{\circ}C/min$ .....	59
Εικόνα 25: 4 <sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία .....	59
Εικόνα 26: α) Νανοδοματίδια $TiO_2$ χωρίς ψήσιμο β) Νανοδοματίδια $TiO_2$ μετά από έψηση στους $450^{\circ}C$ για 30 λεπτά με ρυθμό $10^{\circ}C/min$ .....	60
Εικόνα 27: 5 <sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία .....	60
Εικόνα 28: Μικρογραφία SEM του δείγματος $TiAg1$ (X700) .....	64
Εικόνα 29: Μικρογραφία SEM του δείγματος $TiAg1$ (X1600) .....	64
Εικόνα 30: Μικρογραφία SEM του δείγματος $TiAg1$ (X3500) .....	65
Εικόνα 31: Μικρογραφία SEM του δείγματος $TiAg1$ (X7000) .....	65
Εικόνα 32: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) του δείγματος $TiAg1$ .....	66
Εικόνα 33: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) του δείγματος $TiAg1$ .....	66
Εικόνα 34: Σημειακή Στοιχειακή Ανάλυση (EDS) του δείγματος $TiAg1$ .....	67
Εικόνα 35: Μικρογραφία SEM του δείγματος $TiAg2$ (X5000) .....	72
Εικόνα 36: Μικρογραφία SEM του δείγματος $TiAg2$ (X7500) .....	72
Εικόνα 37: Μικρογραφία SEM του δείγματος $TiAg2$ (X 7500) .....	73
Εικόνα 38: Μικρογραφία SEM του δείγματος $TiAg2$ (X7500) .....	73
Εικόνα 39: Στοιχειακή Ανάλυση (EDS) του δείγματος $TiAg2$ .....	74
Εικόνα 40: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) του δείγματος $TiAg2$ .....	74

Εικόνα 41: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) του δείγματος TiAg <sub>2</sub> .....	75
Εικόνα 42: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) του δείγματος TiAg <sub>2</sub> .....	75
Εικόνα 43: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) του δείγματος TiAg <sub>2</sub> .....	76
Εικόνα 44: Μικρογραφία SEM του δείγματος TiAg <sub>5</sub> (X2500) .....	83
Εικόνα 45: Μικρογραφία SEM του δείγματος TiAg <sub>5</sub> (X7000) .....	84
Εικόνα 46: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) του δείγματος TiAg <sub>5</sub> .....	84

## Διαγράμματα

Διάγραμμα 1: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH <sub>4</sub> παρουσία TiAg1 (1ος φωτοκαταλυτικός κύκλος).....	68
Διάγραμμα 2: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH <sub>4</sub> παρουσία TiAg1 (2ος φωτοκαταλυτικός κύκλος).....	69
Διάγραμμα 3: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH <sub>4</sub> παρουσία TiAg1 (3ος φωτοκαταλυτικός κύκλος).....	70
Διάγραμμα 4: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH <sub>4</sub> παρουσία TiAg2 (1ος φωτοκαταλυτικός κύκλος).....	77
Διάγραμμα 5: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH <sub>4</sub> παρουσία TiAg2 (2ος φωτοκαταλυτικός κύκλος).....	78
Διάγραμμα 6: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH <sub>4</sub> παρουσία TiAg2 (3ος φωτοκαταλυτικός κύκλος).....	79
Διάγραμμα 7: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH <sub>4</sub> παρουσία TiAg3 .....	81
Διάγραμμα 8: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH <sub>4</sub> παρουσία TiAg4.....	82
Διάγραμμα 9: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH <sub>4</sub> παρουσία TiAg5 (1ος φωτοκαταλυτικός κύκλος).....	85
Διάγραμμα 10: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH <sub>4</sub> παρουσία TiAg5 (2ος φωτοκαταλυτικός κύκλος).....	86

## Πίνακες

Πίνακας 1: Κρυσταλλογραφικές ιδιότητες ρουτιλίου, ανατάση, μπρουκίτη (J. Zhang 2018) .....	28
Πίνακας 2: Πειραματικές διεργασίες και ονομασία των δειγμάτων.....	53
Πίνακας 3: Συνθήκες και χρόνος αντίδρασης για κάθε κύκλο φωτοκατάλυσης του δείγματος TiAg1 .....	71
Πίνακας 4: Συνθήκες και χρόνος αντίδρασης για κάθε κύκλο φωτοκατάλυσης του δείγματος TiAg2 .....	80
Πίνακας 5: Συνθήκες και χρόνος αντίδρασης για κάθε κύκλο φωτοκατάλυσης του δείγματος TiAg5 .....	87
Πίνακας 6: Ποσότητα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης και συνθήκες έψησης .....	90

## 1 Εισαγωγή

Σχεδόν κάθε ανθρώπινη δραστηριότητα η οποία καταλήγει σε υποβάθμιση ή υποτίμηση της ποιότητας του περιβάλλοντος θεωρείται ρύπανση. Η περιβαλλοντική ρύπανση δεν είναι νέο φαινόμενο, ωστόσο παραμένει ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που αντιμετωπίζει η ανθρωπότητα και η κυρίαρχη περιβαλλοντική αιτία θνησιμότητας. Το 2015 είχε αναφερθεί πως η επιβαρυνόμενη υγεία λόγω περιβαλλοντικής ρύπανσης συνιστά αίτιο για 9 εκατομμύρια πρόωρους θανάτους, οι οποίοι ήταν τρεις φορές περισσότεροι σε αριθμό από τους θανάτους από ελονοσία, AIDS και φυματίωση μαζί.

Το νερό συνιστά την πιο απαραίτητη ουσία για όλες τις μορφές ζωής. Περίπου το 71% επιφάνειας της Γης καλύπτεται από νερό αλλά μόνο το 1% είναι πόσιμο. Πάνω από 1.1 δις άνθρωποι δεν διαθέτουν επαρκές πόσιμο νερό και 1.8 εκατομμύρια παιδιά πεθαίνουν κάθε χρόνο λόγω ρυπασμένου νερού. Λόγω του αυξανόμενου ρυθμού της αστικοποίησης, της βαριάς εκβιομηχάνισης και της αλλαγής στον τρόπο ζωής των ανθρώπων ολοένα και περισσότερα επικίνδυνα απόβλητα, παραπροϊόντα έχουν ρυπάνει τις φυσικές πηγές νερού. Οι παραδοσιακές μέθοδοι για τον καθαρισμό του νερού έχουν πληθώρα μειονεκτημάτων όπως υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις και η ατελής αφαίρεση του ρύπου. Τα τελευταία χρόνια, η ετερογενής φωτοκατάλυση με ημιαγωγούς θεωρείται μια πολλά υποσχόμενη και οικονομική οδός για την αντιμετώπιση οργανικών και άλλων ρύπων. Η διεργασία βασίζεται στην επί τόπου παραγωγή ριζών υδροξυλίου υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες οι οποίες είναι ικανές να μετατρέψουν ένα μεγάλο εύρος τοξικών οργανικών ουσιών συμπεριλαμβανομένου και των μη βιολογικά διασπώμενων ουσιών σε σχετικά αβλαβή τελικά προϊόντα όπως το CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>O. Επίσης, στο πλαίσιο αυτό, μεταξύ άλλων αναδυόμενων τεχνολογιών, η νανοτεχνολογία έχει δείξει εξαιρετικές δυνατότητες για την αποκατάσταση των λυμάτων λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων των νανοϋλικών. Συγκριτικά με συμβατικές τεχνολογίες, τα νανοϋλικά παρέχουν αποδοτικότερο καθαρισμό του νερού από υδατικούς ρύπους λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας (λόγος επιφάνειας προς όγκο) και υψηλής αντιδραστικότητας τους. Η ανάπτυξη νανοπροσροφητών, νανοκαταλυτών, βιοενεργών νανοσωματιδίων, νανοδομημένων καταλυτικών μεμβρανών και νανοσωματιδίων παρέχουν μια εναλλακτική μέθοδο που μπορεί να συμβάλει στην επίλυση του προβλήματος της παγκόσμιας ρύπανσης.



Τα νανοϋλικά, εξ ορισμού διαθέτουν μία ή περισσότερες διαστάσεις στην νανοκλίμακα ( $\leq 100\text{nm}$ ) και συνεπώς επιδεικνύουν νέες ιδιότητες από τα αντίστοιχα υλικά στην μακροκλίμακα. Η σύνθεση ο χαρακτηρισμός και η εφαρμογή των νανοσωματιδίων είναι ένας από τους σημαντικότερους τομείς της νανοτεχνολογίας. Οι αυξημένες απαιτήσεις των νέων τεχνολογιών για πιο προηγμένα υλικά έχει οδηγήσει σε σταδιακή αύξηση της ερευνητικής δραστηριότητας που αφορά τα νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους ενώ η πρόοδος που έχει σημειωθεί στις τεχνικές χαρακτηρισμού έχει συνδράμει στην εδραίωση τους. Οι δομές πυρήνα-κελύφους έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς τα συγκεκριμένα νανοσωματίδια έχουν αναδυθεί στη διεπιφάνεια μεταξύ της χημείας των υλικών και πολλών άλλων πεδίων όπως η ηλεκτρονική, η βιοϊατρική, η οπτική, η κατάλυση κ.α. Πρόκειται για υλικά υψηλής λειτουργικότητας που εμφανίζουν τις διακριτές ιδιότητες των διαφορετικών υλικών που χρησιμοποιούνται μαζί. Σκοπός της επικάλυψης ενός πυρήνα μπορεί να είναι η επιφανειακή τροποποίηση, η αύξηση της σταθερότητας και της διασποράς του, η ελεγχόμενη απελευθέρωση του πυρήνα, μείωση της κατανάλωσης πολύτιμων υλικών κ.α.

#### **Στόχος διπλωματικής εργασίας**

Η 4-νιτροφαινόλη έχει καταταχθεί από τον US EPA ως ένας από τους 114 οργανικούς ρύπους προτεραιότητας. Η υψηλή σταθερότητα και διαλυτότητα της στο νερό καθιστούν την αποδόμηση της μια πολύ απαιτητική διαδικασία. Η αντίδραση της αναγωγής της διαθέτει βιομηχανική σημασία καθώς η 4-αμινοφαινόλη συνιστά σημαντικό ενδιάμεσο για την παρασκευή αναλγητικών και αντιπυρετικών φαρμάκων (π.χ. παρακεταμόλης) και αναστολέων διάβρωσης.

Το  $\text{TiO}_2$  θεωρείται το πιο δημοφιλές φωτοκαταλυτικό υλικό αφού διαθέτει χημική και βιολογική αδράνεια, φωτοσταθερότητα, φωτοενεργότητα, μεγάλη διάρκεια ζωής και υψηλή απορρόφηση στην υπεριώδη ακτινοβολία. Ωστόσο, τα σημαντικότερα μειονεκτήματα του ως φωτοκαταλύτης είναι το μεγάλο ενεργειακό διάκενο  $E_g$  μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας το οποίο απαιτεί υπεριώδη ακτινοβολία (UV) για την φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση και ο γρήγορος ανασυνδυασμός οπών-ηλεκτρονίων. Επίσης, ο άργυρος σε νανοκλίμακα διαθέτει εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες αλλά είναι επιρρεπής σε συσσωμάτωση. Ο ανθρακικός άργυρος ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) παρουσιάζει εξαιρετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στο ορατό φως αλλά είναι επιρρεπής σε φωτοδιάβρωση.

Επομένως, στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση υλικών  $\text{TiO}_2@Ag_2\text{CO}_3/\text{Ag}$  με δομή πυρήνα-κελύφους με σκοπό τη βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση του υλικού μέσω της συνεργιστικής δράσης μεταξύ φωτοκαταλυτικού υποστρώματος και καταλυτικού/φωτοκαταλυτικού κελύφους.

### **Δομή Διπλωματικής Εργασίας**

Στο κεφάλαιο 1 (Εισαγωγή) παρουσιάζεται το γενικότερο πρόβλημα της ρύπανσης και συγκεκριμένα της υδατικής ρύπανσης και η συμβολή τεχνολογιών όπως η φωτοκατάλυση και τα νανοϋλικά στον περιορισμό τους. Στη συνέχεια, περιγράφονται οι λόγοι για την αύξηση του ενδιαφέροντος για τα νανοϋλικά με δομή πυρήνα-κελύφους καθώς και τα λειτουργικά πλεονεκτήματά τους.

Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται το πρόβλημα της υδατικής ρύπανσης από οργανικούς ρύπους και συγκεκριμένα της 4-νιτροφαινόλης και οι τεχνολογίες που εφαρμόζονται για την αποδόμησή της

Στο κεφάλαιο 3 αναλύονται οι αρχές της κατάλυσης, της νανοκατάλυσης και της φωτοκατάλυσης.

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά και οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες της τιτανίας, τα βασικά προβλήματα της ως φωτοκαταλύτης και τους τρόπους αντιμετώπισης τους, την επίδραση παραμέτρων όπως η κρυσταλλογραφική φάση στην φωτοκαταλυτική απόδοση και η νόθευση της τιτανίας με άζωτο με σκοπό τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης στο ηλιακό φως.

Στο κεφάλαιο 5 περιγράφονται τα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων αργύρου και του ανθρακικού αργύρου καθώς και οι καταλυτικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες τους αντίστοιχα.

Στα κεφάλαια 6-7 αναλύονται οι κατηγορίες, ιδιότητες και εφαρμογές των νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους και πιο συγκεκριμένα των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των δομών πυρήνα-κελύφους τιτανίας και αργύρου

Στο κεφάλαιο 8 περιγράφονται οι αρχές των μεθόδων χαρακτηρισμού που αξιοποιήθηκαν στην πειραματική διεργασία.

Στα κεφάλαια 9-10 παρατίθενται οι πειραματικές διεργασίες που πραγματοποιήθηκαν για την σύνθεση νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους με τιτανία και άργυρο καθώς και η μέθοδος αξιολόγησης των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών μέσω της μελέτης

της πρότυπης αντίδρασης αναγωγής του ρύπου 4-νιτροφαινόλη με βοριοϋβρίδιο του νατρίου.

Στο κεφάλαιο 11 παρατίθενται τα αποτελέσματα από τους φωτοκαταλυτικούς κύκλους και τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και με στοιχειακή ανάλυση EDS.

Στο κεφάλαιο 12 πραγματοποιείται συζήτηση αποτελεσμάτων όπου σχολιάζεται η επίδραση ορισμένων παραμέτρων της σύνθεσης στην δομή και την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών και από τις διεργασίες που οδήγησαν στην σύνθεση επιτυχημένων φωτοκαταλυτών, αξιολογείται ποια είναι η πιο περιβαλλοντικά φιλική και οικονομική.

Στα κεφάλαια 13-14 παρατίθενται ορισμένα συμπεράσματα που προκύπτουν από την συγκεκριμένη διπλωματική εργασία καθώς και ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

# 1<sup>ο</sup> Μέρος: Θεωρητικό

## Μέρος

## 2 Οργανικοί Ρύποι και 4-Νιτροφαινόλη

### 2.1 Ρύπανση υδάτων από οργανικούς ρύπους

Η υδατική ρύπανση έχει ανθρωπογενή και φυσική προέλευση. Για παράδειγμα, οι υπόγειες πηγές νερού ενδέχεται να διαθέτουν φυσικώς δημιουργημένα μεταλλεύματα πλούσια σε τοξικά μέταλλα, τα οποία διοχετεύονται στα υδάτινα σώματα προκαλώντας ρύπανση. Οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν τη ρύπανση από οικιακά απόβλητα, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, απόβλητα από την επεξεργασία τροφίμων, ρύπους από κτηνοτροφικές δραστηριότητες, VOCs, βαρέα μέταλλα από ηλεκτρονικά απόβλητα, χημικά απόβλητα και ιατρικά απόβλητα. Αυτοί οι ρύποι μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα υγείας στους ανθρώπους όπως πόνους στο στομάχι, έμετο και τύφο. Επιπλέον, τα θρεπτικά συστατικά στο νερό μπορεί να προκαλέσουν ευτροφισμό, υπερανάπτυξη φυτών και μερικές φορές φυκιών που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε μείωση του οξυγόνου και άρα σε μεγαλύτερη ρύπανση (Ukaogo, Ewuzie, και Onwuka 2020).

Κατά τη διάρκεια του δεύτερου μισού του 20<sup>ου</sup> αιώνα, έγινε αντιληπτό πως στα υδάτινα σώματα βρίσκονται αναρίθμητοι οργανικοί ρυπαντές που προκαλούν επιβλαβείς παρενέργειες. Μια οργανική ουσία με αυξημένο ρίσκο να είναι επιβλαβής προς το περιβάλλον θεωρείται οργανικός ρύπος. Αυτοί οι ρυπαντές εισέρχονται στα υδάτινα σώματα κυρίως μέσω των βιομηχανικών και αγροτικών πρακτικών. Οι περισσότερες οργανικές ουσίες που συντίθεται έχουν μεγάλο εύρος εφαρμογών στην ανθρώπινη ζωή ωστόσο τα κατάλοιπα τους εισάγονται στον κύκλο του νερού και συνιστούν κίνδυνο για το περιβάλλον (Inamuddin, Ahamed, και Lichtfouse 2021). Οι οργανικοί ρύποι περιλαμβάνουν φυτοφάρμακα, λιπάσματα, υδρογονάνθρακες, φαινόλες, πλαστικοποιητές, διφαινύλια, απορρυπαντικά, έλαια, γράσα, φαρμακευτικά προϊόντα και πρωτεΐνες (Rashed 2013).

Κατά τη διαδικασία αποσύνθεσης των οργανικών ρύπων, το διαλυμένο οξυγόνο του νερού που βρίσκεται ο ρύπος καταναλώνεται με μεγαλύτερο ρυθμό από ό,τι μπορεί να αναπληρωθεί, προκαλώντας την εξάντληση του και σοβαρές συνέπειες για τους ζωντανούς οργανισμούς που βρίσκονται εκεί. Επίσης, τα λύματα με οργανικούς ρύπους περιέχουν μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων στερεών που μειώνουν το φως που είναι διαθέσιμο στους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς και, κατά την καθίζηση, μεταβάλλουν

τα χαρακτηριστικά της κοίτης του ποταμού, καθιστώντας τον ακατάλληλο βιότοπο για πολλούς οργανισμούς (Rashed 2013).

Οι τοξικοί οργανικοί ρύποι είναι υπεύθυνοι για την εμφάνιση πληθώρα περιβαλλοντικών προβλημάτων. Οι πιο κοινοί οργανικοί ρύποι είναι οι Έμμονοι Οργανικοί Ρύποι (Persistent Organic Pollutants ή POPs). Οι POPs είναι ουσίες που προκαλούν μεγάλη ανησυχία λόγω της τοξικότητας, της ανθεκτικότητας, της ικανότητας μεταφοράς σε μεγάλες αποστάσεις και της βιοσυσσώρευσης στα ζώα (Rashed 2013). Το 2001, οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Ευρωπαϊκή Κοινότητα και 90 άλλες χώρες υπέγραψαν μια πρωτοποριακή διεθνή περιβαλλοντική συνθήκη στη Στοκχόλμη της Σουηδίας, γνωστή ως Σύμβαση της Στοκχόλμης. Όλες οι χώρες συμφώνησαν να εξαλείψουν και να περιορίσουν την παραγωγή, χρήση ή/και απελευθέρωση 12 βασικών έμμονων οργανικών ρύπων (POPs) όπως η αλδρίνη, το χλωρδάνιο, το διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιο (DDT), η διελτρίνη, η εντρίνη, η επταχλωρική, το εξαχλωροβενζόλιο, το μιρέξ, το τοξαφένιο, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), τις πολυχλωριωμένες διβενζο-παρά-διοξίνες και τα πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια (Lu και Astruc 2020).

Για την αφαίρεση των οργανικών ρυπαντών από τα ρυπασμένα νερά έχουν χρησιμοποιηθεί ποικίλες μέθοδοι όπως η καθίζηση, ο οζονισμός, η προσρόφηση, η ανταλλαγή ιόντων, η αντίστροφη όσμωση και οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης. Ωστόσο αυτές οι μέθοδοι είναι περιοριστικές καθώς συχνά περιλαμβάνουν υψηλό κεφάλαιο και λειτουργικό κόστος (Rashed 2013).

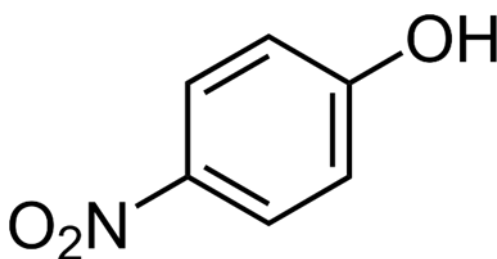
## 2.2 4-Νιτροφαινόλη (4-NP) και τρόποι αντιμετώπισης

Τα τελευταία χρόνια, έχει σημειωθεί αυξημένη ανησυχία μεταξύ των επιστημόνων και των πολιτικών διαμορφωτών αναφορικά με τις επιπτώσεις της έκθεσης των ανθρώπων και των ζωντανών οργανισμών σε χημικές ενώσεις που βρίσκονται στο περιβάλλον και συγκεκριμένα στο υδατικό. Οι φαινολικές ενώσεις βρίσκονται ανάμεσα στα χημικά που προκαλούν μεγάλη ανησυχία καθώς τείνουν να παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και να συσσωρεύονται ενώ είναι τοξικές στους ανθρώπους και τα ζώα. Η είσοδος των φαινολικών ενώσεων στο υδατικό περιβάλλον ενδέχεται να οφείλεται στην αποικοδόμηση ή αποσύνθεση της φυσικής οργανικής ύλης που υπάρχει στο νερό, στην διάθεση οικιακών και βιομηχανικών αποβλήτων στα υδατικά περιβάλλοντα και στις απορροές αγροτικών εκτάσεων (Anku, Mamo, και Govender 2017).

Οι νιτροφαινόλες είναι οργανικές ουσίες, παράγωγα των φαινολών με μία ή περισσότερες νιτρικές ομάδες σε έναν δακτύλιο βενζολίου. Διαθέτουν ισομερικές μορφές όπως μονο-νιτροφαινόλες, δινιτροφαινόλες, τρι-νιτροφαινόλες (Fatima κ.ά. 2019). Είναι ανθρωπογενείς, τοξικές, δύστηκτες και χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε χημικές βιομηχανίες για την παραγωγή φυτοφαρμάκων, φαρμάκων και βαφών. Η 2,4 δινιτροφαινόλη (DNP) εντοπίζεται σε απόβλητα βιομηχανικών εγκαταστάσεων κλωστοϋφαντουργίας, σε αστικά και αγροτικά απόβλητα. Η τρινιτροφαινόλη (TNP) χρησιμοποιούνταν κατά τη διάρκεια του Πρώτου Παγκοσμίου Πολέμου ως εκρηκτικό, αγροχημικό και χρωστικός παράγοντας. Ο US EPA έχει κατηγοριοποιήσει ορισμένες από τις νιτροφαινόλες ως ρύπους προτεραιότητας και η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση είναι τα 1 με 20 ppb (Arora, Srivastava, και Singh 2014). Είναι επιβλαβείς για τα χερσαία και υδάτινα περιβάλλοντα και κατά την εισαγωγή τους στο περιβάλλον ενδέχεται να υποστούν βιομετατροπή και να παραχθούν ενώσεις πιο τοξικές από την μητρική. Μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα υγείας όπως βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα και σε όργανα όπως οι πνεύμονες, τα μάτια, το συκώτι (Fatima κ.ά. 2019; Diaz de Tuesta κ.ά. 2020). Λόγω της υψηλής σταθερότητας και διαλυτότητας τους στο νερό η αποδόμησή τους σε μολυσμένα νερά είναι επίπονη διαδικασία. Ωστόσο έχει καταδειχθεί ως βασική ανάγκη η ανάπτυξη αποδοτικών και οικονομικών μεθόδων για την διάσπαση των νιτροφαινολών και των παράγωγων τους (Xiong κ.ά. 2019).

Οι μονο-νιτροφαινόλες είναι ισομερείς των νιτροφαινολών και έχουν μια νιτρική ομάδα στη θέση όρθο, μέτα ή πάρα του βενζολικού δακτυλίου. Αυτές αποκαλούνται όρθο-νιτροφαινόλη (γνωστή 2-NP), μετα-νιτροφαινόλη (ή 3-NP) ή παρα-νιτροφαινόλη (4-NP), αντίστοιχα. Κάθε τύπος νιτροφαινόλης έχει ξεχωριστή μορφολογία, διαλυτότητα και τοξικότητα (Fatima κ.ά. 2019).

Η 4-νιτροφαινόλη έχει καταταχθεί ως ένα από τους 114 οργανικούς ρύπους προτεραιότητας από τον US EPA και η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση έχει καθοριστεί στα 20ppb (Chen και Ray 1998). Χρησιμοποιείται στην παραγωγή εντομοκτόνων, φαρμάκων και βαφών (San κ.ά. 2002). Στους ανθρώπους, η βραχυπρόθεσμη εισπνοή ή κατάποση 4-νιτροφαινόλης προκαλεί πονοκεφάλους, υπνηλία, ναυτία και κύανωση (μπλέ χρώμα στα μάτια, αυτιά και νύχια) ενώ σε επαφή με τα μάτια προκαλεί ερεθισμό (EPA 2016). Η υψηλή σταθερότητα και διαλυτότητά της στο νερό συνιστούν τους κύριους λόγους για τους οποίους η αποδόμησή της αποτελεί μια πολύ απαιτητική διαδικασία (W. Zhang κ.ά. 2003).



*Εικόνα 1: 4-Νιτροφαινόλη ('4-Nitrophenol' 2022)*

Για την απομάκρυνση της 4-νιτροφαινόλης, οι ερευνητές έχουν αξιοποιήσει πληθώρα μεθόδων, οι οποίες παρουσιάζουν σημαντικά μειονεκτήματα. Η απορρόφηση σε επιλεγμένα υποστρώματα και η εξαγωγή με διαλύτη δεν καταστρέφουν τον ρύπο αλλά τον μεταφέρουν από τη μια φάση στην άλλη απαιτώντας δευτερογενή επεξεργασία. (Tchieno και Tonle 2018). Επιπλέον, η επεξεργασία του ρύπου με χρήση μικροβίων παρόλο που συνιστά μια πιο αποδοτική και ασφαλέστερη μέθοδος συγκριτικά με τις χημικές μεθόδους, μειονεκτεί ως προς τους χαμηλούς ρυθμούς αντίδρασης (Urkude, Thakare, και Gawande 2014).



Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης αντιμετωπίζουν μη διασπώμενες ουσίες που βρίσκονται σε απόβλητα ύδατα σε μεγάλο εύρος αρχικών συγκεντρώσεων ( $0.001-10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) και βασίζονται στην χρήση βραχύβιων οξειδωτικών ουσιών κυρίως ριζών υδροξυλίου που «επιτίθενται» στα οργανικά μόρια γρήγορα και μη εκλεκτικά. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα τους είναι οι υψηλοί ρυθμοί οξειδωσης των ρύπων, η ευελιξία όσον αφορά τις διαφοροποιήσεις στην ποιότητα του νερού και οι μικρές διαστάσεις των εξοπλισμών (Trapido και Kallas 2000). Οι τεχνολογίες αυτές επιτρέπουν την πλήρη αφαίρεση της 4-νιτροφαινόλης μετά από 0.25 μέχρι 6 ώρες ανάλογα με τις συνθήκες δοκιμής. Ωστόσο, μειονεκτούν ως προς το υψηλό κόστος των αντιδραστηρίων και τις υψηλές απαιτήσεις σε ενέργεια. Κατά την αξιολόγηση της αποδόμησης της 4-νιτροφαινόλης από διαφορετικές προηγμένες διεργασίες οξειδωσης όπως Fenton, οζόνωση, η Fenton αποδεικνύεται η πιο αποδοτική ωστόσο, απαιτεί αυστηρό έλεγχο του pH και ανάκτηση του καταλύτη (Diaz de Tuesta κ.ά. 2020).

Τα τελευταία χρόνια, η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση που περιλαμβάνει ημιαγωγούς όπως το  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  και φως UV έχει αναδειχθεί ως μια πολλά υποσχόμενη και ταυτόχρονα οικονομική οδός για την αποδόμηση οργανικών ρυπαντών συμπεριλαμβανομένου και των νιτροφαινόλων. Όπως και οι υπόλοιπες προηγμένες διεργασίες οξειδωσης, η διεργασία βασίζεται στην επί τόπου παραγωγή ριζών υδροξυλίου υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες οι οποίες μετατρέπουν ένα μεγάλο εύρος τοξικών οργανικών ουσιών συμπεριλαμβανομένου και των μη βιολογικά διασπώμενων ουσιών σε σχετικά αβλαβή τελικά προϊόντα όπως το  $\text{CO}_2$  και το  $\text{H}_2\text{O}$ . Η φωτοκατάλυση ελέγχεται από την συνδυασμένη δράση του ημιαγωγού φωτοκαταλύτη, της πηγής ακτινοβολίας και του οξειδωτικού παράγοντα. Οι ημιαγωγοί όπως το  $\text{TiO}_2$ , και τα περοβσκιτικά οξείδια επιδεικνύουν εξαιρετική δυνατότητα για περιβαλλοντικό καθαρισμό λόγω της υψηλής ικανότητας αποδόμησης, το χαμηλό κόστος, την χημική και μηχανική σταθερότητα και την απουσία τοξικότητας. Το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας εστιάζεται στην δυνατότητα αξιοποίησης του ορατού και ηλιακού φωτός για την φωτοκαταλυτική αντίδραση καθώς είναι πιο οικονομική και περιβαλλοντικά φιλική πηγή φωτός (Ahmed κ.ά. 2010; Xiong κ.ά. 2019).

Η χημική επεξεργασία της 4-νιτροφαινόλης περιλαμβάνει επίσης την αναγωγή της σε 4-αμινοφαινόλη με την βοήθεια των κατάλληλων χημικών. Η αντίδραση της αναγωγής διαθέτει βιομηχανική σημασία καθώς η 4-αμινοφαινόλη συνιστά σημαντικό ενδιάμεσο

για την παρασκευή αναλγητικών και αντιπυρετικών φαρμάκων όπως η παρακεταμόλη, αναστολέων διάβρωσης, αντιδιαβρωτικών λιπαντικών και συστατικών για βαφές μαλλιών (P. Zhang κ.ά. 2011). Η αντίδραση της αναγωγής δεν είναι προτιμητέα οδός διότι απαιτεί έντονες συνθήκες αντίδρασης δηλαδή υψηλή θερμοκρασία και πίεση με αποτέλεσμα να αυξάνεται το κόστος. Εντούτοις, με τη χρήση καταλυτών όπως χρυσός και άργυρος, η μετατροπή της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη σε υδατικό διάλυμα μπορεί να επιτευχθεί σε ήπιες συνθήκες (Urkude, Thakare, και Gawande 2014). Μεταξύ των αντιδράσεων αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης, η αντίδραση με το βοριοϋβρίδιο του νατρίου ( $\text{NaBH}_4$ ) ως αναγωγικό μέσο σε συνδυασμό με μεταλλικούς καταλύτες όπως η Pt, ο Ag, το Pb, ο Au και τα σύνθετα τους σε δενδριμερή, πολυμερικές μήτρες, μικροτζελ, οξείδιο του γραφενίου κ.α. έχει κερδίσει το ενδιαφέρον λόγω της περιβαλλοντικά φιλικής και άμεσης αναγωγικής διεργασίας. Επιπλέον, για την κατασκευή των καταλυτικών νανοϋλικών για την αναγωγική αντίδραση της 4-νιτροφαινόλης σε υδατικά μέσα εφαρμόζονται πράσινες χημικές μέθοδοι και διαθέτουν πλεονεκτήματα όπως χαμηλή τοξικότητα, μικρό κόστος και εύκολη προετοιμασία (Zhao κ.ά. 2015; Xiong κ.ά. 2019; Mejía και Reddy Bogireddy 2022).

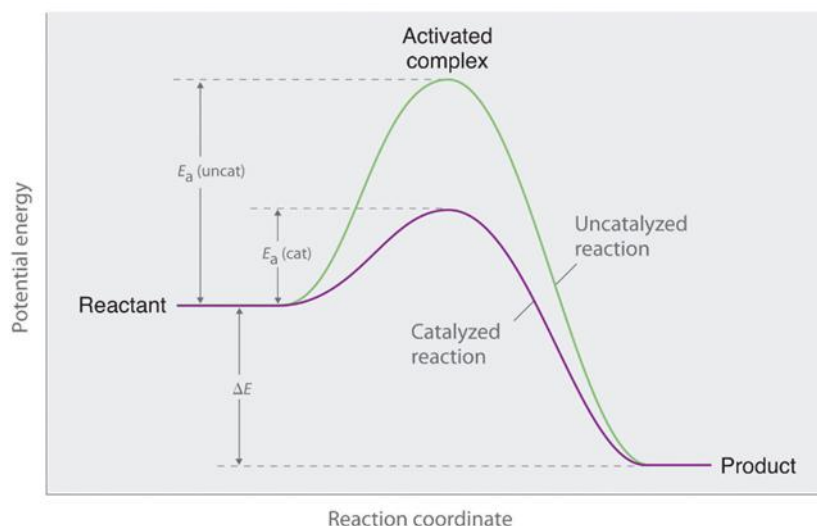
### 3 Κατάλυση, Νανοκατάλυση και Φωτοκατάλυση

#### 3.1 Αρχές κατάλυσης

Η κατάλυση βρίσκεται στο επίκεντρο αναρίθμητων χημικών πρωτόκολλων από τα ακαδημαϊκά ερευνητικά εργαστήρια μέχρι τη χημική βιομηχανία. Ένα μεγάλο εύρος προϊόντων όπως φάρμακα, πολυμερή, ίνες, καύσιμα, λιπαντικά και άλλων προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας που είναι απαραίτητα για τον άνθρωπο είναι εφικτά χάρη στους καταλύτες. Οι καταλύτες καθορίζουν τον μηχανισμό με τον οποίο λαμβάνουν χώρα οι χημικοί μετασχηματισμοί επιτρέποντας την εμπορικά βιώσιμη δημιουργία των επιθυμητών προϊόντων. Τα πρωτόκολλα παραγωγής μπορούν να γίνουν πιο οικονομικά, «πράσινα» και βιώσιμα μέσω του σχεδιασμού και της προσεκτικής χρήσης των καταλυτών (Polshettiwar και S. Varma 2010).

Κατάλυση ορίζεται ως το φαινόμενο αύξησης του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης μέσω της χρήσης ουσιών που ονομάζονται καταλύτες οι οποίες οι ίδιες δεν καταναλίσκονται ή μεταβάλλουν το σημείο χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες (Λυκουργιώτης Α.Σ. 2010).

Μια αντίδραση για να πραγματοποιηθεί απαιτεί την διάσπαση των δεσμών των αντιδρώντων υλικών, διεργασία που απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Τα προϊόντα σχηματίζονται με την ανάπτυξη δεσμών, προκαλώντας απελευθέρωση ενέργειας. Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την έναρξη μιας χημικής αντίδρασης ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_a$ ). Όσο μικρότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα της αντίδρασης. Ένας καταλύτης προκαλεί μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης, δίνοντας τη δυνατότητα να αντιδράσουν περισσότερα μόρια και η αντίδραση να συντελεστεί με μεγαλύτερη ταχύτητα. Μάλιστα, με έναν πολύ αποτελεσματικό καταλύτη μια αντίδραση που συντελείται με πολύ αργό ρυθμό μπορεί να πραγματοποιηθεί σχεδόν ακαριαία στην ίδια θερμοκρασία. Εφόσον, ο καταλύτης μεταβάλλει την κινητική και όχι τη θερμοδυναμική της αντίδρασης δεν μπορεί να πραγματοποιήσει μια αδύνατη θερμοδυναμικά αντίδραση (A. Zoumpoulis, E. Peleka, and Triantafyllidis K. 2015).



Εικόνα 2: Μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης με τη χρήση καταλύτη ('Joshua Halpern and Scott Johnson' 2016)

Οι αντιδράσεις κατάλυσης διαχωρίζονται στις ομογενείς και ετερογενείς. Στην ομογενή κατάλυση, οι αρχικές ουσίες και ο καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση διασφαλίζοντας υψηλή καταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα. Όμως, η πρακτική εφαρμογή της περιορίζεται από την δυσκολία διαχωρισμού του καταλύτη από το προϊόν, μετά το πέρας της αντίδρασης (Oliveira, Forster, και Seeger 2014). Κατά την ετερογενή κατάλυση, τα αντιδρώντα και ο καταλύτης βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Συνήθως ο καταλύτης είναι στερεός και τα αντιδρώντα σε υγρή ή αέρια φάση γεγονός που καθιστά ευκολότερο τον διαχωρισμό τους. Η αντίδραση πραγματοποιείται στην επιφάνεια των καταλυτών και σε ορισμένες θέσεις, τις δραστικές θέσεις (Λυκουργιώτης Α.Σ. 2010; Oliveira, Forster, και Seeger 2014). Το κυριότερο μειονέκτημα των παραδοσιακών ετερογενών καταλυτών σε σχέση με τους αντίστοιχους ομογενείς είναι η μειωμένη ειδική επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για τα αντιδρώντα μόρια προκαλώντας μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας και οδηγώντας σε υψηλή κατανάλωση ακριβών καταλυτικών υλικών (Oliveira, Forster, και Seeger 2014).

### 3.2 Νανοκατάλυση

Ήδη πριν τον όρο «νανοτεχνολογία», καταβάλλονταν σημαντικές προσπάθειες στο πεδίο της κατάλυσης για την σύνθεση σωματιδίων με μέγεθος στη κλίμακα των

νανομέτρων με σκοπό την αύξηση της ειδικής επιφάνειας και κατ' επέκταση της καταλυτικής δραστηριότητας τους. Με την άνοδο της νανοτεχνολογίας έγιναν διαθέσιμα νέα εργαλεία που επέτρεπαν τον έλεγχο των δομικών χαρακτηριστικών των καταλυτών που απαιτούνται για τη σωστή ρύθμιση της καταλυτικής τους απόδοσης, συμπεριλαμβανομένου του μεγέθους, του σχήματος και των ιδιοτήτων της επιφάνειας τους. Πλέον είναι αποδεκτό πως ο δομικός χειρισμός με ακρίβεια νανοκλίμακας μπορεί να οδηγήσει σε μια νέα γενιά καταλυτών με βελτιωμένη εκλεκτικότητα (Q. Zhang κ.ά. 2013).

Τα νανοσωματίδια έχουν συχνά υψηλό λόγο επιφάνειας προς όγκο και μέγεθος συγκρίσιμο με τα αντιδρώντα, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της διαθέσιμης ειδικής επιφάνειας (Han και Wu 2019). Επομένως, στην νανοκατάλυση συνδυάζονται τα πλεονεκτήματα των δύο συμβατικών καταλυτικών μεθόδων και μειώνονται τα αντίστοιχα μειονεκτήματα τους. Οι νανοκαταλύτες προκαλούν σχεδόν πλήρεις εκλεκτικές αντιδράσεις, έχουν πολύ υψηλή δραστηριότητα και απόδοση, χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τις ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις. Ταυτόχρονα, ο διαχωρισμός των προϊόντων και η ανάκτηση του καταλύτη είναι πλέον βελτιωμένη, χαρακτηριστικό που σχετίζεται με τις ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις (Oliveira, Forster, και Seeger 2014).

Η χρήση των νανοκαταλυτών πρόκειται να συμβάλει στην μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης των διεργασιών, στην επέκταση ζωής των καταλυτικών συστημάτων και στην βελτίωση των πιθανοτήτων για απομόνωση και επαναχρησιμοποίηση των ενεργών νανοϋλικών, στόχοι που συμβαδίζουν με τις αρχές της πράσινης χημείας (Oliveira, Forster, και Seeger 2014). Αξίζει να σημειωθεί πως στο πεδίο της πράσινης χημείας υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη «πράσινων» νανοκαταλυτών και συνθηκών σε σημαντικές βιομηχανικά καταλυτικές αντιδράσεις. Αναλυτικότερα, η προετοιμασία «πράσινων» νανοκαταλυτών αναφέρεται στη σύνθεση των νανοκαταλυτών με τη χρήση πράσινων διαλυτών ή στην επεξεργασία των νανοκαταλυτών έτσι ώστε τελικά να διασπαρούν σε «πράσινους διαλύτες». Η «πράσινη νανοκατάλυση» αναφέρεται στην πραγματοποίηση της καταλυτικής αντίδρασης με χρήση «πράσινων» διαλυτών και ενδεχομένως νανοκαταλυτών (Narayanan 2012).

### 3.3 Αρχές φωτοκατάλυσης

Η φωτοκατάλυση ορίζεται ως η αλλαγή στον ρυθμό των χημικών αντιδράσεων ή και η εμφάνιση νέων υπό τη δράση του φωτός και παρουσία ουσιών, των λεγόμενων φωτοκαταλυτών, που απορροφούν κβάντα φωτός και συμμετέχουν στον χημικό μετασχηματισμό των αντιδρώντων (J. Zhang 2018).

Ανάλογα με την φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος, οι αντιδράσεις φωτοκατάλυσης κατηγοριοποιούνται σε ομογενείς και ετερογενείς. Στις ομογενείς διεργασίες ο φωτοκαταλύτης και το φωτοκαταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση ενώ στις ετερογενείς σε διαφορετική φάση (J. Zhang 2018).

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μέθοδος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποδόμηση διαφόρων οργανικών ρύπων σε ύδατα. Διαθέτει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με ανταγωνιστικές διεργασίες όπως (Khan, Pradhan, και Sohn 2017; J. Zhang 2018):

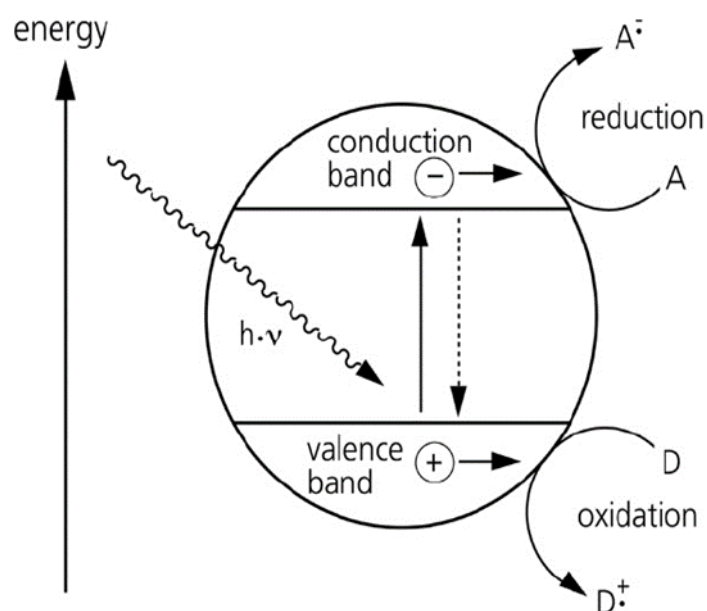
- Πλήρης ανοργανοποίηση των ρύπων
- Απουσία ανάγκης διάθεσης απορριμμάτων
- Χαμηλό κόστος
- Αναγκαιότητα μόνο ήπιων συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης

Ένας ιδανικός φωτοκαταλύτης πρέπει να έχει κάποιες βασικές ιδιότητες όπως (Khan, Pradhan, και Sohn 2017):

- Ενεργός υπό υπεριώδη ακτινοβολία, ορατό φως ή ηλιακό φως
- Χημική και βιολογική σταθερότητα
- Αντίσταση στη φωτοδιάβρωση
- Απουσία τοξικότητας
- Χαμηλό κόστος
- Εύκολη διαθεσιμότητα

Στην αποικοδόμηση ρύπων μέσω ετερογενούς φωτοκατάλυσης, έχει διερευνηθεί ένας μεγάλος αριθμός ημιαγωγικών φωτοκαταλυτών όπως το ZnO, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdSe και SrTiO<sub>3</sub> με το TiO<sub>2</sub> να είναι το πιο δημοφιλές. (Jinlong Zhang 2018). Ο μηχανισμός φωτοκατάλυσης με ημιαγωγικό υλικό είναι ο εξής: Όταν ένας φωτοκαταλύτης

εκτίθεται σε φως επιθυμητού μήκους κύματος (δηλαδή ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης του ενεργειακού διακένου) η ενέργεια των φωτονίων απορροφάται από ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους το οποίο διεγείρεται στην ζώνη αγωγιμότητας δημιουργώντας μια οπή στη ζώνη σθένους. Αυτή η διαδικασία οδηγεί στο σχηματισμό κατάστασης φωτοδιέγερσης και δημιουργίας ζεύγους  $e^-$  και  $h^+$ . Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο χρησιμοποιείται για την αναγωγή ενός δέκτη και η οπή για την οξείδωση μορίων δεκτών. Η σημασία της φωτοκατάλυσης βρίσκεται στο γεγονός πως ένας φωτοκαταλύτης παρέχει ταυτόχρονα ένα περιβάλλον οξείδωσης και αναγωγής (Ameta και Ameta 2018; J. Zhang 2018).



Εικόνα 3: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης σε ημιαγωγό (Ganesan κ.ά. 2022)

## 4 Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO<sub>2</sub>)

### 4.1 Χαρακτηριστικά TiO<sub>2</sub>

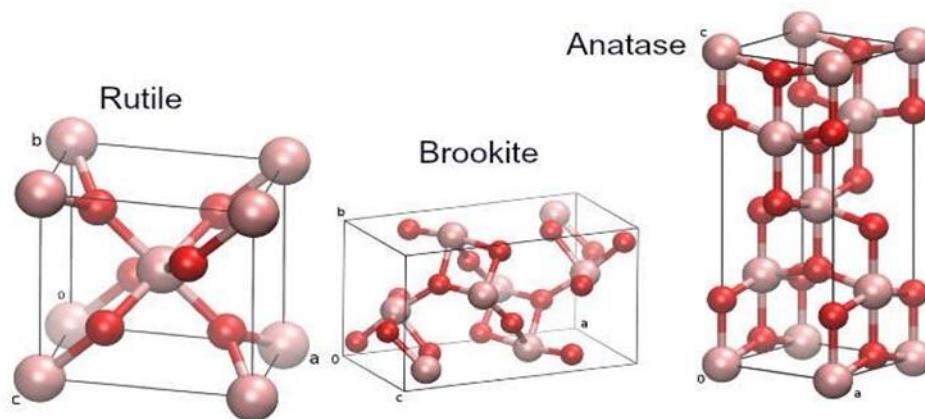
Το διοξείδιο του τιτανίου ή τιτανία είναι το φυσικά σχηματιζόμενο οξείδιο του τιτανίου με χημικό τύπο TiO<sub>2</sub>. Χρησιμοποιείται ευρέως σε βαφές ως λευκό χρώμα (white pigment), ως απορροφητής υπεριώδους ακτινοβολίας στα καλλυντικά, σε χρωστική ουσία τροφίμων, σε ηλιακά κελιά και σε φωτοβολταϊκά κελιά (Gurta και Tripathi 2011). Η μεγαλύτερη έρευνα για πρακτική εφαρμογή του TiO<sub>2</sub> αφορά την χρήση στην φωτοαποδόμηση οργανικών μορίων. Η διεργασία αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί για τον καθαρισμό απόβλητων νερών ή σε επικαλύψεις με απολυμαντικές και αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες σε κτήρια αστικών περιοχών (Ali κ.ά. 2018).

Η τιτανία (TiO<sub>2</sub>) διαθέτει 3 κρυσταλλογραφικές φάσεις: το ρουτίλιο, τον ανατάση, τον μπρουκίτη. Οι ερευνητές επικεντρώνονται περισσότερο στο ρουτίλιο και τον ανατάση τα οποία κρυσταλλώνονται στο τετραγωνικό σύστημα και των οποίων τα άτομα του τιτανίου περιβάλλονται από 6 ιόντα οξυγόνου σχηματίζοντας ένα οκτάεδρο (Nakata και Fujishima 2012).

Πίνακας 1: Κρυσταλλογραφικές ιδιότητες ρουτιλίου, ανατάση, μπρουκίτη (J. Zhang 2018)

Κρυσταλλική Δομή	Ποικνότητα (g/cm)	Σύστημα	Space Group	Παράμετροι Πλέγματος		
				A	b	c
<b>Ρουτίλιο</b>	4.240	Τετραγωνικό	D4b[14]-P42/ mm	0.4584	-	0.2953
<b>Ανατάσης</b>	3.830	Τετραγωνικό	D4a[19]-I41/ amd	0.3758	-	0.9514
<b>Μπρουκίτης</b>	4.170	Ορθορομβικό	D2h[15]-Pbca	0.9166	0.5436	0.5135





Εικόνα 4: Κρυσταλλική Δομή Ρουτίλιου, Μπρουκίτη, Ανατάση

Οι φάσεις του ανατάση και του μπρουκίτη είναι μετασταθείς και κατά την θέρμανσή τους μετασχηματίζονται αναντιστρεπτός σε ρουτίλιο. Είναι κοινώς αποδεκτό πως ο ανατάσης ξεκινάει να μετασχηματίζεται σε ρουτίλιο στους 600°C με αέρα (Etacheri κ.ά. 2015). Ωστόσο έχουν γίνει αναφορές για θερμοκρασίες μετασχηματισμού εντός του εύρους των 400°C-1200°C λόγω των διαφορετικών διεργασιών, πρώτων υλών και μεθόδων προσδιορισμού της θερμοκρασίας μετασχηματισμού (Hanaor και Sorrell 2011; Ali κ.ά. 2018). Ο μετασχηματισμός φάσης από ανατάση σε ρουτίλιο δεν είναι ακαριαία διεργασία αλλά εξαρτάται από το χρόνο. Η κινητική του μετασχηματισμού φάσης καθορίζεται από παράγοντες που τροποποιούν τις συνθήκες θερμοκρασίας-χρόνου. Αυτές οι παράμετροι για τον ανατάση είναι το μέγεθος, το σχήμα των σωματιδίων, η ειδική επιφάνεια, οι ατμοσφαιρικές συνθήκες, ο όγκος του δείγματος, ο ρυθμός έψησης, οι ακαθαρσίες (Hanaor και Sorrell 2011).

Το TiO<sub>2</sub> είναι ημιαγωγός με ενεργειακό διάκενο 3.2 eV για τον ανατάση και 3.02 eV για το ρουτίλιο (Gurta και Tripathi 2011). Πρόκειται για το πιο δημοφιλές φωτοκαταλυτικό υλικό αφού είναι χημικά και βιολογικά αδρανές, φωτοσταθερό, φωτοενεργό, φθινό, μη τοξικό, με μεγάλη διάρκεια ζωής, διαπερατότητα στο ορατό φως, υψηλή απορρόφηση στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV) και οξειδωτική ικανότητα που το καθιστά κατάλληλο για διάσπαση οργανικών ρύπων (Nakata και Fujishima 2012).

## 4.2 Προβλήματα $\text{TiO}_2$ ως φωτοκαταλύτης και τρόποι αντιμετώπισης

Η φωτοκατάλυση με χρήση  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  είναι μια από τις πιο υποσχόμενες τεχνολογίες Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων λόγω της αποδοτικότητας του  $\text{TiO}_2$  να παράγει ρίζες υδροξυλίου, της περιβαλλοντικά φιλικής δράσης και το σχετικά χαμηλό κόστος του. Η μέθοδος είναι εξαιρετικά αποδοτική στην πλήρη αποικοδόμηση πληθώρα οργανικών ουσιών και στην αδρανοποίηση παθογενών μικροοργανισμών που βρίσκονται σε μολυσμένο νερό. Ταυτόχρονα, η διεργασία χαρακτηρίζεται από υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων λόγω της υψηλής αντιδραστικότητας και χαμηλής εκλεκτικότητας των ριζών υδροξυλίου (Choi, Stathatos, και Dionysiou 2007). Εντούτοις, λόγω ορισμένων τεχνικών εμποδίων που παρουσιάζει το υλικό, οι μελέτες για την επεξεργασία απόβλητων υδάτων με χρήση  $\text{TiO}_2$  παραμένουν ακόμα σε επίπεδο εργαστηριακών πειραμάτων (Lee και Park 2013; Ali κ.ά. 2018).

Καταρχάς, η ευρέως διαδεδομένη χρήση του  $\text{TiO}_2$  παρεμποδίζεται σε σημαντικό βαθμό από το μεγάλο ενεργειακό διάκενο Eg μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας που απαιτεί υπεριώδη ακτινοβολία για την φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση του υλικού (Etacheri κ.ά. 2015). Το υπεριώδες φως αντιστοιχεί σε ένα μικρό ποσοστό (5%) της ηλιακής ενέργειας συγκριτικά με το ορατό φως (45%). Καταβάλλονται προσπάθειες επέκτασης της οπτικής απόκρισης του  $\text{TiO}_2$  στην ορατή περιοχή του φάσματος ώστε να βελτιωθεί η φωτοκαταλυτική απόδοση του στο ηλιακό φως (Lee και Park 2013; Ali κ.ά. 2018). Ορισμένες τεχνικές τροποποίησης του  $\text{TiO}_2$  για την απόκριση στο ορατό φως είναι η νόθευση με μη μεταλλικά στοιχεία όπως το άζωτο και η κατασκευή σύνθετων υλικών με  $\text{TiO}_2$  και ημιαγωγούς με μικρότερο ενεργειακό διάκενο (Haoran Dong κ.ά. 2015).

Ένα από τα κυριότερα μειονεκτήματα του  $\text{TiO}_2$  ως φωτοκαταλύτης είναι ο γρήγορος ανασυνδυασμός των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου, ο οποίος μειώνει την κβαντική απόδοση της συνολικής αντίδρασης. Κατά τον ανασυνδυασμό, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια επιστρέφουν με ή χωρίς ακτινοβολία στην ζώνη σθένους. Συμβαίνει είτε στην επιφάνεια είτε στο «bulk» του υλικού και προκαλείται από ατέλειες και ακαθαρσίες του υλικού. Επομένως, κάθε παράγοντας που μπορεί να αυξήσει το χρόνο ζωής των ζευγών οπών-ηλεκτρονίων, μπορεί να βελτιώσει ουσιαστικά την φωτοκαταλυτική και κβαντική απόδοση των φωτοκαταλυτών  $\text{TiO}_2$ . (Etacheri κ.ά. 2015). Μεταξύ άλλων, ο σχηματισμός ετεροσυνδέσεων και η νόθευση με μεταλλικά

ίόντα έχουν αποδειχθεί επιτυχημένες στρατηγικές για την επίλυση του προβλήματος (Haoran Dong κ.ά. 2015).

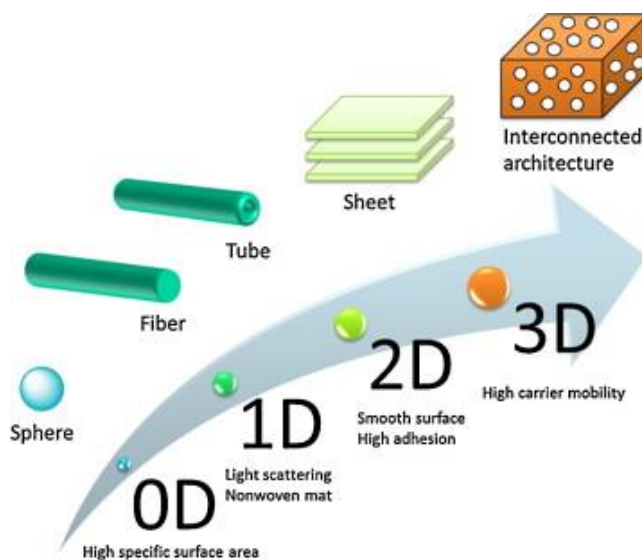
Λόγω του υψηλού λόγου επιφάνειας προς όγκο, τα νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  είναι επιρρεπή σε συσσωμάτωση. Κατά την διασπορά σε υδατικά μέσα προκαλείται αυθόρμητη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  μειώνοντας την ειδική επιφάνεια και κατ' επέκταση τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα (Haoran Dong κ.ά. 2015). Μια προσέγγιση για την επίλυση των παραπάνω συνιστά η σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων σε υποστρώματα που θα έχουν προσροφητική ικανότητα ως προς τον ρύπο. Απώτερος σκοπός είναι η συνεργιστική δράση των δύο υλικών ως προς την αφαίρεση και τη διάσπαση των ρύπων. Έχουν δοκιμαστεί πολλά υποστρώματα όπως γυαλί,  $\text{SiO}_2$ , πηλός,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , πυριτία, ανοξειδωτος χάλυβας, ενεργός άνθρακας, ζεόλιθοι, φίλμ πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου ωστόσο δεν έχει διαπιστωθεί το καταλληλότερο από πλευράς μηχανικής σταθερότητας και εκλεκτικότητας (Dong *et al.*, 2015). Ταυτόχρονα παρατηρείται υποβάθμισή της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του  $\text{TiO}_2$  λόγω της μείωσης του ενεργού λόγου επιφάνειας προς όγκο, του μειωμένου ρυθμού μεταφοράς μάζας και την παρεμπόδιση της συλλογής του φωτός από τα μεγάλα μη ενεργά υποστρώματα (Mascolo κ.ά. 2007).

Σημαντική πρόκληση αποτελεί ο διαχωρισμός και η ανάκτηση των σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  από μια υγρή φάση. Είναι ιδιαίτερα κρίσιμη η ανακτησιμότητα και η επαναχρησιμοποίηση τους για λόγους οικονομίας και ασφάλειας. Ορισμένες μέθοδοι αντιμετώπισης είναι η ακινητοποίηση του  $\text{TiO}_2$  σε υπόστρωμα (ίνες γυαλιού, ανοξειδωτος χάλυβας, γυαλί) και η σύνθεση νανοςύνθετων υλικών με μαγνητικό πυρήνα ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , g- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) και κέλυφος  $\text{TiO}_2$  με σκοπό τον διαχωρισμό των σωματιδίων από εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (Shan, Ghazi, και Rashid 2010; Haoran Dong κ.ά. 2015).

#### 4.3 Παράγοντες που επιδρούν στην φωτοκαταλυτική απόδοση του $\text{TiO}_2$

Η φωτοκαταλυτική απόδοση του  $\text{TiO}_2$  επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από μία σειρά παραγόντων που απαιτούν βελτιστοποίηση, όπως το μέγεθος, η ειδική επιφάνεια, ο όγκος, η δομή των πόρων, η κρυσταλλογραφική φάση, οι εκτεθειμένες επιφανειακές έδρες (Nakata και Fujishima 2012).

Σημαντική επίδραση στην φωτοκαταλυτική απόδοση και στις ιδιότητες του  $\text{TiO}_2$  διαθέτουν οι δομικές διαστάσεις της. Σφαίρες με μηδενική διάσταση λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας παρουσιάζουν υψηλότερους ρυθμούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης οργανικών ρύπων. Οι μονοδιάστατες ίνες και σωλήνες παρουσιάζουν ιδιότητες σκέδασης φωτός και μικρότερο ρυθμό ανασυνδυασμού ζευγών οπών-ηλεκτρονίων λόγω της μικρής απόστασης για τη διάχυση του φορέα φορτίου (Nakata και Fujishima 2012).



Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση της επίδρασης των δομικών διαστάσεων του  $\text{TiO}_2$  στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες (Nakata and Fujishima, 2012)

Η κρυσταλλογραφική φάση συνιστά έναν κρίσιμο παράγοντα για την φωτοκαταλυτική απόδοση του  $\text{TiO}_2$ . Η φάση του ανατάση είναι φωτοκαταλυτικά πιο ενεργή από το θερμοδυναμικά σταθερό ρουτίλιο. Ο ανατάσης έχει καλύτερες οξειδωτικές ιδιότητες οι οποίες αποδίδονται στο μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο (3,2eV) και κατ' επέκταση στο μεγαλύτερο θετικό και αρνητικό δυναμικό των ζευγών οπών-ηλεκτρονίων. Ταυτόχρονα, παρουσιάζει υψηλότερη ικανότητα απορρόφησης του  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , και  $\text{OH}$  γεγονός που συμβάλλει σε βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Συγκριτικά με το ρουτίλιο και τον μπρουκίτη, ο ανατάσης συνήθως επιδεικνύει μικρότερο μέγεθος κόκκου και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, ιδιότητα που συνδέεται με υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα (Macwan, Dave, και Chaturvedi 2011; J. Zhang 2018).

Ωστόσο, λόγω του μεγάλου ενεργειακού διακένου, ο ανατάσης (3.2V) έχει χαμηλότερη απορρόφηση στο ηλιακό φως συγκριτικά με το ρουτίλιο (3.02 eV). Επιπλέον, η φάση

του ανατάση διαθέτει χαμηλή θερμική σταθερότητα και υφίσταται αναντιστρεπτό μετασχηματισμό στην λιγότερο ενεργή φάση του ρουτίλιου σε θερμοκρασία ανώτερη των 600°C. Επομένως, περιορίζει την εφαρμογή του σε υψηλές θερμοκρασίες. Σύμφωνα με τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς σταθερότητας από τους Gribb et al υπάρχει ένα κρίσιμο μέγεθος σωματιδίου περίπου 14 nm ώστε να πυροδοτηθεί ο μετασχηματισμός ανατάση σε ρουτίλιο (Gribb και Banfield 1997). Επομένως, η φάση του ανατάση είναι πιο σταθερή κάτω από αυτό το κρίσιμο μέγεθος (Etacheri κ.ά. 2015).

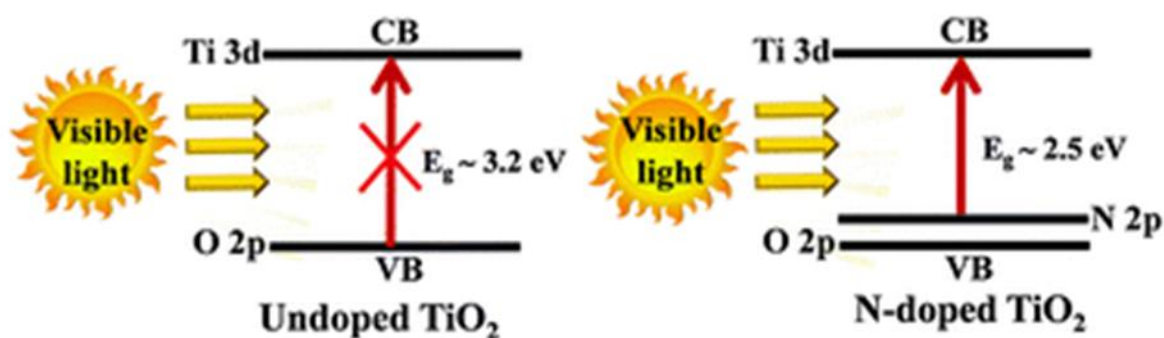
Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι το TiO<sub>2</sub> μικτής φάσης με σύσταση ανατάση-ρουτίλιο έχει καλύτερη φωτοδραστηριότητα συγκριτικά με το μονοφασικό. Η αυξημένη απόδοση οφείλεται στον βελτιωμένο διαχωρισμό των φορέων φορτίου, πιθανόν μέσω της παγίδευσης των ηλεκτρονίων στο ρουτίλιο, και συνεπώς στην μείωση του ανασυνδυασμού των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών (Hanaor και Sorrell 2011). Μάλιστα, η προσθήκη ρουτίλιου σε καθαρό ανατάση για τον σχηματισμό TiO<sub>2</sub> μεικτής φάσης μπορεί να βελτιώσει μέχρι ενός βαθμού την απόδοση στο ορατό φως. Το TiO<sub>2</sub> μεικτής φάσης μπορεί να παρασκευαστεί με απλές διεργασίες χαμηλού κόστους (J. Zhang 2018). Η πιο κοινή εμπορική μορφή TiO<sub>2</sub> για φωτοκατάλυση είναι η Degussa P-25 η οποία βρίσκεται σε μορφή πούδρας, περιέχει μείγμα κρυσταλλιτών ανατάση και ρουτίλιου σε αναλογία 3:1 και χρησιμοποιείται ως υλικό αναφοράς σε πολλές έρευνες (Ohno κ.ά. 2014).

Το άμορφο TiO<sub>2</sub> παρουσιάζει χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, συγκριτικά με το κρυσταλλικό TiO<sub>2</sub>, σε εφαρμογές όπως η παραγωγή υδρογόνου εξαιτίας της υψηλής πυκνότητας ατομικών ελαττωμάτων. Ωστόσο, έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά πως παρουσιάζει αυξημένη δραστηριότητα φωτοδιάσπασης. Συγκεκριμένα, διαθέτει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και μεγάλο αριθμό επιφανειακών σημείων αντίδρασης που επιτρέπουν την εισχώρηση περισσότερων χημικών ουσιών (Z.-G. Sun κ.ά. 2019; Jia κ.ά. 2020). Για τους παραπάνω λόγους, το άμορφο TiO<sub>2</sub> μπορεί να λειτουργήσει ως ένα εξαιρετικό υπόστρωμα ή/και ενεργό συστατικό σε τροποποιημένα σύνθετα υλικά. Ένα ακόμη σημαντικό πλεονέκτημα είναι οι ηπιότερες συνθήκες σύνθεσης (Jia κ.ά. 2020). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι φωτοκαταλυτικές εφαρμογές των νανοδομών άμορφου TiO<sub>2</sub> περιλαμβάνουν τον υβριδισμό ή τη νόθευση τους (Z.-G. Sun κ.ά. 2019).

#### 4.3.1 Νόθευση TiO<sub>2</sub> με άζωτο προς βελτίωση φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων

Μια δημοφιλής μέθοδος για την αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του TiO<sub>2</sub> στο ορατό φως είναι η νόθευση του με μη μεταλλικά στοιχεία όπως ο άνθρακας, το άζωτο και το θείο. Η νόθευση του TiO<sub>2</sub> με μη μεταλλικά στοιχεία αλλάζει την ηλεκτρονιακή δομή του με αποτέλεσμα μείωση του ενεργειακού χάσματος, και επομένως τη βελτιωμένη απόκριση στο ορατό φως (Piaškowska κ.ά. 2021).

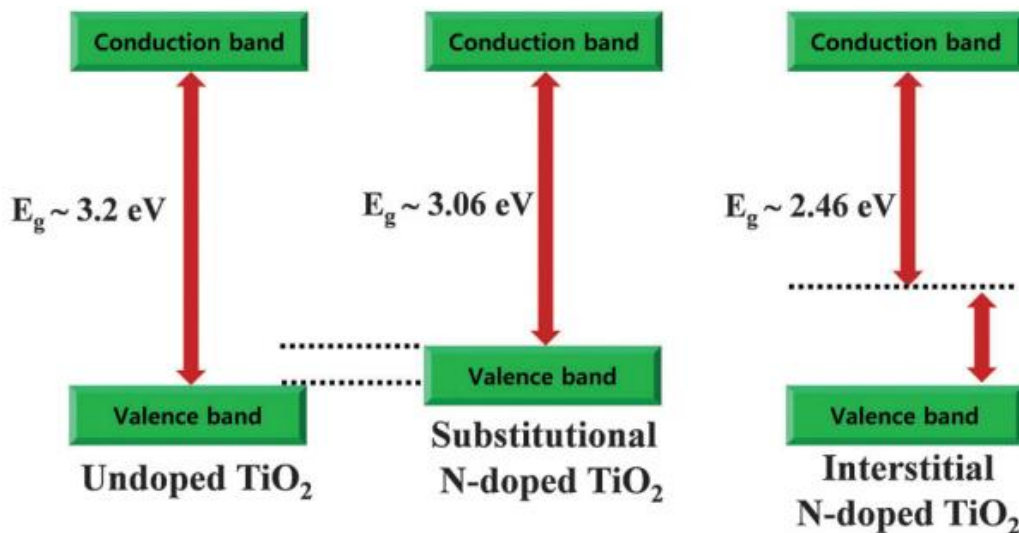
Από τα μη μεταλλικά στοιχεία νόθευσης, το άζωτο χρησιμοποιείται συχνότερα, γεγονός που αποδίδεται στην χαμηλή ενέργεια ιονισμού και στο παρόμοιο ατομικό μέγεθος με το οξυγόνο. Το N-TiO<sub>2</sub> λόγω της απορρόφησης στο ορατό φως επιτρέπει την χρήση μεγάλου μέρους του ηλιακού φάσματος. Επίσης, κατά τη νόθευση με άζωτο μειώνεται ο ρυθμός επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων οπών και ηλεκτρονίων, οδηγώντας σε βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση συγκριτικά με το αμιγές TiO<sub>2</sub> (Ansari κ.ά. 2016).



Εικόνα 6: Διαγράμματα ενεργειακών επιπέδων για TiO<sub>2</sub> και N-TiO<sub>2</sub> (Ansari κ.ά. 2016)

Για την παρασκευή N-TiO<sub>2</sub> αξιοποιούνται υγρές χημικές μέθοδοι όπως υδρόλυση, sol-gel, ηλεκτρόλυση ενισχυόμενη με πλάσμα, ξηρές μέθοδοι όπως magnetron sputtering και άλλες όπως η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), η εναπόθεση παλμικού λέιζερ (PLD) και η τήξη τόξου. Διαφορετικά είδη οργανικών ουσιών όπως η τριαιθυλαμίνη, η ουρία, η θειουρία και η ένυδρη υδραζίνη αξιοποιούνται ως πηγή αζώτου για την σύνθεση N-TiO<sub>2</sub> (Piaškowska κ.ά. 2021). Όταν χρησιμοποιούνται οργανικές ουσίες όπως το ανθρακικό αμμώνιο και η ουρία ως πηγές αζώτου, αυτές αποσυντίθενται με σκοπό την απελευθέρωση της αμμωνίας. Η αμμωνία απορροφάται από την επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> επιτυγχάνοντας την νόθευση με άζωτο. Η μέγιστη απορρόφηση σε ορατό φως προκύπτει από την νόθευση του TiO<sub>2</sub> με ουρία λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης της σε άζωτο (Ansari κ.ά. 2016).

Υπάρχουν δύο πιθανοί τρόποι εισχώρησης του αζώτου στην δομή του  $\text{TiO}_2$ : Ως στοιχείο παρεμβολής (interstitial) με την προσθήκη αζώτου στο πλέγμα του  $\text{TiO}_2$ , είτε ως στοιχείο υποκατάστασης (substitutional) με αντικατάσταση του οξυγόνου. Το άζωτο σε θέση υποκατάστασης μειώνει το ενεργειακό διάκενο ( $3.06\text{eV}$ ) αλλά σε σημαντικά μικρότερο βαθμό από ότι σε θέση παρεμβολής ( $2.46\text{eV}$ ). Η θέση του αζώτου κατά τη νόθευση του  $\text{TiO}_2$  είναι καθοριστική στη συμπεριφορά ως φωτοκαταλύτη. Ωστόσο δεν έχει διαλευκανθεί η πιο ωφέλιμη θέση. Πολλές αναφορές έχουν δείξει πως κατά τη νόθευση με άζωτο στο πλέγμα του  $\text{TiO}_2$  προκύπτει ένας συνδυασμός από ταυτόχρονη νόθευση υποκατάστασης και παρεμβολής (Ansari κ.ά. 2016).

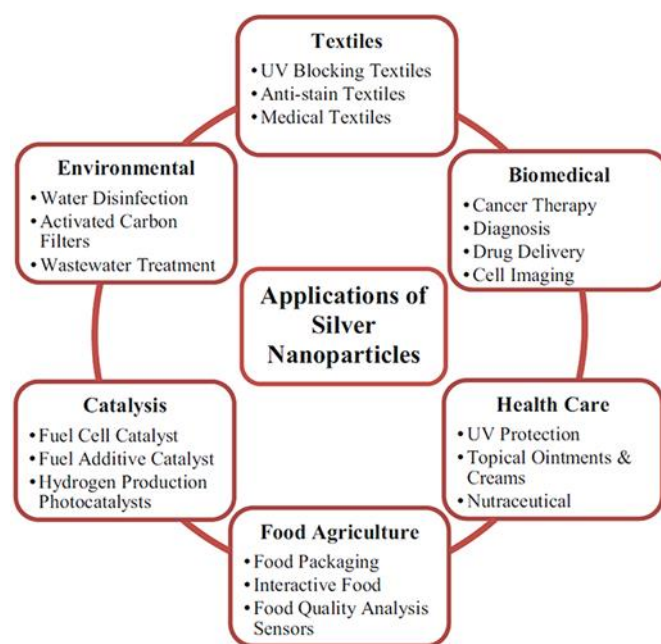


Εικόνα 7: Σχηματικό διάγραμμα της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$  χωρίς νόθευση και του νοθευμένου με άζωτο  $\text{TiO}_2$  (Ansari κ.ά. 2016)

## 5 Νανοσωματίδια Αργύρου (AgNPs) και Ανθρακικός Αργυρος (Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

### 5.1.1 Νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs) και εφαρμογή στην κατάλυση

Τα νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs) χαρακτηρίζονται από μοναδικές φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες που τα καθιστούν ως τα πιο δημοφιλή στην κατηγορία των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες τους είναι σημαντικά διαφορετικές από τον άργυρο σε μακροκλίμακα χάρη στο μικρό μέγεθος και τη μεγάλη ειδική επιφάνεια τους. Μεταξύ άλλων, επιδεικνύουν ακτινοβόληση υπό φως, ενισχυμένη επιφανειακή σκέδαση Raman, καταλυτική δραστηριότητα, χημική σταθερότητα, υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και εξαιρετική αντιμικροβιακή δραστηριότητα (Tran, Nguyen, και Le 2018; Calderón-Jiménez κ.ά. 2017).



Εικόνα 8: Εφαρμογές νανοσωματιδίων αργύρου (Calderón-Jiménez κ.ά. 2017)

Χρησιμοποιούνται εκτεταμένα ως αντιβακτηριακοί παράγοντες στον τομέα της υγείας, στην αποθήκευση τροφίμων, στις επικαλύψεις κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και σε μια σειρά από περιβαλλοντικές εφαρμογές (Abou El-Nour κ.ά. 2010; X.-F. Zhang κ.ά. 2016). Η αντιβακτηριακή και αντιμικροβιακή δράση των AgNPs είναι μεταξύ των κύριων λόγων για τη χρήση τους στη σύνθεση καθαριστικών επιφανειών, παιχνιδιών,



υφασμάτων, απολυμαντικών αέρα και νερού, αντιμικροβιακών καθετήρων, αντιμικροβιακών πηκτωμάτων, αντιμικροβιακών χρωμάτων, συσκευασίες τροφίμων, κλινικών ενδυμάτων και συντήρησης τροφίμων (Calderón-Jiménez κ.ά. 2017).

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων Ag γίνεται μέσω φυσικών, χημικών και βιολογικών μεθόδων. Στις φυσικές μεθόδους, τα νανοσωματίδια προετοιμάζονται μέσω εξάτμισης-συμπύκνωσης με τη χρήση σωληνωτού φούρνου υπο ατμοσφαιρική πίεση ή μέσω «laser ablation». Οι μέθοδοι αυτοί πλεονεκτούν ως προς την ταχύτητα και την απουσία επικίνδυνων χημικών. Τα μειονεκτήματά τους είναι η χαμηλή απόδοση, η μεγάλη ενεργειακή κατανάλωση και η απουσία ομοιόμορφης κατανομής των νανοσωματιδίων (X.-F. Zhang κ.ά. 2016).

Η προετοιμασία των νανοσωματιδίων αργύρου με χημικές μεθόδους πραγματοποιείται με τη χρήση νερού ή οργανικών διαλυτών. Οι διεργασίες περιλαμβάνουν τρία κύρια συστατικά: τις πρόδρομες μεταλλικές ουσίες, τα αναγωγικά μέσα και τους σταθεροποιητικούς παράγοντες. Τα πλεονεκτήματα της χημικής σύνθεσης είναι η ευκολία παραγωγής, το χαμηλό κόστος και η υψηλή απόδοση. Ωστόσο, γίνεται χρήση τοξικών υλικών ενώ είναι δύσκολος ο έλεγχος του μεγέθους, της κατανομής μεγέθους, τη μορφολογίας και απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία για την παρεμπόδιση της συσσώματωσης. Η πιο συνιθισμένη προσέγγιση για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου είναι η χημική αναγωγή με οργανικά ή ανόργανα μέσα. Αναγωγικά μέσα όπως το κιτρικό νάτριο, το ασκοβορικό, το βοριοϋδρίδιο του νατρίου ( $\text{NaBH}_4$ ), το στοιχειακό υδρογόνο, το αντιδραστήριο Tollens χρησιμοποιούνται για την αναγωγή ιόντων αργύρου ( $\text{Ag}^+$ ) σε μεταλλικό άργυρο σε υδατικό ή μη υδατικό διάλυμα (Iranani κ.ά. 2014; X.-F. Zhang κ.ά. 2016; Calderón-Jiménez κ.ά. 2017).

Η κατάλυση με νανοσωματίδια αργύρου παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον στον τομέα της οργανικής σύνθεσης και έχει επεκταθεί ραγδαία λόγω της αντιδραστικότητας και εκλεκτικότητας του αργύρου. Επίσης, ο άργυρος είναι κατάλληλος για εφαρμογή σε βιομηχανικές καταλύσεις λόγω του χαμηλότερου κόστους συγκριτικά με το χρυσό, την πλατίνα και το παλλάδιο (X.-Y. Dong κ.ά. 2015). Υπάρχουν πολλές αντιδράσεις που καταλύονται από τον Ag, όπως η οξειδωτική μετατροπή της μεθανόλης σε φορμαλδεΰδη, η εκλεκτική εποξείδωση βουταδιενίου και η οξείδωση της D-γλυκόζης. Ειδικά, η αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης (4-NP) από το βοριοϋδρίδιο του νατρίου παρουσία καταλυτών Ag έχει γίνει αποδεκτή ως εναλλακτική αποτελεσματική και

φιλική προς το περιβάλλον οδός για την παραγωγή 4-αμινοφαινόλης (4-AP) στη βιομηχανία (P. Zhang κ.ά. 2011).

Κατά τη διάρκεια των καταλυτικών διεργασιών, τα νανοσωματίδια αργύρου όπως και γενικά τα μεταλλικά νανοσωματίδια τείνουν να συσσωματώνονται, επιφέροντας τη μείωση της ειδικής επιφάνειας και υποβιβασμό των καταλυτικών ιδιοτήτων τους (Bolla κ.ά. 2020). Για την αποφυγή της συσσωμάτωσης και τη σταθεροποίηση σε υδατικές φάσεις εφαρμόζεται επιφανειακή τροποποίηση των μεταλλικών νανοσωματιδίων με χρήση πολυμερών, σύνθετων υποκαταστατών ή επιφανειοδραστικών. Όμως, προκαλείται υποβιβασμός της καταλυτικής δραστηριότητάς τους καθώς μειώνεται η προσβασιμότητα των αντιδρώντων στα νανοσωματίδια ενώ ενδέχεται να αλλάξει ο μηχανισμός της καταλυτικής αντίδρασης (Jiang, Liu, και Sun 2005). Σημαντικό πρόβλημα συνιστά, η αδυναμία διαχωρισμού τους λόγω μεγέθους από διαλύματα αντιδράσεων με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή τους. Ως αποτέλεσμα, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περιβαλλοντικές εφαρμογές καθώς μπορεί να προκληθεί επιπλέον μόλυνση εάν δεν αφαιρεθούν (Deveci και Mercimek 2019).

Για να επιλυθεί το πρόβλημα της συσσωμάτωσης στο μέσο αντίδρασης, τα νανοσωματίδια αργύρου ακινητοποιούνται σε διάφορα υποστρώματα με καλή διασπορά (Bolla κ.ά. 2020). Τα υποστρώματα μπορεί να είναι πολυμερή ή ανόργανα χαμηλού κόστους υλικά όπως  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ζεόλιθος, υλικά C (π.χ. νανοσωλήνας άνθρακα, ενεργός άνθρακας) και  $\text{TiO}_2$  (P. Zhang κ.ά. 2011). Πέρα από τη βελτιωμένη σταθερότητα, η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων σε ένα άλλο υπόστρωμα μπορεί να προσφέρει λύση στο πρόβλημα του διαχωρισμού από το μέσο της αντίδρασης (Deveci και Mercimek 2019).

#### 5.1.2 Ανθρακικός άργυρος ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) και εφαρμογή στη φωτοκατάλυση

Τα τελευταία χρόνια, οι ενώσεις με βάση τον άργυρο όπως το  $\text{AgInW}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ag}_2\text{MO}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{AgNb}(\text{Ta})\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$  και τα αλογονίδια του αργύρου  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), θεωρούνται πολλά υποσχόμενοι φωτοκαταλύτες υψηλής απόδοσης (Hongjun Dong κ.ά. 2013). Ιδιαίτερα, οι «metal complex oxides» ημιαγωγοί με βάση τον άργυρο διαθέτουν υψηλή κινητικότητα των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών η οποία οδηγεί σε βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού. Επιπλέον, με την ενσωμάτωση p-block στοιχείων σε οξείδια με στενό ενεργειακό διάκενο όπως το

$\text{Ag}_2\text{O}$  (1.3eV), προκύπτουν νέοι ημιαγωγιμοί φωτοκαταλύτες με διευρυμένο ενεργειακό διάκενο και βελτιωμένη οξειδωτική ικανότητα και σταθερότητα (Xu κ.ά. 2011; Hongjun Dong κ.ά. 2013). Ορισμένα παραδείγματα φωτοκαταλυτών που έχουν παραχθεί μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου και επιδεικνύουν φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ακτινοβολία ορατού φωτός είναι τα  $\text{AgSbO}_3$ ,  $\text{AgMO}_2$  ( $M = \text{Al, Ga, In}$ ),  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (Dai, Yu, και Liu 2012; Hongjun Dong κ.ά. 2013).

Με την ενσωμάτωση του άνθρακα, που είναι p-block στοιχείο, στο  $\text{Ag}_2\text{O}$  κατασκευάζεται ο ανθρακικός άργυρος ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) που θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους ημιαγωγούς με βάση των άργυρο με έμμεσο ενεργειακό διάκενο (2.3eV) (Dai, Yu, και Liu 2012; Tian κ.ά. 2017; Hongjun Dong κ.ά. 2013). Η εξαιρετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στο ορατό φως απορρέει από το συνεργιστικό φαινόμενο του μικρού ενεργειακού διακένου, του υψηλού οξειδωτικού δυναμικού των φωτοπαραγόμενων οπών και της υψηλής διαχωριστικής ικανότητας των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών (Dai, Yu, και Liu 2012).

Θεωρείται ένας εξαιρετικά αποδοτικός φωτοκαταλύτης για την διάσπαση βαφών όπως το πορτοκαλί του μεθυλίου (MO), το μπλε του μεθυλενίου (MB) και της ροδαμίνης B (RhB) υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Συγκεκριμένα σύμφωνα με τους Dong et al, παρατηρείται διάσπαση ανώτερη του 92% του MO, του 97% του MB και του 98% του RhB μετά από 15 λεπτά, 30 λεπτά και 35 λεπτά αντίστοιχα. Υπό τις ίδιες συνθήκες, μόνο το 2% του MO, το 4% του MB και το 7% του RhB διασπάστηκαν με την χρήση  $\text{TiO}_2$  (DegussaP-25). Τα παραπάνω αποδεικνύουν πως το  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  έχει ισχυρή ικανότητα φωτοδιάσπασης και πλεονεκτεί σε σχέση με το  $\text{TiO}_2$  (DegussaP-25) στη διάσπαση βαφών υπό την ακτινοβολία ορατού φωτός (Hongjun Dong κ.ά. 2013). Σύμφωνα με τους Petala *et al.*, το  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  επιδεικνύει σημαντική δραστηριότητα στην διάσπαση ethylparaben σε υπερκαθαρό νερό υπό την ακτινοβολία ορατού και ηλιακού φωτός. Μάλιστα, η παρουσία διττανθρακικών και χλωριούχων σε συγκεντρώσεις που εντοπίζονται σε περιβαλλοντικά δείγματα βελτιώνουν την απόδοση του φωτοκαταλύτη ενώ ο  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  διατηρεί την δραστηριότητα του σε περιβάλλοντα όπως τα δευτερογενώς επεξεργασμένα λύματα και το εμφιαλωμένο νερό (Petala κ.ά. 2020). Ακόμα, οι Xu et al. ανέφεραν πως η ακτινοβολία με ορατό φως του υδατικού αιωρήματος φαινόλης/ $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  οδήγησε σε διάσπαση του 88% της φαινόλης μέσα σε 120 λεπτά. Σημειώνεται πως ο  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  υπό ορατό ή ατμοσφαιρικό φως επιδεικνύει βελτιωμένη αντιμικροβιακή δραστηριότητα σε μικρόβια όπως

staphylococcus aureus NCTC 10788, pseudomonas aeruginosa NCIMB 8626 και E. coli ATCC25922 (Xu κ.ά. 2011).

Το κυριότερο πρόβλημα του  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  κατά την φωτοκατάλυση με ακτινοβολία ορατού φωτός είναι η φωτοδιάβρωση (Y. Wang κ.ά. 2014; Tian κ.ά. 2017; Hongjun Dong κ.ά. 2013). Από τις μετρήσεις Ag Auger MNN XPS πριν και μετά από πειράματα φωτοαποδόμησης φανερώνεται πως το ιόν  $\text{Ag}^+$  στον  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ανάγεται σε μεταλλικό άργυρο (Dai, Yu, και Liu 2012; Y. Wang κ.ά. 2014). Ως αποτέλεσμα, ο φωτοκαταλύτης μετά από ορισμένους κύκλους απενεργοποιείται σε σημαντικό βαθμό. Σύμφωνα με τους Dai, Yu και Liu μετά από ορισμένους φωτοκαταλυτικούς κύκλους παρατηρείται η εμφάνιση οπών στην επιφάνεια του χρησιμοποιημένου  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , υποδεικνύοντας την μερική αποδόμηση κατά την φωτοκατάλυση (Dai, Yu, και Liu 2012).

Επομένως, η ερευνητική κοινότητα εστιάζει σε στρατηγικές βελτίωσης της σταθερότητας του  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Μια αποτελεσματική μέθοδος είναι ο σχεδιασμός και η κατασκευή κατάλληλων σύνθετων υλικών ετεροσύνδεσης που θα περιλαμβάνουν τον  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  και θα βελτιώνουν τον διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ζευγών οπών-ηλεκτρονίων. Ορισμένα παραδείγματα τέτοιων σύνθετων υλικών είναι τα  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ . (Tian κ.ά. 2017; Petala κ.ά. 2020). Επιπλέον, η χρήση του  $\text{AgNO}_3$  ως αποδέκτη ηλεκτρονίων μειώνει αποτελεσματικά την φωτοδιάβρωση του  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  και αυξάνει την σταθερότητα του κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία (Xu κ.ά. 2011; Dai, Yu, και Liu 2012).

## 6 Νανοϋλικά Πυρήνα-Κελύφους

Τα υλικά πυρήνα-κελύφους είναι σύνθετα υλικά τα οποία περιλαμβάνουν έναν εσωτερικό πυρήνα που επικαλύπτεται με ένα ή περισσότερα στρώματα (shells) διαφορετικών υλικών. Ο πυρήνας και το κέλυφος των δομών μπορούν να αποτελούνται από διαφορετικούς συνδυασμούς υλικών τα οποία είναι οργανικά ή ανόργανα. Μάλιστα, οι οργανικοί πυρήνες μπορούν να επικαλυφθούν με ανόργανα κελύφη ή το αντίστροφο. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων πυρήνα-κελύφους καθορίζονται κυρίως από τα υλικά, τη δομή του πυρήνα και του κελύφους αλλά και από την διεπαφή αυτών. Επομένως, μέσω του ελέγχου των χημικών συστάσεων και των σχετικών μεγεθών του πυρήνα και του κελύφους παρέχονται πολλές δυνατότητες χειρισμού των ιδιοτήτων των υλικών (El-Toni κ.ά. 2016).

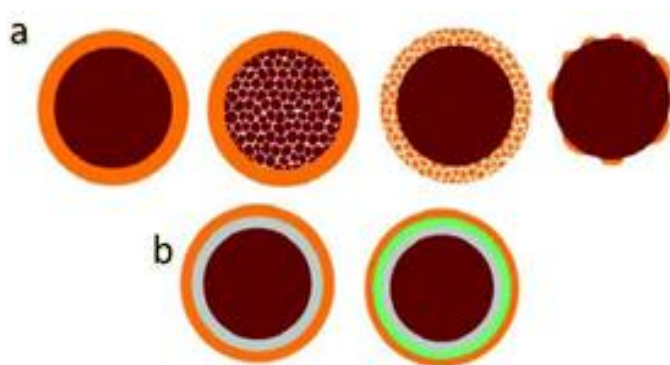
Τα νανοσωματίδια πυρήνα-κελύφους χρησιμοποιούνται ευρέως σε διαφορετικές εφαρμογές όπως βιοϊατρικές και φαρμακευτικές, στην κατάλυση, στην ηλεκτρονική, στην ενίσχυση φωτοφωταύγειας, στη δημιουργία φωτονικών κρυστάλλων κλπ. Ειδικότερα στον βιοϊατρικό τομέα, η πλειοψηφία αυτών των σωματιδίων χρησιμοποιούνται στην βιοαπεικόνιση, στην ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων, και σε εφαρμογές μηχανικής των ιστών (Ghosh Chaudhuri και Paria 2012).

Η επιλογή των υλικών πυρήνα και κελύφους και ο σχεδιασμός πολυλειτουργικών νανοσωματιδίων πυρήνα-κελύφους εξαρτάται συνήθως από την τελική εφαρμογή. Για παράδειγμα, σε εφαρμογές χορήγησης φαρμάκων (drug delivery), προτιμάται ένας πυρήνας με μαγνητικές ιδιότητες και κέλυφος από πορώδη πυριτία. Επιπλέον, είναι κρίσιμη η κατάλληλη επιλογή μεγέθους πυρήνα κατά τον σχεδιασμό των δομών πυρήνα-κελύφους. Σε εφαρμογές χορήγησης φαρμάκων, ο πυρήνας πρέπει να έχει μέγεθος από 50 nm έως 300 nm. Εάν τα νανοσωματίδια είναι μεγαλύτερα τότε θα παγιδευτούν στους πνεύμονες και το συκώτι ενώ σε αντίθετη περίπτωση οι μαγνητικές δυνάμεις τους θα είναι αδύναμες (El-Toni κ.ά. 2016). Ακόμα, τα υλικά πυρήνα-κελύφους παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον. Για παράδειγμα, η σύνθεση κελύφους από ένα πολύτιμο υλικό σε έναν φτηνό πυρήνα μειώνει σημαντικά το κόστος σε σχέση με το αντίστοιχο αμιγές υλικό στο ίδιο μέγεθος (Ghosh Chaudhuri και Paria 2012).

Οι δομές πυρήνα-κελύφους επιδεικνύουν ανώτερες φυσικές και χημικές ιδιότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα των μονόλογων συστατικών. Ενδέχεται να διαθέτουν ιδιότητες

που είναι συνεργιστικές μεταξύ των πυρήνων και των κελυφών ή/και τελείως διαφορετικές ανάλογα με το είδος της αλληλεπίδρασης πυρήνα-κελύφους (Ghosh Chaudhuri και Paria 2012; Su, Jing, και Zhou 2011). Ακόμα, το υλικό του πυρήνα μπορεί να προστατευτεί από την συσσωμάτωση με σκοπό την διατήρηση της σταθερότητας και της χημικής δραστηριότητας των νανοσωματιδίων. Σε εφαρμογές αισθητήρων αερίου τα νανοσωματίδια ευγενούς μετάλλου είναι συχνά επιρρεπή σε συσσωμάτωση ή δηλητηρίαση από άλλες χημικές ουσίες όπως θειώλες, H<sub>2</sub>S και SO<sub>2</sub> με αποτέλεσμα τη χαμηλή απόδοση. Σε μια τέτοια περίπτωση, εάν το υλικό του πυρήνα προστατεύεται από ένα κατάλληλο κέλυφος, τότε η απόδοση μπορεί να βελτιωθεί σε μεγάλο βαθμό (Kalambate κ.ά. 2019).

Η δομή και τα χαρακτηριστικά των υλικών πυρήνα-κελύφους μπορούν να καθοριστούν και από την τροποποίηση των φυσικών χαρακτηριστικών του πυρήνα και του κελύφους για παράδειγμα από συμπαγές σε πορώδες, με την χρήση επιφανειακά δραστικών μορίων. Επίσης, είναι εφικτή η σύνθεση διαφορετικών τύπων κελύφους όπως συνεχή/ασυνεχή κέλυφη, πολλαπλά κέλυφη κ.α. Πέρα από τη σφαιρική μορφολογία τα νανοσωματίδια πυρήνα-κελύφους μπορούν να έχουν μορφολογίες όπως νανοράβδοι, νανωσλήνες, νανοςύρματα. Ένα μειονέκτημα των υλικών πυρήνα-κελύφους είναι η περιορισμένη αποθηκευτική ικανότητα. Στο πλαίσιο αυτό, είναι δυνατή η διαμόρφωση δομών κοίλου πυρήνα-κελύφους μέσω της αφαίρεσης του πυρήνα. Το κλάσμα όγκου του κενού χώρου στις κοίλες δομές μπορεί να αξιοποιηθεί για τη φόρτωση και ελεγχόμενη απελευθέρωση ειδικών υλικών, όπως φάρμακα, γονίδια, πεπτίδια και βιολογικά μόρια (El-Toni κ.ά. 2016).



Εικόνα 9: Δομές πυρήνα-κελύφους a) με διαφορετικό πορώδες του πυρήνα και κελύφους b) πολλαπλά κέλυφη (El-Toni κ.ά. 2016)

Μια σημαντική πρόκληση, που αντιμετωπίζουν συχνά οι χημικοί που εργάζονται στον τομέα της κατάλυσης, είναι η ανάπτυξη εξαιρετικά ανθεκτικών, εκλεκτικών, χαμηλού κόστους και περιβαλλοντικά φιλικών καταλυτών. Τα υλικά-πυρήνα κελύφους μπορούν εν μέρει ή στο σύνολο να ικανοποιήσουν τις παραπάνω ανάγκες (Gawande κ.ά. 2015). Οι δομές πυρήνα-κελύφους μπορούν να αποτρέψουν αποτελεσματικά την συσσωμάτωση του καταλύτη μέσω της ενθυλάκωσης ή εν μέρει ενσωμάτωσης σε ένα στρώμα θερμικά σταθερού υλικού που λειτουργεί ως φυσικό εμπόδιο για τη μετανάστευση και τη συσσωμάτωση σωματιδίων ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες (Das κ.ά. 2020). Για σταθερούς νανοκαταλύτες, τα μεταλλικά νανοσωματίδια Pt μπορούν να σταθεροποιηθούν από τη μεγέθυνση λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας, μέσω της επικάλυψής τους με ένα πορώδες κέλυφος πυριτίας το οποίο επιτρέπει τη διάχυση των αντιδρώντων και των προϊόντων εντός του (El-Toni κ.ά. 2016).

Επίσης, η συνεργιστική δράση μεταξύ του κελύφους και του πυρήνα επιτρέπουν υψηλότερη απόδοση και εκλεκτικότητα στις καταλυτικές εφαρμογές (Gawande κ.ά. 2015). Για παράδειγμα, υλικά φωτοευαισθητοποίησης μπορούν να ενσωματωθούν σε δομές πυρήνα-κελύφους σε επαφή με τον φωτοκαταλύτη με σκοπό την αύξηση της απορρόφησης του στο ορατό φως και τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της αντίδρασης (Das κ.ά. 2020). Μια δομή πυρήνα-κέλυφος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία μοναδικών συνδυασμών διαφόρων υλικών που μπορούν να παρέχουν διαφορετικές λειτουργίες όπως οι μαγνητικά διαχωριζόμενοι νανοκαταλύτες με δυνατότητα επαναλαμβανόμενης χρήσης τους χωρίς απώλεια του καταλυτικής απόδοσης (Gawande κ.ά. 2015).

## 7 Νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$

### 7.1.1 Νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους $\text{TiO}_2@Ag$

Τα υλικά πυρήνα-κελύφους που αποτελούνται από δομή μετάλλου-ημιαγωγού έχουν καλύτερες οπτικές, ηλεκτρικές και καταλυτικές ιδιότητες σε σχέση με τα αμιγή συστατικά τους. Ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στην υποστήριξη και δέσμευση νανοσωματιδίων αργύρου στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  με σκοπό τη βελτίωση της καταλυτικής, φωτοκαταλυτικής απόδοσης και αντιμικροβιακής δραστηριότητας λόγω της συνεργιστικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των νανοσωματιδίων  $Ag$  και του υποστρώματος  $\text{TiO}_2$  (Ma κ.ά. 2015; Mahajan και Jeevanandam 2019).

Καταρχάς, η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων αργύρου σε υπόστρωμα  $\text{TiO}_2$  μειώνει την συσσωμάτωση και διευκολύνει τον διαχωρισμό τους από το μέσο αντίδρασης με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση τους. Το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων και η πιο ομοιογενής κατανομή τους οδηγούν σε μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας προς όγκο και περισσότερα εκτεθειμένα άτομα στην επιφάνεια ως πιθανές ενεργές θέσεις (Ma κ.ά. 2015). Ταυτόχρονα, η εναπόθεση ευγενών μετάλλων όπως  $Au$ ,  $Pt$ ,  $Ru$ ,  $Pd$  και  $Ag$  στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  για τη δημιουργία νανοςύνθετων υλικών συνιστά ένα υποσχόμενο ερευνητικό πεδίο που αφορά τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του  $\text{TiO}_2$ . Τα ευγενή μέταλλα που εναποτίθενται στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  μπορούν να λειτουργήσουν ως παγίδες για να αιχμαλωτίσουν τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και οπές οδηγώντας σε μείωση του ρυθμού ανασυνδυασμού των οπών-ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Επίσης μπορούν να αυξήσουν την απορροφητική ικανότητα σε ορατό φως λόγω του φαινομένου του συντονισμού επιφανειακού πλασμονίου (SPR) που επιδεικνύουν τα ευγενή μέταλλα. Ωστόσο, κάποια ευγενή μέταλλα όπως  $Pt$ ,  $Pd$ ,  $Rh$  και  $Au$  είναι πολύ ακριβά για βιομηχανικές εφαρμογές. Επομένως η χρήση του  $Ag$  για αυτό το σκοπό έχει μεγαλύτερη πρακτική σημασία. (Li κ.ά. 2009; Sung-Suh κ.ά. 2004).

### 7.1.2 Νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3$

Η σύζευξη του  $\text{TiO}_2$  με ημιαγωγούς στενότερης ζώνης είναι μια αποδοτική προσέγγιση για την βελτίωση της απόκρισης στο ορατό φως και του διαχωρισμού των φορέων φορτίου (Gupta και Tripathi 2011). Η σύζευξη με ημιαγώγιμο υλικό χαμηλότερου



ενεργειακού διακένου όπως το ZnO, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CdS και Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> προκαλεί ευαισθητοποίηση του TiO<sub>2</sub>. Ο ημιαγωγός με το χαμηλότερο ενεργειακό διεγείρεται πρώτος, προκαλώντας τη διέγερση του TiO<sub>2</sub> με το πέρασμα των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας του σε αυτή του TiO<sub>2</sub>.

Ο ημιαγωγός Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.3eV) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παράγοντας ευαισθητοποίησης του TiO<sub>2</sub> για την βελτίωση της απόκρισης στο ορατό φως. Οι Mohaghegh et al. ανέφεραν πως η ισχυρή ευαισθητοποίηση των σωματιδίων Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> με μορφή λουλουδιού διεύρυνε την φωτοαπορρόφηση του TiO<sub>2</sub>/RTIL. Επιπροσθέτως, ο υβριδισμός του Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> με το TiO<sub>2</sub> μείωσε τον ρυθμό ανασυνδυασμού των φωτοπαραγόμενων οπών και ηλεκτρονίων και επέκτεινε την διάρκεια ζωής τους (Mohaghegh κ.ά. 2015). Οι Yu et al. ανέφεραν πως η εναπόθεση ίχνους Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> σε ποσοστό 1% σε εμπορικούς κρυστάλλους TiO<sub>2</sub> μέσω απλής μεθόδου καταβύθισης είχε τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Υπό ακτινοβολία UV, η αποικοδόμηση του πορτοκαλί μεθυλίου (MO) από το σύνθετο υλικό 1%Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ήταν 6 φορές εκείνη του TiO<sub>2</sub> και 4 φορές εκείνη του Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ενώ υπό ορατό φως 3,4 φορές εκείνη του TiO<sub>2</sub> και 1,7 φορές εκείνη του Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Η σύζευξη προώθησε την απορρόφηση του ορατού φωτός και κατέστειλε τον ρυθμό ανασυνδυασμού των φορέων φορτίου. Επιπλέον, στο σύνθετο υλικό Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> περισσότερες επιφανειακές ομάδες OH αντέδρασαν με το φωτοπαραγόμενο h<sup>+</sup> και παρήγαγαν ρίζες •OH για την αποσύνθεση της χρωστικής ουσίας (Yu κ.ά. 2014).

Οι Wang et al. συνέθεσαν TiO<sub>2</sub> με κρυσταλλογραφική φάση ανατάση που περιέχει μεγάλο αριθμό κενών οξυγόνου παγιδευμένων με ένα ηλεκτρόνιο και το συνδύασαν με Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> προς παρασκευή Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (Vo) (το Vo αναφέρεται σε κενά οξυγόνου παγιδευμένα με ένα ηλεκτρόνιο) μέσω καταβύθισης. Ο μεταλλικός Ag που παράγεται λόγω φωτοδιάβρωσης στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>(Vo) και τα κενά οξυγόνου στη μήτρα του TiO<sub>2</sub>(Vo) λειτουργούν από κοινού για να αντισταθμίσουν τη σταδιακά μειωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στο ορατό φως λόγω της φωτοδιάβρωσης του Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Το συνεργιστικό αποτέλεσμα μεταξύ των κενών οξυγόνου και του εκκολλημένου μεταλλικού Ag ευθύνεται για την υψηλή και σταθερή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>(Vo) προς την οξείδωση του προπυλενίου υπό ακτινοβολία ορατού φωτός (Y. Wang κ.ά. 2014).

## 8 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

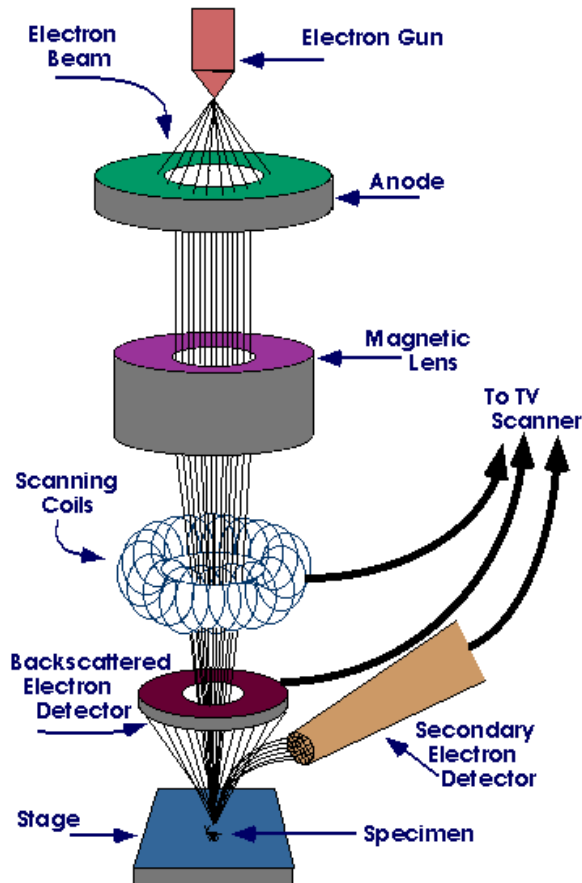
### 8.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Μέσω του ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης παρέχονται πληροφορίες κυρίως για την μορφολογία και την σύσταση της επιφάνειας του δείγματος. Μέσω της σάρωσης της επιφάνειας του δείγματος με δέσμη ηλεκτρονίων, δημιουργείται ανάγλυφη αναπαράσταση της επιφάνειας αυτής και είναι δυνατή η παρατήρηση και μεγέθυνση των μορφολογικών χαρακτηριστικών της (Egerton 2005).

Τα κύρια μέρη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι (Γ.Δ Παπαδημητρίου 1999):

- Η στήλη του μικροσκοπίου
- Ο θάλαμος του δοκιμίου
- Το σύστημα δημιουργίας κενού
- Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου
- Το σύστημα εικόνας

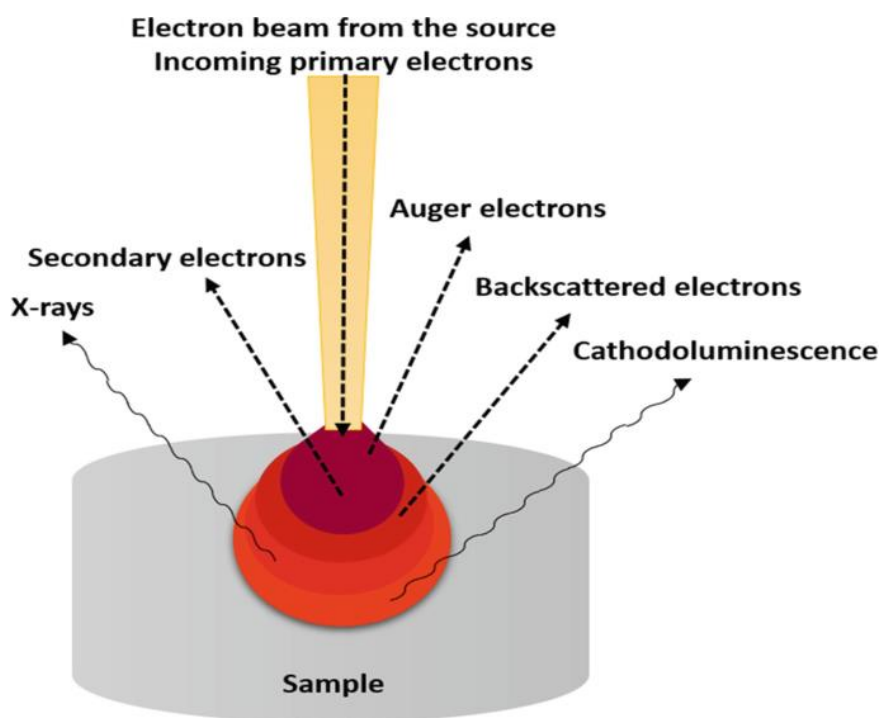
Η παραγωγή των ηλεκτρονίων γίνεται με πυράκτωση νήματος βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Με την αύξηση του ρεύματος, γίνεται εκπομπή ηλεκτρονίων τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο όπου και επιταχύνονται υπό την επίδραση υψηλής τάσης. Η άνοδος δημιουργεί ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια, κατευθύνοντας και επιταχύνοντας τα. Με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών και πηνίων σάρωσης δημιουργείται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη που κατευθύνεται εν κενώ σε μια πολύ λεπτή τομή του δείγματος (Egerton 2005). Το δείγμα σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια) και τα εκπεμπόμενα από την επιφάνεια του δείγματος ηλεκτρόνια συλλέγονται και ενισχύονται ώστε να δώσουν ένα οπτικό σήμα (Χρυσουλάκης και Παντελής 1996).



Εικόνα 10: Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)

Το είδος της εκπεμπόμενης από την επιφάνεια του δείγματος ακτινοβολίας εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού. Μπορεί να είναι ηλεκτρόνια Auger, δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες-Χ. Μέσω της αλληλεπίδρασης των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστοιβάδων των επιφανειακών ατόμων προκύπτουν τα ηλεκτρόνια Auger. Διαθέτουν χαμηλή ενέργεια και το φάσμα τους είναι κατάλληλο για στοιχειακές χημικές αναλύσεις της επιφάνειας του υλικού. Από τις ανελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα των επιφανειακών στρωμάτων του υλικού προκύπτουν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Από τη δέσμη των δευτερογενών ηλεκτρονίων εξάγονται πληροφορίες που αφορούν την τοπογραφία του δείγματος. Τα υψηλής ενέργειας οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από τις ελαστικές συγκρούσεις μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων των επιφανειακών στρωμάτων. Η ένταση του παραγόμενου σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό (Z) των στοιχείων της επιφάνειας και από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό.

Στοιχεία με υψηλότερο ατομικό αριθμό εκπέμπουν περισσότερα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και εμφανίζονται φωτεινότερα από τα στοιχεία με μικρότερο ατομικό αριθμό. Τέλος, οι ακτίνες-X παράγονται από το επιφανειακό στρώμα του δείγματος μέχρι βάθους 1μm και εξαρτώνται από το είδος των ατόμων της επιφάνειας. Η ανάλυση των εκπεμπόμενων ακτίνων-X παρέχει χημική ανάλυση της επιφάνειας (μικροανάλυση ακτίνων-X) (Χρυσουλάκης και Παντελής 1996).

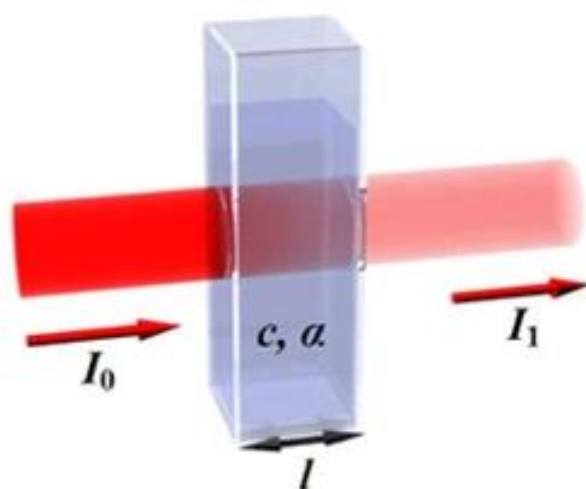


Εικόνα 11: Η αλληλεπίδραση μεταξύ δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σήμα που εκπέμπεται από το δείγμα (Akhtar κ.ά. 2018)

Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης JEOL JSM 6380-LV.

## 8.2 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)

Η φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού αναφέρεται στην απορρόφηση μονοχρωματικής ακτινοβολίας από μια ουσία στην υπεριώδη περιοχή (180-380 nm) και ορατή περιοχή (380-780 nm) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Αξιοποιείται τόσο για ποιοτική όσο και ποσοτική ανάλυση. Στον ποσοτικό προσδιορισμό μετريέται η ένταση της απορροφούμενης ακτινοβολίας από τις ουσίες με βάση το νόμο Beer – Lambert (Γ.Θεμέλης 2017).



Εικόνα 12: Ακτινοβολία διερχόμενη μέσα από κυψελίδα η οποία περιέχει διάλυμα χημικής ουσίας

Μέσα σε μια κυψελίδα η οποία περιέχει διάλυμα μιας ουσίας, διέρχεται ακτινοβολία αρχικής έντασης  $I_0$  και εξέρχεται ακτινοβολία έντασης  $I$ . Σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert ισχύει: (Σογομών Μπογοσιάν, Αλέξανδρος Κατσαούνης, και Δ. Σωτηροπούλου 2018):

$$I = I_0 e^{-aCl} \quad (1)$$

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

Η σχέση (1) μετασχηματίζεται σε λογαριθμική μορφή:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon Cl \quad (2)$$

Το  $\varepsilon$  είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης (molar absorption coefficient) και συνδέεται με το συντελεστή απορρόφησης  $\alpha$  με τη σχέση:

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{2.303} \quad (3)$$

Το γινόμενο  $\varepsilon Cl$  ονομάζεται απορρόφηση  $A$ , absorbance.

$$A = \varepsilon Cl \quad (4)$$

Ο λόγος  $\frac{I}{I^0}$  ονομάζεται διαπερατότητα  $T$ .

$$T = \frac{I}{I^0} \quad (5)$$

Από τις σχέσεις (2) και (5) ισχύει:

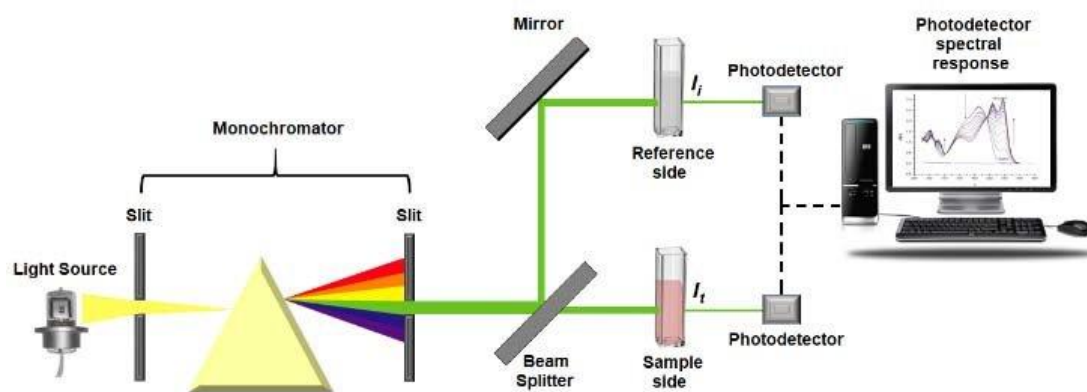
$$A = -\log T \quad (6)$$

Η μέτρηση της απορρόφησης του φωτός και η καταγραφή ενός φάσματος απορρόφησης στην περιοχή υπεριώδους–ορατού–κοντινού υπερύθρου γίνεται με τα φασματοφωτόμετρα. Οι βασικές δομικές μονάδες ενός φασματοφωτόμετρου είναι:

1. Σταθερή πηγή ακτινοβολίας
2. Επιλογέας μήκους κύματος
3. Κυψελίδα
4. Ανιχνευτής ακτινοβολίας
5. Σύστημα μέτρησης που περιλαμβάνει ενισχυτή και όργανο ανάγνωσης

Για το ορατό φάσμα, ως πηγές φωτός χρησιμοποιούνται λυχνίες βολφραμίου και για το υπεριώδες λυχνίες υδρογόνου. Στις ποσοτικές αναλύσεις χρησιμοποιείται κατά κανόνα στενή περιοχή μηκών κύματος. Η απομόνωση της επιθυμητής στενής περιοχής επιτυγχάνεται με φίλτρα ή μονοχρωμάτωρες (πρίσμα ή φράγμα περίθλασης). Επιπλέον, για μετρήσεις στην ορατή περιοχή χρησιμοποιούνται κυψελίδες από γυαλί, ενώ στο υπεριώδες από χαλαζία (X. Σταθοπούλου).

Υπάρχουν δύο είδη φασματοφωτόμετρων, μονής και διπλής δέσμης. Ωστόσο, το φασματοφωτόμετρο μονής δέσμης δεν είναι εύχρηστο γιατί το δείγμα και το διάλυμα αναφοράς πρέπει να τοποθετούνται εναλλακτικά στη δέσμη της ακτινοβολίας. Για μετρήσεις σε πολλά μήκη κύματος, το δείγμα αναφοράς πρέπει να μετριέται για κάθε μήκος κύματος χωριστά. Επίσης, δεν είναι δυνατή η μέτρηση της απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου, καθώς κατά τη διάρκεια ενός τέτοιου πειράματος ολισθαίνουν αργά τόσο η ένταση της πηγής όσο και η απόκριση του ανιχνευτή.



Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης (Sergio Braga κ.ά. 2019)

Στο φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης, η δέσμη της ακτινοβολίας εισέρχεται στον μονοχρωμάτωρα σάρωσης και η εξερχόμενη μονοχρωματική δέσμη από τον μονοχρωμάτωρα χωρίζεται με τη βοήθεια ενός τεμαχιστή δέσμης (chopper), με κατοπτρικούς και διαφανείς τομείς προς την κυψελίδα αναφοράς και της ουσίας προς μέτρησης. Όταν το φως διέρχεται μέσω του αναφορικού δείγματος, ο ανιχνευτής μετρά την ένταση της ακτινοβολίας  $I_0$ , ενώ όταν ο τεμαχιστής κατευθύνει τη δέσμη μέσα από το μετρούμενο δείγμα, ο ανιχνευτής μετράει την  $I$ . Η δέσμη τεμαχίζεται πολλές φορές ανά δευτερόλεπτο και το ηλεκτρονικό κύκλωμα συγκρίνει αυτόματα την  $I$  και την  $I_0$  για να δώσει τη διαπερατότητα και την απορρόφηση. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την αυτόματη διόρθωση για μεταβολές στην ένταση της πηγής και την απόκριση του ανιχνευτή ως προς το χρόνο και το μήκος κύματος καθώς η ενέργεια που εξέρχεται και από τα δύο δείγματα συγκρίνεται συνεχώς (Γ. Θεμέλης 2017).

## 2<sup>ο</sup> Μέρος: Πειραματικό

### Μέρος



## 9 Σύνθεση Υλικών

Η σύνθεση των υλικών πυρήνα-κελύφους στις πειραματικές διεργασίες περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

### Σύνθεση πυρήνα $\text{TiO}_2$ :

- ❖ Σύνθεση  $\text{TiO}_2$  διαφορετικής κοκκομετρίας
- ❖ Μελέτη επίδρασης θερμοκρασίας έψησης στην τελική δομή και φωτοκαταλυτική απόδοση

### Σύνθεση υλικού πυρήνα-κελύφους $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$ :

- ❖  $AgNO_3$  και  $NaHCO_3$

Στον Πίνακα 2 περιγράφονται τα δείγματα και η ονομασία των δειγμάτων για κάθε πειραματική διεργασία.

Πίνακας 2: Πειραματικές διεργασίες και ονομασία των δειγμάτων

Πειραματική Διεργασία	Δείγματα	Ονομασία Δείγματος
1 <sup>η</sup>	$\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$ με νανοσωματίδια $\text{TiO}_2$ χωρίς ψήσιμο	TiAg1
2 <sup>η</sup>	$\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$ με σφαιρίδια $\text{TiO}_2$ χωρίς ψήσιμο	TiAg2
3 <sup>η</sup>	$\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$ με σφαιρίδια $\text{TiO}_2$ με έψηση στους $500^\circ\text{C}$ για 2 ώρες με $5^\circ\text{C}/\text{min}$ με ροή αέρα	TiAg3
4 <sup>η</sup>	$\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$ με νανοσωματίδια $\text{TiO}_2$ με έψηση στους $600^\circ\text{C}$ για 4 ώρες με $10^\circ\text{C}/\text{min}$	TiAg4
5 <sup>η</sup>	$\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$ με νανοσωματίδια $\text{TiO}_2$ με έψηση στους $450^\circ\text{C}$ για 30 λεπτά με $10^\circ\text{C}/\text{min}$	TiAg5

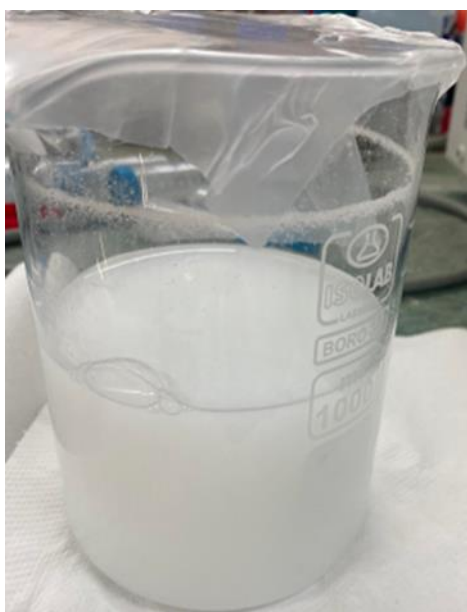
### 9.1 Σύνθεση $\text{TiO}_2$

Σε κάθε πειραματική διεργασία γίνεται σύνθεση σφαιριδίων ή νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ .

Μετά την σύνθεση, το  $\text{TiO}_2$  χρησιμοποιείται είτε ως έχει (χωρίς ψήσιμο) είτε έπειτα από έψηση.

### 9.1.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2$

Σε 500ml αιθανόλης προστίθενται 10 ml πρόδρομου αντιδραστηρίου  $\text{TiO}_2$ , ισοπροποξειδίου τιτανίου (Titanium isopropoxide ή TTIP) και ακολουθεί η στάγδην προσθήκη διαλύματος PEI 10% w/w μέχρι η τιμή του pH να είναι 10 (περίπου 10ml). Το αιώρημα αφήνεται για ανάδευση για 24 ώρες. Ύστερα, φυγοκεντρείται για 15 λεπτά στις 11.000 στροφές, υφίσταται τριπλή έκπλυση με αιθανόλη, ξήρανση στους  $60^\circ\text{C}$  για 6 ώρες και λυοφιλίωση.



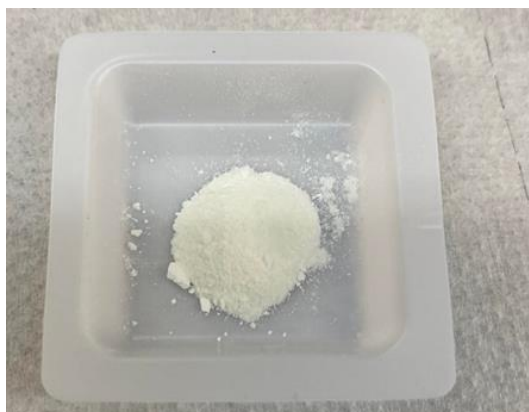
Εικόνα 14: Αιώρημα νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  μετά από ανάδευση για 24 ώρες

### 9.1.2 Σύνθεση σφαιριδίων $\text{TiO}_2$

Σε 100 ml αιθανόλης, προστίθενται 0,252 g PEI και το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση για 1 ώρα. Προστίθενται 100ml νερού και αφήνεται για ανάδευση για 30 λεπτά. Ύστερα, γίνεται προσθήκη του πρόδρομου αντιδραστηρίου του  $\text{TiO}_2$ , ισοπροποξειδίου τιτανίου (IV) (Titanium (IV) Isopropoxide (TTIP)-Sigma/Aldrich). Μετά από 24 ώρες ανάδευσης, το αιώρημα συλλέγεται μέσω διήθησης σε διηθητήρα κενού ή μέσω φυγοκέντρησης. Τέλος, υφίσταται λυοφιλίωση.

## 9.2 Σύνθεση $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$

Σε 50ml απιονισμένου νερού, προστίθενται 0,25 g σκόνης  $\text{TiO}_2$  (σφαιρίδια ή νανοσωματίδια). Το αιώρημα τοποθετείται σε συσκευή υπερήχων (U/S) για 10 λεπτά προκειμένου να βελτιωθεί η διασπορά. Με την ολοκλήρωση της ανάδευσης, προστίθενται 0,04 g  $\text{AgNO}_3$ . Το ποτήρι ζέσεως που περιέχει το αιώρημα σκεπάζεται με αλουμινόχαρτο λόγω της φωτοευαισθησίας του νιτρικού αργύρου και αφήνεται για ανάδευση στον μαγνητικό αναδευτήρα για 1 ώρα περίπου στις 400 rpm. Αφού περάσει 1 ώρα από την ανάδευση του αιωρήματος γίνεται στάγδην προσθήκη διαλύματος όξινου ανθρακικού νατρίου ( $\text{NaHCO}_3$ ) 0,84%w/v. Το αιώρημα αφήνεται σε ανάδευση για 1 ώρα όπου, τα ανθρακικά ιόντα ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) αντιδρούν με ιόντα αργύρου ( $\text{Ag}^+$ ) προς σχηματισμό ανθρακικού αργύρου ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ). Το αιώρημα υφίσταται διήθηση υπό κενό ή φυγοκέντρωση για 10 λεπτά στις 11.000 στροφές και απόχυση της υπερκείμενης φάσης. Έπειτα ακολουθεί είτε ξήρανση στους  $40^\circ\text{C}$  για 48 ώρες στο πυγραντήριο είτε λυοφιλίωση.



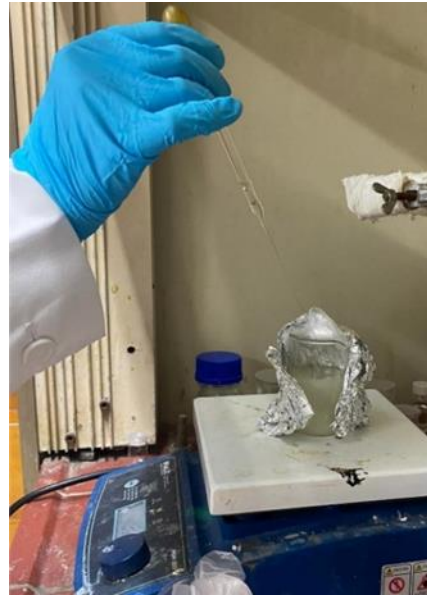
Εικόνα 15: 0,25 g σφαιριδίων  $\text{TiO}_2$  χωρίς ψήσιμο



Εικόνα 16: Ανάδευση με υπερήχους U/S αιωρήματος  $\text{TiO}_2$



Εικόνα 17: Ανάδευση αιωρήματος  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ . Το ποτήρι ζέσεως καλύπτεται με αλουμινόχαρτο



Εικόνα 18: Στάγδην προσθήκη διαλύματος όξινου ανθρακικού νατρίου στο αιώρημα

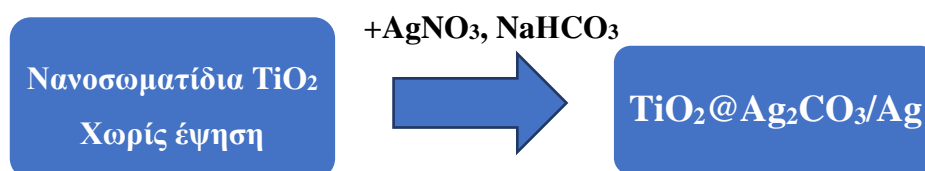


Εικόνα 19: Αιώρημα  $\text{TiO}_2@\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}$

### 9.3 Πειραματικές διεργασίες

#### 1<sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία

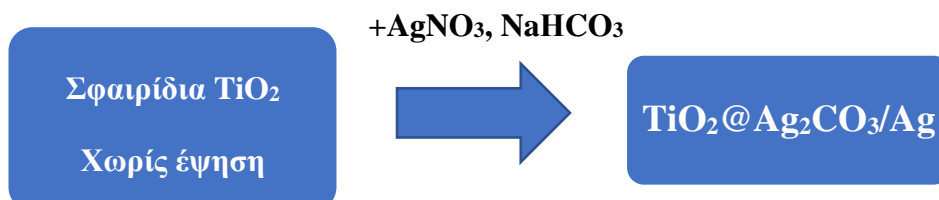
Στη πρώτη πειραματική διεργασία, έγινε σύνθεση νανოსωματιδίων  $\text{TiO}_2$  με τη μέθοδο που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 9.1.1 χωρίς να πραγματοποιηθεί έψησή τους. Ύστερα έγινε σύνθεση του υλικού πυρήνα-κελύφους  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  με τη μέθοδο που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 9.2. Η συλλογή του υλικού  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  έγινε μέσω διήθησης υπό κενό. Ύστερα, πραγματοποιήθηκε ξήρανση στους  $40^\circ\text{C}$  για 48 ώρες στο πυγραντήριο.



Εικόνα 20: 1<sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία

#### 2<sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία

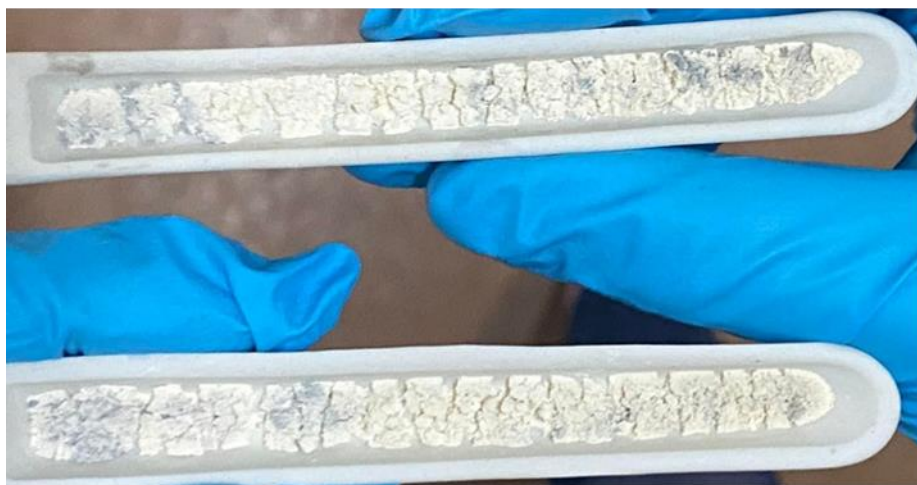
Στη δεύτερη πειραματική διεργασία, έγινε σύνθεση σφαιριδίων  $\text{TiO}_2$  με τη μέθοδο που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 9.1.2 χωρίς να πραγματοποιηθεί έψησή τους. Ύστερα έγινε σύνθεση του υλικού πυρήνα-κελύφους  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  με τη μέθοδο που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 9.2. Η συλλογή του υλικού  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  έγινε μέσω φυγοκέντρησης για 10 λεπτά στις 11.000 rpm και απόχυσης της υπερκείμενης φάσης. Ύστερα, πραγματοποιήθηκε λυοφιλίωση.



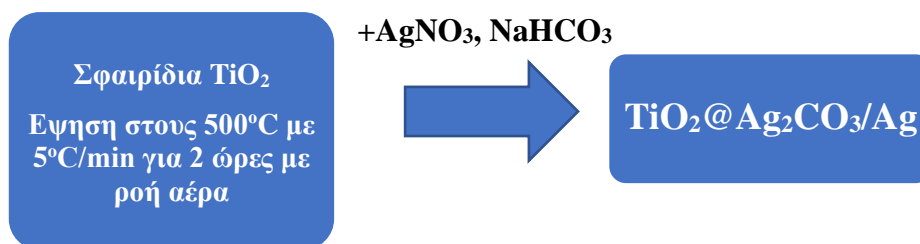
Εικόνα 21: 2<sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία

### 3<sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία

Στην τρίτη πειραματική διεργασία, έγινε σύνθεση σφαιριδίων  $\text{TiO}_2$  με την μέθοδο που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 9.1.2. Μετά τη λυοφιλίωση, η σκόνη  $\text{TiO}_2$  υπέστη άλεση σε γουδί από αχάτη. Κατόπιν, μέρος του υλικού τοποθετήθηκε σε πυρίμαχα σκαφάκια προς έψηση. Οι συνθήκες έψησης ήταν:  $500^\circ\text{C}$  με  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  για 2 ώρες με ροή αέρα. Μετά την έψηση, παρατηρήθηκε απώλεια υλικού σε σχέση με την αρχική ποσότητα και περιοχές μαύρου/μπλε χρώματος που οφείλονται σε πυρόλυση του. Το φαινόμενο αυτό είναι ανεπιθύμητο και έγινε προσπάθεια αφαίρεσης του πυρολυμένου υλικού. Τα ψημένα σφαιρίδια  $\text{TiO}_2$  υπέστησαν εκ νέου άλεση σε γουδί από αχάτη. Η σύνθεση του υλικού πυρήνα-κελύφους  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  έγινε με τη μέθοδο που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 9.2 με διαφοροποίηση του χρόνου ανάδευσης μετά τη στάγδην προσθήκη του διαλύματος όξινου ανθρακικού νατρίου (40 λεπτά αντί για 1 ώρα). Η συλλογή του υλικού  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  έγινε μέσω φυγοκέντρησης για 10 λεπτά στις 11.000 rpm και απόχυσης της υπερκείμενης φάσης. Ύστερα, πραγματοποιήθηκε λυοφιλίωση.



Εικόνα 22: Σφαιρίδια  $\text{TiO}_2$  μετά από έψηση σε  $500^\circ\text{C}$  με  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  για 2 ώρες με ροή αέρα.



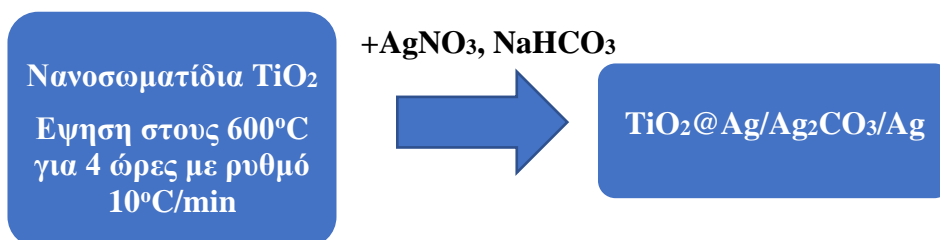
Εικόνα 23: 3<sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία

#### 4<sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία

Στην τέταρτη πειραματική διεργασία, έγινε σύνθεση νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  με τη μέθοδο που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 9.1.1. Το αιώρημα αναδεύτηκε για 24 ώρες και φυγοκεντρήθηκε μετά από 4 ημέρες. Μετά από τη λυοφιλίωση πραγματοποιήθηκε άλεση σε γουδί και έψηση μέρους του υλικού στους  $600^\circ\text{C}$  για 4 ώρες με ρυθμό  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Λόγω της έψησης στις παραπάνω συνθήκες, πέρα από τη μείωση της ποσότητας του υλικού, παρατηρήθηκε τοπικά η αλλαγή χρώματος του υλικού από λευκό σε καφέ. Έγινε απόπειρα αφαίρεσης του καφέ υλικού χωρίς επιτυχία. Η σύνθεση του υλικού πυρήνα-κελύφους  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 9.2. Η συλλογή του υλικού  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  έγινε μέσω φυγοκέντρησης για 10 λεπτά στις 11.000 rpm και απόχυσης της υπερκείμενης φάσης. Ύστερα, πραγματοποιήθηκε λυοφιλίωση.



Εικόνα 24: Νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  μετά από έψηση στους  $600^\circ\text{C}$  για 4 ώρες με ρυθμό  $10^\circ\text{C}/\text{min}$



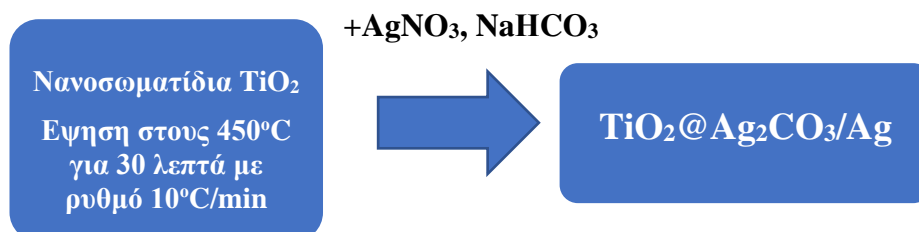
Εικόνα 25: 4<sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία

## 5<sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία

Στην πέμπτη πειραματική διεργασία, έγινε σύνθεση νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  με τη μέθοδο που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 9.1.1. Μετά από τη λυοφιλίωση πραγματοποιήθηκε άλεση σε γουδί και έψηση μέρους του υλικού στους  $450^\circ\text{C}$  για 30 λεπτά με ρυθμό  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Μετά την έψηση, παρατηρήθηκε η αλλαγή του χρώματος όλου του υλικού από λευκό σε πορτοκαλί. Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη λειτουργεί ως πηγή αζώτου με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται νόθευση (doping) του  $\text{TiO}_2$  με άζωτο στις συγκεκριμένες συνθήκες έψησης. Η σύνθεση του υλικού πυρήνα-κελύφους  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 9.2. Η συλλογή του υλικού  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  έγινε μέσω φυγοκέντρησης για 10 λεπτά στις 11.000 rpm και απόχυσης της υπερκείμενης φάσης. Ύστερα, πραγματοποιήθηκε λυοφιλίωση.



Εικόνα 26: α) Νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  χωρίς ψήσιμο β) Νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  μετά από έψηση στους  $450^\circ\text{C}$  για 30 λεπτά με ρυθμό  $10^\circ\text{C}/\text{min}$



Εικόνα 27: 5<sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία



## 10 Αξιολόγηση φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών μέσω της μελέτης της πρότυπης αντίδρασης αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροφαινόλη με βοροϋδρίδιο του νατρίου ( $\text{NaBH}_4$ )

Η διερεύνηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών έγινε μέσω της μελέτης της πρότυπης αντίδρασης αναγωγής του ρύπου 4-νιτροφαινόλη (4-NP) σε 4-αμινοφαινόλη με βοροϋδρίδιο του νατρίου ( $\text{NaBH}_4$ ) υπό ηλιακό φως.

Για τον φωτοκαταλυτικό κύκλο χρησιμοποιούνται 4 ppm 4-νιτροφαινόλης, 20 mg καταλύτη και 160 mg  $\text{NaBH}_4$ . Σε ένα ποτήρι ζέσεως, προστίθενται η 4-νιτροφαινόλη και το αναγωγικό μέσο  $\text{NaBH}_4$ . Το χρώμα του δείγματος είναι βαθύ κίτρινο. Μετά την προσθήκη 20mg φωτοκαταλύτη στο δείγμα, λαμβάνεται 1ml από το δείγμα και προστίθεται σε κυψελίδα από χαλαζία που περιέχει 2ml απιονισμένου νερού. Η κυψελίδα τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis ώστε να ληφθεί φάσμα απορρόφησης. Στο φάσμα απορρόφησης, παρατηρείται η εμφάνιση κορυφής στα 400 nm που αντιστοιχεί στο 4-νιτροφαινολικό ιόν. Ταυτόχρονα, το ποτήρι ζέσεως στο οποίο διεξάγεται η αντίδραση έχει τοποθετηθεί σε κατάλληλο σημείο ώστε να είναι εκτεθειμένο σε ηλιακό φως. Για την παρακολούθηση της αντίδρασης αναγωγής, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, λαμβάνεται 1ml από το δείγμα το οποίο προστίθεται στη κυψελίδα που περιέχει 2ml απιονισμένου νερού. Η κυψελίδα τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis ώστε να ληφθεί φάσμα απορρόφησης.

Η πλήρης αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη διαπιστώνεται από το φάσμα απορρόφησης UV-Vis με την απουσία της κορυφής στα 400 nm και την εμφάνιση νέας κορυφής στα 300 nm που αντιστοιχεί στην 4-αμινοφαινόλη και από τον πλήρη αποχρωματισμό του δείγματος.

Το αναγωγικό μέσο βρίσκεται σε περίσσεια καθώς έχει διαπιστωθεί από άλλες έρευνες ότι η αναγωγή του ρύπου είναι ευνοϊκότερη και παρεμποδίζεται η αέρια οξείδωση της 4-αμινοφαινόλης. Επίσης, αυτό μας επιτρέπει την υπόθεση ότι ο ρυθμός αναγωγής είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση του  $\text{NaBH}_4$ . Επομένως, για την αξιολόγηση της ρυθμού αντίδρασης  $k$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ψευδοπρώτης τάξης κινητικό μοντέλο σε σχέση με τη συγκέντρωση του 4-νιτροφαινολικού ιόντος (Kitsou κ.ά. 2018).

Εάν ο κύκλος φωτοκατάλυσης είναι επιτυχημένος, τότε ο φωτοκαταλύτης ανακτάται μέσω φυγοκέντρησης για 20 λεπτά στις 11.000 rpm. Ύστερα, γίνεται απόχυση της υπερκείμενης φάσης και ξήρανση στους 50°C στο πυγραντήριο.

## 11 Αποτελέσματα

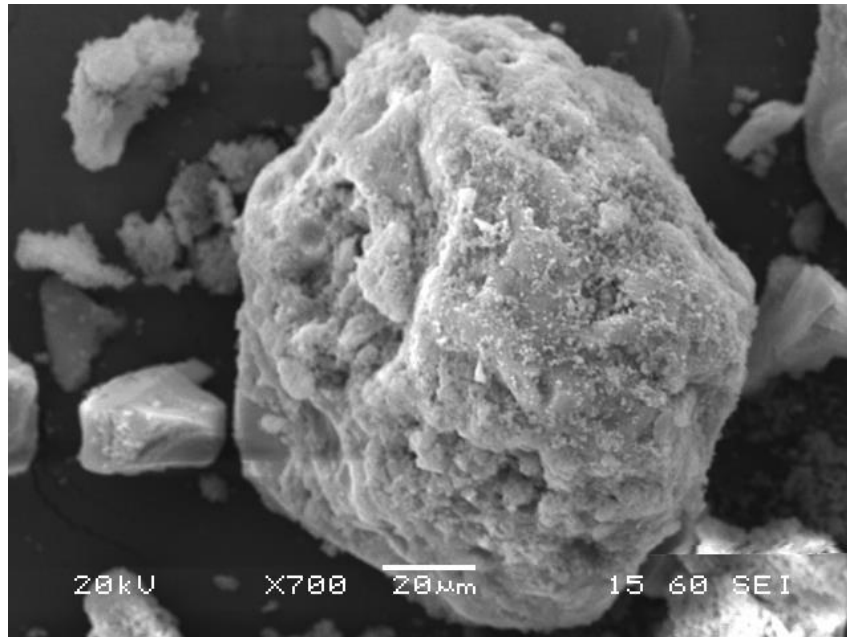
Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και EDS με σκοπό την μελέτη της μικροδομής και την στοιχειακή ανάλυση τους. Ο προσδιορισμός της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας, πραγματοποιήθηκε μέσω της εκλεκτικής αναγωγής του ρύπου 4-νιτροφαινόλη (4-NP) σε 4-αμινοφαινόλη με χρήση βορίουβριδίου του νατρίου ( $\text{NaBH}_4$ ) ως αναγωγικό μέσο υπό ηλιακό φως παρουσία των δειγμάτων ως φωτοκαταλύτες.

### 11.1 1<sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία (TiAg1)

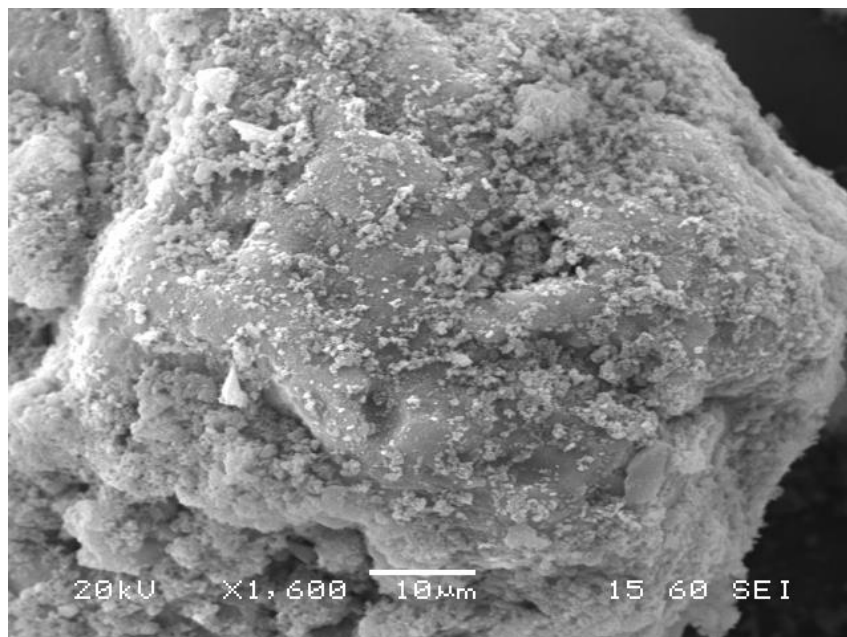
#### 11.1.1 Χαρακτηρισμός δομής με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και ανάλυσης EDS του δείγματος TiAg1

Κατά την ανάλυση του δείγματος TiAg1 με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, παρατηρούνται μεγάλα συσσωματώματα  $\text{TiO}_2$  με ακανόνιστη μορφολογία. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, στην επιφάνεια των συσσωματωμάτων διακρίνονται πληθώρα μικρών σωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , ακανόνιστης μορφολογίας. Η παρατήρηση του κελύφους  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}$  δεν είναι δυνατή μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης λόγω του νανομεγέθους του.

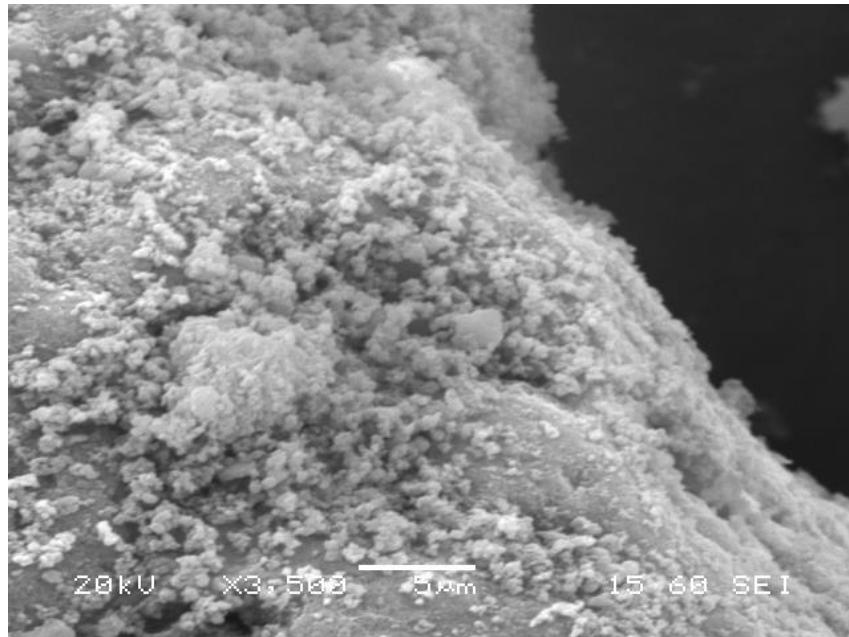
Από την στοιχειακή ανάλυση του EDS, διαπιστώνεται η παρουσία των στοιχείων Ti, O, Ag και Na. Η παρουσία του Ag σε σημαντική ποσότητα στην επιφάνεια των συσσωματωμάτων  $\text{TiO}_2$  είναι ενδεικτική της επιτυχούς δημιουργίας υλικού πυρήνα-κελύφους  $\text{TiO}_2@ \text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}$ . Κατά τη σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS, η αναλογία Ti/Ag στην επιφάνεια των συσσωματωμάτων και στα μικρά σωματίδια που υπάρχουν σε αυτά παραμένει σχεδόν σταθερή με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η επιβεβαίωση της θέσης των νανοσωματιδίων  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  και Ag. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως κατά τη σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS σε φωτεινές περιοχές, η ποσότητα του μετάλλου Ag ήταν ελαφρώς υψηλότερη.



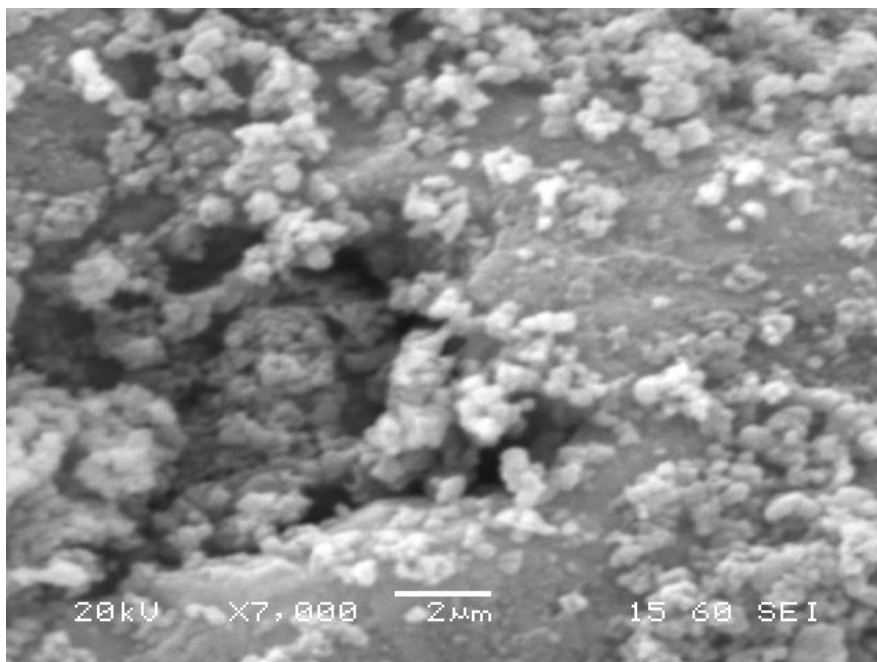
*Εικόνα 28: Μικρογραφία SEM του δείγματος TiAgI (X700)*



*Εικόνα 29: Μικρογραφία SEM του δείγματος TiAgI (X1600)*

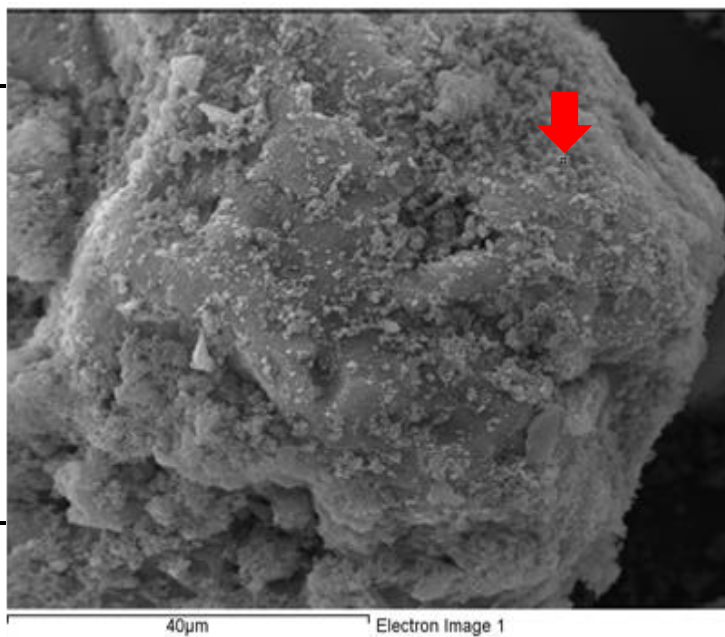


*Εικόνα 30: Μικρογραφία SEM του δείγματος TiAg1 (X3500)*



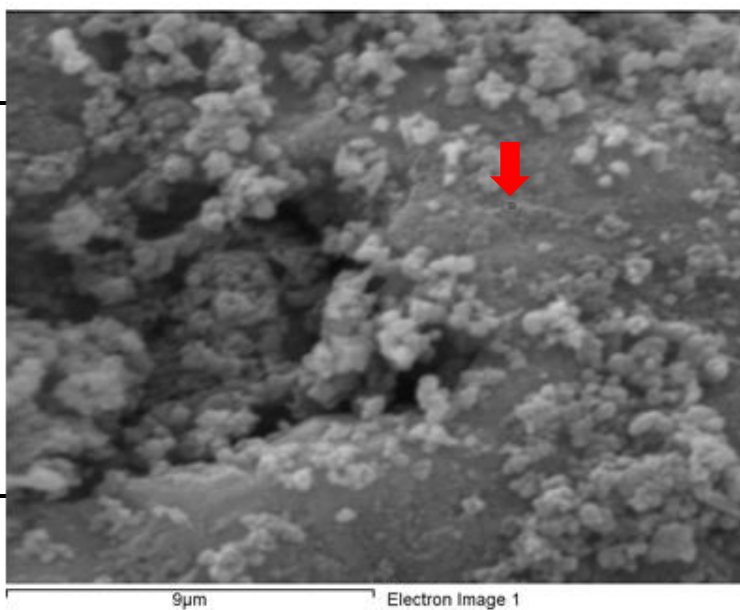
*Εικόνα 31: Μικρογραφία SEM του δείγματος TiAg1 (X7000)*

Element	Weight%	Atomic%
O K	33.83	61.27
Na K	1.62	2.04
Ti K	57.54	34.81
Ag L	7.02	1.88
Totals	100.00	



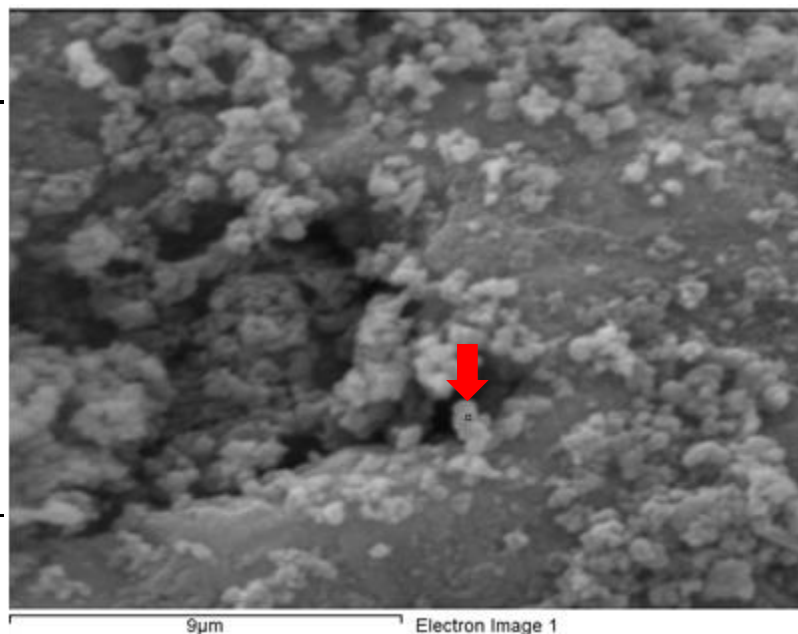
Εικόνα 32: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) του δείγματος TiAgI

Element	Weight%	Atomic%
O K	27.12	54.22
Ti K	65.10	43.48
Ag L	7.78	2.31
Totals	100.00	



Εικόνα 33: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) του δείγματος TiAgI

Element	Weight%	Atomic%
O K	30.13	58.05
Ti K	61.44	39.54
Ag L	8.43	2.41
Totals	100.00	

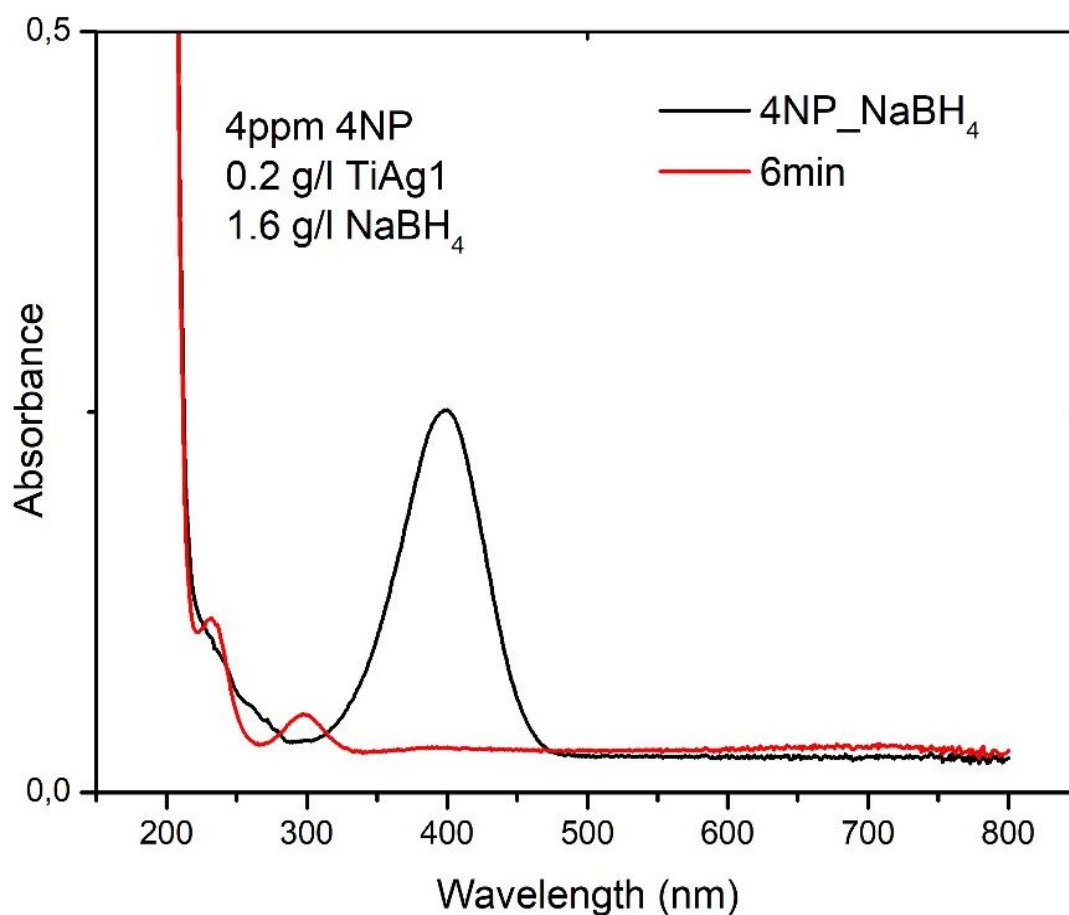


Εικόνα 34: Σημειακή Στοιχειακή Ανάλυση (EDS) του δείγματος TiAg1

### 11.1.2 Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του δείγματος TiAg1 έναντι της αναγωγής του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλης

Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική εκλεκτική αναγωγή του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη (4-NP) σε 4-αμινοφαινόλη με τη χρήση  $\text{NaBH}_4$  ως αναγωγικό μέσο παρουσία TiAg1. Στη συνέχεια εξετάστηκε η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του φωτοκαταλύτη.

Για τον πρώτο φωτοκαταλυτικό κύκλο χρησιμοποιούνται 4 ppm 4-νιτροφαινόλης, 20 mg καταλύτη και 160 mg  $\text{NaBH}_4$ . Κατά τον πρώτο κύκλο φωτοκατάλυσης του υλικού TiAg1 παρατηρήθηκε πλήρης αναγωγή του ρύπου σε 4-αμινοφαινόλη σε χρόνο 6 λεπτών. Συγκεκριμένα, μετά από 6 λεπτά διαπιστώθηκε ο πλήρης αποχρωματισμός του δείγματος. Επίσης, στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis η κορυφή του νιτροφαινολικού ιόντος στα 400 nm απουσιάζει ενώ έχει εμφανιστεί κορυφή στα 300 nm που αντιστοιχεί στην 4-αμινοφαινόλη. Επομένως, το υλικό TiAg1 λειτούργησε αποτελεσματικά ως φωτοκαταλύτης στον 1<sup>ο</sup> κύκλο.

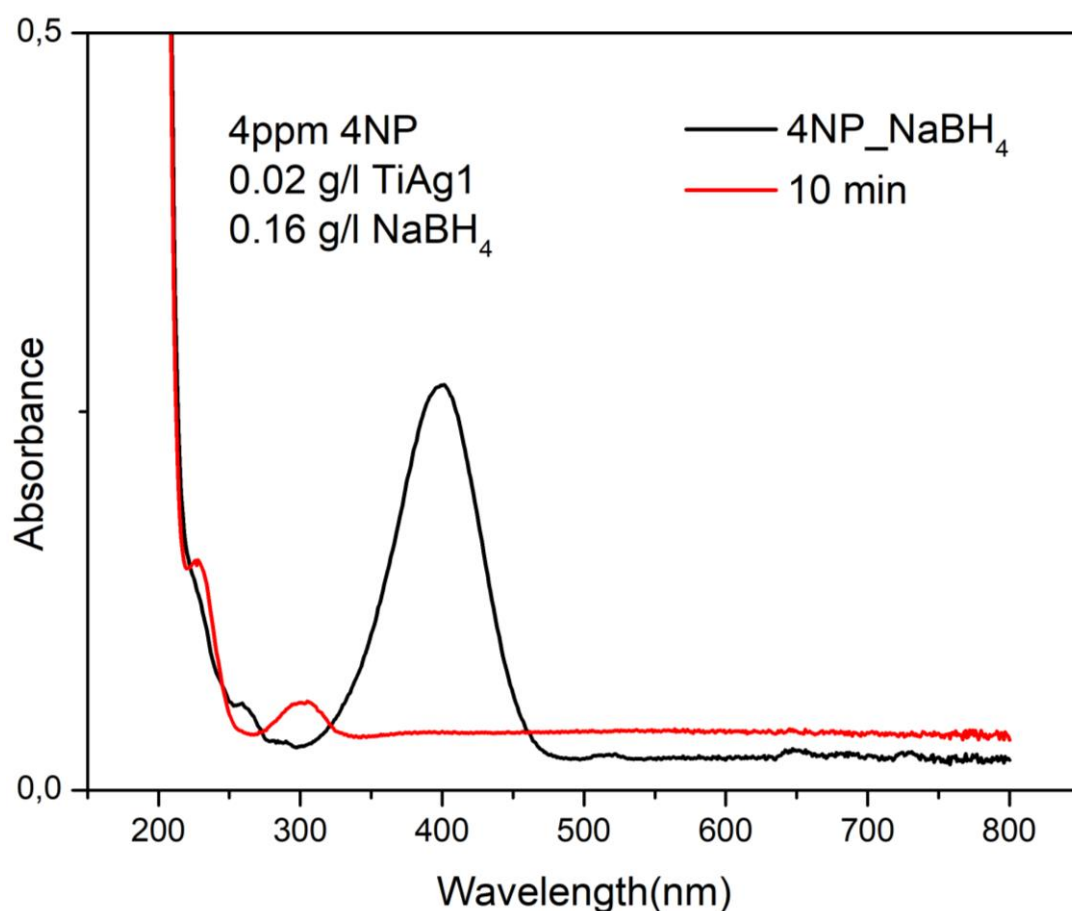


Διάγραμμα 1: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH<sub>4</sub> παρουσία TiAg1 (1ος φωτοκαταλυτικός κύκλος)

Το υλικό TiAg1 ανακτήθηκε από το περιβάλλον της αντίδρασης με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του. Η ποσότητα του υλικού που ανακτήθηκε είναι 2 mg.

Για τον δεύτερο φωτοκαταλυτικό κύκλο, οι ποσότητες του ρύπου και του αναγωγικού μέσου τροποποιήθηκαν με βάση την ποσότητα του υλικού που ανακτήθηκε. Χρησιμοποιήθηκαν 4ppm 4-νιτροφαινόλης, 2mg TiAg1 και 16 mg NaBH<sub>4</sub>. Κατά τον δεύτερο κύκλο φωτοκατάλυσης της ανακτημένης ποσότητας του δείγματος TiAg1 πραγματοποιήθηκε πλήρης αναγωγή του ρύπου σε 4-αμινοφαινόλη σε χρόνο 10 λεπτών. Όπως και στον 1<sup>ο</sup> κύκλο, μετά από 10 λεπτά παρατηρήθηκε πλήρης αποχρωματισμός του δείγματος και στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis, απουσία κορυφής στα 400 nm και παρουσία κορυφής στα 300 nm.

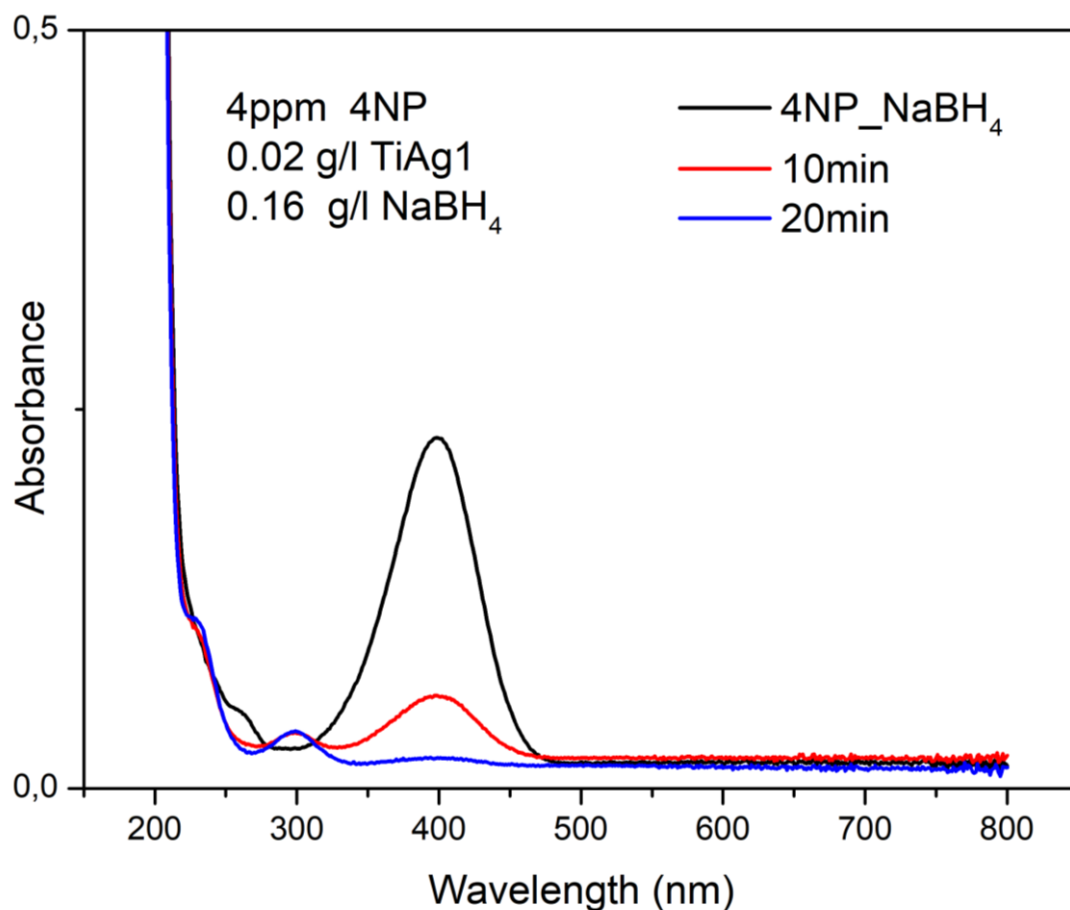




Διάγραμμα 2: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου  $\text{NaBH}_4$  παρουσία  $\text{TiAg1}$  (2ος φωτοκαταλυτικός κύκλος)

Ο φωτοκαταλύτης ανακτήθηκε με τον ίδιο τρόπο. Για τον τρίτο φωτοκαταλυτικό κύκλο, χρησιμοποιήθηκαν 4 ppm 4-νιτροφαινόλης και 16 mg  $\text{NaBH}_4$ . Η ποσότητα του ανακτημένου  $\text{TiAg1}$  είναι μικρότερη από 2 mg λόγω απωλειών κατά τη διεργασία ανάκτησης.

Κατά τον τρίτο κύκλο φωτοκατάλυσης της ανακτημένης ποσότητας του δείγματος  $\text{TiAg1}$  πραγματοποιήθηκε πλήρης αναγωγή του ρύπου σε 4-αμινοφαινόλη σε χρόνο 20 λεπτών. Σε χρόνο 10 λεπτών παρατηρήθηκε ο μερικός αποχρωματισμός του δείγματος γεγονός που υποδεικνύει την μερική αναγωγή του ρύπου. Η οπτική παρατήρηση επιβεβαιώνεται από το φάσμα απορρόφησης UV-Vis, καθώς ενώ εντοπίζεται ακόμα η κορυφή στα 400 nm η ένταση είναι σημαντικά χαμηλότερη. Μετά από 20 λεπτά παρατηρήθηκε ο πλήρης αποχρωματισμός του δείγματος και στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis, η απουσία κορυφής στα 400 nm και η παρουσία κορυφής στα 300 nm που αντιστοιχεί στην 4-αμινοφαινόλη.



Διάγραμμα 3: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH<sub>4</sub> παρουσία TiAg1 (3ος φωτοκαταλυτικός κύκλος)

Τα άψητα νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> που δεν έχουν υποστεί έψηση δεν παρουσίασαν φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ηλιακό φως καθώς η συγκέντρωση του ρύπου παρέμεινε αμετάβλητη μετά από 2 ώρες. Ωστόσο χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία ως υπόστρωμα για την δημιουργία φωτοκαταλυτικού υλικού TiO<sub>2</sub>@Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag. Το υλικό TiAg1 παρουσιάζει εξαιρετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ηλιακό φως επιτυγχάνοντας σύντομους χρόνους φωτοκαταλυτικής αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη. Το δείγμα μπορεί να ανακτηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί χωρίς να παρουσιάζει δηλητηρίαση ή απενεργοποίηση. Μάλιστα, οι χρόνοι αντίδρασης σε κάθε κύκλο παραμένουν σύντομοι. Εντούτοις, παρουσιάζεται αύξηση του χρόνου αντίδρασης σε κάθε κύκλο γεγονός που αποδίδεται στη χρήση μειωμένης ποσότητας φωτοκαταλύτη λόγω απωλειών κατά τις ανακτήσεις.

Πίνακας 3: Συνθήκες και χρόνος αντίδρασης για κάθε κύκλο φωτοκατάλυσης του δείγματος TiAg1

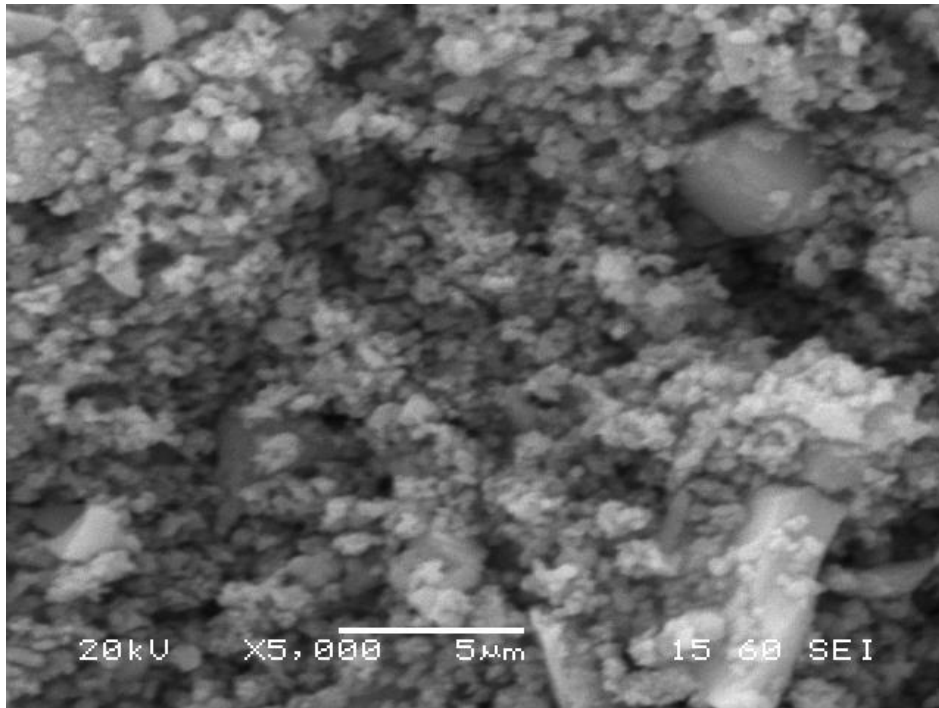
Φωτοκαταλυτικοί Κύκλοι TiAg1			
Κύκλος	1ος	2ος	3ος
<b>Συνθήκες Φωτοκατάλυσης</b>	4 ppm 4-NP (100ml), 20 mg φωτοκαταλύτη και 160 mg NaBH <sub>4</sub>	4ppm 4-NP (10ml) 2mg φωτοκαταλύτη και 16 mg NaBH <sub>4</sub>	4ppm 4-NP (10ml), 2mg φωτοκαταλύτη και 16 mg NaBH <sub>4</sub>
<b>Χρόνος Αντίδρασης (min)</b>	6	10	20

## 11.2 2<sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία (TiAg2)

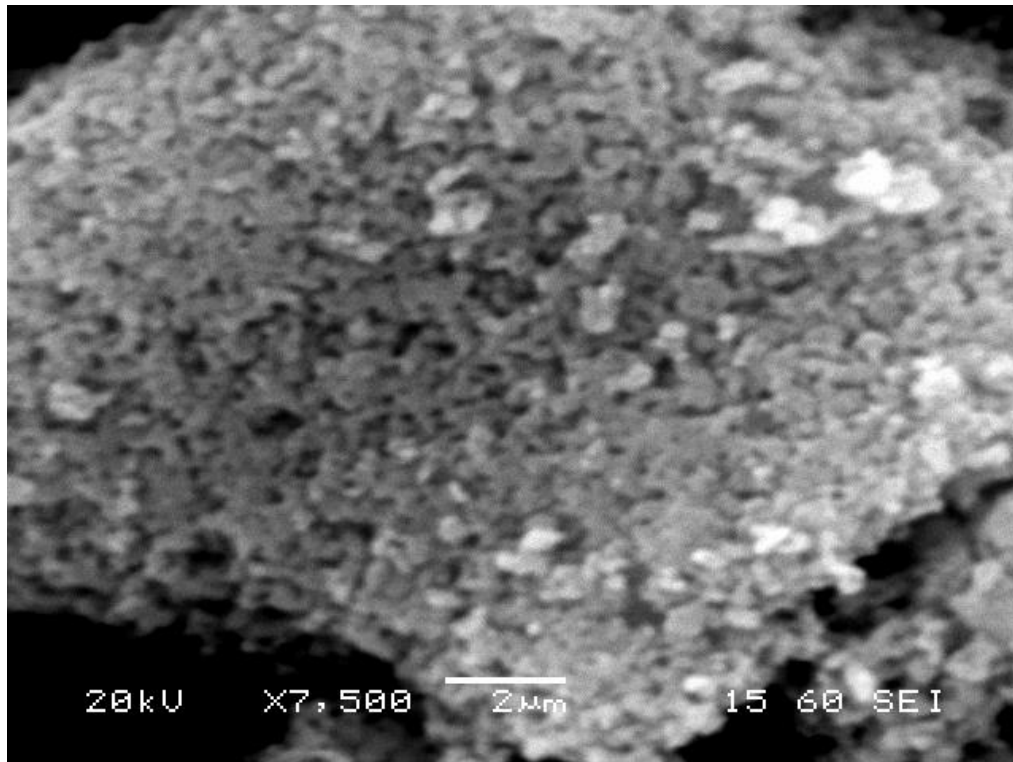
### 11.2.1 Χαρακτηρισμός δομής με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και ανάλυσης EDS του δείγματος TiAg2

Κατά την ανάλυση του δείγματος TiAg2 με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης παρατηρούνται αρκετά συσσωματώματα TiO<sub>2</sub> ακανόνιστης μορφολογίας. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση διακρίνεται πως τα συσσωματώματα αποτελούνται από σωματίδια TiO<sub>2</sub> σχεδόν σφαιρικού σχήματος. Η παρατήρηση του κελύφους Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag δεν είναι δυνατή μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης λόγω του νανομεγέθους του.

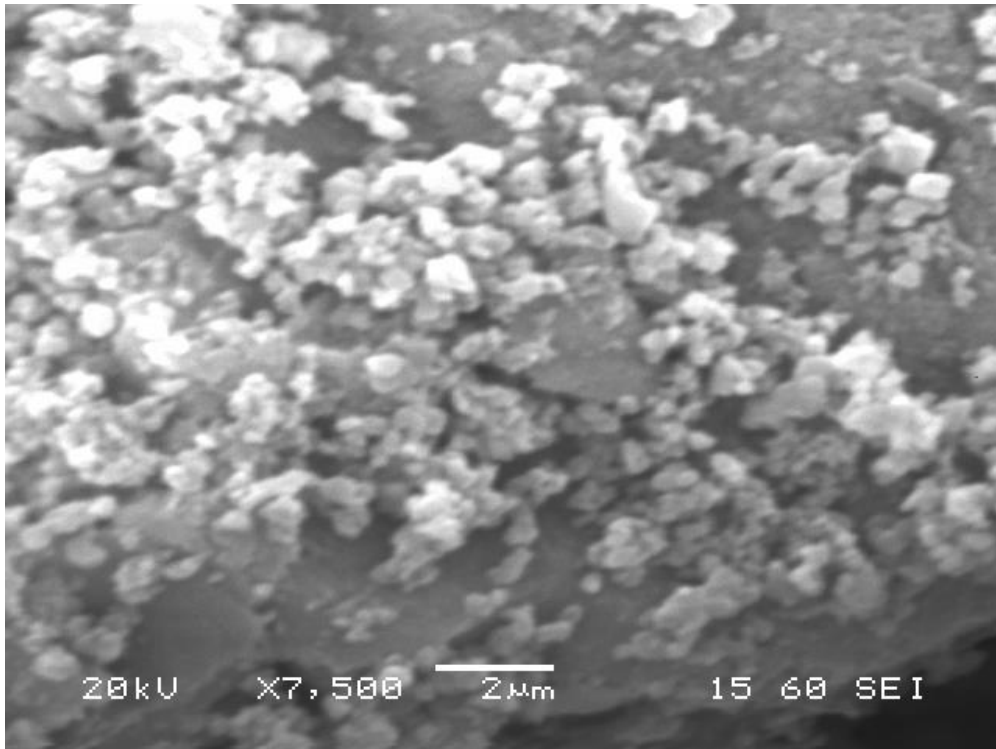
Από την ανάλυση EDS, διαπιστώνεται η παρουσία των στοιχείων Ti, O, Ag και Na. Η παρουσία του Ag στα συσσωματώματα TiO<sub>2</sub> σε σημαντική ποσότητα είναι ενδεικτική της επιτυχούς δημιουργίας υλικού πυρήνα-κελύφους TiO<sub>2</sub>@Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag. Κατά την σημειακή ανάλυση EDS, η αναλογία TiO<sub>2</sub>/Ag παραμένει σχεδόν σταθερή με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η επιβεβαίωση της θέσης των νανοσωματιδίων Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και Ag.



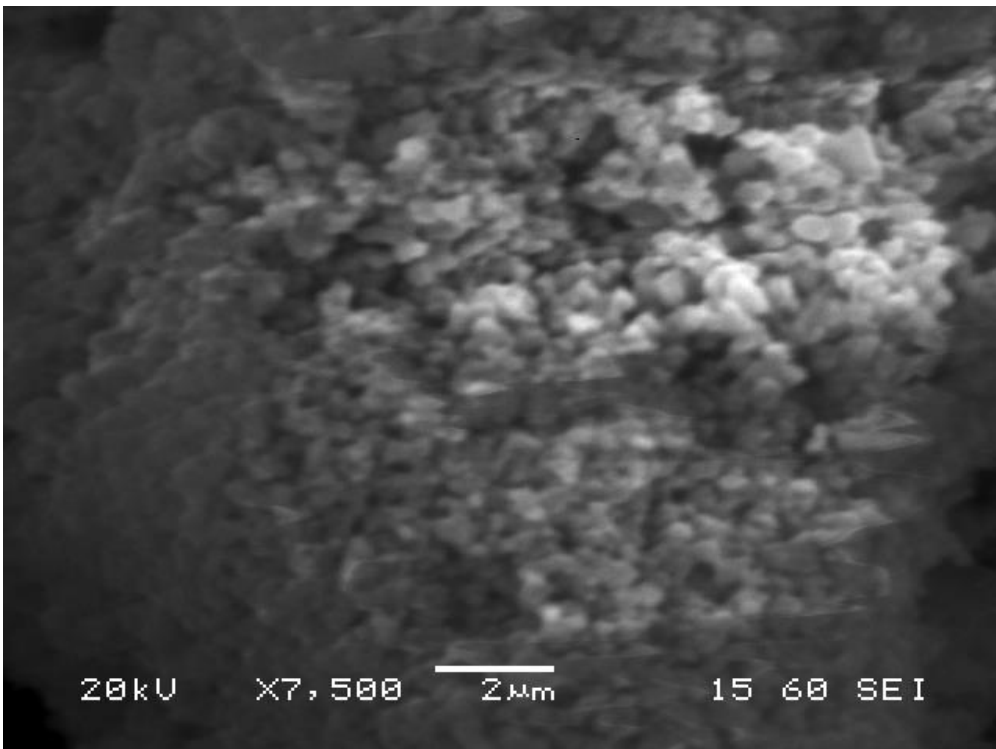
Εικόνα 35: Μικρογραφία SEM του δείγματος TiAg2 (X5000)



Εικόνα 36: Μικρογραφία SEM του δείγματος TiAg2 (X7500)

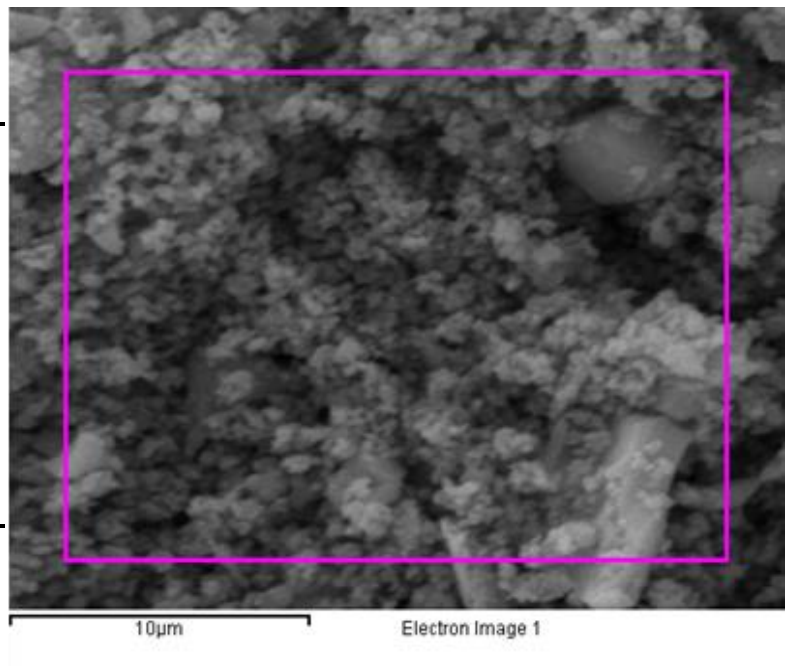


*Εικόνα 37: Μικρογραφία SEM του δείγματος TiAg2 (X 7500)*



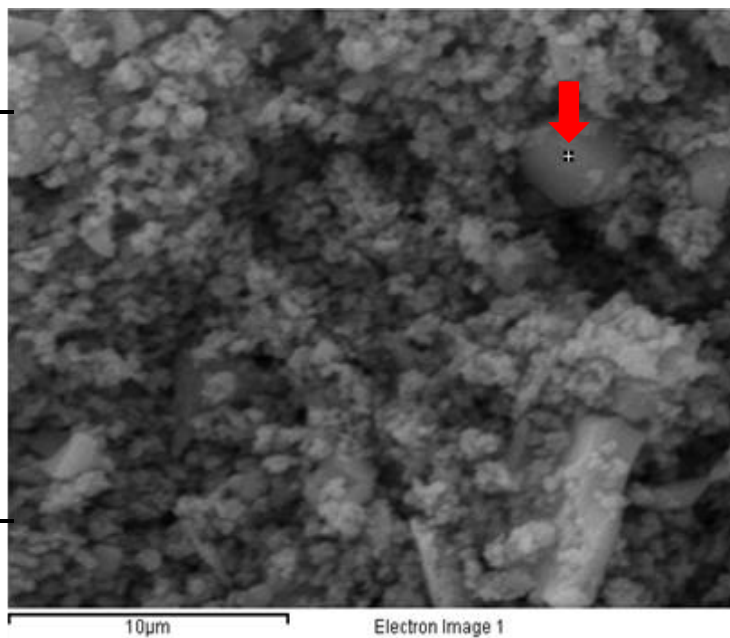
*Εικόνα 38: Μικρογραφία SEM του δείγματος TiAg2 (X7500)*

Element	Weight%	Atomic%
O K	38.43	67.79
Ti K	49.16	28.97
Ag L	12.40	3.25
Totals	100.00	



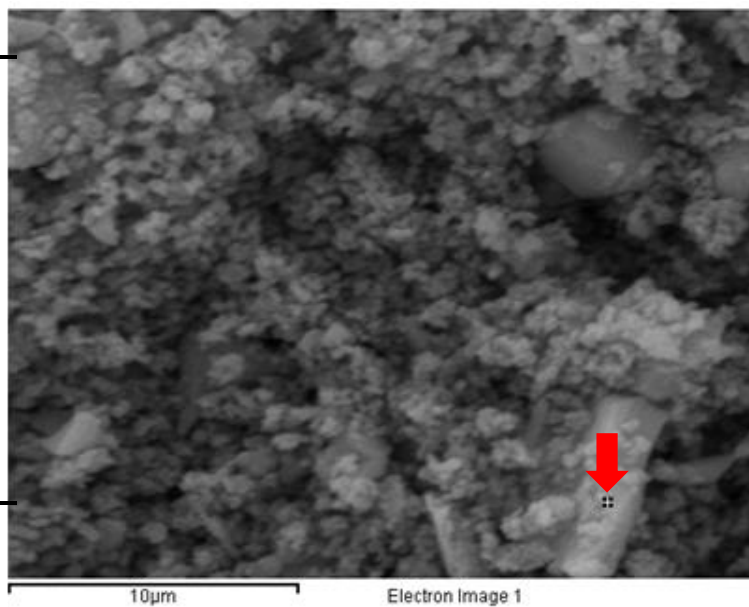
Εικόνα 39: Στοιχειακή Ανάλυση (EDS) του δείγματος TiAg<sub>2</sub>

Element	Weight%	Atomic%
O K	36.48	66.18
Ti K	49.66	30.09
Ag L	13.86	3.73
Totals	100.00	



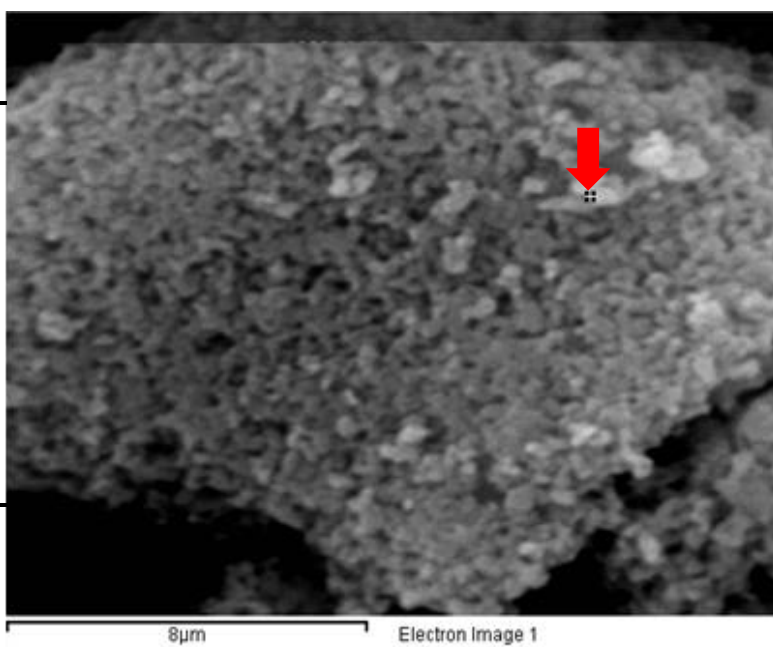
Εικόνα 40: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) του δείγματος TiAg<sub>2</sub>

Element	Weight%	Atomic%
O K	37.82	65.27
Na K	4.06	4.88
Ti K	46.71	26.93
Ag L	11.41	2.92
Totals	100.00	



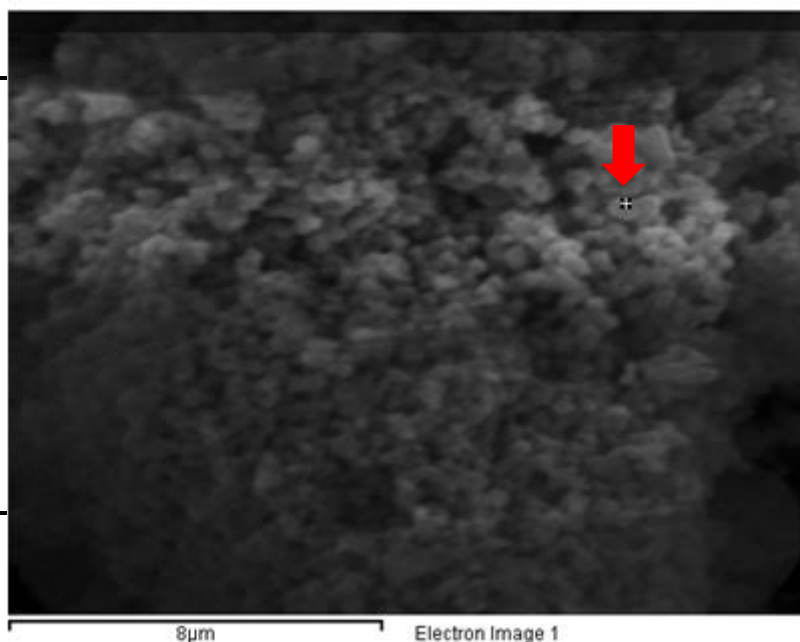
Εικόνα 41: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) του δείγματος TiAg<sub>2</sub>

Element	Weight%	Atomic%
O K	31.13	60.12
Ti K	56.21	36.25
Ag L	12.66	3.63
Totals	100.00	



Εικόνα 42: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) του δείγματος TiAg<sub>2</sub>

Element	Weight%	Atomic%
O K	47.26	74.96
Ti K	42.89	22.72
Ag L	9.85	2.32
Totals	100.00	



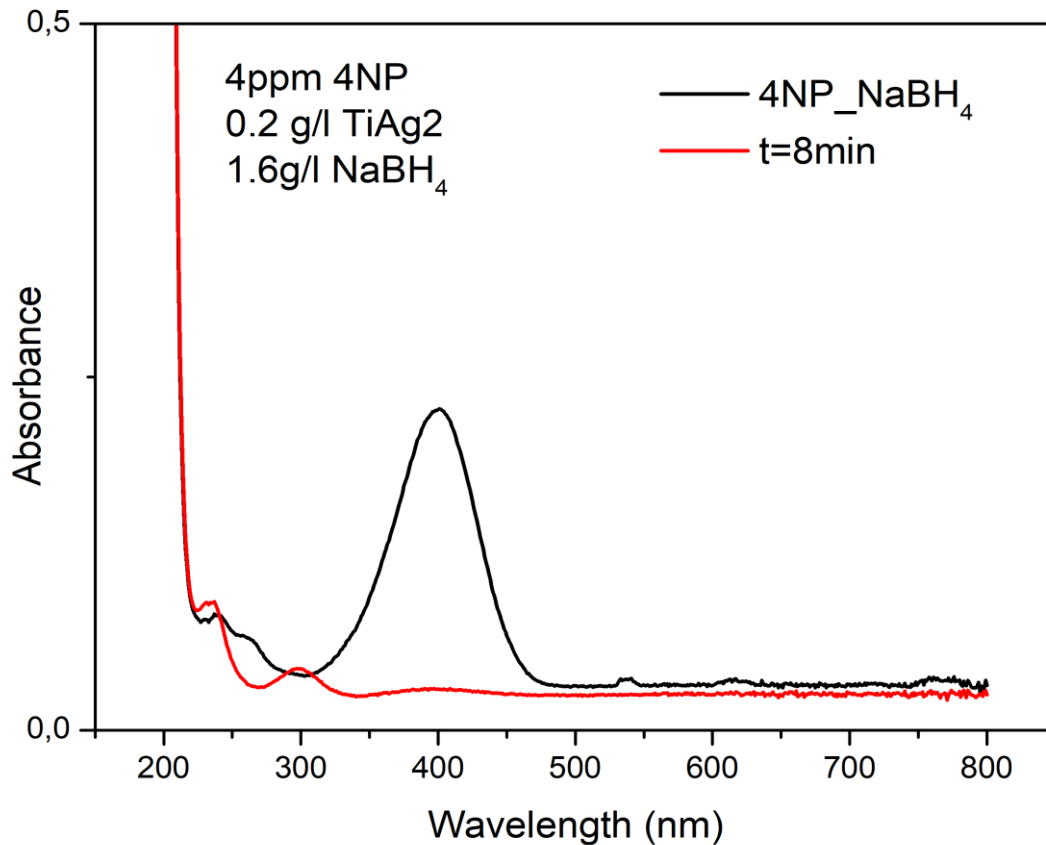
Εικόνα 43: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) του δείγματος TiAg<sub>2</sub>

### 11.2.2 Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του δείγματος TiAg<sub>2</sub> έναντι της αναγωγής του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλης

Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική εκλεκτική αναγωγή του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη με τη χρήση NaBH<sub>4</sub> ως αναγωγικό μέσο παρουσία του δείγματος TiAg<sub>2</sub>. Στη συνέχεια εξετάστηκε η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του.

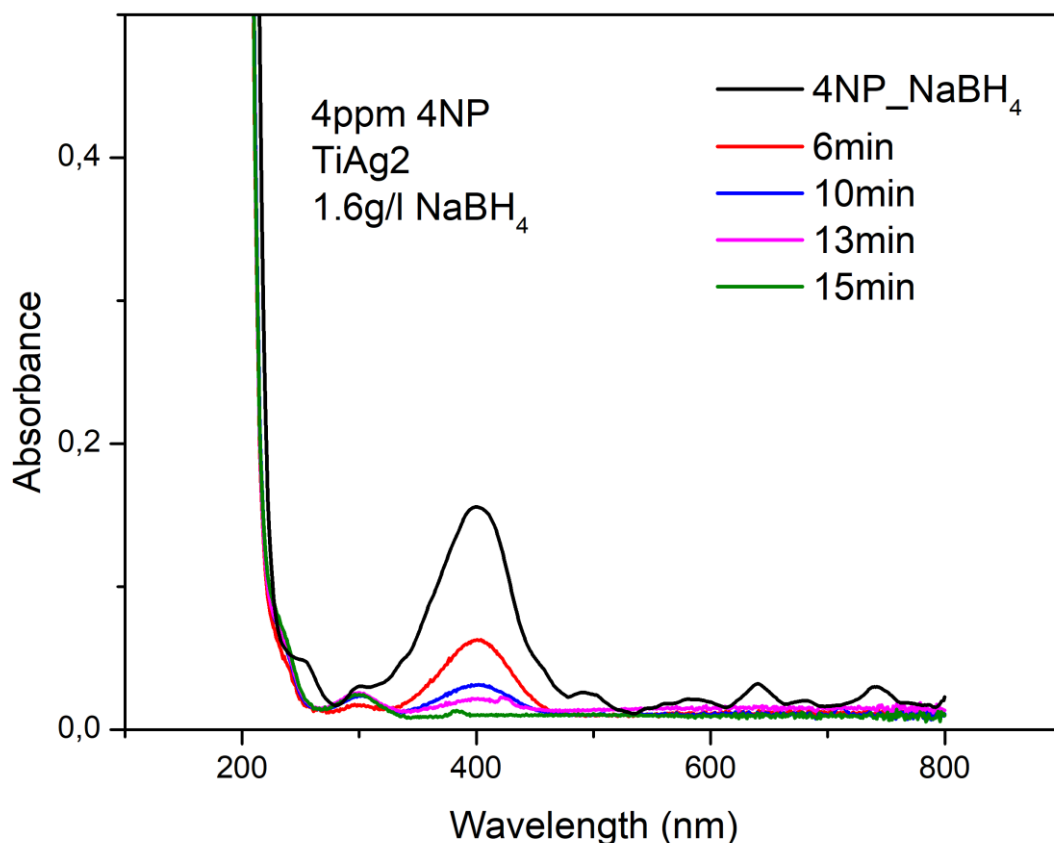
Για τον πρώτο φωτοκαταλυτικό κύκλο χρησιμοποιήθηκαν 4 ppm 4-νιτροφαινόλης, 20 mg TiAg<sub>2</sub> και 160 mg NaBH<sub>4</sub>. Κατά τον πρώτο κύκλο φωτοκατάλυσης του δείγματος TiAg<sub>2</sub> παρατηρείται πλήρης αναγωγή του ρύπου σε 4-αμινοφαινόλη σε χρόνο 8 λεπτών. Συγκεκριμένα, μετά από 8 λεπτά διαπιστώνεται ο πλήρης αποχρωματισμός του δείγματος. Στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis, η κορυφή στα 400 nm απουσιάζει και έχει εμφανιστεί κορυφή στα 300 nm η οποία αντιστοιχεί στην 4-αμινοφαινόλη. Ο φωτοκαταλύτης ανακτάται προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθεί.





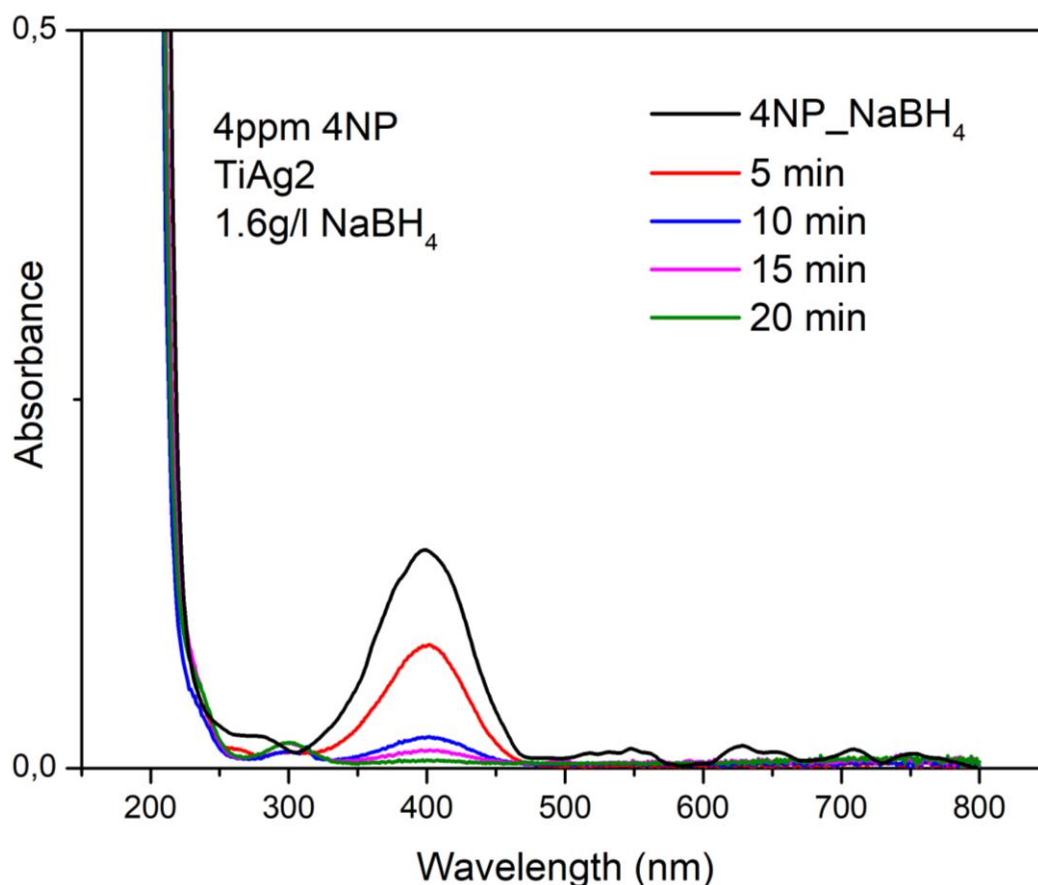
Διάγραμμα 4: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου  $\text{NaBH}_4$  παρουσία  $\text{TiAg}_2$  (1ος φωτοκαταλυτικός κύκλος)

Για τον δεύτερο φωτοκαταλυτικό κύκλο χρησιμοποιήθηκαν 4 ppm 4-νιτροφαινόλης, 160 mg  $\text{NaBH}_4$  και η ανακτημένη ποσότητα φωτοκαταλύτη. Κατά τον δεύτερο φωτοκαταλυτικό κύκλο παρατηρήθηκε η πλήρης αναγωγή του ρύπου σε 15 λεπτά. Μετά από 6 λεπτά, στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis παρατηρείται σημαντική μείωση της κορυφής στα 400 nm ενώ μετά από 13 λεπτά το μεγαλύτερο μέρος του ρύπου έχει αναχθεί. Μετά από 15 λεπτά, το δείγμα αποχρωματίστηκε πλήρως και στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis, απουσιάζει η κορυφή στα 400 nm και υπάρχει κορυφή στα 300 nm που αντιστοιχεί στην 4-αμινοφαινόλη. Επομένως, παρουσία της ανακτημένης ποσότητας του  $\text{TiAg}_2$  πραγματοποιήθηκε δεύτερος επιτυχημένος φωτοκαταλυτικός κύκλος σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα συγκριτικά με τον 1<sup>ο</sup> κύκλο. Ο φωτοκαταλύτης ανακτάται προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθεί.



Διάγραμμα 5: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH<sub>4</sub> παρουσία TiAg<sub>2</sub> (2ος φωτοκαταλυτικός κύκλος)

Για τον τρίτο φωτοκαταλυτικό κύκλο χρησιμοποιήθηκαν 4 ppm 4-νιτροφαινόλης, 160 mg NaBH<sub>4</sub> και η ανακτημένη ποσότητα φωτοκαταλύτη. Κατά τον τρίτο κύκλο παρατηρείται πλήρης αναγωγή του ρύπου σε 20 λεπτά. Συγκεκριμένα, μετά από 10 λεπτά παρατηρείται σημαντική μείωση της συγκέντρωσης της 4-νιτροφαινόλης ενώ σε 15 λεπτά το μεγαλύτερο μέρος του ρύπου έχει αναχθεί. Σε χρόνο 20 λεπτών, παρατηρήθηκε πλήρης αποχρωματισμός του δείγματος και στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis, απουσία της κορυφής στα 400 nm και παρουσία κορυφής στα 300 nm που αντιστοιχεί στην 4-αμινοφαινόλη. Επομένως, παρουσία της ανακτημένης ποσότητας του TiAg<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε τρίτος επιτυχημένος φωτοκαταλυτικός κύκλος σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα συγκριτικά με τον πρώτο και δεύτερο κύκλο.



Διάγραμμα 6: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH<sub>4</sub> παρουσία TiAg<sub>2</sub> (3ος φωτοκαταλυτικός κύκλος)

Παρόλο που τα άψητα σφαιρίδια TiO<sub>2</sub> δεν παρουσιάζουν φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ηλιακό φως καθώς ύστερα από 2 ώρες η συγκέντρωση του ρύπου παρέμεινε στάσιμη, χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία ως υπόστρωμα για την σύνθεση φωτοκαταλυτικού υλικού TiO<sub>2</sub>@Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag. Το υλικό TiAg<sub>2</sub> παρουσιάζει εξαιρετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ηλιακό φως, επιτυγχάνοντας σύντομους χρόνους φωτοκαταλυτικής αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης. Το δείγμα μπορεί να ανακτηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί χωρίς να παρουσιάζει δηλητηρίαση ή απενεργοποίηση. Κατά τη διαδικασία της ανάκτησης, αναπόφευκτα υπάρχει απώλεια μέρους του υλικού. Εφόσον διατηρούνται σταθερές οι συνθήκες αντίδρασης που αντιστοιχούν στην αρχική ποσότητα του καταλύτη (20mg) είναι επόμενο, να παρατηρηθούν μεγαλύτεροι χρόνοι αντίδρασης.

Πίνακας 4: Συνθήκες και χρόνος αντίδρασης για κάθε κύκλο φωτοκατάλυσης του δείγματος TiAg2

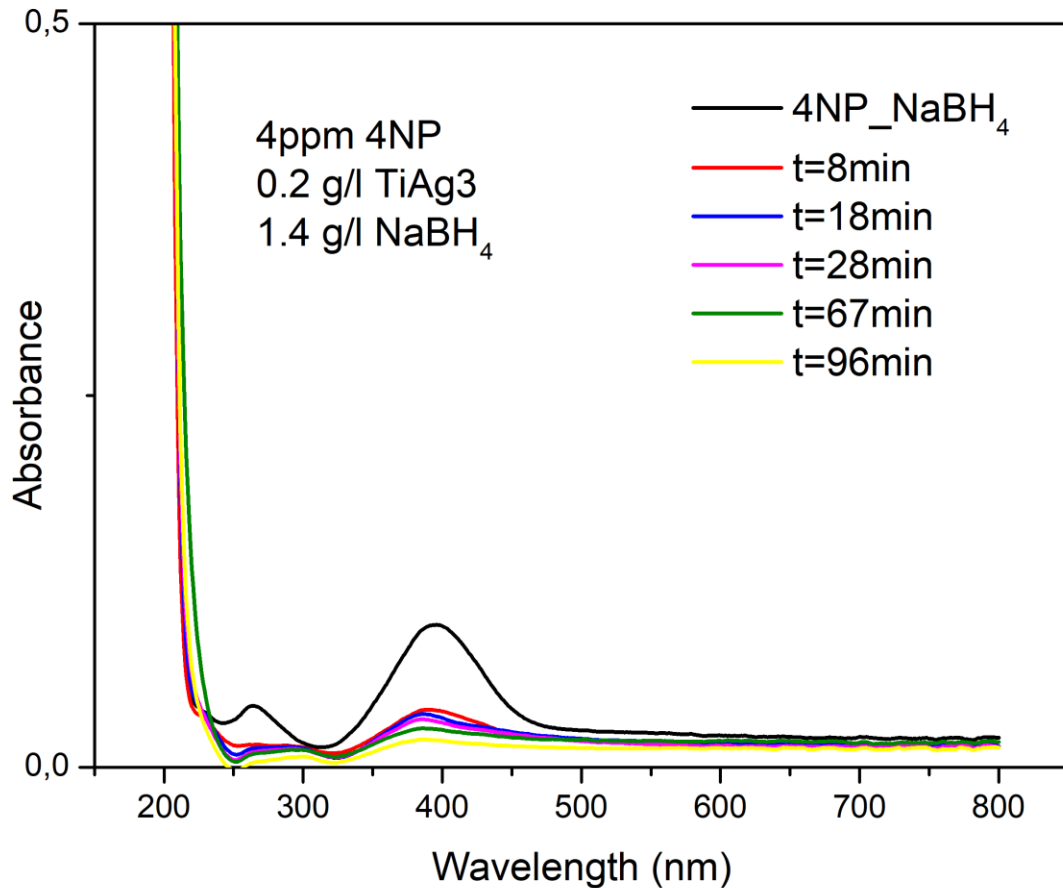
Φωτοκαταλυτικοί Κύκλοι TiAg2			
Κύκλος	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>
Συνθήκες Φωτοκατάλυσης	4 ppm 4-NP (100ml), 20 mg φωτοκαταλύτη 160 mg NaBH <sub>4</sub>	4 ppm 4-NP (100ml), 160 mg NaBH <sub>4</sub>	4 ppm 4-NP (100ml) και 160 mg NaBH <sub>4</sub>
Χρόνος αντίδρασης (min)	8	15	20

### 11.3 3<sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία (TiAg3)

#### 11.3.1 Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του δείγματος TiAg3 έναντι της αναγωγής του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλης

Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική εκλεκτική αναγωγή του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη με τη χρήση NaBH<sub>4</sub> ως αναγωγικό μέσο παρουσία του δείγματος TiAg3.

Για τον φωτοκαταλυτικό κύκλο χρησιμοποιήθηκαν 4 ppm 4-νιτροφαινόλης, 20 mg δείγματος TiAg3 και 160 mg NaBH<sub>4</sub>. Στον κύκλο φωτοκατάλυσης, μέρος του ρύπου διασπάστηκε χωρίς να παραχθεί το προϊόν της 4-αμινοφαινόλης. Αναλυτικότερα, μετά από 8 λεπτά παρατηρήθηκε μερικός αποχρωματισμός του δείγματος και στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis σημαντική μείωση της έντασης της κορυφής της 4-νιτροφαινόλης στα 400 nm και απουσία κορυφής της 4-αμινοφαινόλης στα 300 nm. Μετά από 96 λεπτά, η συγκέντρωση του ρύπου μεταβλήθηκε ελάχιστα και δεν παράχθηκε 4-αμινοφαινόλη. Παράλληλα, με την πάροδο του χρόνου, η κορυφή στα 400 nm, υπέστη μετατόπιση προς χαμηλότερα μήκη κύματος. Πρόκειται για ανεπιθύμητο φαινόμενο, το οποίο υποδεικνύει την απελευθέρωση ιόντων αργύρου στο διάλυμα και την αναγωγή τους σε μεταλλικό άργυρο από το βοροϋδρίδιο του νατρίου (Tzounis κ.ά. 2014; Papageorgiou κ.ά. 2022).



Διάγραμμα 7: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH<sub>4</sub> παρουσία TiAg<sub>3</sub>

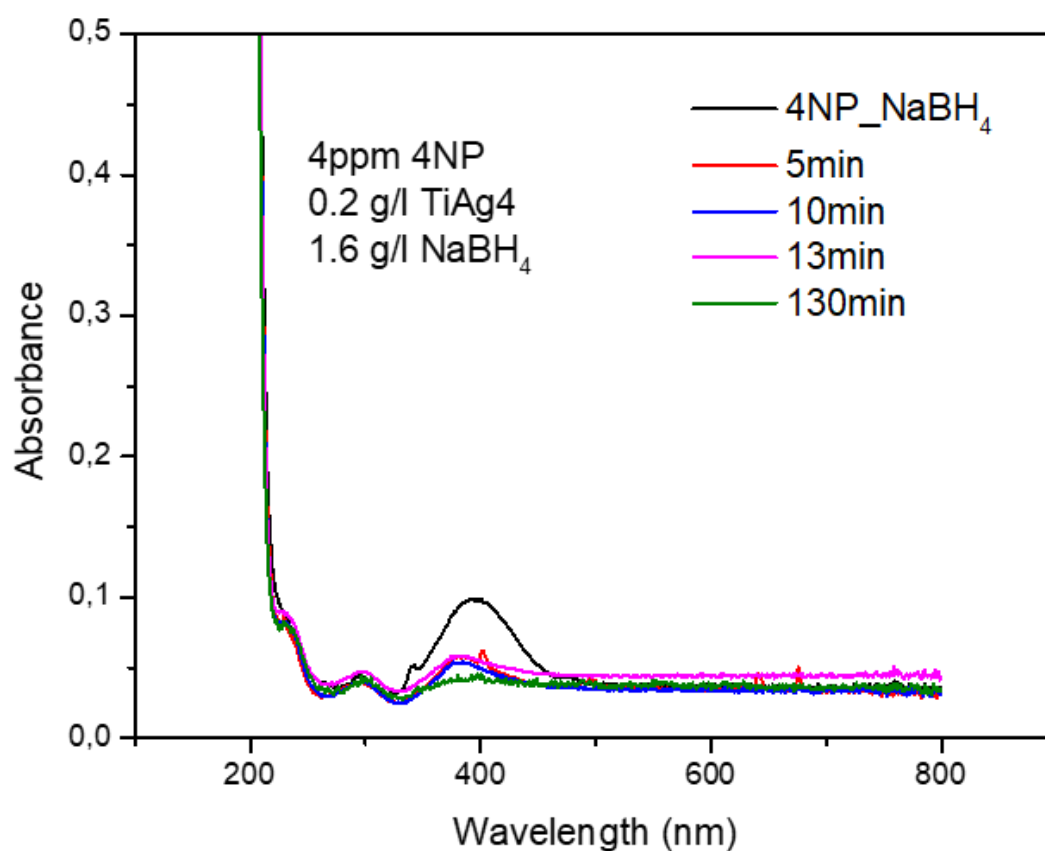
Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, συμπεραίνεται πως το δείγμα TiAg<sub>3</sub> δεν διαθέτει τις επιθυμητές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες και δεν επιχειρήθηκε ανάκτηση του. Η μη επιθυμητή συμπεριφορά του υλικού ως φωτοκαταλύτης αποδίδεται στις συνθήκες έψησης του TiO<sub>2</sub>. Στις συγκεκριμένες συνθήκες έψησης προκλήθηκε πυρόλυση του υλικού και απομάκρυνση της μεγαλύτερης ποσότητας της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης χάρη στην οποία επιτυγχάνεται η προσκόλληση του Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και του Ag στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>.

## 11.4 4<sup>η</sup> Πειραματική Διεργασία (TiAg4)

### 11.4.1 Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του δείγματος TiAg4 έναντι της αναγωγής του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλης

Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική αναγωγή του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη με τη χρήση NaBH<sub>4</sub> ως αναγωγικό μέσο παρουσία του δείγματος TiAg<sub>4</sub>.

Για τον φωτοκαταλυτικό κύκλο χρησιμοποιήθηκαν 4 ppm 4-νιτροφαινόλης, 20 mg δείγματος TiAg<sub>4</sub> και 160 mg NaBH<sub>4</sub>. Στον κύκλο φωτοκατάλυσης, παρατηρήθηκε η αναγωγή μεγάλου μέρους του ρύπου και η παραγωγή της 4-αμινοφαινόλης. Αναλυτικότερα, μετά από 5 λεπτά το δείγμα αποχρωματίστηκε μερικώς. Στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis σημειώνεται σημαντική μείωση της έντασης της κορυφής στα 400 nm και η παρουσία κορυφής στα 300 nm. Η κορυφή στα 400 nm έχει υποστεί μετατόπιση σε χαμηλότερα μήκη κύματος υποδεικνύοντας την απελευθέρωση ιόντων αργύρου στο διάλυμα και την αναγωγή τους από το βοριοϋβρίδιο του νατρίου σε άργυρο (Tzounis κ.ά. 2014; Papageorgiou κ.ά. 2022).



Διάγραμμα 8: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH<sub>4</sub> παρουσία TiAg<sub>4</sub>

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, γίνεται αντιληπτό πως το δείγμα TiAg4 δεν διαθέτει τις επιθυμητές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες και δεν επιχειρήθηκε ανάκτηση του. Η μη επιθυμητή συμπεριφορά του υλικού αποδίδεται στις συνθήκες έψησης των νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> και στην απομάκρυνση του PEI από την επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> χάρη στο οποία επιτυγχάνεται η προσκόλληση του Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και του Ag.

## 11.5 5η Πειραματική Διεργασία (TiAg5)

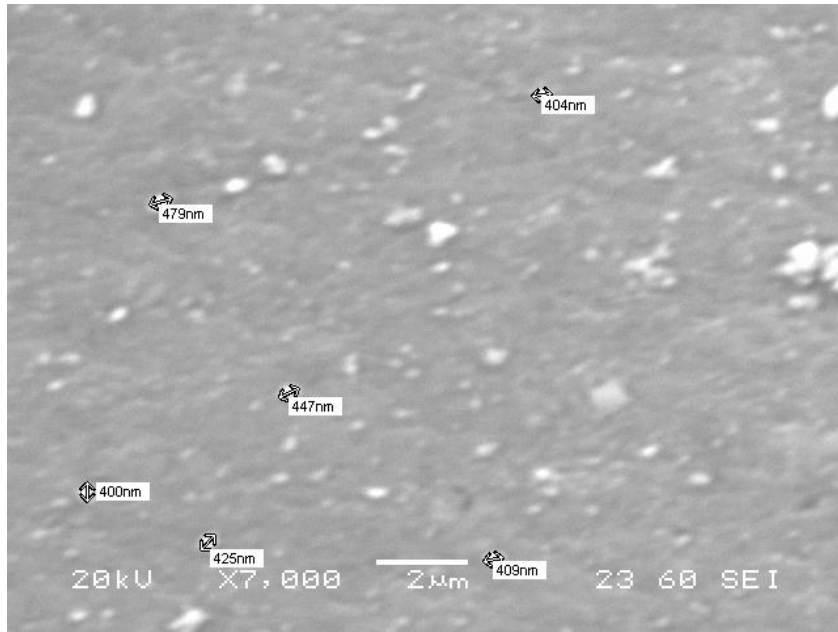
### 11.5.1 Χαρακτηρισμός δομής με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και ανάλυσης EDS του δείγματος TiAg5

Κατά την ανάλυση του δείγματος TiAg5, παρατηρείται πολύ έντονη συσσωμάτωση του TiO<sub>2</sub>. Σε ορισμένες περιοχές του δείγματος, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 44 και Εικόνα 45, διακρίνονται σωματίδια TiO<sub>2</sub> μικρού και ομοιόμορφου μεγέθους. Η παρατήρηση του κελύφους Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag δεν είναι δυνατή μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης λόγω του νανομεγέθους του.

Από την ανάλυση EDS, διαπιστώνεται η παρουσία των στοιχείων Ti, O και Ag. Η παρουσία του Ag στα σωματίδια TiO<sub>2</sub> σε σημαντική ποσότητα είναι ενδεικτική της επιτυχούς δημιουργίας υλικού πυρήνα-κελύφους TiO<sub>2</sub>@Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag.

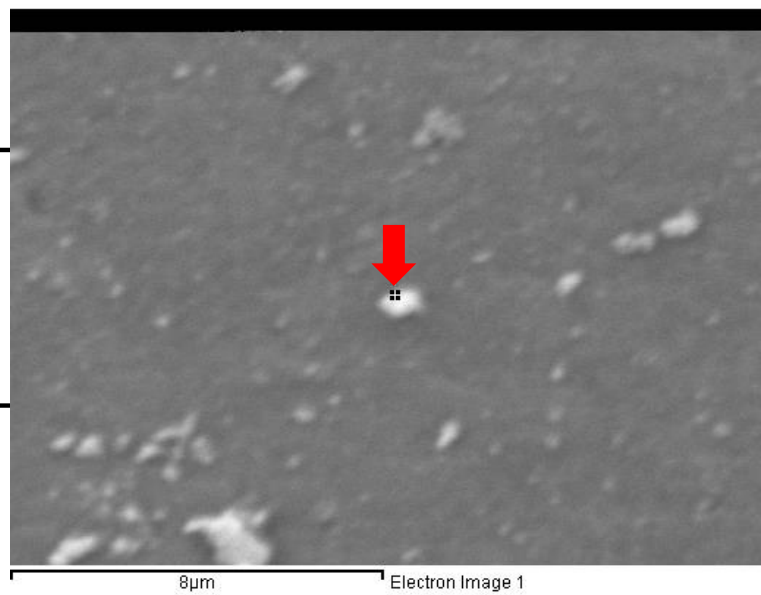


Εικόνα 44: Μικρογραφία SEM του δείγματος TiAg5 (X2500)



Εικόνα 45: Μικρογραφία SEM του δείγματος TiAg5 (X7000)

Element	Weight%	Atomic%
O K	43.27	70.73
Ti K	51.13	27.92
Ag L	5.60	1.36
Totals	100.00	

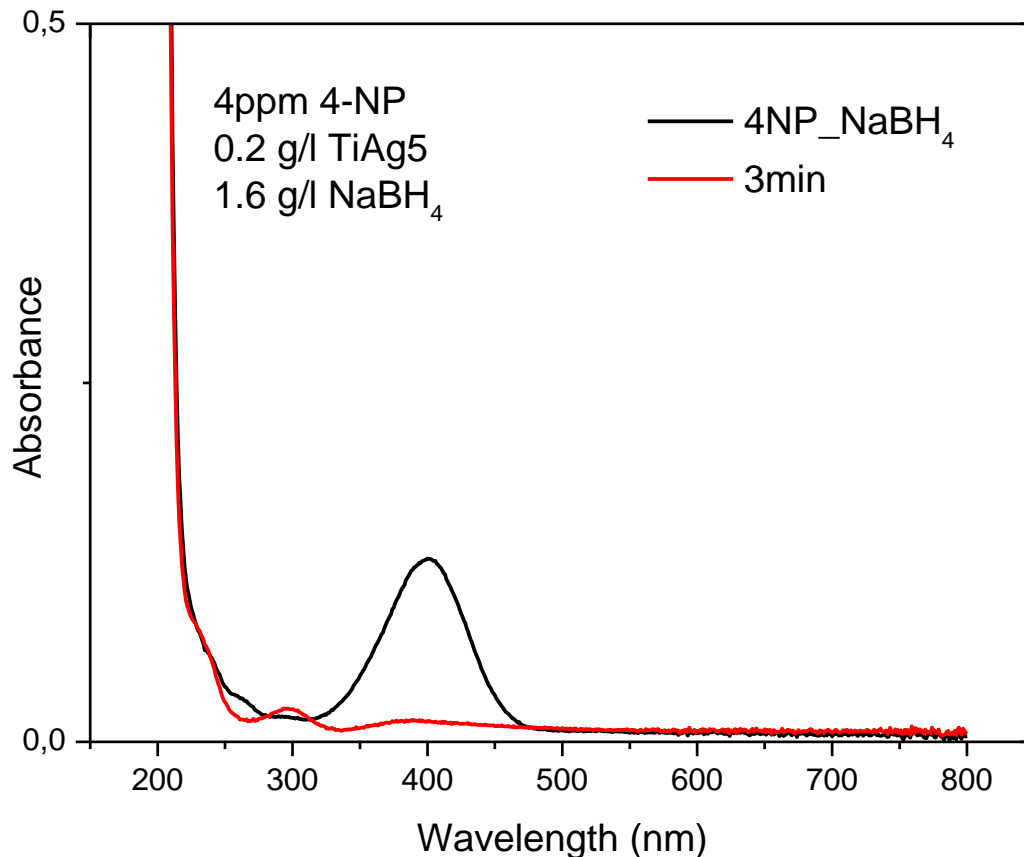


Εικόνα 46: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) του δείγματος TiAg5



### 11.5.2 Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του δείγματος TiAg5 έναντι της αναγωγής του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλης

Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική αναγωγή του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη με τη χρήση  $\text{NaBH}_4$  ως αναγωγικό μέσο παρουσία του δείγματος TiAg5.

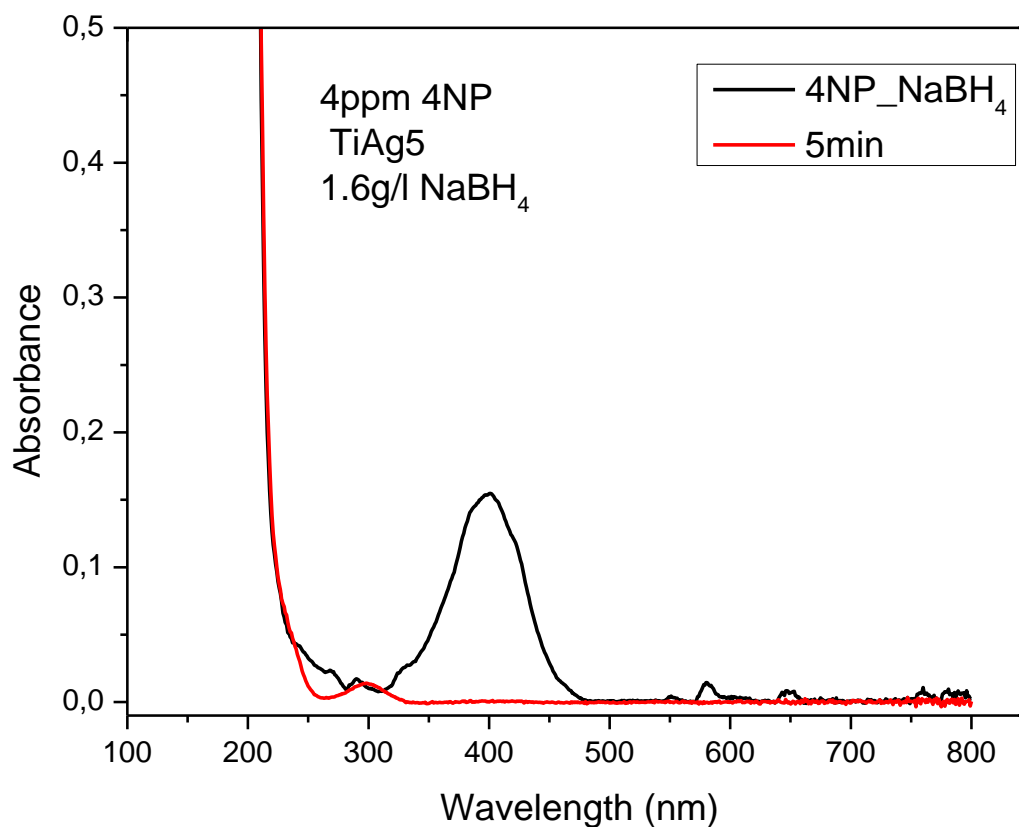


Διάγραμμα 9: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου  $\text{NaBH}_4$  παρουσία TiAg5 (1ος φωτοκαταλυτικός κύκλος)

Για τον πρώτο φωτοκαταλυτικό κύκλο χρησιμοποιήθηκαν 4 ppm 4-νιτροφαινόλης, 20 mg δείγματος TiAg5 και 160 mg  $\text{NaBH}_4$ . Κατά τον πρώτο κύκλο φωτοκατάλυσης του δείγματος TiAg5 παρατηρείται πλήρης αναγωγή του ρύπου σε 4-αμινοφαινόλη. Μετά από 3 λεπτά παρατηρήθηκε πλήρης αποχρωματισμός του δείγματος και στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis απουσία της κορυφής στα 400 nm και παρουσία κορυφής στα 300 nm η οποία αντιστοιχεί στην 4-αμινοφαινόλη. Το υλικό ανακτήθηκε με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του.

Για τον δεύτερο φωτοκαταλυτικό κύκλο χρησιμοποιήθηκαν 4 ppm 4-νιτροφαινόλης, 160 mg  $\text{NaBH}_4$  και η ανακτημένη ποσότητα φωτοκατάλυτη. Κατά τον δεύτερο

φωτοκαταλυτικό κύκλο παρατηρείται η πλήρης αναγωγή του ρύπου σε 5 λεπτά. Επομένως, παρουσία της ανακτημένης ποσότητας του TiAg5 πραγματοποιήθηκε δεύτερος επιτυχημένος φωτοκαταλυτικός κύκλος σε χρόνο ελάχιστα μεγαλύτερο από τον πρώτο φωτοκαταλυτικό κύκλο.



Διάγραμμα 10: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του χρόνου αναγωγής της 4-NP με χρήση αναγωγικού μέσου NaBH<sub>4</sub> παρουσία TiAg<sub>5</sub> (2ος φωτοκαταλυτικός κύκλος)

Τα ψημένα στους 450°C νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> παρόλο που δεν παρουσίασαν φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ηλιακό φως χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία ως υπόστρωμα για την σύνθεση φωτοκαταλυτικού υλικού TiO<sub>2</sub>@Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag. Το υλικό TiAg<sub>5</sub> παρουσιάζει την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ηλιακό φως συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα, επιτυγχάνοντας σύντομους χρόνους φωτοκαταλυτικής αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης. Το δείγμα μπορεί να ανακτηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί χωρίς να παρουσιάζει δηλητηρίαση ή απενεργοποίηση. Κατά τη διαδικασία ανάκτησης, αναπόφευκτα υπάρχει απώλεια μέρους του υλικού εφόσον

διατηρούνται σταθερές οι συνθήκες αντίδρασης που αντιστοιχούν στην αρχική ποσότητα του φωτοκαταλύτη.

Πίνακας 5: Συνθήκες και χρόνος αντίδρασης για κάθε κύκλο φωτοκατάλυσης του δείγματος TiAg5

<b>Φωτοκαταλυτικοί Κύκλοι TiAg5</b>		
<b>Κύκλος</b>	<b>1<sup>ος</sup></b>	<b>2<sup>ος</sup></b>
<b>Συνθήκες Φωτοκατάλυσης</b>	4 ppm 4NP (100ml), 20 mg φωτοκαταλύτη 160 mg NaBH <sub>4</sub>	4 ppm 4NP (100ml) 160 mg NaBH <sub>4</sub>
<b>Χρόνος αντίδρασης (min)</b>	3	5

## 12 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Με βάση τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των δειγμάτων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και των φωτοκαταλυτικών κύκλων έναντι της αναγωγής του ρύπου 4-νιτροφαινόλη υπό ηλιακό φως, σχολιάζεται η επίδραση των παραμέτρων σύνθεσης στη δομή και την φωτοκαταλυτική απόδοση των υλικών. Στη συνέχεια, επιλέγεται η πιο περιβαλλοντικά φιλική και οικονομική συνθετική οδός των δειγμάτων με επιτυχημένους φωτοκαταλυτικούς κύκλους.

### 12.1 Μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων σύνθεσης στη δομή και την φωτοκαταλυτική απόδοση των υλικών

#### 12.1.1 Δομή

Σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), παρατηρήθηκε συσσωμάτωση του  $\text{TiO}_2$ . Το δείγμα  $\text{TiAg}_2$  διαθέτει τη βέλτιστη δομή από όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν. Στο δείγμα, παρατηρήθηκαν συσσωματώματα  $\text{TiO}_2$ , τα οποία απαρτίζονται από μικρότερα σωματίδια σχεδόν σφαιρικού μεγέθους. Διαθέτει την καλύτερη διασπορά και με ανάλυση EDS εντοπίζεται η μεγαλύτερη ποσότητα Ag. Στα δείγματα  $\text{TiAg}_1$  και  $\text{TiAg}_5$  εντοπίζεται ικανοποιητική ποσότητα Ag και η κατανομή μεγέθους των κόκκων είναι πιο ομοιόμορφη. Ωστόσο, παρατηρείται εντονότερη συσσωμάτωση του  $\text{TiO}_2$ . Το δείγμα  $\text{TiAg}_5$  διαθέτει την μεγαλύτερη συσσωμάτωση γεγονός που αποδίδεται στην έψηση του υλικού. Ενδεχομένως, μετά την έψηση του  $\text{TiO}_2$  θα έπρεπε να πραγματοποιηθεί μηχανική άλεσή του.

Οι διαφοροποιήσεις στην δομή των υλικών αποδίδονται και στην ποσότητα της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή του  $\text{TiO}_2$ . Το υλικό  $\text{TiAg}_2$  διαθέτει μικρότερη ποσότητα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης με αποτέλεσμα να προκύπτουν σφαιρίδια  $\text{TiO}_2$  των οποίων η κατανομή μεγέθους είναι πιο ανομοιόμορφη αλλά με μικρότερη συσσωμάτωση. Κατά τη σύνθεση του  $\text{TiAg}_1$  και  $\text{TiAg}_5$  έχει χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερη ποσότητα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης με σκοπό την μείωση του μέσου μεγέθους κόκκων στην νανοκλίμακα και την αύξηση της ομοιόμορφης κατανομής μεγέθους. Ωστόσο, παρά την αυξημένη ποσότητα του πολυμερούς, παρατηρείται εντονότερη συσσωμάτωση του υλικού.

### 12.1.2 Φωτοκαταλυτική απόδοση

Το δείγμα TiAg5 είχε την καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση από όλα τα δείγματα. Αυτό οφείλεται στη χρήση μεγάλης ποσότητας πολυμερούς κατά την σύνθεση του TiO<sub>2</sub> και στις συνθήκες έψησης. Με την έψηση στους 450°C για 30 λεπτά, το TiO<sub>2</sub> ενδεχομένως κρυσταλλώνεται σε μια πιο φωτοκαταλυτικά ενεργή φάση όπως ο ανατάσης. Εντούτοις, για να προσδιοριστεί εάν και ποια κρυσταλλογραφική φάση έχει προκύψει, απαιτείται χαρακτηρισμός με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD). Κατά την έψηση στις συγκεκριμένες συνθήκες, η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη λειτουργεί ως πηγή αζώτου. Το TiO<sub>2</sub> νοθεύεται με άζωτο γεγονός που επιβεβαιώνεται από την αλλαγή του χρώματος του TiO<sub>2</sub> από λευκό σε πορτοκαλί, όπως έχει αναφερθεί και σε άλλες έρευνες (Marques κ.ά. 2019; J. Wang κ.ά. 2016). Βιβλιογραφικά, αναφέρεται πως η νόθευση με άζωτο προκαλεί μείωση του ενεργειακού διακένου του TiO<sub>2</sub> και άρα βελτιώνει την απορρόφηση στο ορατό φως, επιτρέποντας την χρήση μεγαλύτερου μέρους του ηλιακού φάσματος. Ακόμα, αναφέρεται πως μειώνει την επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων οπών και ηλεκτρονίων, οδηγώντας σε βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση (Ansari κ.ά. 2016). Μετά την έψηση, μέρος της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης έχει παραμείνει στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>, με αποτέλεσμα να συμβάλει στην δημιουργία κελύφους Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Τα δείγματα TiAg1 και TiAg2 παρουσιάζουν επίσης εξαιρετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα προκαλώντας την πλήρη αναγωγή του ρύπου σε χρόνο που δεν ξεπερνάει τα 10 λεπτά στον πρώτο κύκλο και τα 20 λεπτά στο δεύτερο και τρίτο κύκλο. Η αύξηση του χρόνου αντίδρασης στους επόμενους κύκλους αποδίδεται στην μειωμένη ποσότητα του φωτοκαταλύτη και όχι σε δηλητηρίασή του. Το TiO<sub>2</sub> μετά την ξήρανση δεν υφίσταται έψηση, οπότε παραμένει άμορφο και με την παρουσία υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης. Η παρουσία του πολυμερούς στο TiO<sub>2</sub> ευνοεί την δέσμευση του Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και τη δημιουργία κελύφους. Ταυτόχρονα, ενώ το άμορφο TiO<sub>2</sub> έχει τη χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, λόγω υψηλής συγκέντρωσης ατομικών αστοχιών, παρουσιάζει αυξημένους ρυθμούς φωτοδιάσπασης λόγω μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας και μεγάλο αριθμό επιφανειακών σημείων αντίδρασης που επιτρέπουν την εισχώρηση περισσότερων χημικών ουσιών. Τα

παραπάνω το καθιστούν κατάλληλο για χρήση ως υπόστρωμα ή/ και ενεργό συστατικό σε σύνθετα υλικά (S. Sun κ.ά. 2019; Jia κ.ά. 2020).

Τα δείγματα TiAg<sub>3</sub> και TiAg<sub>4</sub> δεν είχαν τις επιθυμητές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες παρά την έψηση του TiO<sub>2</sub>. Η συγκέντρωση του ρύπου μειώθηκε μερικώς και στην περίπτωση του TiAg<sub>3</sub> δεν παράχθηκε το προϊόν 4-αμινοφαινόλη. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρήθηκε μετατόπιση της καμπύλης του νιτροφαινολικού ιόντος (400 nm) σε χαμηλότερα μήκη κύματος λόγω της απελευθέρωσης ιόντων αργύρου στο διάλυμα και αναγωγής τους σε μεταλλικό άργυρο. Τα παραπάνω αποδίδονται στις συνθήκες έψησης οι οποίες οδήγησαν σε αστοχία του TiO<sub>2</sub> και αφαίρεσαν το PEI με αποτέλεσμα να μην δημιουργηθεί κέλυφος.

## 12.2 Σύνθεση φιλική προς το περιβάλλον και με χαμηλό κόστος

Σκοπός είναι η ανάπτυξη διεργασιών φιλικών προς το περιβάλλον με ταυτόχρονη μείωση του κόστους. Στο πλαίσιο αυτό επιχειρείται ο περιορισμός των υψηλών θερμοκρασιών και της χρήσης τοξικών και υψηλού κόστους ουσιών κατά τη σύνθεση.

Στις συγκεκριμένες πειραματικές διεργασίες, χρησιμοποιήθηκε υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη η οποία είναι επιβλαβής για το περιβάλλον και διαθέτει σημαντικό κόστος. Επίσης, για τη σύνθεση του TiO<sub>2</sub> στις συγκεκριμένες πειραματικές διεργασίες, πραγματοποιείται και έψηση στο θερμοκρασιακό εύρος 450°C-600°C. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι ποσότητες της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης και οι συνθήκες έψησης για την σύνθεση των επιτυχημένων φωτοκαταλυτών.

Με βάση τον πίνακα, διαπιστώνεται πως η διεργασία σύνθεσης του TiAg<sub>2</sub> είναι η πιο φιλική περιβαλλοντικά και οικονομικά συμφέρουσα αφού δεν απαιτείται έψηση και χρησιμοποιείται μικρότερη ποσότητα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης.

Πίνακας 6: Ποσότητα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης και συνθήκες έψησης

Δείγματα	TiAg <sub>1</sub>	TiAg <sub>2</sub>	TiAg <sub>5</sub>
Ποσότητα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης	1g	0,252g	1g
Συνθήκες έψησης	-	-	450°C για 30 λεπτά



## 3<sup>ο</sup> Μέρος: Συμπεράσματα



## 13 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, παρασκευάστηκαν υλικά πυρήνα-κελύφους  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  που χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία στη φωτοκαταλυτική αναγωγή του ρύπου 4-νιτροφαινόλη υπό ηλιακό φως. Τα αποτελέσματα που εξάγονται από την παρούσα εργασία είναι:

1. Η ποσότητα της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση του  $\text{TiO}_2$  έχει άμεση επίδραση στη δομή του  $\text{TiO}_2$  και κατ' επέκταση στη δομή του υλικού πυρήνα-κελύφους. Με τη χρήση μικρότερης ποσότητας πολυμερούς, παρατηρήθηκε μικρότερη συσσωμάτωση του υποστρώματος  $\text{TiO}_2$ . Άλλωστε, η μείωση της ποσότητας υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης είναι επιθυμητή από περιβαλλοντικής και οικονομικής πλευράς.
2. Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη, που χρησιμοποιείται κατά την σύνθεση του  $\text{TiO}_2$ , διαθέτει κρίσιμο ρόλο στην επιτυχημένη σύνθεση του υλικού πυρήνα-κελύφους  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$ . Η παρουσία του πολυμερούς στο  $\text{TiO}_2$  ευνοεί τη δημιουργία κελύφους, ενώ στις περιπτώσεις που απομακρύνθηκε λόγω έψησης σε υψηλές θερμοκρασίες, το υλικό δεν είχε τις επιθυμητές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες και παρατηρήθηκε απελευθέρωση ιόντων αργύρου στο διάλυμα.
3. Τα υλικά πυρήνα-κελύφους  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  με υπόστρωμα  $\text{TiO}_2$  χωρίς έψηση παρουσίασαν εξαιρετική φωτοκαταλυτική απόδοση. Η σύνθεση του άμορφου  $\text{TiO}_2$  συνιστά μια πιο περιβαλλοντικά φιλική και οικονομική λύση λόγω της απουσίας έψησης.
4. Η έψηση του  $\text{TiO}_2$  στους  $450^\circ\text{C}$  για 30 λεπτά βελτίωσε τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του υλικού πυρήνα-κελύφους. Επιτεύχθηκε ο μικρότερος χρόνος αντίδρασης, ενώ το υλικό επαναχρησιμοποιήθηκε χωρίς να έχει υποστεί δηλητηρίαση. Η καλύτερη απόδοση αποδίδεται στην νόθευση του  $\text{TiO}_2$  με άζωτο και στην παραμονή μέρους της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  η οποία συνέβαλε στην επιτυχή δημιουργία κελύφους. Η δομή του υλικού παρουσίασε ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους σωματιδίων, αλλά και έντονη συσσωμάτωση.

## 14 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας, δημιουργήθηκαν νέα ερωτήματα και αναδείχθηκαν ορισμένες κατευθύνσεις που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Ορισμένα από αυτά είναι τα ακόλουθα:

1. Χαρακτηρισμός υλικών πυρήνα-κελύφους  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  με περισσότερες μεθόδους, όπως με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM), με περιθλασιμετρία ακτινών-X (XRD) και με φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR).
2. Σύνθεση των υλικών πυρήνα-κελύφους  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  με τη χρήση άλλων πολυμερών πέραν της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης .
3. Βελτιστοποίηση συνθηκών έψησης του υποστρώματος  $\text{TiO}_2$ .
4. Χρήση εμπορικού  $\text{TiO}_2$  ως υπόστρωμα για τη σύνθεση υλικού πυρήνα-κελύφους  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  και διερεύνηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων και των δομικών χαρακτηριστικών του.
5. Εφαρμογή των υλικών πυρήνα-κελύφους  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$  στη φωτοκατάλυση άλλων οργανικών ρύπων.
6. Μελέτη της αντιμικροβιακής δραστηριότητας των υλικών πυρήνα-κελύφους  $\text{TiO}_2@Ag_2CO_3/Ag$ .

## 15 Βιβλιογραφία

- ‘4-Nitrophenol’. 2022. Στο *Wikipedia*. <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=4-Nitrophenol&oldid=1109259750>.
- Γ.Δ Παπαδημητρίου. 1999. *Σημειώσεις μαθήματος «Μέθοδοι ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και μικροανάλυσης»*. Αθήνα.
- Γ.Θεμέλης, Δημήτριος. 2017. *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις Ζήτη.
- Λυκουργιώτης Α.Σ., Κορδούλης Χρ. 2010. ‘ΚΑΤΑΛΥΣΗ (Μαθήματα Προπτυχιακού Επιπέδου)<https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CHEM2094/%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%AC%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7%20%28%CE%9C%CE%B1%CE%B8%CE%AE%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%81%CE%BF%CF%80%CF%84%CF%85%CF%87%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CE%BF%CF%8D%20%CE%95%CF%80%CE%B9%CF%80%CE%AD%CE%B4%CE%BF%CF%85%29.pdf>’.
- Σογομών Μπογοσιάν, Αλέξανδρος Κατσαούνης, και Δ. Σωτηροπούλου. 2018. ‘Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους-Ορατού, UV-Vis’.
- Χ. Σταθοπούλου. χ.χ. ‘Εργαστηριακές Σημειώσεις Χημείας ‘Φασματοφωτομετρία’.
- Χρυσουλάκης, και Παντελής. 1996. *Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*. Αθήνα: Παπασωτηρίου.
- A. Zoumpoulis, Zoumpoulis, E. Peleka, και Triantafyllidis K. 2015. ‘Η Κατάλυση ως βασική «Αρχή» της Πράσινης Χημείας’. Στο *Πράσινη χημεία και τεχνολογία στη βιώσιμη ανάπτυξη [Undergraduate textbook]*.
- Abou El-Nour, Kholoud M.M., Ala’a Eftaiha, Abdulrhman Al-Warthan, και Reda A.A. Ammar. 2010. ‘Synthesis and Applications of Silver Nanoparticles’. *Arabian Journal of Chemistry* 3 (3): 135–40. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.04.008>.
- Ahmed, Saber, M.G. Rasul, Wayde N. Martens, R. Brown, και M.A. Hashib. 2010. ‘Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols in Wastewater: A Review on Current Status and Developments’. *Desalination* 261 (1–2): 3–18. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.062>.
- Akhtar, Kalsoom, Shahid Ali Khan, Sher Bahadar Khan, και Abdullah M. Asiri. 2018. ‘Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization’. Στο *Handbook of Materials Characterization*, επιμέλεια Surender Kumar Sharma, 113–45. Cham: Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4).
- Ali, Imran, Mohd Suhail, Zied A. Alothman, και Abdulrahman Alwarthan. 2018. ‘Recent Advances in Syntheses, Properties and Applications of TiO<sub>2</sub> Nanostructures’. *RSC Advances* 8 (53): 30125–47. <https://doi.org/10.1039/C8RA06517A>.
- Ameta, Suresh C., και Rakshit Ameta, επιμ. 2018. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. London San Diego, CA Cambridge, MA: AP, Academic Press, an imprint of Elsevier.

- Anku, William W., Messai A. Mamo, και Penny P. Govender. 2017. *Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/66927>.
- Ansari, Sajid Ali, Mohammad Mansoob Khan, Mohd Omaish Ansari, και Moo Hwan Cho. 2016. 'Nitrogen-Doped Titanium Dioxide (N-Doped TiO<sub>2</sub>) for Visible Light Photocatalysis'. *New Journal of Chemistry* 40 (4): 3000–3009. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03478G>.
- Arora, Pankaj Kumar, Alok Srivastava, και Vijay Pal Singh. 2014. 'Bacterial Degradation of Nitrophenols and Their Derivatives'. *Journal of Hazardous Materials* 266 (Φεβρουάριος): 42–59. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.011>.
- Bolla, Patricia A., Sofia Huggias, María A. Serradell, José F. Ruggera, και Mónica L. Casella. 2020. 'Synthesis and Catalytic Application of Silver Nanoparticles Supported on Lactobacillus Kefiri S-Layer Proteins'. *Nanomaterials* 10 (11): 2322. <https://doi.org/10.3390/nano10112322>.
- Calderón-Jiménez, Bryan, Monique E. Johnson, Antonio R. Montoro Bustos, Karen E. Murphy, Michael R. Winchester, και José R. Vega Baudrit. 2017. 'Silver Nanoparticles: Technological Advances, Societal Impacts, and Metrological Challenges'. *Frontiers in Chemistry* 5 (Φεβρουάριος). <https://doi.org/10.3389/fchem.2017.00006>.
- Chen, Dingwang, και Ajay K. Ray. 1998. 'Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in TiO<sub>2</sub> Suspension'. *Water Research* 32 (11): 3223–34. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00118-3).
- Choi, Hyeok, Elias Stathatos, και Dionysios D. Dionysiou. 2007. 'Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Films and Membranes for the Development of Efficient Wastewater Treatment and Reuse Systems'. *Desalination* 202 (1–3): 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.055>.
- Dai, Gaopeng, Jianguo Yu, και Gang Liu. 2012. 'A New Approach for Photocorrosion Inhibition of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Photocatalyst with Highly Visible-Light-Responsive Reactivity'. *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (29): 15519–24. <https://doi.org/10.1021/jp305669f>.
- Das, Sonali, Javier Pérez-Ramírez, Jinlong Gong, Nikita Dewangan, Kus Hidajat, Bruce C. Gates, και Sibudjing Kawi. 2020. 'Core–Shell Structured Catalysts for Thermocatalytic, Photocatalytic, and Electrocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub>'. *Chemical Society Reviews* 49 (10): 2937–3004. <https://doi.org/10.1039/C9CS00713J>.
- Deveci, İlyas, και Bedrettin Mercimek. 2019. 'Performance of SiO<sub>2</sub>/Ag Core/Shell Particles in Sonocatalytic Degradation of Rhodamine B'. *Ultrasonics Sonochemistry* 51 (Μάρτιος): 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.025>.
- Diaz de Tuesta, Jose L., Asuncion Quintanilla, Jose A. Casas, Sergio Morales-Torres, Joaquim L. Faria, Adrián M.T. Silva, και Helder T. Gomes. 2020. 'The PH Effect on the Kinetics of 4-Nitrophenol Removal by CWPO with Doped Carbon Black Catalysts'. *Catalysis Today* 356 (Οκτώβριος): 216–25. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.033>.

- Dong, Haoran, Guangming Zeng, Lin Tang, Changzheng Fan, Chang Zhang, Xiaoxiao He, και Yan He. 2015. 'An Overview on Limitations of TiO<sub>2</sub>-Based Particles for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and the Corresponding Countermeasures'. *Water Research* 79 (Αύγουστος): 128–46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>.
- Dong, Hongjun, Gang Chen, Jingxue Sun, Chunmei Li, Yaoguang Yu, και Dahong Chen. 2013. 'A Novel High-Efficiency Visible-Light Sensitive Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Photocatalyst with Universal Photodegradation Performances: Simple Synthesis, Reaction Mechanism and First-Principles Study'. *Applied Catalysis B: Environmental* 134–135 (Μάιος): 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.041>.
- Dong, Xiao-Yun, Zi-Wei Gao, Ke-Fang Yang, Wei-Qiang Zhang, και Li-Wen Xu. 2015. 'Nanosilver as a New Generation of Silver Catalysts in Organic Transformations for Efficient Synthesis of Fine Chemicals'. *Catalysis Science & Technology* 5 (5): 2554–74. <https://doi.org/10.1039/C5CY00285K>.
- Egerton, Ray F. 2005. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US. <https://doi.org/10.1007/b136495>.
- El-Toni, Ahmed Mohamed, Mohamed A. Habila, Joselito Puzon Labis, Zeid A. AlOthman, Mansour Alhoshan, Ahmed A. Elzatahry, και Fan Zhang. 2016. 'Design, Synthesis and Applications of Core–Shell, Hollow Core, and Nanorattle Multifunctional Nanostructures'. *Nanoscale* 8 (5): 2510–31. <https://doi.org/10.1039/C5NR07004J>.
- EPA. 2016. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/4-nitrophenol.pdf>.
- Etacheri, Vinodkumar, Cristiana Di Valentin, Jenny Schneider, Detlef Bahnemann, και Suresh C. Pillai. 2015. 'Visible-Light Activation of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments'. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 25 (Δεκέμβριος): 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>.
- Fatima, Rida, Muhammad Naveed Afridi, Vanish Kumar, Jechan Lee, Imran Ali, Ki-Hyun Kim, και Jong-Oh Kim. 2019. 'Photocatalytic Degradation Performance of Various Types of Modified TiO<sub>2</sub> against Nitrophenols in Aqueous Systems'. *Journal of Cleaner Production* 231 (Σεπτέμβριος): 899–912. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.292>.
- Ganesan, Magesh, Balasubramanian Viswanathan, R Viswanath, και T Varadarajan. 2022. '11 Photocatalytic routes for chemicals'. *Research Signpost* 37661 (Σεπτέμβριος).
- Gawande, Manoj B., Anandarup Goswami, Tewodros Asefa, Huizhang Guo, Ankush V. Biradar, Dong-Liang Peng, Radek Zboril, και Rajender S. Varma. 2015. 'Core–Shell Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis and Electrocatalysis'. *Chemical Society Reviews* 44 (21): 7540–90. <https://doi.org/10.1039/C5CS00343A>.
- Ghosh Chaudhuri, Rajib, και Santanu Paria. 2012. 'Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications'. *Chemical Reviews* 112 (4): 2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>.

- Gribb, Amy A., και Jillian F. Banfield. 1997. 'Particle Size Effects on Transformation Kinetics and Phase Stability in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>'. *American Mineralogist* 82 (7–8): 717–28. <https://doi.org/10.2138/am-1997-7-809>.
- Gupta, Shipra Mital, και Manoj Tripathi. 2011. 'A Review of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles'. *Chinese Science Bulletin* 56 (16): 1639–57. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>.
- Han, Buxing, και Tianbin Wu, επιμ. 2019. *Green Chemistry and Chemical Engineering*. New York, NY: Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-9060-3>.
- Hanaor, Dorian A. H., και Charles C. Sorrell. 2011. 'Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation'. *Journal of Materials Science* 46 (4): 855–74. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- Inamuddin, Mohd Imran Ahamed, και Eric Lichtfouse. 2021. *Water Pollution and Remediation: Organic Pollutants*. Springer Nature.
- Iravani, S., H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, και B. Zolfaghari. 2014. 'Synthesis of Silver Nanoparticles: Chemical, Physical and Biological Methods'. *Research in Pharmaceutical Sciences* 9 (6): 385–406.
- Jia, Tao, Jing Zhang, Jiang Wu, Daolei Wang, Qizhen Liu, Yongfeng Qi, Bin Hu, Ping He, Weiguo Pan, και Xuemei Qi. 2020. 'Synthesis Amorphous TiO<sub>2</sub> with Oxygen Vacancy as Carriers Transport Channels for Enhancing Photocatalytic Activity'. *Materials Letters* 265 (Απρίλιος): 127465. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127465>.
- Jiang, Zhong-Jie, Chun-Yan Liu, και Lu-Wei Sun. 2005. 'Catalytic Properties of Silver Nanoparticles Supported on Silica Spheres'. *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (5): 1730–35. <https://doi.org/10.1021/jp046032g>.
- 'Joshua Halpern and Scott Johnson'. 2016. Chemistry 2000. 3 Ιανουάριος 2016. [https://chem.libretexts.org/Courses/Prince\\_Georges\\_Community\\_College/CH2000%3A\\_Chemistry\\_for\\_Engineers\\_\(Sinex\)/Unit\\_5%3A\\_Kinetics\\_and\\_Equilibria/Chapter\\_13%3A\\_Chemical\\_Kinetics/Chapter\\_13.8%3A\\_Catalysis](https://chem.libretexts.org/Courses/Prince_Georges_Community_College/CH2000%3A_Chemistry_for_Engineers_(Sinex)/Unit_5%3A_Kinetics_and_Equilibria/Chapter_13%3A_Chemical_Kinetics/Chapter_13.8%3A_Catalysis).
- Kalambate, Pramod K., Dhanjai, Zhimei Huang, Yankai Li, Yue Shen, Meilan Xie, Yunhui Huang, και Ashwini K. Srivastava. 2019. 'Core@shell Nanomaterials Based Sensing Devices: A Review'. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 115 (Ιούνιος): 147–61. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.002>.
- Khan, Mohammad Mansoob, Debabrata Pradhan, και Youngku Sohn, επιμ. 2017. *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*. 1st ed. 2017. Springer Series on Polymer and Composite Materials. Cham: Springer International Publishing : Imprint: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4>.
- Kitsou, I., P. Panagopoulos, Th. Maggos, M. Arkas, και A. Tsetsekou. 2018. 'Development of SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanospheres for Catalytic Applications'. *Applied Surface Science* 441 (Μάιος): 223–31. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.008>.

- Lee, Seul-Yi, και Soo-Jin Park. 2013. 'TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Water Treatment Applications'. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (6): 1761–69. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.012>.
- Li, Jingxia, Jianhua Xu, Wei-Lin Dai, και Kangnian Fan. 2009. 'Dependence of Ag Deposition Methods on the Photocatalytic Activity and Surface State of TiO<sub>2</sub> with Twistlike Helix Structure'. *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (19): 8343–49. <https://doi.org/10.1021/jp8114012>.
- Lu, Feng, και Didier Astruc. 2020. 'Nanocatalysts and Other Nanomaterials for Water Remediation from Organic Pollutants'. *Coordination Chemistry Reviews* 408 (Απρίλιος): 213180. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213180>.
- Ma, Jianqi, Shaobo Guo, Xiaohua Guo, και Hongguang Ge. 2015. 'Modified Photodeposition of Uniform Ag Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> with Superior Catalytic and Antibacterial Activities'. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 75 (2): 366–73. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3709-1>.
- Macwan, D. P., Pragnesh N. Dave, και Shalini Chaturvedi. 2011. 'A Review on Nano-TiO<sub>2</sub> Sol-Gel Type Syntheses and Its Applications'. *Journal of Materials Science* 46 (11): 3669–86. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5378-y>.
- Mahajan, Jatin, και P. Jeevanandam. 2019. 'Novel Thermal Decomposition Approach for the Synthesis of TiO<sub>2</sub>@Ag Core-Shell Nanocomposites and Their Application for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol'. *Journal of Nanoparticle Research* 21 (3): 66. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4500-y>.
- Marques, Juliana, Tiago D. Gomes, Marta A. Forte, Rui F. Silva, και Carlos J. Tavares. 2019. 'A New Route for the Synthesis of Highly-Active N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis Using Urea as Nitrogen Precursor'. *Catalysis Today* 326 (Απρίλιος): 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.002>.
- Mascolo, G., R. Comparelli, M.L. Curri, G. Lovecchio, A. Lopez, και A. Agostiano. 2007. 'Photocatalytic Degradation of Methyl Red by TiO<sub>2</sub>: Comparison of the Efficiency of Immobilized Nanoparticles versus Conventional Suspended Catalyst'. *Journal of Hazardous Materials* 142 (1–2): 130–37. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.068>.
- Mejía, Yetzin Rodriguez, και Naveen Kumar Reddy Bogireddy. 2022. 'Reduction of 4-Nitrophenol Using Green-Fabricated Metal Nanoparticles'. *RSC Advances* 12 (29): 18661–75. <https://doi.org/10.1039/D2RA02663E>.
- Mohaghegh, N., B. Eshaghi, E. Rahimi, και M. R. Gholami. 2015. 'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared in Ionic Liquid Medium: A New Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/RTIL Heterostructure with Highly Efficient Photocatalytic Activity'. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 406 (Σεπτέμβριος): 152–58. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.06.004>.
- Nakata, Kazuya, και Akira Fujishima. 2012. 'TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Design and Applications'. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (3): 169–89. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>.
- Narayanan, Radha. 2012. 'Synthesis of green nanocatalysts and industrially important green reactions'. *Green Chemistry Letters and Reviews* 5 (4): 707–25. <https://doi.org/10.1080/17518253.2012.700955>.

- Ohno, Teruhisa, Koji Sarukawa, Kojiro Tokieda, και Michio Matsumura. 2014. ‘P-25’.
- Olveira, Sandro, Simon P. Forster, και Stefan Seeger. 2014. ‘Nanocatalysis: Academic Discipline and Industrial Realities’. *Journal of Nanotechnology* 2014: 1–19. <https://doi.org/10.1155/2014/324089>.
- Papageorgiou, Michaela, Ioanna Kitsou, Paraskevi Gkomoza, Eleni Roussi, Eleni Lychna, Panagiota Angelopoulou, Vasiliki Papalouka, και Athena Tsetsekou. 2022. ‘Synthesis of a Biomimetically Formed Core–Shell SiO<sub>2</sub>@Ag Photocatalyst for the Degradation of Aqueous Organic Pollutants’. *Inorganic Chemistry Communications* 144 (Οκτώβριος): 109901. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109901>.
- Petala, Athanasia, Athanasia Nasiou, Dionissios Mantzavinos, και Zacharias Frontistis. 2020. ‘Photocatalytic Evaluation of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for Ethylparaben Degradation in Different Water Matrices’. *Water* 12 (4): 1180. <https://doi.org/10.3390/w12041180>.
- Piątkowska, Aleksandra, Magdalena Janus, Kacper Szymański, και Sylwia Mozia. 2021. ‘C-,N- and S-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: A Review’. *Catalysts* 11 (1): 144. <https://doi.org/10.3390/catal11010144>.
- Polshettiwar, Vivek, και Rajender S. Varma. 2010. ‘Green Chemistry by Nano-Catalysis’. *Green Chemistry* 12 (5): 743–54. <https://doi.org/10.1039/B921171C>.
- Rashed, Mohamed Nageeb. 2013. *Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/54048>.
- San, Nevim, Arzu Hatipoğlu, Gülin Koçtürk, και Zekiye Çınar. 2002. ‘Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions: Theoretical Prediction of the Intermediates’. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 146 (3): 189–97. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00620-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00620-7).
- ‘Scanning electron microscope | ENvironmental inFOrmation’. χ.χ. Ημερομηνία πρόσβασης 20 Σεπτεμβρίου 2022. <https://www.enfo.hu/en/node/3236>.
- Sergio Braga, Mauro, Osmar Gomes, Ruth Jaimes, Edmilson Braga, Walter Borysow, και Walter Salcedo. 2019. ‘Multispectral colorimetric portable system for detecting metal ions in liquid media’. Στο , 1–6. <https://doi.org/10.1109/INSCIT.2019.8868861>.
- Shan, Ang Ying, Tinia Idaty Mohd. Ghazi, και Suraya Abdul Rashid. 2010. ‘Immobilisation of Titanium Dioxide onto Supporting Materials in Heterogeneous Photocatalysis: A Review’. *Applied Catalysis A: General* 389 (1–2): 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.053>.
- Su, Liwei, Yu Jing, και Zhen Zhou. 2011. ‘Li Ion Battery Materials with Core–Shell Nanostructures’. *Nanoscale* 3 (10): 3967. <https://doi.org/10.1039/c1nr10550g>.
- Sun, Shaodong, Peng Song, Jie Cui, και Shuhua Liang. 2019. ‘Amorphous TiO<sub>2</sub> Nanostructures: Synthesis, Fundamental Properties and Photocatalytic Applications’. *Catalysis Science & Technology* 9 (16): 4198–4215. <https://doi.org/10.1039/C9CY01020C>.



- Sun, Zhi-Guang, Xiao-Song Li, Jing-Lin Liu, Ye-Cheng Li, Bin Zhu, και Ai-Min Zhu. 2019. 'A Promising Visible-Light Photocatalyst: H<sub>2</sub> Plasma-Activated Amorphous-TiO<sub>2</sub>-Supported Au Nanoparticles'. *Journal of Catalysis* 375 (Ιούλιος): 380–88. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.027>.
- Sung-Suh, Hyung Mi, Jae Ran Choi, Hoe Jin Hah, Sang Man Koo, και Young Chan Bae. 2004. 'Comparison of Ag Deposition Effects on the Photocatalytic Activity of Nanoparticulate TiO<sub>2</sub> under Visible and UV Light Irradiation'. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (1–2): 37–44. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00428-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00428-3).
- Tchieno, Francis Merlin Melatagua, και Ignas Kenfack Tonle. 2018. 'p-Nitrophenol determination and remediation: an overview'. *Reviews in Analytical Chemistry* 37 (2). <https://doi.org/10.1515/revac-2017-0019>.
- Tian, Jian, Renyue Liu, Zhen Liu, Changlin Yu, και Minchao Liu. 2017. 'Boosting the Photocatalytic Performance of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Crystals in Phenol Degradation via Coupling with Trace N-CQDs'. *Chinese Journal of Catalysis* 38 (12): 1999–2008. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62926-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62926-7).
- Tran, Quang Huy, Van Quy Nguyen, και Anh-Tuan Le. 2018. 'Corrigendum: Silver Nanoparticles: Synthesis, Properties, Toxicology, Applications and Perspectives ( *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 4 033001)'. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 9 (4): 049501. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aad12b>.
- Trapido, M., και J. Kallas. 2000. 'Advanced Oxidation Processes for the Degradation and Detoxification of 4-Nitrophenol'. *Environmental Technology* 21 (7): 799–808. <https://doi.org/10.1080/09593330.2000.9618966>.
- Tzounis, Lazaros, Rafael Contreras-Caceres, Leonard Schellkopf, Dieter Jehnichen, Dieter Fischer, Chengzhi Cai, Petra Uhlmann, και Manfred Stamm. 2014. 'Controlled Growth of Ag Nanoparticles Decorated onto the Surface of SiO<sub>2</sub> Spheres: A Nanohybrid System with Combined SERS and Catalytic Properties'. *RSC Advances* 4 (34): 17846–55. <https://doi.org/10.1039/C4RA00121D>.
- Ukaogo, Prince O., Ugochukwu Ewuzie, και Chibuzo V. Onwuka. 2020. 'Environmental Pollution: Causes, Effects, and the Remedies'. Στο *Microorganisms for Sustainable Environment and Health*, 419–29. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819001-2.00021-8>.
- Urkude, Kalyani, Sanjay R. Thakare, και Sandeep Gawande. 2014. 'An Energy Efficient Photocatalytic Reduction of 4-Nitrophenol'. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (1): 759–64. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.019>.
- Wang, Jin, Kostı Tapio, Aurélie Habert, Sebastien Sorgues, Christophe Colbeau-Justin, Bernard Ratier, Monica Scarisoreanu, Jussi Toppari, Nathalie Herlin-Boime, και Johann Bouclé. 2016. 'Influence of Nitrogen Doping on Device Operation for TiO<sub>2</sub>-Based Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: Photo-Physics from Materials to Devices'. *Nanomaterials* 6 (3): 35. <https://doi.org/10.3390/nano6030035>.
- Wang, Yan, Pinhong Ren, Caixia Feng, Xi Zheng, Zigui Wang, και Deliang Li. 2014. 'Photocatalytic Behavior and Photo-Corrosion of Visible-Light-Active Silver

- Carbonate/Titanium Dioxide'. *Materials Letters* 115 (Ιανουάριος): 85–88. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.025>.
- Xiong, Zhaokun, Heng Zhang, Wenchao Zhang, Bo Lai, και Gang Yao. 2019. 'Removal of Nitrophenols and Their Derivatives by Chemical Redox: A Review'. *Chemical Engineering Journal* 359 (Μάρτιος): 13–31. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.111>.
- Xu, Chengwei, Yuanyuan Liu, Baibiao Huang, Hui Li, Xiaoyan Qin, Xiaoyang Zhang, και Ying Dai. 2011. 'Preparation, Characterization, and Photocatalytic Properties of Silver Carbonate'. *Applied Surface Science* 257 (20): 8732–36. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.060>.
- Yu, Changlin, Longfu Wei, Jianchai Chen, Yu Xie, Wanqin Zhou, και Qizhe Fan. 2014. 'Enhancing the Photocatalytic Performance of Commercial TiO<sub>2</sub> Crystals by Coupling with Trace Narrow-Band-Gap Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (14): 5759–66. <https://doi.org/10.1021/ie404283d>.
- Zhang, Jinlong. 2018. *Photocatalysis: fundamentals, materials and applications*. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg.
- Zhang, Peng, Changlu Shao, Zhenyi Zhang, Mingyi Zhang, Jingbo Mu, Zengcai Guo, και Yichun Liu. 2011. 'In Situ Assembly of Well-Dispersed Ag Nanoparticles (AgNPs) on Electrospun Carbon Nanofibers (CNFs) for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol'. *Nanoscale* 3 (8): 3357. <https://doi.org/10.1039/c1nr10405e>.
- Zhang, Qiao, Ilkeun Lee, Ji Bong Joo, Francisco Zaera, και Yadong Yin. 2013. 'Core-Shell Nanostructured Catalysts'. *Accounts of Chemical Research* 46 (8): 1816–24. <https://doi.org/10.1021/ar300230s>.
- Zhang, Wenbing, Xianming Xiao, Taicheng An, Zhiguang Song, Jiamo Fu, Guoying Sheng, και Mingchao Cui. 2003. 'Kinetics, Degradation Pathway and Reaction Mechanism of Advanced Oxidation of 4-Nitrophenol in Water by a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process'. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 78 (7): 788–94. <https://doi.org/10.1002/jctb.864>.
- Zhang, Xi-Feng, Zhi-Guo Liu, Wei Shen, και Sangiliyandi Gurunathan. 2016. 'Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches'. *International Journal of Molecular Sciences* 17 (9): 1534. <https://doi.org/10.3390/ijms17091534>.
- Zhao, Pengxiang, Xingwen Feng, Deshun Huang, Guiying Yang, και Didier Astruc. 2015. 'Basic Concepts and Recent Advances in Nitrophenol Reduction by Gold- and Other Transition Metal Nanoparticles'. *Coordination Chemistry Reviews* 287 (Μάρτιος): 114–36. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.002>.