



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας Χημικών Επιστημών – Εργαστήριο Γενικής Χημείας

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ
ΤΗΝ ΤΙΤΑΝΙΑ (TiO₂) ΜΕ ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

Διδακτορική Διατριβή

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΤΣΟΥΚΛΕΡΗΣ

Χημικός ΕΚΠΑ

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια
Ευαγγελία Α. Παυλάτου, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ

2023

© 2023

Δημήτρης Σ. Τσούκληρης

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΤΙΤΑΝΙΑ (TiO₂) ΜΕ ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Παυλάτου Ευαγγελία (επιβλέπουσα)

Καθηγήτρια

Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Χαριτίδης Κωνσταντίνος

Καθηγητής

Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Φαλάρας Πολύκαρπος

Ερευνητής Α

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Παυλάτου Ευαγγελία	Καθηγήτρια Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
Χαριτίδης Κωνσταντίνος	Καθηγητής Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
Φαλάρας Πολύκαρπος	Ερευνητής Α ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»
Ευθυμιάδου Ελένη	Αν. Καθηγήτρια Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών Ε.Κ.Π.Α.
Κορδάτος Κωνσταντίνος	Καθηγητής Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
Δέτση Αναστασία	Καθηγήτρια Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
Λοϊζίδου Μαρία	Ομότιμη Καθηγήτρια Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Στη σύζυγό μου Γιώτα
και στο γιό μου Σοφοκλή

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το θέμα της παρούσας διδακτορικής διατριβής «Ανάπτυξη νανοδομημένων υλικών με βάση την τιτανία (TiO_2) με προηγμένες φυσικοχημικές ιδιότητες» απαιτεί τον συνδυασμό μεταξύ θεμελιωδών επιστημών της χημείας και της χημικής μηχανικής. Κατά τη διάρκεια του ταξιδιού στη νανοτεχνολογία κανείς μπορεί να κατανοήσει και να θαυμάσει την τελειότητα της φύσης μέσα από την επίδραση του φωτός στην ύλη σε μοριακό επίπεδο.

Η επιλογή του θέματος της παρούσας διδακτορικής διατριβής έγινε με σκοπό την ανάπτυξη νέων έξυπνων υλικών βασισμένων στη νανοτεχνολογία ώστε να μπορούν να αποικοδομούν εύκολα, γρήγορα και με χαμηλό κόστος αέριους αλλά και υγρούς ρύπους. Ο συνδυασμός των ανωτέρω εφαρμογών στην ανάπτυξη της νανοδομημένης τιτανίας δίνει χώρο για νέες μελλοντικές καινοτόμες εφαρμογές.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Γενικής Χημείας» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου ΕΜΠ και αποτελεί το επιστέγασμα της ερευνητικής προσπάθειας που πραγματοποιήθηκε με την αμέριστη συμπαράσταση και καθοδήγηση τόσο της Καθηγήτριας Ευαγγελίας Παυλάτου όσο και των επιβλεπόντων μου Δρ. Π. Φαλάρα και Καθηγητή Κ. Χαριτίδη.

Θα ήθελα θερμά να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου όπου εκπονήθηκε η διατριβή αυτή. Ιδιαίτερη εκτίμηση αποδίδω στους συνεργάτες μου Νικολίνα Χρονοπούλου, Μαρία Κασσαλιά, Πέτρο Σχοινά, Ελένη Ροσολύμου και Νεφέλη Λαγοπάτη για τη γόνιμη συνεργασία μαζί τους. Επίσης θα ήθελα να εκφράσω ιδιαίτερες τις ευχαριστίες μου στη φίλη και συνεργάτιδά μου Μαριάννα Γάτου η συνδρομή της οποίας ήταν καταλυτική για την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω ιδιαίτερες ευχαριστίες στην Καθηγήτριά μου Ευαγγελία Παυλάτου που υποστήριξε οικονομικά την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής μέσα από Ευρωπαϊκά Προγράμματα και με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η απρόσκοπτη ερευνητική εργασία.

Η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή δεν αποτελεί το σφράγισμα και την ολοκλήρωση μιας επιστημονικής προσπάθειας, αλλά αντιθέτως ανοίγει τον δρόμο για νέες επιστημονικές έρευνες προκειμένου προϊόντα που παρασκευάζονται σε εργαστηριακή κλίμακα να μπορέσουμε να τα μετατρέψουμε σε εμπορικά-βιομηχανικά λύνοντας σοβαρά προβλήματα της καθημερινότητάς μας όπως είναι η αποικοδόμηση

αέριων αλλά και υγρών ρύπων. Πάντα με γνώμονα ότι οι συγκεκριμένες προσπάθειες έχουν στόχο τη βελτίωση της ποιότητας ζωής μας, με τον τρόπο αυτό επισφραγίζεται η προσπάθεια ότι η βιομηχανική και τεχνολογική εξέλιξη μπορεί να οδηγήσουν στην επίτευξη του στόχου αυτού.

Αθήνα, 2023

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα νανοδομημένα υλικά προσελκύουν ολοένα και περισσότερο το παγκόσμιο ενδιαφέρον της επιστημονικής και βιομηχανικής κοινότητας λόγω των πλεονεκτημάτων που προσφέρουν σε πλήθος εφαρμογών που καλύπτουν τομείς όπως η ενέργεια και το περιβάλλον. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν εξαιρετικές και συχνά προηγμένες φυσικοχημικές ιδιότητες σε σχέση με τα ογκώδη υλικά λόγω των ποικίλων τρόπων χημικής σύνθεσής τους που συνδέονται με τη δομή σε νανοκλίμακα.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή συντέθηκαν νανοδομημένα υλικά με βάση το οξείδιο του τιτανίου - TiO_2 , τα οποία μέσω της φωτοκαταλυτικής τους δράσης στόχευαν στην αποικοδόμηση αέριων ρύπων, οργανικών ρύπων και στην ενίσχυση της αντιμικροβιακής τους συμπεριφοράς. Στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε νανοδομημένη τιτανία, είτε η εμπορικά διαθέσιμη είτε αυτή που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο λύματος-πηκτής (sol-gel) με χημική ή μη χημική τροποποίηση, η οποία ακινητοποιήθηκε σε μεταλλική μήτρα με ηλεκτροχημική μέθοδο, σε γυάλινες σφαίρες με τη μέθοδο της εμβάπτισης (dip-coating), είτε χρησιμοποιήθηκε σε αιώρημα για διαφορετικές εφαρμογές. Σε όλες τις περιπτώσεις οι εφαρμογές αυτές χρησιμοποιούν τη φωτοεπαγόμενη καταλυτική δραστηριότητα του συγκεκριμένου ημιαγωγού άλλοτε στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας και άλλοτε στην περιοχή του ορατού, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. Μελετήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις τόσο η δομή των παραγόμενων υλικών, όσο και η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και όλα τα υπόλοιπα παράγωγα όσον αφορά τη συμπεριφορά τους.

Το πρώτο κεφάλαιο της διατριβής αποτελεί το βασικό θεωρητικό υπόβαθρο της διατριβής και συμπεριλαμβάνει τη βιβλιογραφική επισκόπηση γύρω από τη νανοδομημένη τιτανία, των τροποποιήσεών της κατά τη σύνθεσή της, καθώς και τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής της δράσης.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται η παρασκευή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni-P/TiO_2 κραματικής μήτρας Ni-P με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων τιτανίας από εμπορικά διαθέσιμη σκόνη, η μελέτη της σύστασης, της δομής, της μορφολογίας, της μικροσκληρότητας, και της αντοχής σε φθορά ολίσθησης. Στο τμήμα αυτό της διατριβής μελετήθηκε η συμπεριφορά της ακινοτοποιημένης τιτανίας σε

μεταλλικό υπόστρωμα όσον αφορά τη φωτοεπαγόμενη δράση της στην αποικοδόμηση υγρών ρύπων με ακτινοβόληση υπεριώδους φωτός. .

Το τρίτο κεφάλαιο εστιάζει στην ανάπτυξη ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος με βάση την τιτανία υπο ακτινοβόληση υπεριώδους και ορατού φωτός για την αποικοδόμηση των αέριων ρύπων που προέρχονται από την ξήρανση των βιοαποβλήτων.

Το τέταρτο κεφάλαιο αφορά στη σύνθεση χημικά τροποποιημένων φωτοκαταλυτών με βάση το TiO_2 στη μορφή σκόνης, και στη δημιουργία ενός scale-up φωτοκαταλυτικού συστήματος για χρήση του σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων ως αντικατάσταση της παραδοσιακής μεθόδου χλωρίωσης.

Τέλος, στο πέμπτο Κεφάλαιο παρατίθενται τα κυριότερα συμπεράσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής καθώς και μελλοντικές προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διατριβής είναι η σύνθεση και η εφαρμογή βελτιστοποιημένης νανοσκόνης TiO_2 ως αποδοτικού φωτοκαταλύτη, που να είναι σε θέση να δρα αποτελεσματικά στην περιοχή είτε του υπεριώδους είτε του ορατού φωτός και να στοχεύει στην αποδόμηση υγρών και αέριων ρύπων σε ποικίλες εφαρμογές. Η φωτοκαταλυτική δράση των νέων παραγόμενων υλικών με βάση την τιτανία μελετήθηκε εφόσον οι παραγόμενες νανοσκόνες ακινητοποιήθηκαν σε διάφορους φορείς (π.χ. μεταλλική μήτρα, υαλώδεις σφαίρες ή τέθηκαν σε διάλυμα διασποράς) για να εφαρμοσθούν σε διεργασίες που απαιτούν αυτο-καθαριζόμενες και αντιμικροβιακές ιδιότητες.

Συγκεκριμένα, στην παρούσα διδακτορική διατριβή συντέθηκαν νανοδομημένα υλικά με βάση το TiO_2 , τα οποία μέσω της φωτοκαταλυτικής τους δράσης στόχευαν στην αποδόμηση αέριων ρύπων, οργανικών ρύπων και στην ενίσχυση της αντιμικροβιακής τους συμπεριφοράς. Χρησιμοποιήθηκε νανοδομημένη τιτανία, είτε η εμπορικά διαθέσιμη είτε αυτή που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο λύματος-πηκτής (sol-gel) με χημική ή μη χημική τροποποίηση, η οποία ακινητοποιήθηκε σε μεταλλική μήτρα με ηλεκτροχημική μέθοδο, σε γυάλινες σφαίρες με τη μέθοδο της εμβάπτισης (dip-coating), είτε χρησιμοποιήθηκε σε αιώρημα. Επισημαίνεται ότι μελετήθηκαν όλα τα υλικά όσον αφορά τη μικροδομή τους, τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και τη φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα.

Τα πειραματικά αποτελέσματα των ηλεκτρολυτικών σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/ TiO_2 έδειξαν πως υπάρχει εξάρτηση του ποσοστού συναπόθεσης νανοσωματιδίων TiO_2 από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Η αύξηση της ποσότητας της τιτανίας μέσα στο λουτρό (από 50 σε 100 g/L) και η επιβολή παλμικού ρεύματος και ιδιαίτερα υψηλών συχνοτήτων παλμών ευνοούν τη συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου (TiO_2). Το υψηλότερο ποσοστό συναπόθεσης νανοσωματιδίων τιτανίας ίσο με ~5 wt.%, παρατηρήθηκε σε συνθήκες $\nu=100$ Hz και 100 g/L TiO_2 στο λουτρό. Όσον αφορά στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/ TiO_2 , διαπιστώθηκε ότι η επιβολή παλμικού ρεύματος επιφέρει αύξησή της και στις δύο περιπτώσεις ποσότητας ενισχυτικού μέσου στο λουτρό (50 και 100 g/L). Η μήτρα Ni-P των σύνθετων επικαλύψεων χαρακτηρίζεται ως άμορφη πριν τη θερμική τους κατεργασία,

ενώ μετά τη θερμική κατεργασία στους 400°C κρυσταλλώνεται στις φάσεις Ni και Ni₃P. Η μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P-TiO₂, διαπιστώθηκε ότι αυξάνεται με την επιβολή παλμικού ρεύματος, τόσο για περιεκτικότητα 50 g/L, όσο και 100 g/L ενισχυτικού μέσου στο λουτρό. Η θερμική κατεργασία ενίσχυσε τη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων και στις δύο περιπτώσεις (50 g/L και 100 g/L TiO₂), με αποτέλεσμα η μικροσκληρότητα να λαμβάνει μέγιστη τιμή ~10.49 GPa στην περίπτωση των 50 g/L TiO₂ στο λουτρό και ~10 GPa για περιεκτικότητα TiO₂ στο λουτρό ίση με 100 g/L. Συγκρίνοντας επικαλύψεις μήτρας Ni, απλές ηλεκτρολυτικές επικάλυψης Ni-P και σύνθετες Ni-P-TiO₂ επικαλύψεις, προκύπτει ότι οι επικαλύψεις Ni-P-TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος και με περιεκτικότητα διοξειδίου του τιτανίου ίση με 50 g/L στο λουτρό, παρουσίασαν τη μεγαλύτερη αντίσταση σε φθορά εκτριβής. Οι μηχανισμοί φθοράς λόγω τριβής ολίσθησης, που παρατηρούνται πριν τη θερμική κατεργασία των σύνθετων επικαλύψεων είναι οι: (α) εκτριβής, (β) πρόσφυσης και (γ) οξειδωσης. Έπειτα από την ανόπτηση των σύνθετων επικαλύψεων στους 400°C, ο κυρίαρχος μηχανισμός φθοράς είναι αυτός της άροσης. Οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν μέσω εφαρμογής παλμικού ρεύματος σε $\nu=100$ Hz και υπέστησαν θερμική κατεργασία, εμφάνισαν την πλέον βελτιωμένη δραστικότητα στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του εξεταζόμενου ρύπου. Συνολικά, διαφαίνεται ότι είναι εφικτή η ακινητοποίηση νανοσωματιδίων τιτανίας σε κραματική μεταλλική μήτρα Ni-P με ηλεκτροχημική απόθεση παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, με ποσοστό ενσωμάτωσης τέτοιο που μπορεί να εμφανίσει αυτοκαθαριζόμενη ιδιότητα σε επιφάνεια που ακτινοβολείται χωρίς να υποβαθμίζονται οι μηχανικές της ιδιότητες.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η αποδόμηση αέριων ρύπων (πτητικές οργανικές ενώσεις-VOCs) κατά τη διάρκεια της διεργασίας της ξήρανσης βιοαποβλήτων. Σκοπός είναι να προσδιοριστούν τα αέρια που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από την ξήρανση του βιοαποδομήσιμου κλάσματος των απορριμμάτων και να διερευνηθεί η δυνατότητα που προσφέρει η φωτοκαταλυτική τεχνολογία για την αποτελεσματική αντιμετώπιση των πτητικών οργανικών ρύπων, αξιοποιώντας την εμπειρία στο πεδίο της νανοτεχνολογίας. Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των οργανικών αυτών ρύπων πραγματοποιήθηκε σε πρότυπο αυλωτό φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα αποδόμησης αερίων ρύπων, με κλίνη καταλύτη και χρησιμοποιώντας ολοκληρωμένα συστήματα φωτοκαταλυτικής οξειδωσης αέριων ρύπων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν κάτω από πραγματικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας και

για συγκεντρώσεις ρύπων αποκλειστικά σε κλίμακες της τάξης των ppb. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις των πτητικών οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται κατά τη διεργασία της οικιακής ξήρανσης βιοαποβλήτων είναι κάτω από τις κατευθυντήριες γραμμές της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τον αέρα του χώρου εργασίας. Ο υπολογισμός των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων $\eta\%$ και r επιβεβαίωσε την ικανότητα του υλικού να φωτοκαταλύει τα VOCs, ακόμη και κάτω από μεγάλες συγκεντρώσεις ρύπου, καταδεικνύοντας για μια ακόμη φορά τις απεριόριστες δυνατότητες των φωτοκαταλυτικών υλικών. Οι τιμές του ρυθμού φωτο-αποδόμησης κυμαίνονται κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία: 0.286 $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$, 0.571 $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$, 0.259 $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ και 0.257 $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ και τιμές φωτοκαταλυτικής απόδοσης: 78.40-87.82 %, 67.91-81.96 %, 62.29-84.30 % και 69.99-82.11 % για τολουόλιο, p και o ξυλόλιο και αιθυλοβενζόλιο, αντίστοιχα.

Στο πλαίσιο αυτής της μελέτης, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές προσμίξεις για τη χημική τροποποίηση του TiO_2 , για τη διεύρυνση της φωτοκαταλυτικής ενεργοποίησής του εντός της περιοχής του ορατού φωτός, μέσω της μεθόδου sol-gel, καταλήγοντας έτσι στη σύνθεση N-, N,S- και Ag@N-ντοπαρισμένων σκονών TiO_2 . Η επιτυχής χημική τροποποίηση του TiO_2 χρησιμοποιώντας στοιχεία N, S και Ag, επιβεβαιώθηκε από την ανάλυση XPS της επιφάνειας των σκονών. Η κυρίαρχη κρυσταλλική φάση των χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2 ήταν ο ανατάσης, με μειωμένες τιμές E_g , σε σύγκριση με το εμπορικά διαθέσιμο TiO_2 (Evonik P25). Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών παρασκευασμένων σκονών κυμαινόταν από 1.80 έως 2.13 nm. Οι παραγόμενες σκόνες αρχικά εξετάστηκαν ως προς τη φωτοκαταλυτική τους αποτελεσματικότητα ως προς την αποδόμηση του υδατικού διαλύματος χρωστικής Ροδαμίνης Β (RhB) υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Η σκόνη Ag@N- TiO_2 έδειξε την υψηλότερη αποτελεσματικότητα μεταξύ όλων των μελετημένων χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2 , φτάνοντας σε συνολική αποικοδόμηση (100 %) της RhB στα 240 λεπτά, η οποία επαληθεύτηκε επίσης μέσω των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την ανάλυση TOC. Προκειμένου να αξιολογηθεί η ανθεκτικότητα των συντιθέμενων σκονών, πραγματοποιήθηκαν πέντε δοκιμές ανακύκλωσης, οι οποίες έδειξαν ότι η απώλεια της φωτοκαταλυτικής απόδοσης ήταν ίση με 20.68 %, 19.06 % και 8.34 % για το N- TiO_2 , N,S- TiO_2 και Ag@N- TiO_2 , αντίστοιχα.

Στη συνέχεια, η επίδραση των παραγόμενων σκονών στην απολύμανση αξιολογήθηκε ως προς την αδρανοποίηση του *E. coli* και των ολικών κολοβακτηριδίων, χρησιμοποιώντας έναν ειδικά σχεδιασμένο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα ημι-

πιλοτικής κλίμακας με χρήση πραγματικών αστικών λυμάτων βιολογικού καθαρισμού, ο οποίος κατασκευάστηκε προκειμένου να μελετηθεί η αντικατάσταση του σταδίου της χλωρίωσης στους βιολογικούς καθαρισμούς αστικών λυμάτων με τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης και τη χρήση της ηλιακής ενέργειας. Η νανοσκόνη Ag@N-TiO_2 βρέθηκε επίσης σημαντικά πιο δραστική και για τις δύο ομάδες βακτηρίων, οδηγώντας σε πλήρη αδρανοποίηση σε λιγότερο από 35 λεπτά, πιθανώς λόγω της υψηλότερης παραγωγής $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}$, όπως προέκυψε από τη μελέτη του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια Ag@N-TiO_2 επέδειξαν εξαιρετική φωτοκαταλυτική και απολυμαντική σταθερότητα ακόμη και μετά από 5 συνεχόμενες δοκιμές ανακύκλωσης (8.34 % απώλεια δραστηριότητας και πλήρης αδρανοποίηση, αντίστοιχα). Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης καταδεικνύουν τη δυνατότητα της νανοσκόνης Ag@N-TiO_2 να χρησιμοποιηθεί ως βιώσιμη, φιλική προς το περιβάλλον προσέγγιση για την φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση παθογόνων βακτηρίων ως εναλλακτική προσέγγιση απολύμανσης για λύματα σταθμών επεξεργασίας αστικών λυμάτων με έντονες εποχιακές διακυμάνσεις πληθυσμού.

Λέξεις κλειδιά: τιτανία, χημική τροποποίηση, φωτοκατάλυση, επικαλύψεις, σφαιρίδια, υγροί ρύποι, αέριοι ρύποι, βιολογικός καθαρισμός αστικών λυμάτων, απολύμανση, αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες.

ABSTRACT

The aim of this doctoral thesis is the synthesis and application of optimized TiO₂ nanopowder as an efficient photocatalyst, able to act effectively in the region of either UV or visible light, targeting at the degradation of liquid and gaseous pollutants in a variety of applications. The photocatalytic activity of the newly produced titania-based materials was studied since the produced nanopowders were immobilized on various carriers (e.g. metal matrix, glassy spheres or placed in dispersion solution) to be applied in processes requiring self-cleaning and antimicrobial properties.

Specifically, in this doctoral thesis, nanostructured materials based on TiO₂ were synthesized, which through their photocatalytic activity, aimed at the degradation of gaseous pollutants, organic pollutants and the enhancement of their antimicrobial behavior. Nanostructured titania, either commercially available or prepared by the sol-gel method with chemical or non-chemical modification, was used, which was further immobilized on a metal matrix by an electrochemical method, on glass spheres by the dip-coating method or used in suspension. It should be noted that all materials were studied in terms of their microstructure, their physicochemical properties, as well as their photocatalytic activity.

The experimental results of the Ni-P/TiO₂ electrolytic composite coatings showed that there is a dependence of the co-deposition rate of TiO₂ nanoparticles on the imposed electrolysis conditions. Increasing the amount of titania in the electrolytic bath (from 50 to 100 g/L) and the imposition of pulsed current and particularly high pulse frequencies, favor co-deposition of the reinforcing medium (TiO₂). The highest co-deposition rate of titania nanoparticles equal to ~5 wt.%, was observed at conditions of $\nu=100$ Hz and 100 g/L TiO₂ within the bath. Regarding the microhardness of Ni-P/TiO₂ composite coatings, it was found that the imposition of a pulsed current increases it in both cases of the amount of reinforcing agent in the bath (50 and 100 g/L). The Ni-P matrix of the composite coatings is characterized as amorphous before their heat treatment, while after the heat treatment at 400°C it crystallizes in the Ni and Ni₃P phases. The microhardness of the Ni-P-TiO₂ composite coatings was found to increase with the application of pulsed current, both for 50 g/L and 100 g/L reinforcing medium content within the electrolytic bath. Heat treatment enhanced the microhardness of the composite coatings in both cases (50 g/L and 100 g/L TiO₂), resulting in the microhardness reaching a maximum value of ~10.49 GPa in the case

of 50 g/L TiO₂ in the bath and ~10 GPa for TiO₂ content in the bath equal to 100 g/L. Comparing Ni-matrix coatings, simple electrolytic Ni-P coatings and Ni-P-TiO₂ composite coatings, it follows that Ni-P-TiO₂ coatings prepared under pulsed current conditions and with a titanium dioxide content equal to 50 g/L in the bath, showed the greatest resistance to abrasion wear. The sliding friction wear mechanisms observed before heat treatment of composite coatings are: (a) abrasion, (b) adhesion and (c) oxidation. After annealing the composite coatings at 400°C, the dominant wear mechanism is that of ploughing. The composite metal coatings prepared by applying a pulsed current at $\nu=100$ Hz and subjected to heat treatment, indicated the most improved activity in the photocatalytic degradation of the examined pollutant. Overall, it appears that it is feasible to immobilize titania nanoparticles in a Ni-P alloy metal matrix by constant-phase pulsed current electrochemical deposition, with an incorporation rate such that, it can exhibit self-cleaning properties on an irradiated surface without degrading its mechanical properties.

Then, the degradation of gaseous pollutants (volatile organic compounds-VOCs) during the biowaste drying process was studied. The purpose is to determine the gases emitted into the atmosphere from the drying of the biodegradable fraction of waste and to investigate the possibility offered by photocatalytic technology for the effective treatment of volatile organic pollutants, utilizing the experience in the field of nanotechnology. The study of the photocatalytic decomposition of these organic pollutants was carried out in a standard tubular photocatalytic reactor for the degradation of gaseous pollutants, with a catalyst bed and using integrated systems for the photocatalytic oxidation of gaseous pollutants. The experiments were performed under real temperature and humidity conditions and for pollutant concentrations exclusively on the ppb scale. The experimental results showed that the observed concentrations of volatile organic compounds emitted during the domestic bio-waste drying process are below the European Union guidelines for workplace air. The calculation of the photocatalytic parameters $\eta\%$ and r confirmed the ability of the material to photocatalyze VOCs, even under high pollutant concentrations, demonstrating once again the unlimited potential of photocatalytic materials. The photodegradation rate values range under UV radiation: 0.286 mg/m²·s, 0.571 mg/m²·s, 0.259 mg/m²·s and 0.257 mg/m²·s and photocatalytic efficiency values: 78.40-87.82 %, 67.91-81.96 %, 62.29-84.30 % and 69.99-82.11 % for toluene, p and xylene and ethylbenzene, respectively.

Lastly, in this doctoral thesis, different dopants were used to chemically modify TiO₂, in order to extend its photocatalytic activation within the visible light region, through the sol-gel method, thus resulting in the synthesis of N-, N,S- and Ag @N-doped TiO₂ powders. The successful chemical modification of TiO₂ using N, S and Ag elements was confirmed by XPS analysis of the surface of the powders. The dominant crystalline phase of the chemically modified TiO₂ powders was anatase, with reduced E_g values, compared to commercially available TiO₂ (Evonik P25). The average crystallite size of prepared powders ranged from 1.80 to 2.13 nm. The produced powders were initially tested for their photocatalytic efficiency in the degradation of aqueous solution of Rhodamine B (RhB) dye under visible light irradiation. The Ag@N-TiO₂ powder showed the highest efficiency among all studied chemically modified TiO₂ powders, reaching total degradation (100 %) of RhB at 240 min, which was also verified through the results obtained from TOC analysis. In order to evaluate the durability of the synthesized powders, five recycling tests were performed, which showed that the loss of photocatalytic efficiency was equal to 20.68 %, 19.06 % and 8.34 % for N-TiO₂, N,S-TiO₂ and Ag@N-TiO₂, respectively.

Then, the decontamination effect of the produced powders was evaluated in terms of inactivation of *E. coli* and total coliforms, using a specially designed semi-pilot scale photocatalytic reactor using real municipal wastewater effluents, which was constructed in order to study the replacement of the chlorination stage in municipal wastewater treatment plants with the method of photocatalysis and the use of solar energy. Ag@N-TiO₂ nanopowder was also found to be significantly more active for both groups of bacteria, leading to complete inactivation in less than 35 min, possibly due to higher H₂O₂/·OH production, as revealed by the study of the photocatalytic mechanism. In addition, the Ag@N-TiO₂ nanoparticles exhibited excellent photocatalytic and disinfection stability even after 5 consecutive recycling tests (8.34 % activity loss and complete inactivation, respectively). The results demonstrated the potential of Ag@N-TiO₂ nanopowder to be used as a sustainable, environmentally friendly approach for the photocatalytic inactivation of pathogenic bacteria as an alternative decontamination approach for municipal wastewater treatment plant effluents experiencing strong seasonal population fluctuations.

Keywords: titania, chemical modification, photocatalysis, coatings, spheres, liquid pollutants, gaseous pollutants, biological treatment of municipal wastewater, disinfection, self-cleaning surfaces.

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	9
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	18
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	18
.....	18
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	18
1.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ TiO_2	19
1.2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	19
1.2.2. ΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΦΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	20
1.2.3. ΔΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΡΟΥΤΙΛΙΟΥ, ΑΝΑΤΑΣΗ ΚΑΙ ΜΠΡΟΥΚΙΤΗ	20
1.2.4. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΦΑΣΕΩΝ	22
1.2.5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΡΟΥΤΙΛΙΟΥ, ΑΝΑΤΑΣΗ ΚΑΙ ΜΠΡΟΥΚΙΤΗ.....	23
1.3. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ TiO_2	25
1.3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	25
1.3.2. ΑΠΟΔΟΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ TiO_2	28
1.4. ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ TiO_2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ.....	30
1.4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	30
1.4.2. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ TiO_2 ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΠΡΟΣΜΙΞΗΣ ΜΕ ΙΟΝΤΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	35
1.4.3. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ TiO_2 ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΠΡΟΣΜΙΞΗΣ ΜΕ ΙΟΝΤΑ ΜΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	38
1.4.4. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ TiO_2 ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΠΡΟΣΜΙΞΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....	40
1.5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΜΙΚΡΟΒΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ TiO_2 ΚΑΤΑΛΥΤΗ.....	45
1.5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	45
1.5.2. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ <i>ESCHERICHIA COLI</i>	46
1.5.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΟΥ ΚΥΡΙΟΥ ΟΓΚΟΥ ΤΟΥ TiO_2	46
1.5.3.1. Επίδραση της συγκέντρωσης του TiO_2 και της έντασης της ακτινοβολίας	46

1.5.3.2. Ταυτόχρονη παρουσία ανιόντων και οργανικών ουσιών.....	47
1.5.3.3. Επίδραση pH.....	48
1.5.3.4. Συγκέντρωση οξυγόνου	49
1.5.4. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ TiO_2	49
1.5.5. ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ.....	51
1.5.5.1. Αρχική βακτηριακή συγκέντρωση.....	51
1.5.5.2. Φυσιολογία βακτηρίων.....	52
1.5.6. ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΜΕΙΩΣΗ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ ΜΕ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ TiO_2	52
1.5.6.1. Επίδραση της UV-A ακτινοβολίας και των νανοσωματιδίων TiO_2 άνευ ακτινοβολίας.....	53
1.5.6.2. Αδρανοποίηση κυττάρων μέσω ακτινοβόλησης νανοσωματιδίων TiO_2	54
1.6. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ TiO_2 ΚΑΤΑΛΥΤΗ	55
1.6.1. ΆΜΕΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ - ΜΟΝΤΕΛΟ LANGMUIR-HINSHELWOOD	56
1.6.2. ΈΜΜΕΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	57
1.6.3. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ	57
1.6.3.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ρύπου	57
1.6.3.2. Επίδραση ποσότητας καταλύτη	58
1.6.3.3. Επίδραση του pH	58
1.6.3.4. Επίδραση έντασης ακτινοβολίας και χρόνου ακτινοβόλησης	59
1.6. ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	60
1.7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 1 ^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	81
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΗΤΡΑΣ Ni-P/ TiO_2	81
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	81
2.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ-ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΗΤΡΑΣ Ni-P	83
2.2.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	83
2.2. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΗΤΡΑΣ Ni-P.....	86
2.2.2. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΛΟΥΤΡΟ	86
2.3. ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ	88
2.2.2. ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ	88
2.2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ	88
2.3. ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΣΤΑΣΗΣ, ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni-P- TiO_2	89

2.3.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗΣ TiO_2	89
2.3.2. ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΗ ΜΗΤΡΑ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni-P- TiO_2	91
2.3.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ Ni-P- TiO_2 ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ	92
2.3.4. ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni-P- TiO_2	96
2.3.5. ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni-P- TiO_2	97
2.4. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ Ni-P- TiO_2	100
2.4.1. ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni-P- TiO_2	100
2.4.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni-P- TiO_2	102
2.4.3. ΤΡΙΒΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ.....	103
Ni-P- TiO_2	103
2.4.4. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΤΡΙΒΗΣ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni-P- TiO_2	104
2.4.5. ΦΘΟΡΑ ΛΟΓΩ ΤΡΙΒΗΣ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ.....	105
2.5. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΦΘΟΡΑΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni-P- TiO_2	109
2.5.1. ΜΗ ΘΕΡΜΙΚΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΕΣ ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ Ni-P/ TiO_2	109
2.5.2. ΘΕΡΜΙΚΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΕΣ ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ Ni-P- TiO_2	112
2.5.3. ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni-P- TiO_2	115
2.5.4. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΡΥΠΟΥ	118
2.6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	119
2.7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	120
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	123
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΞΗΡΑΝΣΗ ΒΙΟΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	123
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	123
3.2. ΜΕΛΕΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΒΙΟΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ	127
3.2.1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ TiO_2	129
3.2.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	130
3.2.3. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΩΝ VOCs.....	130
3.3. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΠΑΕΡΙΩΝ ΞΗΡΑΝΣΗΣ	135
3.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ	136
3.4.1. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	136
3.4.2. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	140
3.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	146

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	149
ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ TiO_2 ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	149
4.1. ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	149
4.2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	149
4.3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	155
4.3.1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ TiO_2 ΣΚΟΝΩΝ	155
4.3.2. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΤΑΘΜΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ (ΕΕΑΛ)	156
4.3.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΣΚΟΝΩΝ TiO_2	156
4.3.4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΣΚΟΝΩΝ TiO_2	157
4.3.5. ΣΥΣΤΗΜΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	158
4.3.6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ	159
4.3.7. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ ΣΤΑ ΛΥΜΑΤΑ	159
4.4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΣΚΟΝΩΝ TiO_2	160
4.4.1. ΑΝΑΛΥΣΗ XRD	160
4.4.2. ΑΝΑΛΥΣΗ FT-IR	163
4.4.3. ΑΝΑΛΥΣΗ MICRO-RAMAN	164
4.4.4. ΑΝΑΛΥΣΗ BET	167
4.4.5. ΑΝΑΛΥΣΗ XPS	170
4.4.6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΔΙΑΧΥΤΗΣ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ UV-Vis (DRS)	172
4.4.7. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ ΦΩΤΟΣ- DYNAMIC LIGHT SCATTERING (DLS) ΔΕΔΟΜΕΝΑ	174
4.4.8 ΑΝΑΛΥΣΗ FESEM	175
4.5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΣΚΟΝΩΝ TiO_2	176
4.5.1. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΤΗΣ ΡΟΔΑΜΙΝΗΣ Β	176
4.5.2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ	180
4.5.2.1. Φωτοκαταλυτική μελέτη δέσμευσης ριζών υδροξυλίου	182
4.5.3. ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΚΙΝΗΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	185
4.6. ΜΕΛΕΤΕΣ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ	187
4.7. ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΛΥΣΗΣ ΑΡΓΥΡΟΥ ΤΗΣ ΣΚΟΝΗΣ Ag@N-TiO_2	190
4.8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΕΑΛ	192
4.9. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ	194

4.10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 4 ^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	196
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	206
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	206
5.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΗΤΡΑΣ Ni-P/TiO ₂	206
5.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ TiO ₂ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΚΟΔΟΜΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ ΒΙΟΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	208
5.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO ₂ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΕ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΩΣ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ	209

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες, τα *νανοδομημένα υλικά* (nanostuctured materials) έχουν προσελκύσει το παγκόσμιο ερευνητικό ενδιαφέρον και έχουν χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της ενέργειας και του περιβάλλοντος. Τα νανοδομημένα υλικά θα μπορούσαν να οριστούν ως στερεά που αποτελούνται από δομικά στοιχεία, κυρίως κρυσταλλίτες με χαρακτηριστικό μέγεθος (σε τουλάχιστον μια διάσταση) της τάξης των μερικών νανομέτρων (1-100 nm). Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν εξαιρετικές και συχνά προηγμένες φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες, σε σύγκριση με το αντίστοιχο bulk (κυρίως) υλικό, λόγω διαφορετικού τρόπου χημικής σύνθεσης, διαφορετικής διάταξης των ατόμων και του μεγέθους σε νανοκλίμακα. Η ανάπτυξη των νανοδομημένων υλικών σε μία, δύο και τρεις διαστάσεις οδηγεί στην ανάπτυξη καινοτόμων ιδιοτήτων, που ενισχύουν σημαντικά λειτουργίες για την κατασκευή διατάξεων σε διάφορους τομείς, συμπεριλαμβανομένης της ενέργειας, της ιατρικής, της βιολογίας, της ηλεκτρονικής, της οπτικής, κτλ. Συγκεκριμένα, οι νανοδομές μετάλλων και οξειδίων μετάλλων έχουν μελετηθεί συστηματικά, λόγω της υψηλής αναλογίας ειδικής επιφάνειας-όγκου και της δυνατότητας ελέγχου των ιδιοτήτων μέσω ρύθμισης του σχήματος, του μεγέθους και της υψηλής διεπιφανειακής δραστηριότητάς τους.

Διάφορες εύκολες και οικονομικά αποδοτικές μεθοδολογίες έχουν διερευνηθεί και χρησιμοποιούνται για τον σχεδιασμό, την παραγωγή και τον χαρακτηρισμό πολυάριθμων νανοδομημένων υλικών, συμπεριλαμβανομένου νανοσωματιδίων, νανοκύβων, νανοράβδων, νανοσυρμάτων και νανοσωλήνων, τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετικά ενδιαφέρουσες ιδιότητες (χημικές, φυσικές, μηχανικές, κτλ.). Από την άποψη των εφαρμογών, αυτές οι νανοδομές χρησιμοποιούνται σε ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως η κατάλυση, η αποθήκευση ενέργειας, η βιοϊατρική, η παραγωγή ενέργειας, η φωτονική και η περιβαλλοντική αποκατάσταση.

Τόσο η τεχνολογική όσο και η οικονομική σημασία της φωτοκατάλυσης έχουν αυξηθεί σημαντικά κατά την τελευταία δεκαετία. Οι παρατηρούμενες βελτιώσεις στις επιδόσεις συσχετίστηκαν έντονα με την πρόοδο της νανοτεχνολογίας. Για παράδειγμα,

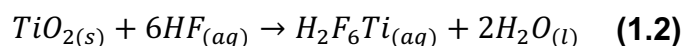
η εισαγωγή νανοσωματιδίων φωτοκαταλυτών έχει ενισχύσει σημαντικά την καταλυτική απόδοση ορισμένων υλικών. Μια ποικιλία εφαρμογών που κυμαίνονται από αντιμικροβιακές και αυτό-καθαριζόμενες επιφάνειες, μέχρι τον καθαρισμό του αέρα και των υδάτων και την παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλιακής ενέργειας έχουν αναπτυχθεί και πολλά από αυτά τα υλικά αποτελούν πλέον εμπορικά προϊόντα.

Ωστόσο, η εκτεταμένη έρευνα συνεχίζει να βελτιστοποιεί περαιτέρω αυτήν την τεχνολογία και να διευρύνει το φάσμα των πιθανών εφαρμογών. Όταν εκτίθενται σε ακτινοβολία ορισμένα ημιαγώγιμα υλικά, όπως οι «φωτοκαταλύτες» ενεργοποιούν ή επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις που προκύπτουν, για παράδειγμα, κατά την αποικοδόμηση οργανικών μορίων. Λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας, οι νανο-καταλύτες παρουσιάζουν σημαντικά ενισχυμένη δραστηριότητα, σε σύγκριση με μεγαλύτερα σωματίδια ή bulk υλικά. Πολυάριθμα υλικά βρίσκονται υπό έρευνα, ωστόσο, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) αποδεικνύεται ότι αποτελεί ένα από τα πλέον αποτελεσματικά, που χρησιμοποιείται στην ανάπτυξη καινοτόμων νανοϋλικών με προηγμένες ιδιότητες για πολυάριθμες εφαρμογές.

1.2. Χαρακτηριστικά TiO_2

1.2.1. Εισαγωγή

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) αποτελεί τον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο καταλύτη στο πεδίο της φωτοκατάλυσης. Από τα αρχαία χρόνια, το διοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιείται ως λευκή χρωστική ουσία (βαφή) και μπορεί να εξαχθεί από κοιτάσματα ιλμενίτη ($FeTiO_3$), περοβσκίτη ($CaTiO_3$) και τιτανίτη ($CaTiSiO_5$). Το διοξείδιο του τιτανίου είναι μηχανικά, θερμικά και χημικά πολύ σταθερό, παρουσιάζει πολύ υψηλό σημείο τήξης ($1855^\circ C$), είναι αδιάλυτο σε H_2O , HNO_3 , HCl και αραιό H_2SO_4 , ενώ μπορεί να διαλυθεί σε ζεστό συμπυκνωμένο H_2SO_4 και HF ^[1].



Οι πρώτες αναφορές στο TiO_2 , όσον αφορά στη φωτοκατάλυση, εντοπίζονται στο 1921, όπου ο Renz^[2] από το Πανεπιστήμιο του Lugano ανέφερε τη μερική μείωση της τιτανίας κατά την ακτινοβολήση από το φως του ήλιου παρουσία γλυκερόλης. Επιπλέον, το 1929 ο Keidel^[3], ανακάλυψε ότι οι βαφές που είναι αρκετά σταθερές στο

φως και όχι εύκολα διασπώμενες, μπορούν να διασπαστούν όταν απορροφώνται από λιθοπόνιο (μίγμα θειούχου ψευδαργύρου και θειικού βαρίου σε αναλογία 1:1) ή λευκό μόλυβδο, παρουσία TiO_2 ^[4]. Έτσι, το διοξείδιο του τιτανίου χαρακτηρίστηκε τότε ως φωτοευαίσθητοποιητής.

Το TiO_2 θεωρείται εξαιρετικός φωτοκαταλύτης δεδομένων αρκετών του ιδιοτήτων, όπως η υψηλή δραστικότητα, το χαμηλό κόστος (περίπου 1€/kg), η φωτοσταθερότητα και η χαμηλή έως ανύπαρκτη τοξικότητα. Ωστόσο, οι πρακτικές εφαρμογές του περιορίζονται στην UV (υπεριώδη) περιοχή του ηλιακού φωτός, εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματος (3.2eV για την κρυσταλλική φάση του ανατάση). Αυτό σημαίνει ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό (περίπου το 5%) της ηλιακής ενέργειας μπορεί να αξιοποιηθεί από τους φωτοκαταλύτες TiO_2 . Προκειμένου να επιλυθούν αυτά τα προβλήματα, πολλές μέθοδοι τροποποίησης έχουν εφαρμοστεί για να βελτιώσουν την απόκριση του καταλύτη αυτού στο ηλιακό φως, όπως για παράδειγμα η χημική τροποποίηση με αμέταλλα (nonmetal doping)^[5-8] ή ευγενή μέταλλα (noble metal grafting)^[9-13], κτλ. Παρόλα αυτά νέες προσεγγίσεις απαιτούνται για τη βελτίωση της απόδοσης του διοξειδίου του τιτανίου και την κάλυψη των ταχέως αυξανόμενων αναγκών όσον αφορά στην κατανάλωση ενέργειας και την προστασία του περιβάλλοντος.

1.2.2. Οι κρυσταλλικές φάσεις του διοξειδίου του τιτανίου

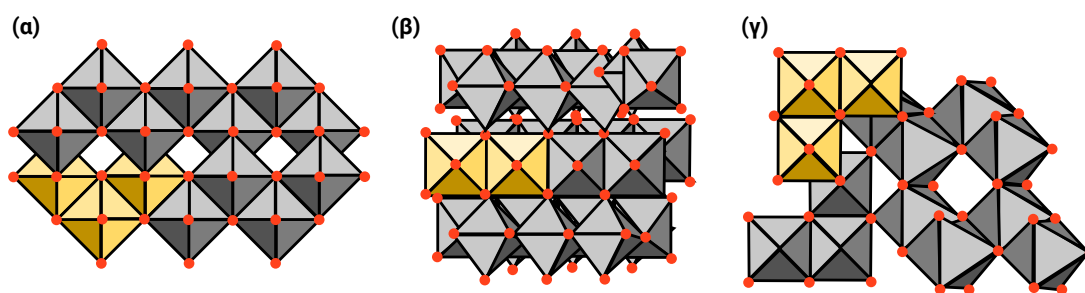
Το διοξείδιο του τιτανίου διαθέτει 8 τύπους κρυσταλλικών φάσεων, οι οποίες είναι οι ακόλουθες: ρουτίλιο (rutile), ανατάσης (anatase), μπρουκίτης (brookite), $\text{TiO}_2\text{-B}$, $\text{TiO}_2\text{-R}$, $\text{TiO}_2\text{-H}$, $\text{TiO}_2\text{-II}$ και $\text{TiO}_2\text{-III}$ ^[14]. Από τις ανωτέρω κρυσταλλικές φάσεις, αυτές του ρουτιλίου, του ανατάση και του μπρουκίτη έχουν μελετηθεί περισσότερο για ποικίλες εφαρμογές, καθώς αποτελούν φυσικά εντοπιζόμενα οξείδια του τιτανίου σε ατμοσφαιρική πίεση^[15-16]. Οι υπόλοιπες 5 κρυσταλλικές φάσεις έχουν επίσης διερευνηθεί^[17], ωστόσο, καθώς απαιτούν συνήθως συνθήκες υψηλής πίεσης για τον σχηματισμό τους, παρουσιάζουν ελάχιστο ενδιαφέρον για πρακτική έρευνα και εφαρμογή.

1.2.3. Δομικές ιδιότητες ρουτιλίου, ανατάση και μπρουκίτη

Τα τρία αυτά είδη των φάσεων του διοξειδίου του τιτανίου χαρακτηρίζονται από διαφορετικές κρυσταλλογραφικές ιδιότητες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1 που ακολουθεί^[18].

Πίνακας 1.1: Κρυσταλλογραφικές ιδιότητες ανατάση, ρουτίλιου και μπρουκίτη^[19].

Κρυσταλλική φάση	Πυκνότητα (g/cm ³)	Κρυσταλλικό σύστημα	Παράμετροι κυψελίδας (nm)		
			a	b	c
Ρουτίλιο	4.240	Τετραγωνικό	0.4584	-	0.2953
Ανατάσης	3.830	Τετραγωνικό	0.3758	-	0.9514
Μπρουκίτης	4.170	Ρομβοεδρικό	0.9166	0.5436	0.5135



Εικόνα 1.1: Κρυσταλλική δομή (α) ανατάση, (β) μπρουκίτη και (γ) ρουτίλιου ^[20].

Στη δομή τους, τα TiO₆ οκτάεδρα παρουσιάζουν μια σχετικά πολύπλοκη διάταξη, η οποία αποτελείται από ένα θεμελιώδες δομικό μόριο, που αποτελείται από ένα άτομο τιτανίου περιβαλλόμενο από έξι άτομα οξυγόνου. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1, οι δομικές μονάδες σε αυτούς τους τρεις κρυστάλλους TiO₂ σχηματίζονται από βασικές μονάδες οκταέδρων TiO₆ και υπάρχουν σε διαφορετικές διαμορφώσεις πλέγματος. Στο ρουτίλιο, οι αλυσίδες σχηματίζονται από οκτάεδρα TiO₆, που συνδέονται με το να μοιράζονται μια άκρη με τον άξονα c, και έπειτα, αλληλοσυνδέονται μέσω γωνιακών ατόμων οξυγόνου για να σχηματίσουν ένα τρισδιάστατο πλέγμα.

Αντίθετα, στον ανατάση, το τρισδιάστατο πλέγμα σχηματίζεται μόνο μέσω της διαμοιρασμένης ακμής μεταξύ των οκταέδρων TiO₆. Αυτό σημαίνει ότι τα οκτάεδρα

στον ανατάση μοιράζονται τέσσερις ακμές και είναι διατεταγμένα σε αλυσίδες ζιγκ-ζαγκ, ενώ τα οκτάεδρα στο μπρουκίτη μοιράζονται έδρες και ακμές σχηματίζοντας μια ορθορομβική δομή^[21-22].

Οι ερευνητές συνήθως χρησιμοποιούν τη πειραματική μέθοδο περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) για να προσδιορίσουν αυτές τις κρυσταλλικές δομές και να εκτιμήσουν το μέγεθος των κόκκων του κρυστάλλου του ανατάση, του ρουτίλιου και του μπρουκίτη. Σε διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ οι κορυφές του ανατάση βρίσκονται σε $\theta = 12.65^\circ$, 18.9° και 24.054° , οι κορυφές του ρουτίλιου εμφανίζονται σε $\theta = 13.75^\circ$, 18.1° και 27.2° , ενώ οι κορυφές του μπρουκίτη εμφανίζονται σε $\theta = 12.15^\circ$, 12.85° , 15.4° και 18.1° ^[23-24].

1.2.4. Σταθερότητα και μετασχηματισμός φάσεων

Σε σύγκριση με τους άλλους δύο τύπους κρυσταλλικών φάσεων, το ρουτίλιο αποτελεί την πιο σταθερή φάση. Είναι σχεδόν αδύνατο για το ρουτίλιο να αποσυντεθεί ή να υποβληθεί σε μετασχηματισμό φάσης, ακόμη και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, ο μετασταθερός ανατάσης και ο μπρουκίτης μπορούν να μετατραπούν σε θερμοδυναμικά σταθερό ρουτίλιο όταν πυρώνονται σε ορισμένη θερμοκρασία. Έχει διεξαχθεί εκτεταμένη έρευνα σχετικά με τον μηχανισμό μετασχηματισμού φάσης του TiO_2 κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πύρωσης. Ο Shannon^[25] πρότεινε ότι ο μετασχηματισμός του ανατάση σε ρουτίλιο από την κρυσταλλογραφία περιλαμβάνει μια διαδικασία σχηματισμού πυρήνων και ανάπτυξης. Αρχικά, το ρουτίλιο δημιουργεί πυρήνες στην επιφάνεια του ανατάση, και στη συνέχεια επεκτείνεται στο μεγαλύτερο μέρος του. Κατά τη διάρκεια μετασχηματισμού του ανατάση σε ρουτίλιο, τα επίπεδα {112} στον ανατάση διατηρούνται ως επίπεδα {100} στο παραγόμενο ρουτίλιο και τα άτομα Ti και O αναπροσαρμόζονται σε αυτά τα επίπεδα, με τα άτομα του Ti να μετακινούνται σε νέες θέσεις για να σχηματίσουν ρουτίλιο, μέσω της θραύσης δύο δεσμών Ti-O στο οκτάεδρο TiO_6 . Ως αποτέλεσμα, οι νέες κενές θέσεις οξυγόνου που προκύπτουν, επιταχύνουν τον μετασχηματισμό, ενώ τα ενδιάμεσα άτομα Ti παρεμποδίζουν τον μετασχηματισμό φάσης. Ο μετασχηματισμός από τον ανατάση στο ρουτίλιο είναι μια μετάβαση φάσης μη ισορροπίας, η οποία συνήθως συμβαίνει σε ένα ορισμένο εύρος θερμοκρασίας (400-1000°C). Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μετασχηματισμού, η θερμοκρασία πύρωσης έχει μεγάλη επίδραση στην παρουσία ή όχι ακαθαρσιών, στο μέγεθος των σωματιδίων και στην επιφάνεια των προϊόντων.

Επειδή οι ακαθαρσίες και η ατμόσφαιρα επεξεργασίας μπορούν να οδηγήσουν σε διαφορετική δομή ελαττωμάτων (ατελειών), επηρεάζουν επίσης έντονα τη θερμοκρασία και τον ρυθμό μετασχηματισμού φάσης. Γενικά, προσμίξεις όπως τα οξειδία των Li, K, Na, Fe, Ce και Mn συνήθως προάγουν τον μετασχηματισμό φάσης μέσω αύξησης των κενών θέσεων οξυγόνου. Αντίθετα, προσμίξεις όπως S, P, και W περιορίζουν συνήθως τον μετασχηματισμό φάσης. Μία αναγωγική ατμόσφαιρα, όπως το H₂ και το Cl₂, μπορεί να επιταχύνει τον μετασχηματισμό, ενώ σε άλλες συνθήκες ατμόσφαιρας μπορεί να ανασταλεί ο μετασχηματισμός φάσης μέσω του σχηματισμού ενδιάμεσων ατόμων Ti. Η τεχνητή σύνθεση οδηγεί στην παρασκευή νανοσωματιδίων ανατάση, ειδικά η σύνθεση του TiO₂ σε υδατικό διάλυμα^[26], επειδή η ενέργεια των τριών ειδών φάσεων του TiO₂ είναι πολύ κοντά. Με την προϋπόθεση ότι τα νανοσωματίδια είναι αρκετά μικρά (<13 nm), η μικρή ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια θα διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο στον μετασχηματισμό της φάσης^[27]. Για τους νανοκρυστάλλους TiO₂ με μέγεθος μικρότερο από 11 nm, ο ανατάσης είναι η πιο σταθερή φάση και η φάση του ρουτιλίου με νανοκρυστάλλους μεγέθους μεγαλύτερου των 35 nm παρουσιάζει θερμοδυναμική σταθερότητα. Όσον αφορά τη φάση του μπρουκίτη, η σταθερότητά του βρίσκεται μεταξύ του ανατάσης και του ρουτιλίου. Στην πραγματικότητα, ως μετασταθερή φάση, οι κύριες φυσικές παράμετροι του μπρουκίτη είναι μεταξύ εκείνων του ανατάσης και του ρουτιλίου ^[28].

1.2.5. Φωτοκαταλυτική δράση ρουτιλίου, ανατάση και μπρουκίτη

Μεταξύ των τριών τύπων φάσεων, ο ανατάσης παρουσιάζει την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση, η οποία οφείλεται στα εξής:

1. Το ενεργειακό χάσμα του ανατάσης είναι 3.19 eV, ενώ του ρουτιλίου και του μπρουκίτη είναι 3.0 eV και 3.11 eV αντίστοιχα^[17]. Επομένως, το ζεύγος ηλεκτρονίων-οπών του ανατάσης έχει περισσότερο θετικό ή περισσότερο αρνητικό δυναμικό, βελτιώνοντας την ικανότητα οξειδωσης ^[29].
2. Η επιφάνεια του ανατάσης έχει ισχυρότερη ικανότητα προσρόφησης H₂O, O₂ και υδροξυλίων, γεγονός που συντελεί σε υψηλή φωτοκαταλυτική δράση, επειδή η προσροφητική ικανότητα της επιφάνειας έχει σημαντική επίδραση στη φωτοκαταλυτική δράση κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.
3. Σε σύγκριση με το ρουτίλιο και το μπρουκίτη, ο ανατάσης συνήθως εμφανίζει μικρότερο μέγεθος κόκκου και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια στη διαδικασία κρυσταλλοποίησης, ενισχύοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική δράση.

Ωστόσο, καθώς η διαδικασία κρυστάλλωσης επηρεάζει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική δράση, οι παραπάνω κανόνες δεν ταιριάζουν σε όλες τις περιπτώσεις. Όταν το άμορφο TiO_2 κρυσταλλώνεται, το ρουτίλιο συνήθως σχηματίζει μεγάλου μεγέθους κόκκους με υποδεέστερες επιφανειακές ιδιότητες, και επομένως, εμφανίζει χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Υπό τις ίδιες συνθήκες, εάν το ρουτίλιο μπορεί να έχει το ίδιο μέγεθος κόκκου και προσροφητική ικανότητα όπως ο ανατάση, μπορεί επίσης να παρουσιάσει υψηλή φωτοκαταλυτική δράση. Για παράδειγμα, οι Lee et al.^[30] διαπίστωσαν ότι μέσω της επεξεργασίας με έκθεση σε λέιζερ, η φάση του ανατάση του TiO_2 μπορεί να μετασχηματισθεί στη φάση του ρουτιλίου, χωρίς αλλαγή της ειδικής επιφάνειας και του μεγέθους των κόκκων. Αυτό το ρουτίλιο παρουσίασε σημαντικά υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Οι Tsai et al.^[31] παρασκεύασαν ανατάση και ρουτίλιο μέσω διαφορετικών μεθόδων και διερεύνησαν τη φωτοκαταλυτική τους δράση για την αποικοδόμηση της φαινόλης ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$). Βρέθηκε ότι οι μέθοδοι παρασκευής, καθώς και η θερμοκρασία πύρωσης έχουν αξιοσημείωτη επίδραση στη φωτοκαταλυτική δράση των καταλυτών TiO_2 . Υπό συγκεκριμένες συνθήκες, το ρουτίλιο παρουσίασε πολύ υψηλή καταλυτική δραστηριότητα. Ως εκ τούτου, ανεξαρτήτως κρυσταλλικής φάσης, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των κόκκων και τις επιφανειακές ιδιότητες. Επιπλέον, οι Ohno et al.^[32] απέδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική δράση των διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων του TiO_2 , σχετίζεται με τους δέκτες ηλεκτρονίων στο σύστημα. Όταν ο δέκτης ηλεκτρονίων είναι το O_2 , η φωτοκαταλυτική δράση του ανατάση είναι σχετικά υψηλότερη από αυτή του ρουτιλίου, ενώ όταν δέκτης ηλεκτρονίων είναι το Fe^{3+} , το ρουτίλιο εμφανίζει υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα από τον ανατάση. Αυτό συμβαίνει επειδή όταν το O_2 δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων, είναι αρκετά ευαίσθητο στις ιδιότητες των καταλυτικών υλικών κατά τη διαδικασία των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Η δομή της επιφάνειας και το μικρό ενεργειακό χάσμα του ρουτιλίου, μπορεί να καταστήσουν το ρουτίλιο χαμηλής απόδοσης ως προς τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο O_2 , και ως συνέπεια, το ρουτίλιο παρουσιάζει χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, όταν χρησιμοποιείται το O_2 ως δέκτης ηλεκτρονίων. Ως εκ τούτου, το ρουτίλιο συνήθως παρουσιάζει χαμηλή φωτοκαταλυτική δράση, δεδομένου ότι οι περισσότεροι ερευνητές χρησιμοποιούν O_2 για τις μελέτες των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.

Δεδομένου ότι έχουν πραγματοποιηθεί ελάχιστες μελέτες και πειράματα για το μπρουκίτη και τα γενικά προϊόντα είναι μικτής κρυσταλλικής TiO_2 φάσης, όπως για

παράδειγμα ανατάσης/μπρουκίτης^[33], μπρουκίτης/ρουτίλιο^[34] ή ανατάσης/μπρουκίτης/ρουτίλιο, αντί καθαρού μπρουκίτη, η φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα είναι αρκετά αμφιλεγόμενη^[7].

Πρόσφατα, πολλές μελέτες απέδειξαν ότι οι κρύσταλλοι TiO_2 μικτής φάσης σε κατάλληλη αναλογία σύνθεσης εμφανίζουν υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα από αυτή των μονοφασικών TiO_2 κρυστάλλων. Οι Bacsa et al.^[35] διαπίστωσαν ότι το μονοφασικό TiO_2 , όπως ο καθαρός ανατάσης ή το καθαρό ρουτίλιο, έχει σχετικά χαμηλή φωτοκαταλυτική δράση, αλλά ένα μίγμα ανατάσης και ρουτιλίου σε διάφορες αναλογίες, επιτυγχάνει αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με αυτή του 100% ανατάσης ή του 100% ρουτιλίου. Πιο συγκεκριμένα, η μικτή φάση σε αναλογία 30% ρουτιλίου και 70% ανατάσης παρουσίασε την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Ο εμπορικά διαθέσιμος φωτοκαταλύτης P25, ο οποίος παρουσιάζει σημαντικά υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, αποτελεί επίσης ένα είδος μικτής φάσης TiO_2 , αντί μονοφασικού TiO_2 . Ως εκ τούτου, έχει πραγματοποιηθεί πληθώρα ερευνών, προκειμένου να μελετηθούν σε βάθος η σύνθεση και οι εφαρμογές της φωτοκατάλυσης με χρήση TiO_2 μικτής κρυσταλλικής φάσης.

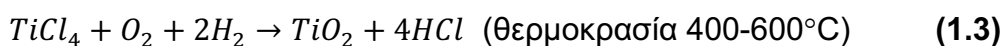
1.3. Φωτοκατάλυση TiO_2

1.3.1. Εισαγωγή

Μετά την εργασία των Fujishima και Honda^[36], όπου περιεγράφηκε η φωτοηλεκτροχημική αναγωγή του CO_2 με χρήση TiO_2 , ο ημιαγωγός αυτός έχει καταστεί ο πλέον χρησιμοποιούμενος φωτοκαταλύτης. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το TiO_2 παρουσιάζει διάφορες κρυσταλλικές φάσεις, πέραν της μιας άμορφης φάσης. Ωστόσο, όσον αφορά τη φωτοκατάλυση, έχει βρεθεί ότι ο ανατάσης αποτελεί την πιο δραστήρια μορφή του διοξειδίου του τιτανίου. Η παρουσία ελαττωμάτων (ατελειών) στην κρυσταλλική δομή συνεπάγεται μειωμένη φωτοκαταλυτική δράση, και για αυτόν τον λόγο, η άμορφη τιτανία είναι πάντα λιγότερο δραστήρια. Όταν το διοξείδιο του τιτανίου παρασκευάζεται με τη μέθοδο λύματος-πηκτής (sol-gel) σε μέτριες θερμοκρασίες, η άμορφη τιτανία είναι το πρώτο υλικό που λαμβάνεται, αλλά η θερμική ανόπτηση σε θερμοκρασίες κάτω από τους 350°C αυξάνει σημαντικά την κρυσταλλικότητα του στερεού προς τη θερμοδυναμικά πιο σταθερή φάση του ανατάσης. Αυτή η μετάβαση φάσης οδηγεί σε σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης. Η ανόπτηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγεί στον

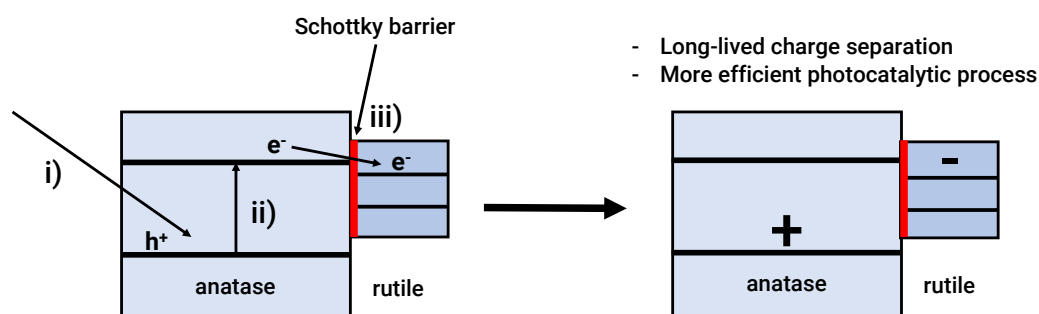
μετασχηματισμό του ανατάση σε ρουτίλιο. Παρόλο που το ρουτίλιο είναι επίσης ημιαγωγός και χαρακτηρίζεται από μικρότερο ενεργειακό χάσμα, με τμήμα απορρόφησης στην ορατή περιοχή, η φωτοκαταλυτική δράση αυτής της κρυσταλλικής φάσης της τιτανίας είναι σε γενικές γραμμές χαμηλότερη από αυτή του ανατάση, και κατά συνέπεια πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη θερμική επεξεργασία, προκειμένου να αποφευχθεί η μετατροπή του TiO_2 σε ρουτίλιο. Πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μπρουκίτη, ο οποίος, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, είναι εντελώς ανενεργός από φωτοκαταλυτική άποψη. Οι κρυσταλλικές φάσεις του διοξειδίου του τιτανίου μπορούν εύκολα να διακριθούν με φασματοσκοπία XRD ή Raman. Μέσω της φασματοσκοπίας Raman πραγματοποιείται επίσης και ο χαρακτηρισμός της άμορφης τιτανίας.

Λόγω της ευρείας χρήσης του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη, υπάρχουν πολλά εμπορικά προϊόντα διαθέσιμα. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί, ότι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα διαφορετικών εμπορικών προϊόντων διοξειδίου του τιτανίου, μπορεί να ποικίλει κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Ένα από τα πιο δραστηρικά φωτοκαταλυτικά εμπορικά προϊόντα είναι το Evonik P25, που αποτελείται από ένα πυρολυτικό δείγμα TiO_2 , το οποίο λαμβάνεται με υδρόλυση του $TiCl_4$ σε υψηλές θερμοκρασίες (Εξίσωση 1.3):



Η σκόνη P25 αποτελείται από τις φάσεις του ανατάση και του ρουτιλίου σε αναλογία περίπου 80/20 % και έχει προταθεί ότι ο συνδυασμός αυτών των δύο φάσεων με τη σωστή αναλογία είναι ο υπεύθυνος παράγοντας για την υψηλή φωτοκαταλυτική δράση του. Όταν δύο ημιαγωγοί ικανοποιητικού ενεργειακού χάσματος και ενεργειακής στάθμης είναι σε κοντινή επαφή, μπορεί να αναπτυχθεί μια ετεροεπαφή και μετά τη διέγερση ενός από τους ημιαγωγούς και την παραγωγή της αντίστοιχης κατανομής φορτίου, είτε ηλεκτρόνια είτε οπές μπορούν να κινηθούν μέσω της διεπαφής στον δεύτερο ημιαγωγό με επαρκή ενεργειακά δυναμικά (δημιουργία φράγματος Schottky μεταξύ των δύο ημιαγωγών). Έτσι, θεωρείται ότι στην σκόνη P25 ο συνδυασμός ανατάση και ρουτιλίου ενεργεί ως ετεροεπαφή, και για τον λόγο αυτό, η φωτοκαταλυτική απόδοση αυτού του εμπορικού προϊόντος είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με άλλα εμπορικά προϊόντα TiO_2 , ακόμα κι αν αποτελείται αποκλειστικά από

ανατάση ή ακόμα και αν το προϊόν παρουσιάζει υψηλότερη κρυσταλλικότητα (Εικόνα 1.2).



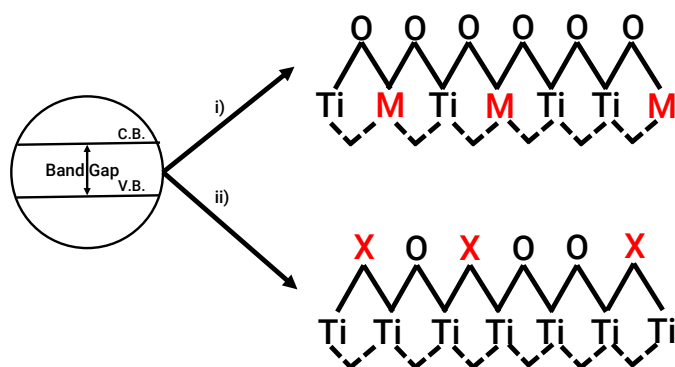
Εικόνα 1.2: Απεικόνιση του σχηματισμού φορτίων μακράς διάρκειας μετά από απορρόφηση φωτός (i), διέγερση ηλεκτρονίων (ii) και μετανάστευση ηλεκτρονίων μέσω του φράγματος Schottky σε μια ετεροεπαφή ανατάση-ρουτιλίου σε σκόνη P25 τιτανίας ^[43].

Η φωτοκαταλυτική απόδοση των ημιαγωγών, συμπεριλαμβανομένου του TiO₂, μπορεί να είναι χαμηλή και μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά με εναπόθεση άλλων συστατικών, τα οποία περιγράφονται ως συν-καταλύτες, και μπορεί να είναι είτε ευγενή μέταλλα (Pt, Au)^[37], είτε οξειδία μετάλλων (RuO₂, IrO₂, Co₂O₃) με τη μορφή μικρών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού^[38].

Γενικά, η φωτοκαταλυτική απόδοση του τροποποιημένου με συν-καταλύτη TiO₂ κατά την ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία είναι εξαιρετική και μία από τις υψηλότερες για όλους τους φωτοκαταλύτες. Ωστόσο, είναι γνωστό, ότι το ηλιακό φως περιέχει μόνο το 4% περίπου της ενέργειας στην UV περιοχή, και κατά συνέπεια, η φωτοκαταλυτική απόδοση του TiO₂ υπό αυτές τις συνθήκες απέχει πολύ από το βέλτιστο. Διάφορες μέθοδοι έχουν αναφερθεί ότι αυξάνουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση του TiO₂ στην περιοχή του ορατού φάσματος. Το ορατό φως αποτελεί περίπου το 46% της ενέργειας του ηλιακού φωτός που φθάνει στην επιφάνεια της Γης, ενώ το 50% περίπου αποτελεί υπέρυθη ακτινοβολία. Τα υπέρυθρα φωτόνια δεν διαθέτουν αρκετή ενέργεια προκειμένου να προωθήσουν τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μεταξύ των τροχιακών, και για αυτόν τον λόγο, δεν είναι ικανά να διεγείρουν έναν φωτοκαταλύτη.

Προκειμένου το TiO₂ να καταστεί ενεργό και στο ορατό φως, είναι απαραίτητο να μειωθεί το ενεργειακό του χάσμα κάτω από 3.2 eV, μια τιμή που αντιστοιχεί στην κρυσταλλική φάση του ανατάση, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω. Ένας τρόπος ώστε να μειωθεί το ενεργειακό χάσμα είναι η προσθήκη μετάλλων (metal doping) στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO₂, κατά την οποία ένα ποσοστό ιόντων Ti⁴⁺ αντικαθίσταται

από άλλο ιόν μετάλλου μεταπτώσεως. Σε αυτή την περίπτωση, η προσθήκη του μεταλλικού ιόντος εισάγει κενά τροχιακά κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι τα Pt, Pd, Cu και Fe^[39-41]. Ένας άλλος τρόπος μείωσης του ενεργειακού χάσματος είναι μέσω της αντικατάστασης ορισμένων ατόμων οξυγόνου από μη μεταλλικά στοιχεία, όπως N, S ή C^[42]. Σε αυτή την περίπτωση, τα τροχιακά των μη μεταλλικών στοιχείων που διαθέτουν ζεύγη ηλεκτρονίων εντοπίζονται σε υψηλότερη ενέργεια, σε σχέση με τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους. Η Εικόνα 1.3 απεικονίζει τους δύο αυτούς τρόπους μείωσης του ενεργειακού χάσματος του φωτοκαταλύτη.



Εικόνα 1.3: Απεικόνιση των πιθανών τρόπων μείωσης του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 , μέσω της προσθήκης (i) μεταλλικών ή (ii) μη μεταλλικών στοιχείων ^[43].

1.3.2. Απόδοση φωτοκαταλυτικού μηχανισμού TiO_2

Από την περιγραφή των παραπάνω μηχανισμών αποδεικνύεται ότι η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού του TiO_2 , δηλαδή η μετατροπή της ενέργειας του φωτός σε χημική, εξαρτάται από δύο κυρίως διαδικασίες: την επανασύνδεση των φορτίων και τον ρυθμό μεταφοράς τους στην επιφάνεια προς δημιουργία ισχυρών οξειδωτικών. Οι προσπάθειες για αύξηση της απόδοσης εστιάζονται στην ρύθμιση αυτών των παραγόντων. Οι σημαντικότεροι ρυθμιστές είναι:

- ο τρόπος παρασκευής και το μέγεθος των σωματιδίων του TiO_2 (επιφανειακά χαρακτηριστικά),
- η χημική τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος (προσθήκη μεταλλοκατιόντων, προσθήκη δεικτών e^- όπως H_2O_2 κτλ.), και
- ο περιορισμός της απενεργοποίησης του καταλύτη

Με την κατάλληλη χρήση των παραπάνω διεργασιών, μπορεί να αυξηθεί σημαντικά η φωτοκαταλυτική απόδοση του TiO_2 καθώς μπορεί να επιτευχθεί: μείωση

της τάσης επανασύνδεσης των φορτίων, αύξηση της συγκέντρωσής τους στην επιφάνεια, αποτελεσματικότερη απορρόφηση φωτονίων και ελάττωση του φράγματος δυναμικού κατά τη διεργασία μεταφοράς των οξειδωτικών στα μόρια στόχους. Από τους παράγοντες αυτούς, σημαντικότερος στην εν λόγω διατριβή αποτελεί ο δεύτερος, ο οποίος και θα μελετηθεί εκτενέστερα στην επόμενη ενότητα του κεφαλαίου.

Εκτός, όμως από τα χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη, την απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης επηρεάζουν και άλλοι εξωγενείς παράγοντες όπως οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις. Αυτοί οι παράγοντες είναι η υγρασία, η θερμοκρασία, η ακτινοβολία, η συγκέντρωση αλλά και τα είδη των χημικών ενώσεων.

Όσον αφορά την υγρασία, το TiO_2 μπορεί να ενυδατώνεται πολύ εύκολα λόγω του επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα του. Το νερό είτε προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη είτε διασπάται σχηματίζοντας δύο ξεχωριστές υδροξυλικές ομάδες. Οι ομάδες αυτές αλλά και τα προσροφημένα μόρια του νερού αποτελούν παγίδες θετικών οπών, σχηματίζοντας στην επιφάνεια του καταλύτη ελεύθερες ρίζες OH^\cdot . Αυτές με τη σειρά τους μπορούν να οξειδώσουν οργανικά και ανόργανα μόρια καθώς και παράγωγά τους.

Η επίδραση της υγρασίας εξαρτάται από την ποσότητα του νερού αλλά και το είδος και τη συγκέντρωση των ενώσεων. Σε έλλειψη υγρασίας η φωτοκαταλυτική οξείδωση κάποιων ενώσεων αναστέλλεται, ενώ από την άλλη υπερβολική παρουσία υδρατμών ελαττώνει τον ρυθμό αποδόμησης καθώς τα προσροφημένα μόρια νερού καταλαμβάνουν τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην περίπτωση αυτή τα μόρια του νερού δρουν ανταγωνιστικά με τα μόρια του ρύπου ως προς την κατάληψη των ενεργών θέσεων, όμως λόγω της ισχυρής υδροφιλικότητας του TiO_2 υπάρχει προτίμηση στην προσρόφηση των μορίων νερού με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού οξείδωσης. Όταν η οξείδωση των ρύπων λαμβάνει χώρα από τις ρίζες OH^\cdot τότε ο ρόλος του νερού είναι η αναγέννηση των υδροξυλομάδων στην επιφάνεια του καταλύτη, οι οποίες καταναλώνονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται ρίζες OH^\cdot , οι οποίες αποδομούν τα οργανικά παραπροϊόντα που επικάθονται στην επιφάνεια του καταλύτη, επανα-ενεργοποιώντας τον. Όταν, όμως η οξείδωση των ρύπων συντελείται από άλλα οξειδωτικά, τότε η αύξηση της συγκέντρωσης του νερού έχει ανασταλτικό χαρακτήρα στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης. Τέλος, όταν με αύξηση της υγρασίας μετατοπιστεί η ισορροπία προσρόφησης-κατανάλωσης μορίων νερού, τότε αυτά δρουν ανταγωνιστικά ως προς

τα οργανικά μόρια καταλαμβάνοντας ενεργές θέσεις στον καταλύτη. Με αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζουν την προσρόφησή τους και κατά συνέπεια περιορίζουν τον ρυθμό της κατάλυσης. Επίσης, σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπου, η αύξηση της υγρασίας δρα ανταγωνιστικά και ελαττώνει τον ρυθμό αποδόμησης του ρύπου.

Αλλαγή της αρχικής συγκέντρωσης των υπό μελέτη ενώσεων μπορεί να επηρεάσει, επίσης, τον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής οξειδωσής τους. Ο τρόπος που επιδρά η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στον ρυθμό οξειδωσής του είναι συνάρτηση των συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, αλλά και του είδους του ρύπου. Αναφορικά με τη θερμοκρασία, μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας και ιδίως σε κλίμακες θερμοκρασίας περιβάλλοντος (20-40°C) δεν φαίνεται να έχουν σημαντική επίδραση στον ρυθμό φωτοκατάλυσης.

Από την άλλη, ακτινοβολία UV με μήκος κύματος μεταξύ 300-365 nm μπορεί να αποδώσει ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στη στοιβάδα σθένους και τη στοιβάδα αγωγιμότητας του TiO_2 , με αποτέλεσμα την ενεργοποίησή του. Η ενέργεια αυτή παρέχεται από τα φωτόνια. Όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση της ακτινοβολίας, τόσο μεγαλύτερη είναι η ροή φωτονίων, άρα και η αύξηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των μορίων. Ο ρυθμός αύξησης της φωτοκαταλυτικής δράσης με την αύξηση της ροής φωτονίων εξαρτάται από το εύρος τιμών της ακτινοβολίας και από τη χημική ένωση. Βρέθηκε ότι για ακτινοβολία μεγαλύτερη από 1000-2000 $\mu\text{W cm}^{-2}$ ο ρυθμός φωτοκατάλυσης αυξάνεται με την τετραγωνική ρίζα της ροής των φωτονίων, ενώ για μικρότερες τιμές η αύξηση είναι γραμμική. Πλέον της έντασης της ακτινοβολίας, ένας άλλος παράγοντας που φαίνεται να έχει επίδραση στον ρυθμό φωτοκατάλυσης είναι και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Τέλος, σημαντικό ρόλο στον ρυθμό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης ενός ρύπου μπορεί να έχει η παρουσία άλλων ενώσεων στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Έτσι, η φωτοκαταλυτική αποδόμηση μιας ένωσης μπορεί να επιταχυνθεί ή να επιβραδυνθεί παρουσία μιας άλλης. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί η αυξητική επίδραση του NO στον ρυθμό φωτοκατάλυσης των οργανικών ρύπων ^[44-46].

1.4. Χημική τροποποίηση TiO_2 φωτοκαταλυτών

1.4.1. Εισαγωγή

Προκειμένου να βελτιωθεί η δραστηριότητα του TiO_2 και στην περιοχή του ορατού φάσματος, έχουν αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες πολλές μέθοδοι τροποποίησης,

όπως για παράδειγμα η προσθήκη ιόντων μετάλλων ή αμετάλλων, η ευαισθητοποίηση σε χρωστικές κτλ. Μετά την τροποποίηση, το ενεργό πλέον TiO_2 και στο ορατό φως, μπορεί να χρησιμοποιήσει την ηλιακή ενέργεια για την αντιμετώπιση της ρύπανσης του περιβάλλοντος και της νέας ενεργειακής ανάπτυξης. Για παράδειγμα, το ευαίσθητο σε χρωστική TiO_2 έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην κατασκευή ηλιακών κυψελίδων, λόγω της υψηλής ικανότητάς του να απορροφά το ορατό φως. Το 1991, οι Michael Grätzel και Brian O'Regan περιέγραψαν μια φωτοβολταϊκή κυψελίδα, η οποία δημιουργήθηκε από χαμηλής έως μεσαίας καθαρότητας υλικά, μέσω διεργασιών χαμηλού κόστους, οι οποίες παρουσίαζαν μια εμπορικά ρεαλιστική απόδοση ενεργειακής μετατροπής^[47]. Η συσκευή βασίζεται σε μια οπτικά διαφανή μεμβράνη πάχους 10 μm , κατασκευασμένη με σωματίδια TiO_2 μεγέθους μερικών νανομέτρων, επικαλυμμένα με μια στοιβάδα χρωστικής, προκειμένου η μεμβράνη να καταστεί ικανή ως προς τη συλλογή του ηλιακού φωτός. Η συνολική μετατροπή φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια είναι της τάξης του 7.1-7.9% για προσομοιωμένο ηλιακό φως και του 12% για το διάχυτο φως της ημέρας. Οι μεγάλες πυκνότητες ρεύματος και η υψηλή σταθερότητα των ηλιακών κυψελίδων, που διαθέτουν μεμβράνες κολλοειδούς TiO_2 ευαισθητοποιημένες σε χρωστικές, καθιστούν εφικτές τις πρακτικές εφαρμογές. Έκτοτε, η καταγραφή της μετατροπής ενέργειας για τις ηλιακές κυψελίδες αυτού του τύπου βελτιώνεται συνεχώς κάθε χρόνο^[48-54]. Στις μέρες μας, η απόδοση φωτοηλεκτρικής μετατροπής των TiO_2 ηλιακών κελιών, έχει σταθεροποιηθεί σε ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 10%, όμως το κόστος κατασκευής εξακολουθεί να είναι υψηλό.

Επιπλέον, την προσοχή της ερευνητικής κοινότητας έχει προσελκύσει η τεχνική της προσθήκης ιόντων μετάλλων ή αμετάλλων για τη βελτίωση της απόδοσης του TiO_2 και στην περιοχή του ορατού φάσματος. Η τεχνική αυτή έχει εφαρμοστεί στην φωτοαποδόμηση των οργανικών ρύπων και στην αντίδραση διάσπασης του νερού.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 1.2, όλα οι σκόνες TiO_2 παρουσία προσμίξεων, οι οποίες συντίθενται με διαφορετικές μεθόδους χημικής παρασκευής, διαθέτουν υψηλή φωτοκαταλυτική δράση για την αποδόμηση των οργανικών ρύπων και τη διάσπαση του νερού. Εκτός από την κατηγοριοποίηση σε διαφορετική μέθοδο σύνθεσης, η τροποποίηση χημικής πρόσμιξης του TiO_2 , μπορεί επίσης να διαιρεθεί σε πρόσμιξη μετάλλου και αμετάλλου. Στη μέθοδο πρόσμιξης μετάλλου, μια ορισμένη ποσότητα μεταλλικών ιόντων, όπως Fe^{3+} ^[55-59], Cr^{3+} ^[60-61], Ru^{2+} ^[62-63], Ce^{4+} ^[64-65], La^{3+} ^[66-68], V^{5+} ^[69-71], εισάγονται στο TiO_2 (Πίνακας 1.2) ως ενεργές "μικρές νησίδες οξειδίου",

επηρεάζοντας τη διάρκεια ζωής των φωτο-παραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών και τις διεργασίες μεταφοράς τους, επηρεάζοντας με αυτόν τον τρόπο τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 .

Πίνακας 1.2: Φωτοκαταλύτες TiO_2 τροποποιημένοι με προσμίξεις και παρασκευασμένοι μέσω διαφορετικών χημικών μεθόδων ^[43].

ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΜΙΞΗΣ	ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΠΡΟΣΜΙΞΗΣ	ΠΡΟΔΡΟΜΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ (ΜΕ ΟΡΑΤΟ ΦΩΣ)
Λύματος-πηκτής (Sol-gel)	N	Πηγή Ti: TBOT / TTIP Πηγή N: ουρία/θειουρία/αιθυλο-μεθυλαμίνη/ NH_4Cl	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση μπλε του μεθυλενίου Δραστικοί παράγοντες ενάντια σε βακτήρια και στεατικό οξύ χρησιμοποιώντας πηγή λευκού φωτός
	C	Πηγή Ti: TiCl_4 / TTIP Πηγή C: αιθανόλη	Φωτο-αποδόμηση αέριου τολουόλιου ή 4-χλωροφαινόλης
	Fe	Πηγή Ti: TBOT / TTIP Πηγή Fe: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Φωτο-αποδόμηση XRG ή πορτοκαλί του μεθυλίου
	B και N	Πηγή Ti: TBOT / TTIP Πηγή N: NH_4OH / ουρία Πηγή B: H_3BO_3	Παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση νερού
Υδροθερμική (Hydrothermal)	N	Πηγή Ti: TiN / TiCl_4 Πηγή N: TiN / L-λυσίνη	Παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση νερού, Φωτοκαταλυτική αποδόμηση πορτοκαλί του μεθυλίου
	Ti^{3+}	Πηγή Ti: σκόνη τιτανίου και HCl / TBOT και NaBH_4	Φωτο-αποδόμηση πορτοκαλί του μεθυλίου
	C	Πηγή Ti: TBOT / TTIP Πηγή C: αιθανόλη	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση πορτοκαλί του μεθυλίου
	B και N	Πηγή Ti: TBOT / TTIP Πηγή N: NH_4OH / NH_3 / ουρία Πηγή B: H_3BO_3	Φωτο-αποδόμηση ροδαμίνης B ή πορτοκαλί του μεθυλίου

	Ga ³⁺ , Y ³⁺ ή Nb ⁵⁺	Πηγή Ti: TTIP Πηγή Ga³⁺: Ga(NO ₃) ₃ Πηγή Y³⁺: YCl ₃ Πηγή Nb⁵⁺: NbCl ₅	Ευαισθητοποιημένες σε χρωστικές ηλιακές κυψελίδες (Dye-Sensitized Solar Cells – DSSCs)
	Fe και N	Πηγή Ti: TBOT Πηγή N: NH ₄ Cl Πηγή Fe: Fe(NO ₃) ₃	Φωτο-αποδόμηση ροδαμίνης B
	La ³⁺ και C	Πηγή Ti: Ti(SO ₄) ₂ /TBOT/TTIP Πηγή La³⁺: La(NO ₃) ₃ Πηγή C: γλυκόζη	Φωτο-αποδόμηση πορτοκαλί του μεθυλίου
Χημική καθίζηση (Chemical precipitation)	C	Πηγή Ti: TiCl ₄ Πηγή C: C ₁₆ H ₃₇ NO	Φωτο-αποδόμηση 4-χλωροφαινόλης
	N	Πηγή Ti: TBOT / Ti(SO ₄) ₂ Πηγή N: NH ₄ OH / NH ₄ NO ₃	Ρυθμός φωτο-αποδόμησης 2,4 – DCP ή τολουόλιου
	F	Πηγή Ti: TTIP Πηγή F: NH ₄ F	Φωτοκαταλυτική οξείδωση ακετόνης
	Fe	Πηγή Ti: K ₂ TiF ₆ Πηγή Fe: FeSO ₄ ·7H ₂ O	Φωτοκαταλυτική αποσύνθεση πράσινου της βρωμοκρεζόλης
Χημική απόθεση (Chemical deposition)	Ελεύθερα οξυγόνα	Πηγή Ti: TTIP (μέθοδος CVD)	Φωτο-αποδόμηση μπλε του μεθυλενίου
	Sn ⁴⁺	Πηγή Ti: TiCl ₄ Πηγή Sn⁴⁺: SnCl ₄ <i>Χημική εναπόθεση ατμών ενισχυμένη με πλάσμα (PCVD)</i>	Φωτο-αποδόμηση φαινόλης
	Nb, Ta ή F	Πηγή Ti: αλκοξειδία του τιτανίου Πηγή Nb: C ₁₀ H ₂₅ NbO ₅ Πηγή Ta: Ta(OC ₂ H ₅) ₅ Πηγή F: C ₄ H ₉ F / NH ₄ F <i>Χημική εναπόθεση ατμών ενισχυμένη με πλάσμα (PCVD)</i>	Φωτο-αποδόμηση πορτοκαλί του μεθυλίου
Εμφύτευση (Impregnation)	Fe	Πηγή Ti: P25 Πηγή Fe: Fe(asac) ₃ / (Fe(NO ₃) ₃) / Fe ₂ (SO ₄) ₃ / FeCl ₃	Φωτο-αποδόμηση οξαλικού οξέος Φωτοκαταλυτική οξείδωση ακετόνης Φωτοκαταλυτική αποδόμηση ακετοφαινόνης
	N και Fe	Πηγή Ti: Ti(SO ₄) ₂ Πηγή N: NH ₄ OH	Φωτο-αποδόμηση μπλε του μεθυλενίου

		Πηγή Fe: FeCl ₃	
	Co, Cr, Cu, Fe, Mo, V, W	Πηγή Ti: TiCl ₃ Πηγή Co: Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Πηγή Cr: Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O Πηγή Cu: Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O Πηγή Fe: Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O Πηγή Mo: (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O Πηγή V: NH ₄ VO ₃ Πηγή W: (NH ₄) ₆ W ₁₂ O ₃₉ .xH ₂ O	Φωτο-οξειδωση 4-νιτροφαινόλης
Έψηση σε υψηλή θερμοκρασία (High temperature calcination)	H	ΤΤΙΡ και ατμόσφαιρα H ₂ στους 200/450°C	Αποσύνθεση μπλε του μεθυλενίου και παραγωγή υδρογόνου
	Ti ³⁺	ΤΤΙΡ, 2-αιθυλιμιδαζόλη, έψηση στους 500°C	Υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στο ορατό φως για την παραγωγή αέριου υδρογόνου από το νερό
	Ti ³⁺ και N	TiO ₂ (ρουτίλιο) και αέριο NH ₄ στους 500°C	Φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού
	C	Πηγή Ti: μεταλλικό φύλλο Ti Πηγή C: CO ₂ και ατμός (H ₂ O)	Φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού
	B	Πηγή Ti: TiCl ₄ Πηγή B: BH ₃ / THF - διάλυμα	Φωτοκαταλυτική αποσύνθεση C ₅ H ₁₂ O
Ενεργοποίηση υπό κενό (Vacuum activation)	Ti ³⁺	ΤΤΙΡ / P25 υπό κενό	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση πορτοκαλί του μεθυλίου, φαινόλης ή μπλε του μεθυλενίου Παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση νερού
	Ti ³⁺ και F	Πηγή Ti: Ti(SO ₄) ₂ Πηγή F: NH ₄ F	Φωτο-αποδόμηση ροδαμίνης B
Θερμικό plasma (Thermal plasma)	H	Πηγή Ti: εμπορικό άμορφο TiO ₂	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση πορτοκαλί του μεθυλίου και παραγωγή υδρογόνου

Περαιτέρω, η ακαθαρσία που επάγεται από την πρόσμιξη μετάλλου στο TiO₂, θα μπορούσε να περιορίσει αποτελεσματικά το εύρος του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και, ως αποτέλεσμα, να επεκτείνει το όριο απορρόφησης στην περιοχή του ορατού φωτός. Πολλές μελέτες έχουν αποδείξει ότι η πρόσμιξη μετάλλων θα

μπορούσε να βελτιώσει αποτελεσματικά τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 υπό την ακτινοβολία ορατού φωτός^[72-74]. Ωστόσο, η τροποποίηση μέσω της πρόσμιξης μετάλλων διαθέτει επίσης και ορισμένα μειονεκτήματα, όπως τη θερμική αστάθεια του διοξειδίου του τιτανίου που προκύπτει μετά την πρόσμιξη, την παγίδευση ηλεκτρονίων από τα μεταλλικά κέντρα και την εισαγωγή ηλεκτρονίων^[75]. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τελευταία χρόνια, εκτός από την παραπάνω συμβατική μέθοδο πρόσμιξης με μεταλλικά ιόντα, όλο και περισσότερες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στη διερεύνηση της αυθόρμητης πρόσμιξης του TiO_2 με ιόντα Ti^{3+} ^[76-80].

Από την άλλη πλευρά, η πρόσμιξη μη μεταλλικών ιόντων αποτελεί μια ακόμη διεργασία για την τροποποίηση του TiO_2 , η οποία έχει ως αποτέλεσμα την υποκατάσταση του πλεγματικού οξυγόνου από μη μεταλλικά στοιχεία^[81-83]. Σύμφωνα με την έρευνα των Asahi et al.^[84], η πρόσμιξη αζώτου ενίσχυσε τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 για τη φωτο-αποδόμηση του κυανού του μεθυλενίου και της αέριας ακεταλδεΐδης υπό την επίδραση ακτινοβολίας ορατού φωτός, αν και η φωτοκαταλυτική δράση στην περιοχή της UV ακτινοβολίας ελαττώθηκε. Έκτοτε, πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει διάφορες προσμίξεις του TiO_2 με μη μεταλλικά στοιχεία, όπως για παράδειγμα N^[85-86], B^[87-90], C^[91-94], F^[95-99], S^[100-104] και P^[105]. Αν και η τροποποίηση μέσω της πρόσμιξης με μη μεταλλικά στοιχεία μπορεί να αλλάξει τη δομή του TiO_2 και να επηρεάσει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων και των οπών, το αίτιο της δραστηριότητάς του στην περιοχή του ορατού φάσματος διερευνάται ακόμα^[75], και ιδίως ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός της πρόσμιξης με άζωτο. Πρόσφατες πειραματικές και θεωρητικές μελέτες υποδεικνύουν ότι η πρόσμιξη με άζωτο δεν προκαλεί τη μείωση του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 , αλλά τον σχηματισμό τοπικών ενδιάμεσων ενεργειακών καταστάσεων (mid-gap states) πάνω από τη ζώνη σθένους του TiO_2 που είναι ο λόγος για την ενίσχυση της απόκρισης στο ορατό φως και για τη φωτο-δραστηριότητα^[106].

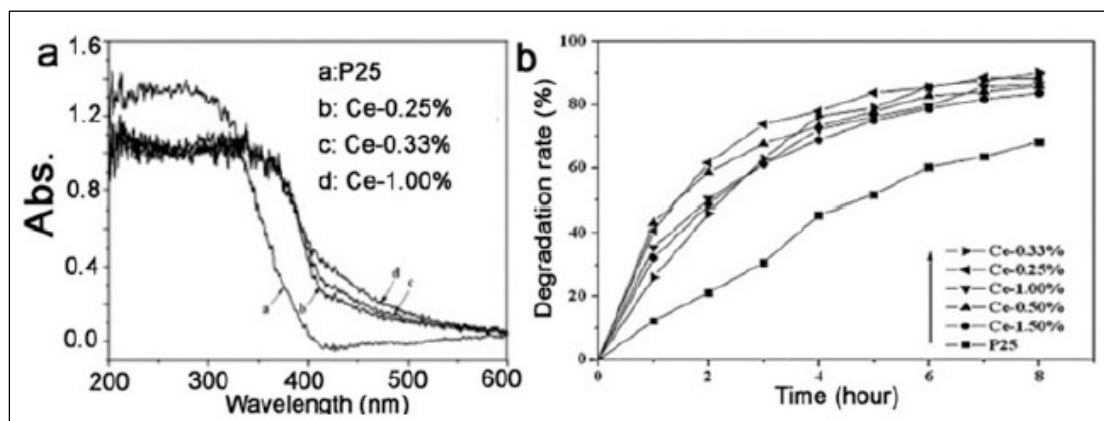
1.4.2. Τροποποίηση TiO_2 μέσω της πρόσμιξης με ιόντα μετάλλων

Όπως φαίνεται από τον μηχανισμό της αντίδρασης φωτοκατάλυσης του TiO_2 , η αύξηση του αριθμού φωτο-παραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών που συμμετέχουν στην αντίδραση φωτο-οξειδοαναγωγής αποτελεί τον βασικό συντελεστή για τη βελτίωση της απόδοσης του TiO_2 φωτοκαταλύτη στο ορατό φως. Προκειμένου να επιτευχθεί η ουσιαστική ενίσχυση της κβαντικής απόδοσης της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης του TiO_2 στην περιοχή του ορατού φάσματος, πρέπει να ξεπεραστούν δύο

ζητήματα. Πιο συγκεκριμένα, το ένα ζήτημα αφορά την παραγωγή πολύ περισσότερων φωτο-παραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, ενώ το άλλο ζήτημα αφορά τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας διαχωρισμού των ηλεκτρονίων και των οπών. Είναι γνωστό, ότι η πρόσμιξη του TiO_2 με την κατάλληλη ποσότητα μεταλλικών ιόντων μεταπτώσεως μπορεί να μεταβάλλει την κρυσταλλικότητα του TiO_2 , και στη συνέχεια, να οδηγήσει στον σχηματισμό ελαττωμάτων, τα οποία οδηγούν σε μείωση των κέντρων ανα-συνδυασμού ηλεκτρονίων και οπών^[107]. Έτσι, η πρόσμιξη με μεταλλικά ιόντα αποτελεί μια μέθοδο αποτελεσματικής τροποποίησης για τη βελτίωση της δραστηριότητας του TiO_2 και στην περιοχή του ορατού φάσματος.

Οι μέθοδοι όπου χρησιμοποιούνται μεταλλικά ιόντα για την πρόσμιξη με το TiO_2 μπορούν να διακριθούν σε τρεις τύπους. Ο πρώτος τύπος περιλαμβάνει τα ιόντα μεταβατικών μετάλλων. Οι Choi et al.^[108] μελέτησαν τη φωτοδραστηριότητα του TiO_2 μέσω της πρόσμιξης με 21 ιόντα μετάλλων μεταπτώσεως, με τη χρήση του μοντέλου αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του χλωροφόρμιου και της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του τετραχλωράνθρακα. Οι ερευνητές ανακάλυψαν ότι η τροποποίηση του διοξειδίου του τιτανίου μέσω της πρόσμιξης με ιόντα Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} και Rn^{3+} συμβάλλει στην ενίσχυση της φωτοαποδόμησης του χλωροφόρμιου. Πρόσφατα, οι Yan et al.^[109] συνέθεσαν νανοσωματίδια TiO_2 , τα οποία χαρακτηρίζονταν από την πρόσμιξη με διαφορετικές περιεκτικότητες ιόντων δημητρίου (Ce), μέσω της μεθόδου λύματος-πηκτής (sol-gel). Το TiO_2 με την πρόσμιξη των ιόντων δημητρίου, δρα ως συλλέκτης φωτο-παραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, και μειώνει τον ανα-συνδυασμό τους, έχοντας ως αποτέλεσμα την ενίσχυση απορρόφησης του ορατού φωτός και της επαγόμενης φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του κυανού του μεθυλενίου, σε σχέση με το καθαρό TiO_2 (Εικόνα 1.4).

Επίσης, οι Zhang et al. έχουν πραγματοποιήσει αρκετές μελέτες σχετικά με την τροποποίηση του TiO_2 με μεταλλικά ιόντα, καθώς και για τη μετέπειτα εφαρμογή του σε διάφορες φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις^[110-114]. Ένα παράδειγμα αποτελεί ο ανατάσης με πρόσμιξη ιόντων σιδήρου, που παρασκευάστηκε με υδροθερμική υδρόλυση και κρυσταλλώθηκε σε διάλυμα οκτανόλης-νερού^[110]. Τα αποτελέσματα της φωτοαποδόμησης της κίτρινης χρωστικής XRG έδειξαν ότι η ποσότητα των ιόντων σιδήρου που έχει χρησιμοποιηθεί για την πρόσμιξη, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, ενώ η πρόσμιξη με την κατάλληλη ποσότητα ιόντων σιδήρου ενισχύει τη φωτοκαταλυτική δράση, ιδιαίτερα υπό την ακτινοβολία ορατού φωτός.



Εικόνα 1.4: (a) Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας δειγμάτων Ce-TiO₂ με διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόσμιξης ιόντων Ce. (b) Καμπύλες σταθεράς αποδόμησης κυανού του μεθυλενίου με δείγματα Ce-TiO₂ με διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόσμιξης ιόντων Ce^[109].

Όταν οι φωτοκαταλύτες TiO₂ με πρόσμιξη Fe³⁺ παρασκευάστηκαν με συνδυασμό της μεθόδου sol-gel και υδροθερμικής επεξεργασίας^[55], διαπιστώθηκε ότι ο Fe υπάρχει σε τρισθενή ιοντική κατάσταση και υποκαθιστά τα ιόντα Ti⁴⁺ στο TiO₂, ενώ η συγκέντρωσή του βρέθηκε να μειώνεται από την επιφάνεια προς τον κύριο όγκο του TiO₂. Ως αποτέλεσμα, η συνθετική μέθοδος για την πρόσμιξη Fe στο TiO₂ έχει σημαντική επίδραση στις δομές που προκύπτουν από την πρόσμιξη. Εκτός από το σίδηρο, το χρώμιο και το βανάδιο χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως ως στοιχεία πρόσμιξης στο TiO₂. Λόγω της διέγερσης του ηλεκτρονίου της 3d υποστιβάδας του Cr³⁺ στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂, το Cr-TiO₂ παρουσιάζει πάντα αρκετά καλή ικανότητα απορρόφησης του ορατού φωτός, με σκοπό τη φωτοαποδόμηση της κίτρινης χρωστικής XRG^[60].

Τα ιόντα V⁴⁺ ενσωματώνονται επίσης με επιτυχία στο TiO₂, μέσω της τεχνικής ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας (FSP)^[69], της μεθόδου sol-gel^[115] και άλλων χημικών μεθόδων^[70]. Η πρόσμιξη του TiO₂ με βανάδιο οδηγεί στη μεταβολή του ενεργειακού χάσματος του διοξειδίου του τιτανίου, επιφέροντας κατά αυτόν τον τρόπο, την επέκταση των περιοχών απορρόφησης στην περιοχή του ορατού φωτός, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO₂^[71].

Ο δεύτερος τύπος τροποποίησης του διοξειδίου του τιτανίου μέσω της πρόσμιξης μεταλλικών ιόντων, περιλαμβάνει την πρόσμιξη του TiO₂ με ιόντα των σπανίων γαιών. Κυρίαρχη τροποποίηση σε αυτό τον τύπο είναι η πρόσμιξη του TiO₂

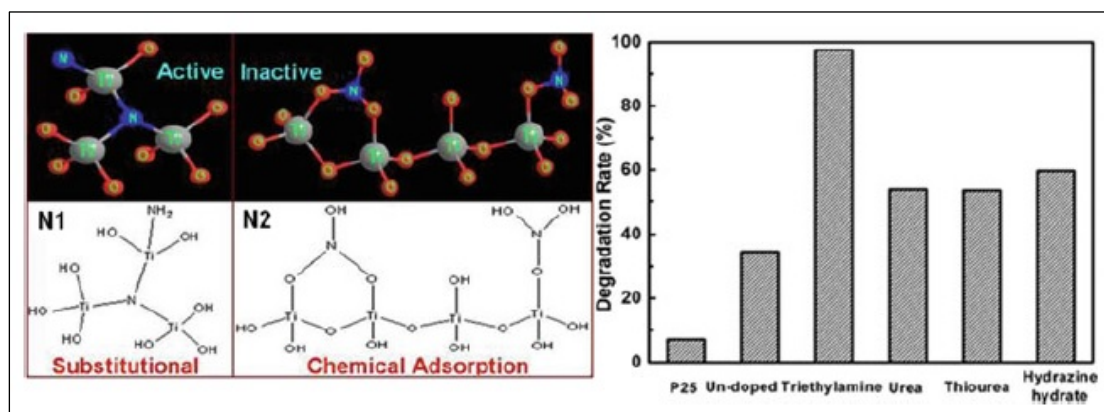
με ιόντα λανθανίδων^[116-118]. Πρόσφατα, οι Zhang et al., μελέτησαν την πρόσμιξη του TiO₂ με άλλα μέταλλα των λανθανίδων, όπως το ευρώπιο (Eu), το υπέρβιο (Yb) και το σαμάριο (Sm), καθώς και τη φωτοκαταλυτική τους δράση υπό την ακτινοβολία ορατού φωτός^[119-121].

Εκτός από την πρόσμιξη με ιόντα μετάλλων μετάπτωσης και ιόντα μετάλλων σπανίων γαιών, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για την πρόσμιξη του TiO₂ και με άλλα μεταλλικά ιόντα. Πιο συγκεκριμένα, έχει επίσης μελετηθεί η πρόσμιξη του TiO₂ με ιόντα ψευδαργύρου (Sn), καθώς και η αυθόρμητη πρόσμιξη (self-doping) του TiO₂ με ιόντα Ti³⁺ ^[122-126].

1.4.3. Τροποποίηση TiO₂ μέσω της πρόσμιξης με ιόντα μη μετάλλων

Αν και η τροποποίηση του TiO₂ μέσω της πρόσμιξης μεταλλικών ιόντων ενισχύει την ικανότητα απορρόφησης του ορατού φωτός από το TiO₂, από την άλλη πλευρά, τα μεταλλικά ιόντα προκαλούν επίσης την ελάττωση της θερμικής σταθερότητας του TiO₂ και εισάγουν ορισμένα κέντρα ανα-συνδυασμού ηλεκτρονίων και οπών, στην περίπτωση που τα προς πρόσμιξη ιόντα βρίσκονται σε περίσσεια. Από το 2001, όταν οι Asahi et al.^[95] διαπίστωσαν ότι το TiO₂ με πρόσμιξη αζώτου χαρακτηριζόταν από απορρόφηση του ορατού φωτός και φωτοκαταλυτική δράση, η μελέτη της τροποποίησης του TiO₂ μέσω της πρόσμιξης με μη μεταλλικά ιόντα, αποτελεί ένα πεδίο έρευνας που συνεχώς απασχολεί όλο και περισσότερους επιστήμονες.

Λαμβάνοντας υπόψη τη μειωμένη θερμική σταθερότητα που προκαλείται από την πρόσμιξη ιόντων μετάλλων, καθώς και το υψηλό κόστος αντίστοιχης τροποποίησης, ολοένα και αυξανόμενος αριθμός μη μεταλλικών στοιχείων χρησιμοποιείται ως πρόσμιξη για την τροποποίηση του ενεργειακού χάσματος του TiO₂ τα τελευταία χρόνια. Η πρόσμιξη με μη μεταλλικά στοιχεία περιλαμβάνει κυρίως τα N, C, F, B, αλλά και άλλα στοιχεία που διαθέτουν παρόμοια ατομική ακτίνα με το άτομο του οξυγόνου. Μεταξύ αυτών, το άζωτο έχει μελετηθεί ευρέως. Σε μερικές πρόσφατες εργασίες^[96-97] αναπτύχθηκε μια νέα προσέγγιση για τη σύνθεση των νανοκρυστάλλων TiO₂ με πρόσμιξη N, και διερευνήθηκε η σχέση των πρόσμικτων ειδών αζώτου με τη φωτοδραστικότητα στο ορατό φως. Διαπιστώθηκε ότι το άζωτο που εισάγεται στο διοξείδιο του τιτανίου, συμβάλλει στην αποτελεσματική φωτοαποδόμηση της 2,4-δихλωροφαινόλης στο ορατό φως, ενώ τα είδη του αζώτου που προσροφώνται χημικά στην επιφάνεια του καταλύτη είναι επιβλαβή για τη φωτοδραστικότητα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.5 ^[86].



Εικόνα 1.5: Στην αριστερή εικόνα απεικονίζονται οι μορφές του αζώτου που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσμιξη στο TiO_2 [86]. Στη δεξιά εικόνα απεικονίζονται οι φωτοκαταλυτικές δραστηριότητες του TiO_2 , που παρασκευάζονται από διαφορετικές πηγές αζώτου, με τη βέλτιστη τιμή πρόσμιξης [85].

Επιπλέον, η πηγή αζώτου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην επίδραση της πρόσμιξης με N. Η ουρία, η τριαιθυλαμίνη, η θειουρία και η ένυδρη υδραζίνη μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή αζώτου για την παρασκευή TiO_2 με πρόσμιξη N [85]. Μεταξύ των ανωτέρω πηγών αζώτου, η τριαιθυλαμίνη αποτελεί μια πιο αποτελεσματική πηγή αζώτου, η οποία, μεταξύ άλλων, χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση TiO_2 με πρόσμιξη N, που παρουσίαζε την υψηλότερη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ροδαμίνης Β στο ορατό φως (Εικόνα 1.5). Οι Yates et al. [127] χρησιμοποίησαν αέρια NH_3 ως πηγή αζώτου για την σύνθεση TiO_2 με πρόσμιξη N, με ενισχυμένη φωτοδραστικότητα στο ορατό φως μέσω μιας μεθόδου θερμικής επεξεργασίας. Ωστόσο, το TiO_2 παρουσίασε μειωμένη φωτοδραστικότητα λόγω της διεύρυνσης του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 .

Εκτός από το άζωτο, ο άνθρακας αποδεικνύεται επίσης ότι είναι ένα αποτελεσματικό στοιχείο πρόσμιξης, με σκοπό να τροποποιηθεί η απορρόφηση του ορατού φωτός και η φωτοδραστικότητα του TiO_2 . Οι Nagaveni et al. [128] συνέθεσαν επιτυχώς TiO_2 με πρόσμιξη C χρησιμοποιώντας μια μέθοδο sol-gel που παρουσίασε υψηλή ικανότητα φωτοαποδόμησης του κυανού του μεθυλενίου υπό ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία. Πρόσφατα, οι Bai et al. [129], συνέθεσαν μονοκρυστάλλους ρουτίλιου με πρόσμιξη άνθρακα, οι οποίοι διέθεταν ιεραρχική δομή και εξαιρετικά υψηλή δραστηριότητα παραγωγής H_2 . Τέλος, οι Lin et al. [130] συνέθεσαν μεμβράνες μεσοπορώδους TiO_2 με πρόσμιξη C, μέσω μιας μεθόδου sol-gel σε συνδυασμό με υδροθερμική επεξεργασία. Οι μεμβράνες αυτές διέθεταν μεγάλη επιφάνεια και παρουσίαζαν εξαιρετική ικανότητα φωτοαποδόμησης της χρωστικής RBR X-3B

(Reactive Brilliant Red X-3B) στην περιοχή της UV ακτινοβολίας και του ορατού φωτός.

Το TiO_2 με πρόσμιξη φθορίου αποτελεί μια από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους τροποποίησης τα τελευταία χρόνια, ωστόσο η φωτοδραστικότητα του TiO_2 στην περιοχή της UV ακτινοβολίας και του ορατού φωτός, καθώς και ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός μετά την πρόσμιξη με το φθόριο είναι αμφιλεγόμενα^[131-133].

Σε σύγκριση με τα προαναφερθέντα μη μεταλλικά στοιχεία, οι μελέτες σχετικά με τη σύνθεση TiO_2 με πρόσμιξη βορίου, είναι σχετικά σπάνιες τα τελευταία χρόνια. Σε μερικές μελέτες προτάθηκε ότι η πρόσμιξη βορίου στο TiO_2 θα μπορούσε να οδηγήσει σε μετατόπιση της ζώνης απορρόφησης του TiO_2 προς την υπέρυθη ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού φωτός, λόγω της επικάλυψης των επιπέδων των ατελειών που προκαλούνται από το βόριο με τις 2p ηλεκτρονιακές καταστάσεις του οξυγόνου^[134-135]. Αντίθετα, μερικές άλλες μελέτες ανέφεραν ότι η ενσωμάτωση του βορίου στο πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου θα μπορούσε να οδηγήσει σε μετατόπιση της ζώνης απορρόφησης του TiO_2 προς την υπεριώδη ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού φωτός, λόγω της μείωσης του μεγέθους των κρυστάλλων^[136-137]. Ακόμα κι έτσι, το βόριο εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ως ένα σημαντικό πρόσμικτο μαζί με άλλα μη μεταλλικά στοιχεία για τροποποίηση του TiO_2 . Έτσι, όλο και περισσότεροι ερευνητές άρχισαν να μελετούν την τροποποίηση του TiO_2 μέσω του συνδυασμού του βορίου με άλλα στοιχεία^[138-141].

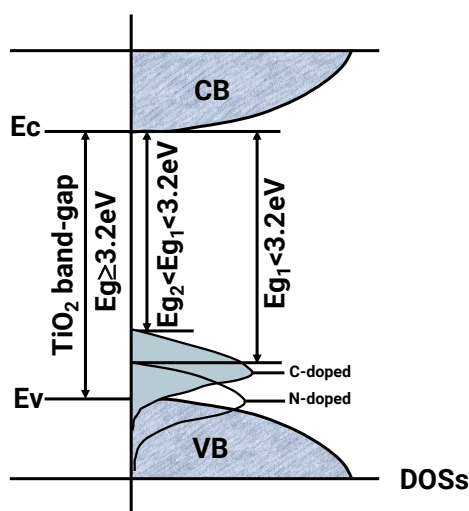
1.4.4. Τροποποίηση TiO_2 μέσω της πρόσμιξης με συνδυασμό στοιχείων

Προκειμένου να βελτιωθεί περαιτέρω η φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 και να γίνει αποτελεσματική η χρήση του ηλιακού φωτός στην περιοχή του ορατού φάσματος, το χημικά τροποποιημένο TiO_2 με συνδυασμό στοιχείων, έχει προσελκύσει ιδιαίτερη προσοχή στο πεδίο της φωτοκατάλυσης. Ορισμένες μελέτες διαπίστωσαν ότι η τροποποίηση του TiO_2 με συνδυασμό στοιχείων θα μπορούσε να παρουσιάσει πολύ υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, σε σχέση με την τροποποίηση με ένα μόνο στοιχείο (μέταλλο ή αμέταλλο), λόγω της ύπαρξης συνεργατικής επίδρασης των προσμιγμένων στοιχείων, τα οποία θα μπορούσαν να συμβάλουν στην απορρόφηση του ορατού φωτός και να διευκολύνουν την απόδοση διαχωρισμού των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών^[142-144].

Σύμφωνα με τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών των ημιαγωγών, η ζώνη αγωγιμότητας των ημιαγωγών TiO_2 καθορίζεται κυρίως από την ενεργειακή στάθμη των τροχιακών 3d του Ti και η ζώνη σθένους εξαρτάται κυρίως από την ενεργειακή στάθμη του τροχιακού 2p του οξυγόνου. Σε σύγκριση με τα τροχιακά 2p του οξυγόνου, τα μη μεταλλικά στοιχεία, όπως τα N, C, S και P έχουν τα 2p τροχιακά με σχετικά υψηλές ενεργειακές στάθμες. Συνεπώς, είναι εφικτή η ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 στο ορατό φως από τα N, C, S, P και άλλα μη μεταλλικά στοιχεία, λόγω της αύξησης του ηλεκτρικού δυναμικού της ζώνης σθένους από τη μερική υποκατάσταση του πλεγματικού οξυγόνου από τις προσμίξεις.

Σε σύγκριση με άλλες τροποποιήσεις με συν-πρόσμιξη μη μεταλλικών στοιχείων, η τροποποίηση με συν-πρόσμιξη αζώτου με άλλο μη μεταλλικό στοιχείο είναι ιδιαίτερα σημαντική, λόγω της συνεργατικής επίδρασης στην απόκριση στο ορατό φως. Οι Cong et al.^[145] πρότειναν ότι η ενεργειακή στάθμη της πρόσμιξης N θα μπορούσε να συνδεθεί με τις καταστάσεις της πρόσμιξης C και να διευκολύνει την επικάλυψη των τροχιακών C1s και N1s με τις καταστάσεις της ζώνης σθένους του TiO_2 , όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.6. Η συν-πρόσμιξη των N και C μείωσε περαιτέρω το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 και βελτίωσε τη φωτοκαταλυτική του δράση. Επιπλέον, το βόριο έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως ένας σημαντικός παράγοντας συν-πρόσμιξης μαζί με άζωτο για την τροποποίηση του TiO_2 ^[146-147]. Οι In et al.^[147] και Liu et al.^[142] πρότειναν ότι η τροποποίηση του TiO_2 με συν-πρόσμιξη B και N, προσδίδει στον καταλύτη υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στην UV ακτινοβολία, καθώς και στο ορατό φως, πιθανά λόγω της ύπαρξης συνεργατικής επίδρασης μεταξύ βορίου και αζώτου, μέσω του σχηματισμού της δομής Ti-B-N στην επιφάνεια του καταλύτη. Ωστόσο, δεν υπάρχει ακόμα λεπτομερής απεικόνιση της συνεργατικής δράσης B-N και της επίδρασής της στη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 . Οι Xing et al.^[139] έχουν απεικονίσει τον ακριβή ρόλο της συνεργατικής δράσης B-N στην οπτική απορρόφηση και τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του τροποποιημένου TiO_2 με συν-πρόσμιξη βορίου-αζώτου. Διάφορα δείγματα TiO_2 με αυτή την συν-πρόσμιξη παρασκευάστηκαν συστηματικά μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Διαφορετικοί νέοι δεσμοί προσδιορίστηκαν να σχηματίζονται στην επιφάνεια του TiO_2 , όταν η σειρά της προσθήκης βορίου και αζώτου άλλαζε και θα μπορούσαν να επηρεάσουν σημαντικά την φωτοκαταλυτική δραστηριότητες των υλικών. Οι Gombac et al.^[148] διαπίστωσαν ότι η επιφανειακή πρόσμιξη N δεν τροποποίησε αισθητά τις δομές του TiO_2 , ενώ η ενσωμάτωση του βορίου στο TiO_2 στην πραγματικότητα ανέστειλε την ανάπτυξη των

κρυσταλλινών του TiO_2 και αύξησε την επιφάνειά του. Μόνο όταν το βόριο ήταν παρόν σε περίσσεια σε σχέση με το άζωτο, παρατηρούνταν αξιοσημείωτη βελτίωση της φωτοδραστικότητας.



Εικόνα 1.6.: Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων στην επιφάνεια του C-N- TiO_2 φωτοκαταλύτη υπό ακτινοβολία ορατού φωτός ^[145].

Πρόσφατα, το TiO_2 με συν-πρόσμιξη αζώτου και θείου ακινητοποιήθηκε με επιτυχία στην επιφάνεια υποστρώματος νιτριδίου του Ti και παρουσίασε υψηλή ικανότητα φωτοαποδόμησης του κυανού του μεθυλενίου υπό την ακτινοβολία ορατού φωτός ^[149]. Εκτιμήθηκε ότι η συν-πρόσμιξη N και S στο TiO_2 , μείωσε το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 και αύξησε την απορρόφηση ορατού φωτός και τη φωτοκαταλυτική του δράση.

Τόσο η μεταλλική πρόσμιξη, όσο και η μη μεταλλική πρόσμιξη, θα αλλάξουν την ηλεκτρική δομή του TiO_2 και θα δημιουργήσουν ένα νέο επίπεδο πρόσμιξης στο εσωτερικό του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 . Λόγω της διαφορετικής θέσης του επιπέδου πρόσμιξης στο TiO_2 , θεωρείται γενικά ότι το επίπεδο πρόσμιξης που επάγεται από την υποκατάσταση των ιόντων Ti^{4+} από τα μεταλλικά ιόντα, εντοπίζεται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , ενώ το επίπεδο πρόσμιξης που επάγεται από την υποκατάσταση των μη κατειλημμένων θέσεων οξυγόνου από τα μη μεταλλικά ιόντα, βρίσκεται κοντά στη ζώνη σθένους του TiO_2 . Αυτά τα επίπεδα πρόσμιξης βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα του TiO_2 , το οποίο μπορεί να δεχτεί τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους ή να απορροφήσει αυτά με μεγαλύτερο μήκος κύματος και να επεκτείνει το εύρος του φάσματος απορρόφησης του TiO_2 . Η συνεργατική δράση μεταξύ μετάλλου και μη μετάλλου θα μπορούσε να προάγει τον

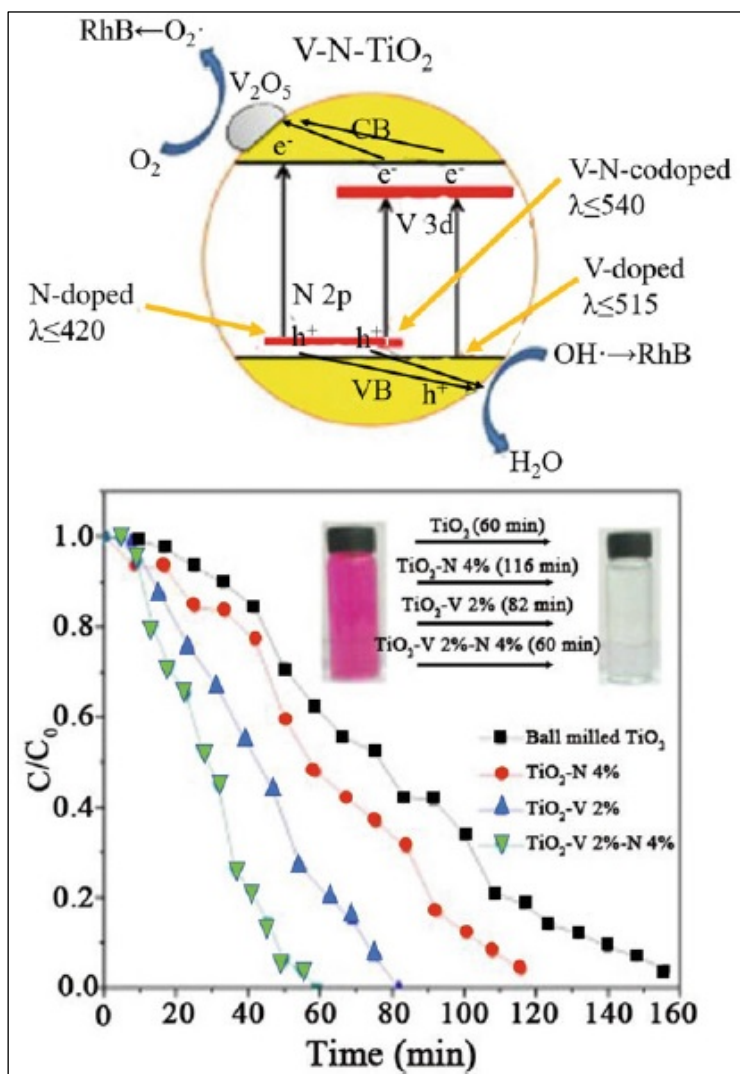
διαχωρισμό των ηλεκτρονίων και των οπών, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 στο ορατό φως.

Γενικά, η συνεργατική δράση μεταξύ μετάλλου και μη μετάλλου αποδεικνύεται κυρίως από το εξής: *η πρόσμιξη μη μεταλλικού ιόντος μπορεί να ενισχύσει την απορρόφηση του TiO_2 στην περιοχή του ορατού φωτός, ενώ η πρόσμιξη μεταλλικού ιόντος μπορεί να εισάγει παγίδες ηλεκτρονίων και να μειώσει τον ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και οπών.* Η τροποποίηση του TiO_2 με συν-πρόσμιξη βαναδίου και αζώτου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο sol-gel και ο καταλύτης παρουσίασε υψηλή φωτοκαταλυτική δράση στην περιοχή του ορατού φωτός για την αποδόμηση της ροδαμίνης B^[115]. Η αποτελεσματικότητα απορρόφησης ορατού φωτός του TiO_2 με συν-πρόσμιξη V-N ήταν υψηλότερη από αυτή του TiO_2 με πρόσμιξη μόνο βαναδίου ή αζώτου, λόγω της αποτελεσματικής ελάττωσης του ενεργειακού χάσματος, που προκύπτει από την ταυτόχρονη ενσωμάτωση των V και N σε πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.7.

Οι Wei et al.^[150] θεώρησαν ότι η συνεργατική δράση μεταξύ του αζώτου και του λανθανίου στο τροποποιημένο TiO_2 με συν-πρόσμιξη La και N ήταν υπεύθυνη για την υψηλή φωτοκαταλυτική του δράση. Η πρόσμιξη N μείωσε το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 και αύξησε την ένταση απορρόφησης του στην περιοχή του ορατού φωτός, ενώ η πρόσμιξη La^{3+} δεν συνεπάγεται μόνο την αύξηση της επιφάνειας του TiO_2 , αλλά επίσης τον περιορισμό του ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων και οπών, λόγω της ικανότητας του La^{3+} να λαμβάνει ηλεκτρόνια.

Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί ο ρόλος των μεταλλικών ιόντων ως κέντρων ανασυνδυασμού, οι Kim et al. συνέθεσαν διοξείδιο του τιτανίου με συν-πρόσμιξη βορίου και σιδήρου, χρησιμοποιώντας μια τροποποιημένη μέθοδο sol-gel. Η παρουσία βορίου και σιδήρου προκάλεσε μια μετατόπιση προς την υπέρυθη περιοχή στη ζώνη απορρόφησης του TiO_2 ^[151]. Οι Cong et al.^[152] έχουν επίσης συνθέσει επιτυχώς νανοδομημένο TiO_2 καταλύτη, με συν-πρόσμιξη αζώτου και σιδήρου, ο οποίος παρουσίασε υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα από τον καταλύτη με μια μόνο πρόσμιξη, υπό την ακτινοβολία του ορατού φωτός.

Ωστόσο, εκτός από την προαναφερθείσα συνεργατική δράση, υπάρχουν επίσης και ορισμένες άλλες μορφές συνεργατικών δράσεων μεταξύ μετάλλου και μη μετάλλου, όπως η αύξηση των επιφανειακών δραστικών ειδών, συμπεριλαμβανομένων των ομάδων υδροξυλίου και υπεροξειδίου του υδρογόνου στο TiO_2 .



Εικόνα 1.7.: Σχηματικό διάγραμμα της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της χρωστικής RhB (ροδαμίνη Β) πάνω σε TiO₂ φωτοκαταλύτη με συν-πρόσμιξη V-N υπό ακτινοβολία φωτός και η σύγκριση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της χρωστικής αυτής υπό την ακτινοβολία ορατού φωτός, παρουσία μη τροποποιημένης σκόνης TiO₂, σκόνης TiO₂ τροποποιημένης με V , σκόνης TiO₂ τροποποιημένης με N και σκόνης TiO₂ τροποποιημένης με συν-πρόσμιξη V-N ^[115].

Ο ρόλος των επιφανειακών υδροξυλικών ομάδων και του υπεροξειδίου του υδρογόνου περιλαμβάνει κυρίως δύο διαστάσεις: η μία αναφέρεται στη συμμετοχή στην αντίδραση με τις φωτο-παραγόμενες σπές για τη δημιουργία των ριζών υδροξυλίου, ενώ η άλλη αναφέρεται στην αλλαγή των μορφών προσρόφησης των αντιδρώντων και στη λειτουργία ως ενεργών κέντρων, ώστε να επηρεαστεί η φωτοκαταλυτική αντίδραση των μορίων των αντιδρώντων. Οι Wei et al. διαπίστωσαν ότι η περιεκτικότητα σε υδροξυλομάδες στην επιφάνεια του TiO₂ με συν-πρόσμιξη θείου και σιδήρου αυξανόταν, όπως φαίνεται μέσω της φασματοσκοπίας XPS^[153], γεγονός που

είναι ευεργετικό για τη φωτοκαταλυτική δράση του καταλύτη στο ορατό φως. Η διαφορά των επιφανειακών υδροξυλομάδων μεταξύ του καθαρού TiO_2 και του TiO_2 με μία μόνο πρόσμιξη είναι πολύ μικρή, ενώ η ποσότητα των επιφανειακών υδροξυλομάδων στο τροποποιημένο TiO_2 με συν-πρόσμιξη σιδήρου και θείου είναι πολύ υψηλότερη από αυτήν του καταλύτη με μία μόνο πρόσμιξη, γεγονός που προκύπτει από τη συνεργατική δράση μεταξύ Fe και S. Η αύξηση των επιφανειακών υδροξυλομάδων ευνοεί την ενίσχυση της φωτοδραστικότητας.

Τέλος, οι Gomathi Devi et al.^[154], συνέθεσαν TiO_2 με συν-πρόσμιξη Ag και αζώτου, μέσω της άλεσης κολλοειδούς τιτανίας με ουρία, ακολουθούμενη από μία διαδικασία φωτο-αναγωγής. Το παραγόμενο $\text{Ag-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ παρουσίασε πολύ υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στην περιοχή του ορατού φωτός, σε σχέση με το TiO_2 μόνο με πρόσμιξη αζώτου, το οποίο μπορεί να ληφθεί υπόψη στη συνεργατική δράση Ag-N.

1.5. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση μικροβίων με χρήση TiO_2 καταλύτη

1.5.1. Εισαγωγή

Στις μέρες μας, οι πλέον ευρέως διαδεδομένες μέθοδοι για την απολύμανση του νερού είναι η χλωρίωση, η θέρμανση και η οζώνωση. Ωστόσο, στην περίπτωση της χλωρίωσης, υπάρχει μια αρνητική επίπτωση: η εμφάνιση τριαλογονομεθανίων (THMs) ως παραπροϊόντων της αντίδρασης μεταξύ χλωρίου και οργανικής ύλης^[155-157]. Άλλες μέθοδοι, για παράδειγμα η οζώνωση, είναι είτε ακριβές είτε απαιτούν μεγάλη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπλέον, μετά την οζώνωση, απαιτείται χλωρίωση, προκειμένου να αποφευχθεί η αναγέννηση των βακτηρίων. Η ηλιακή απολύμανση (SODIS) είναι μια απλή τεχνολογία που αναπτύχθηκε προκειμένου να αδρανοποιήσει τα βακτήρια στο νερό. Σε αυτή την περίπτωση, η μέθοδος της ηλιακής απολύμανσης εκμεταλλεύεται τη συνεργατική δράση της UV ακτινοβολίας του ηλιακού φωτός (5-6%) και της θερμότητας του περιβάλλοντος, που δημιουργείται από το εισερχόμενο ηλιακό φως για την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών^[158-159]. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία οδηγεί μερικές φορές σε επανεμφάνιση των μικροβίων και δεν είναι αποτελεσματική στην περίπτωση βακτηριακών στελεχών, όπως η *Salmonella typhimurium*^[160]. Από την άποψη αυτή, η χρήση φωτοχημικών διεργασιών με ή χωρίς φωτοκαταλύτες σε διάλυμα, όπως οι

διεργασίες προηγμένης οξειδωσης (AOPs) π.χ. η οξείδωση φωτο-Fenton και η ετερογενής φωτοκατάλυση, φαίνεται να αποτελούν πολλά υποσχόμενες εναλλακτικές λύσεις για την αντικατάσταση της χλωρίωσης και θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να βελτιώσουν την απόδοση της τεχνολογίας SODIS, η οποία χρησιμοποιείται σήμερα^[161-162].

Το 1985, οι Matsunaga et al.^[163] ανέφεραν για πρώτη φορά τη χρήση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με TiO_2 , ως διαδικασία αποστείρωσης για την αδρανοποίηση παθογόνων μικρο-οργανισμών, όπως *Escherichia coli*, *Lactobacillus acidophilus* και *Saccharomyces cerevisiae*. Αυτή η προσέγγιση, αποτέλεσε την αφορμή για την πραγματοποίηση αρκετών μελέτες τις τελευταίες τρεις δεκαετίες.

1.5.2. Φυσικοχημικές παράμετροι που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση της *Escherichia coli*

Τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας και της δομής του TiO_2 , η συγκέντρωσή του, η ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας^[164-165], η παρουσία ανιόντων ή οργανικών ουσιών^[166-167], το pH ^[166] και η συγκέντρωση του διαθέσιμου οξυγόνου^[168], διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αδρανοποίηση των βακτηρίων. Πιο συγκεκριμένα, οι ιδιότητες του TiO_2 ^[169], όπως η κρυσταλλική δομή, το ισοηλεκτρικό σημείο (IEP), το μέγεθος των σωματιδίων και το μέγεθος των συσσωματωμάτων παίζουν καθοριστικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση των μικροοργανισμών.

1.5.3. Επίδραση των φυσικοχημικών παραμέτρων του κύριου όγκου του TiO_2

1.5.3.1. Επίδραση της συγκέντρωσης του TiO_2 και της έντασης της ακτινοβολίας

Οι συγκεντρώσεις TiO_2 που χρησιμοποιούνται για τη φωτοκαταλυτική απενεργοποίηση της *E. coli* κυμαίνονται από 0.1 έως 3 g /L. Η συγκέντρωση αυτή εξαρτάται από τα στελέχη της *E.coli*, το είδος της πηγής φωτός και τη γεωμετρία του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται στην εκάστοτε μελέτη. Ωστόσο, σε γενικές γραμμές, σε υψηλή συγκέντρωση TiO_2 (> 2 g/l), η φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση των βακτηρίων μειώνεται, εξαιτίας της περιορισμένης (μικρής) διείσδυσης του φωτός στο εναιώρημα, μειώνοντας τη δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη. Η ταυτόχρονη δράση του

υπεριώδους φωτός στα βακτήρια (άμεση φωτόλυση) επίσης μειώνεται. Αντίθετα, η ένταση του φωτός διαδραματίζει επίσης σημαντικό ρόλο, καθώς προκαλεί διαχωρισμό φορτίου στα σωματίδια του TiO_2 , που οδηγεί στην καταστροφή των κυττάρων. Έχει αναφερθεί ότι η αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας οδηγεί σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής αδρανοποίησης των βακτηρίων^[170-172].

1.5.3.2. Ταυτόχρονη παρουσία ανιόντων και οργανικών ουσιών

Η ταυτόχρονη παρουσία ανιόντων και οργανικής ύλης μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τη φωτοκαταλυτική απολύμανση. Έχει περιγραφεί η επίδραση ανιόντων, όπως τα $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , Cl^- στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση των υδατογενών βακτηρίων. Τα ανιόντα μπορούν να απορροφήσουν φωτοπαραγόμενα ROS (reactive oxygen species) ή σπές $h\nu_B^+$ ^[173-174] και μπορούν να προσροφηθούν εκλεκτικά σε επιφάνειες TiO_2 ^[175-176]. Η προσρόφηση ορισμένων ανιόντων μπορεί να επηρεάσει θετικά ή αρνητικά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ κυττάρου και TiO_2 ^[177]. Η τοξικότητα κάθε ιόντος εξαρτάται από τη συγκέντρωσή του και αποτελεί συμπληρωματικό στρεσογόνο παράγοντα για τα βακτήρια, επηρεάζοντας τον μεταβολισμό τους. Η θολερότητα και η οπτική απορρόφηση αυξάνονται παρουσία ανιόντων και επηρεάζουν την διείσδυση της ακτινοβολίας, και συνεπώς, ελαττώνουν την ικανότητα απορρόφησης της ακτινοβολίας, τόσο στα βακτήρια, όσο και στο TiO_2 .

Η σύνθεση και η συγκέντρωση της οργανικής ύλης στα υδάτινα συστήματα, όπως για παράδειγμα οι χουμικές ενώσεις στα επιφανειακά ύδατα, τα υπόγεια ύδατα και τα απόβλητα, επηρεάζουν την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα οργανικά χρωμοφόρα. Οι οργανικές ενώσεις που υπάρχουν σε αυτά τα ύδατα, μπορούν να επηρεάσουν τη φωτοκαταλυτική απολύμανση είτε θετικά μέσω της ενίσχυσης της παραγωγής ROS, είτε αρνητικά μέσω του ανταγωνισμού με τα βακτήρια για τα φωτοπαραγόμενα οξειδωτικά είδη^[178]. Αυτός ο ανταγωνισμός θα εξαρτηθεί από τη χημική φύση της οργανικής ένωσης και την αλληλεπίδρασή της με την επιφάνεια του TiO_2 .

Η επίδραση της ταυτόχρονης παρουσίας οργανικών μορίων και βακτηρίων μελετήθηκε στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες χρησιμοποιώντας *E.coli*, ρεσορκινόλη και υδροκινόνη ως βιολογικούς και χημικούς στόχους αντίστοιχα. Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία ρεσορκινόλης επηρέασε, σε μεγαλύτερο βαθμό την αδρανοποίηση της *E.coli* σε σύγκριση με την υδροκινόνη. Η ρεσορκινόλη φαίνεται να αλληλεπιδρά με το TiO_2 σχηματίζοντας σύμπλοκα, ενώ τα μόρια της υδροκινόνης δεν αλληλεπιδρούν έντονα με την επιφάνεια του TiO_2 , έχοντας ως αποτέλεσμα μόνο σε μικρή

φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση των χημικών ουσιών, οι οποίες παράγονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας αποδόμησης θα μπορούσε επίσης να παράγει τοξικά παρα-προϊόντα που μπορούν να επηρεάσουν θετικά ή αρνητικά τη διαδικασία της αδρανοποίησης^[167].

1.5.3.3. Επίδραση pH

Πρόσφατα αναφέρθηκε ότι η φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση της *E.coli*, χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα TiO_2 δεν διαφοροποιούταν για τιμές pH μεταξύ του 4 και του 9 ^[166], αποδεικνύοντας ότι το εύρος του pH επηρεάζει επίσης την επιβίωση των βακτηρίων, πέρα από τις ιδιότητες του χρησιμοποιούμενου TiO_2 . Για παράδειγμα, η τροποποίηση του pH κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης με διαδοχική προσθήκη οξέος (χωρίς παρουσία TiO_2), είχε σαν αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη μείωση των βακτηρίων σε σύγκριση με το μη οξινισμένο σύστημα. Αυτό υποδηλώνει ότι η φωτοκαταλυτική απολύμανση προκύπτει από το συσσωρευτική και πιθανά συνεργατική δράση τριών παραγόντων: της τροποποίησης του pH, της ακτινοβολίας και των φωτο-παραγόμενων οξειδωτικών ειδών στο διάλυμα/εναιώρημα.

Το pH του διαλύματος τροποποιεί το επιφανειακό φορτίο του TiO_2 , καθώς και το φορτίο της εξωτερικής μεμβράνης των βακτηρίων. Το ισοηλεκτρικό σημείο των σωματιδίων του ανατάση είναι κοντά στο 6 με 7 ^[179]. Όταν το αρχικό pH του διαλύματος βρίσκεται κάτω από το δυναμικό z (ζ-ζήτα), τα σωματίδια του ανατάση καθίστανται ελαφρώς θετικά φορτισμένα, ενώ όταν το pH βρίσκεται πέρα από αυτή την τιμή, τα επιφανειακά σωματίδια θα φορτιστούν αρνητικά. Τα κύτταρα *E.coli* έχουν επίσης ένα δυναμικό ζ της τάξης του 4.3 ^[180]. Έτσι, σε φυσιολογικές συνθήκες pH (pH~7), μπορεί να λάβει χώρα αλληλεπίδραση μεταξύ των ελαφρώς θετικά φορτισμένων επιφανειακών σωματιδίων TiO_2 και των αρνητικά φορτισμένων κυτταρικών μεμβρανών, επηρεάζοντας τη διαδικασία της αδρανοποίησης^[177]. Σε μια αυστηρά ηλεκτροστατική βάση, η μείωση του πληθυσμού της *E.coli* θα πρέπει να είναι πολύ λιγότερο ευνοϊκή σε τιμές pH υψηλότερες του 7 και μικρότερες του 4.3, καθώς τα κύτταρα της *E.coli* και η επιφάνεια του TiO_2 είναι είτε αρνητικά είτε θετικά φορτισμένα, δημιουργώντας απωθητικές δυνάμεις μεταξύ των κυττάρων και των σωματιδίων του TiO_2 .

Επιπλέον, μια αλλαγή στο αρχικό pH του διαλύματος που περιέχει χημικές ουσίες και βακτήρια θα αλλάξει όχι μόνο την ισορροπία ορισμένων ανιόντων και του ίδιου του TiO_2 , αλλά και την ιοντική ισχύ, καθώς και θα οδηγήσει σε μεταβολή των

αλληλεπιδράσεων μεταξύ του TiO_2 και των βακτηρίων, και συνεπώς στην απόκριση των βακτηρίων στην ακτινοβολία.

1.5.3.4. Συγκέντρωση οξυγόνου

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα μόρια διαλυμένου οξυγόνου (DO) είναι δέκτες ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 και μετασχηματίζονται σε ρίζες ανιόντων υπεροξειδίου. Παρατηρήθηκε ότι η παρουσία οξυγόνου ενίσχυσε τη διαδικασία αδρανοποίησης. Η επίδραση του οξυγόνου στη φωτοκαταλυτική απενεργοποίηση των βακτηρίων είναι κρίσιμη σε υδατικά δείγματα που περιέχουν μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης. Για πρακτικούς λόγους, η οξυγόνωση των υδάτων φαίνεται να είναι απαραίτητη για την πρόληψη της αναστολής της βακτηριακής απενεργοποίησης^[168]. Οι Wei et al.^[181] ανέφεραν ότι η βακτηριοκτόνος δραστηριότητα αυξήθηκε με τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου σε εναιωρήματα TiO_2 υπό ηλιακή ακτινοβολία. Ο προστιθέμενος αερισμός άσκησε δραματική επίδραση στη βακτηριακή απενεργοποίηση των ακτινοβολημένων TiO_2 εναιωρημάτων, όταν άλλαζε το αέριο που εισαγόταν από 100% O_2 σε 100% N_2 .

1.5.4. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά TiO_2

Οι Gumy et al.^[169] περιέγραψαν την αδρανοποίηση της E.coli σε εναιωρήματα, εξετάζοντας 13 διαφορετικά δείγματα TiO_2 , τα οποία διέθεταν διαφορετική κρυσταλλική δομή, ισοηλεκτρικό σημείο, ειδική επιφάνεια (S), αρχικό μέγεθος σωματιδίων και μέγεθος συσσωματωμάτων. Εκτός από δύο δείγματα μικτής κρυσταλλικής φάσης ανατάση-ρουτιλίου, όλα τα υπόλοιπα δείγματα αποτελούνταν από 100% ανατάση. Το μέγεθος σωματιδίων των δειγμάτων TiO_2 κυμαινόταν από περίπου 5 έως 700 nm και με επιφάνειες BET που κυμαίνονταν από 9 έως 335 m^2/g . Το ισοηλεκτρικό σημείο και το μέγεθος συσσωμάτωσης των δειγμάτων προσδιορίστηκαν με ηλεκτροακουστικές μετρήσεις ζ δυναμικού και αξιολογήθηκαν σε διαφορετικές τιμές pH. Το μέγεθος των συσσωματωμάτων φάνηκε να εξαρτάται από την τιμή pH του εναιωρήματος, ενώ το ισοηλεκτρικό σημείο των δειγμάτων του TiO_2 κυμαινόταν από όξινες έως ουδέτερες τιμές.

Παρουσιάζει ενδιαφέρον το γεγονός ότι, η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων και το μέγεθος των συσσωματωμάτων φάνηκε να μην συσχετίζονται με την αδρανοποίηση της E.coli. Ωστόσο, τα επιφανειακά φορτία φάνηκε να

διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αλληλεπίδραση TiO_2 και βακτηρίων. Πράγματι, το αρνητικά φορτισμένο TiO_2 , δηλαδή το TiO_2 με όξινο ισοηλεκτρικό σημείο, δεν ήταν αποτελεσματικό στην κινητική αδρανοποίησης της *E.coli*, πιθανά λόγω των ηλεκτροστατικών απωθήσεων με την εξωτερική μεμβράνη του βακτηρίου. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε κατά τη διερεύνηση της φωτοκατάλυσης σε διαφορετικές τιμές pH. Από την άλλη πλευρά, το δείγμα μικτής κρυσταλλικής φάσης ανατάση-ρουτιλίου παρουσίασε υψηλότερη δραστικότητα ως προς την αδρανοποίηση, σε σχέση με τον καθαρό ανατάση. Σε αυτή την περίπτωση, η μεταφορά των φωτο-παραγόμενων ηλεκτρονίων θεωρείται ότι ενισχύεται^[181]. Όπως προκύπτει από αυτά τα αποτελέσματα, η μέθοδος παρασκευής, το επιφανειακό φορτίο, το μέγεθος των συσσωματωμάτων και οι κρυσταλλικές φάσεις TiO_2 συνδυαστικά, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση των βακτηρίων. Περαιτέρω βελτιστοποίηση αυτών των παραμέτρων, πιθανά να οδηγήσει σε αύξηση της βακτηριακής αδρανοποίησης (Πίνακας 1.3).

Πίνακας 1.3.: Σύνοψη της επίδρασης των φυσικοχημικών παραμέτρων στην φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση της *E.coli* με TiO_2 ^[182].

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ E.COLI
Ένταση ακτινοβολίας	Η ενίσχυση της αδρανοποίησης των βακτηρίων σχετίζεται με την ένταση της ακτινοβολίας.
Διακοπή ακτινοβολίας	Η συνεχής ακτινοβολία είναι πιο αποτελεσματική από την ακτινοβολία κατά διαστήματα.
Βέλτιστη συγκέντρωση TiO_2	Η συγκέντρωση εξαρτάται από την ένταση της ακτινοβολίας, τον τύπο του αντιδραστήρα και τη συγκέντρωση των βακτηρίων.
Παρουσία ανιόντων	Οδηγεί σε θετικές και αρνητικές επιπτώσεις, όπως η παρεμπόδιση των ενεργών θέσεων στο TiO_2 , η συλλογή φωτο-παραγόμενων ROS και $h_{\nu b}^+$ και επηρεάζουν αρνητικά ή θετικά τις αλληλεπιδράσεις TiO_2 -βακτηρίων.
Παρουσία οργανικών ουσιών	Θετική επίδραση δημιουργώντας επιπλέον ROS μέσω της αντίδρασης φωτοευαισθησίας.

	Αρνητική επίδραση από τα συστατικά που απορροφούν την UV ακτινοβολία και τον ανταγωνισμό των ROS με τα κύτταρα των βακτηρίων.
pH	Το pH μεταβάλλει την επιβίωση των βακτηρίων, το ισοηλεκτρικό σημείο του TiO ₂ και των κυττάρων και τις αλληλεπιδράσεις TiO ₂ -βακτηρίων.
Συγκέντρωση O₂	Οι υψηλές συγκεντρώσεις O ₂ οδηγούν στη μείωση της επανασύνδεσης e ⁻ /h ⁺ και στην ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης των ROS.
Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του TiO₂	Η παρουσία μικτής φάσης ρουτιλίου-ανατάση παρουσίασε υψηλή ικανότητα φωτοκαταλυτικής αδρανοποίησης των βακτηρίων. Το ισοηλεκτρικό σημείο του TiO ₂ διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις αλληλεπιδράσεις TiO ₂ -βακτηρίων.

1.5.5. Βιολογικές παράμετροι

Διάφορες βιβλιογραφικές μελέτες αναφέρουν ότι οι διεργασίες φωτοκαταλυτικής αδρανοποίησης σε σωματίδια TiO₂, εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από δύο βιολογικές παραμέτρους, και πιο συγκεκριμένα, την αρχική βακτηριακή συγκέντρωση και τη φυσιολογία των βακτηρίων.

1.5.5.1. Αρχική βακτηριακή συγκέντρωση

Ο αρχικός πληθυσμός των βακτηρίων αποτελεί μια σημαντική παράμετρο κατά την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης. Παραδείγματα φωτοκαταλυτικής αδρανοποίησης, ξεκινώντας από τέσσερις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις *E. coli*, επιβεβαίωσαν ότι απαιτείται περισσότερος χρόνος για τη βακτηριακή αδρανοποίηση όταν η αρχική βακτηριακή συγκέντρωση είναι υψηλή, καθώς υπό αυτές τις συνθήκες, τα νεκρά κύτταρα και τα εκκρινόμενα ενδοκυτταρικά συστατικά των βακτηρίων μπορεί να ανταγωνίζονται για τα φωτο-παραγόμενα ROS ή να εμποδίζουν τη διείσδυση της ακτινοβολίας, προστατεύοντας με αυτόν τον τρόπο τα εναπομείναντα βακτήρια. Επιπλέον, η βακτηριακή αδρανοποίηση ακολουθεί μια συμπεριφορά κινητικής πρώτης τάξης^{[183-}

^{185]}. Ωστόσο, αν και σε υψηλή αρχική βακτηριακή συγκέντρωση απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι για να επιτευχθεί η ολική αδρανοποίηση των κυττάρων, ο αρχικός ρυθμός αδρανοποίησης, ο οποίος εκφράζεται σε CFU min⁻¹ ml⁻¹, είναι 10⁴ φορές υψηλότερος για αρχική συγκέντρωση ίση με 10⁷ CFU ml⁻¹, από ότι για ένα δείγμα με αρχική συγκέντρωση ίση με 10² CFU ml⁻¹.

1.5.5.2. Φυσιολογία βακτηρίων

Οι επιδράσεις της κατάστασης ανάπτυξης της E.coli στην απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία έχουν καταγραφεί^[186-187]. Υπάρχουν αρκετές μελέτες που αναφέρουν ότι η στάσιμη φάση των βακτηρίων είναι πιο ανθεκτική στην αδρανοποίηση σε σχέση με την εκθετική φάση της ανάπτυξής τους. Η απόκριση της στατικής φάσης στις περιβαλλοντικές μεταβολές περιλαμβάνει τη σύνθεση μιας σειράς πρωτεϊνών, οι οποίες προσδίδουν στην E.coli αντίσταση σε θερμικό σοκ, οξείδωση (για παράδειγμα μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας), υπερ-ωσμωτικότητα, οξύτητα και έλλειψη θρεπτικών συστατικών^[188-189]. Η βακτηριακή αδρανοποίηση εξαρτάται όχι μόνο από τον τύπο των βακτηρίων, αλλά και από τη φάση της ανάπτυξής τους^[185] (Πίνακας 1.4).

Πίνακας 1.4.: Σύνοψη της επίδρασης των βιολογικών παραμέτρων στην φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση της E.coli με TiO₂^[182].

ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ E.COLI
Αρχική συγκέντρωση βακτηρίων	Ο χρόνος που απαιτείται για την αδρανοποίηση του συνόλου των κυττάρων των βακτηρίων αυξάνεται με την αρχική συγκέντρωση των βακτηρίων.
Φυσιολογία βακτηρίων	Τα βακτήρια στη στατική φάση αδρανοποιήθηκαν σε μικρότερο ποσοστό σε σχέση με τα βακτήρια που βρίσκονταν στην εκθετική φάση ανάπτυξης.

1.5.6. Προτεινόμενοι μηχανισμοί για μείωση βακτηρίων με φωτοκατάλυση TiO₂

Λίγες μόνο μελέτες σχετικά με τους μηχανισμούς που οδηγούν σε κυτταρικό θάνατο ή αδρανοποίηση κυττάρων έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι στιγμής^[189]. Ο μηχανισμός δεν είναι πλήρως κατανοητός και ορισμένες εξηγήσεις είναι

αμφιλεγόμενες. Ο πρώτος μηχανισμός θανάτωσης που προτείνεται στη βιβλιογραφία, υποδεικνύει την οξειδωση του ενδοκυτταρικού συνενζύμου A (CoA), το οποίο καταστέλλει την κυτταρική αναπνοή, και στη συνέχεια, προκαλεί κυτταρικό θάνατο, ως αποτέλεσμα της άμεσης επαφής μεταξύ του TiO_2 και του κυττάρου-στόχου^[163]. Ο δεύτερος τρόπος θανάτωσης που συναντάται είναι ότι ο βακτηριακός θάνατος προκαλείται από μια σημαντική διαταραχή στην κυτταρική διαπερατότητα και από την αποσύνθεση των κυτταρικών τοιχωμάτων^[172]. Προτείνεται ότι οι βλάβες του κυτταρικού τοιχώματος πραγματοποιούνται πριν από τη βλάβη της κυτταροπλασματικής μεμβράνης^[190-191]. Η φωτοκαταλυτική επίδραση αυξάνει προοδευτικά τη διαπερατότητα των κυττάρων, και στη συνέχεια, επιτρέπει την εκροή ενδοκυτταρικών συστατικών, έχοντας τελικά ως αποτέλεσμα τον κυτταρικό θάνατο.

Πράγματι, ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής μείωσης των κυττάρων ακόμη διερευνάται. Συχνά η συνεργατική δράση της ακτινοβολίας και των δραστικών χημικών ειδών οξυγόνου (Reactive Oxygen Species – ROS) παραμελείται και οι προτεινόμενοι μηχανισμοί λαμβάνουν υπόψη μόνο την επίδραση των ριζών υδροξυλίου, που προκαλούνται από τη φωτοκατάλυση. Ωστόσο, υπάρχουν πειραματικά στοιχεία που αποδεικνύουν ότι η ακτινοβολία UV-A (τα μήκη κύματος UV-C και UV-B δεν λαμβάνονται υπόψη, επειδή δεν είναι άφθονα στην επιφάνεια της Γης), θα μπορούσε να επηρεάσει τις αντιοξειδωτικές άμυνες της *E.coli* και να αποδομήσει ενδοκυτταρικές πρωτεΐνες που περιέχουν σίδηρο, επιτρέποντας την απελευθέρωσή του στο εσωτερικό του κυττάρου^[190]. Έτσι, σε γενικές γραμμές, η μείωση της *E.coli* θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα λόγω της συνεργατικής δράσης τριών διεργασιών: της φωτοκαταλυτικής παραγωγή ROS, των νανοσωματιδίων TiO_2 υπό σκοτεινές συνθήκες και της εφαρμόσιμης UV-A ακτινοβολίας.

1.5.6.1. Επίδραση της UV-A ακτινοβολίας και των νανοσωματιδίων TiO_2 άνευ ακτινοβολίας

Η UV-A ακτινοβολία δεν επηρεάζει άμεσα το DNA. Ωστόσο, αρκετές μελέτες έχουν αναφέρει ότι αντιοξειδωτικά ένζυμα, όπως η υπεροξειδική δισμουτάση (SOD) και η καταλάση ενδέχεται να απενεργοποιηθούν μέσω της επίδρασης ακτινοβολίας UV-A^[191]. Έτσι, η ενδοκυτταρική παρουσία των O_2^- και H_2O_2 δεν μπορεί να αποκλειστεί. Επιπλέον, πρωτεΐνες που περιέχουν σίδηρο, μπορούν επίσης να υφίστανται μερική αποδόμηση, απελευθερώνοντας ιόντα δισθενούς Fe στο εσωτερικό του κυττάρου^[190-191].

Από την άλλη πλευρά, έχει προταθεί^[177] ότι η απλή επαφή ή η προσρόφηση μεταξύ των νανοσωματιδίων TiO_2 και των βακτηρίων μπορεί να προκαλέσει βλάβη στην ακεραιότητα του κυτταρικού περιβλήματος, και πιο συγκεκριμένα, στην διαπερατότητα της εξωτερικής μεμβράνης, καθώς το TiO_2 αποτελεί αποξεστικό υλικό και αυτό μπορεί να οδηγήσει στη διείσδυση επιβλαβών ουσιών. Αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί να ευνοηθεί σε ουδέτερο pH. Έτσι, έχει προταθεί ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων TiO_2 άνευ ακτινοβολίας θα μπορούσαν να συμμετέχουν στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση των βακτηρίων.

1.5.6.2. Αδρανοποίηση κυττάρων μέσω ακτινοβόλησης νανοσωματιδίων TiO_2

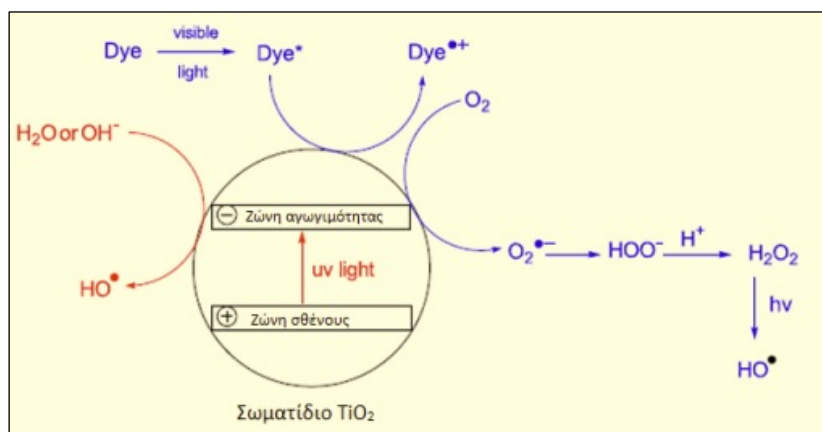
Σε προηγούμενες παραγράφους, αναφέρθηκε ότι η ακτινοβόληση των νανοσωματιδίων TiO_2 οδηγεί στη δημιουργία ROS, όπως OH^\bullet και $\text{O}_2^{\bullet-}$ ριζών, $^1\text{O}_2$ και H_2O_2 . Συχνά, η αδρανοποίηση των βακτηρίων μετά την ακτινοβόληση του διοξειδίου του τιτανίου, συσχετίζεται με την επίθεση των ριζών υδροξυλίου στην εξωτερική μεμβράνη των βακτηρίων. Έτσι, μόνο οι ρίζες υδροξυλίου που παράγονται σε ακτινοβολημένες επιφάνειες TiO_2 και κοντά στο τοίχωμα των βακτηρίων μπορεί να ευθύνονται για την καταστροφή της εξωτερικής μεμβράνης. Ωστόσο, λόγω της υψηλής δραστηριότητας και της μικρής διάρκειας ζωής των ριζών υδροξυλίου, που προκαλούνται από την ακτινοβόληση του TiO_2 , δεν μπορούν να διεισδύσουν στο κύτταρο και να επιτεθούν στα ζωτικά μέρη των βακτηρίων, όπως το DNA^[192]. Ωστόσο, οι ρίζες υπεροξειδίου θα μπορούσαν να διαδραματίσουν έμμεσο ρόλο παράγοντας H_2O_2 , το οποίο μπορεί να μεταβάλει τη διαπερατότητα της εξωτερικής κυτταρικής μεμβράνης και να διεισδύσει στο εσωτερικό του κυττάρου^[191].

Τέλος, τα άλλα ROS που παράγεται μέσω της ετερογενούς φωτοκατάλυσης του TiO_2 είναι το $^1\text{O}_2$, το οποίο έχει διάρκεια ζωής μεγαλύτερη (μικρο-δευτερόλεπτα) από αυτήν της ρίζας υδροξυλίου (νανο-δευτερόλεπτα)^[192]. Το $^1\text{O}_2$ μπορεί να αντιδράσει με λιπαρά οξέα και πρωτεΐνες, που συνθέτουν την κυτταρική μεμβράνη και οδηγεί στην έναρξη αντιδράσεων στην εξωτερική μεμβράνη που οδηγεί στην καταστροφή του κυττάρου^[193].

1.6. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ενώσεων με χρήση TiO_2 καταλύτη

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση των διαφόρων οργανικών ενώσεων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο εμφανίζεται κατά τον φωτισμό της ετεροεπαφής μεταξύ ενός ημιαγωγού, που περιέχει κατάλληλα οξειδοαναγωγικά συστήματα, και ενός διαλύματος οργανικής βάσης (για παράδειγμα μιας χρωστικής ουσίας - dye). Ο μηχανισμός αυτός διενεργείται πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, στη συγκεκριμένη περίπτωση του TiO_2 , όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες παραγράφους. Όσο πιο μεγάλη και προσβάσιμη στα μόρια των οργανικών ενώσεων του ρύπου είναι η επιφάνεια αυτή, τόσο πιο αποδοτική θα είναι η αποδόμησή τους. Για τον λόγο αυτό, σε υγρά διαλύματα ρυπαντών, τα οποία περιέχουν σωματίδια του καταλύτη, είναι προτιμητέο η διάσταση του κάθε σωματιδίου να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη (διαστάσεις micro ή nano).

Κατά τον φωτισμό του συστήματος TiO_2 - ρύπου, με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος (υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας), τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους διεγείρονται, απορροφώντας ενέργεια $h\nu \geq E_g$ ($E_g = 3.2\text{eV}$), με αποτέλεσμα να μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους κενές θέσεις ηλεκτρονίων (οπές). Το εξιόνιο στην συνέχεια μπορεί συμμετάσχει σε μια σειρά οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με διάφορα μόρια που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Τα φωτο-παραγόμενα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας μπορούν να προκαλέσουν αναγωγή της χρωστικής ή να αντιδράσουν με αποδέκτες ηλεκτρονίων, όπως μόρια O_2 , προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη ή διαλυμένα στο νερό, ανάγοντάς τα σε υπεροξειδικές ισχυρές ανιοντικές ρίζες $\text{O}_2^{\cdot-}$. Αντίστοιχα οι φωτοπαραγόμενες οπές στη ζώνη σθένους, μπορούν να προκαλέσουν οξείδωση στα οργανικά μόρια της χρωστικής προς τον σχηματισμό R^+ ή να αντιδράσουν με ανιόντα OH^- ή με μόρια H_2O , οξειδώνοντάς τα προς τον σχηματισμό ριζών OH^{\cdot} . Τόσο οι ρίζες $\text{O}_2^{\cdot-}$, όσο και οι ρίζες OH^{\cdot} μαζί με άλλα οξειδωτικά μέσα (peroxide radicals) είναι υπεύθυνα για την φωτοαποδόμηση των οργανικών χρωστικών μορίων. Τελικώς, οι οξειδωτικές ρίζες προκαλούν την οξείδωση των οργανικών μορίων, σχηματίζοντας ενδιάμεσα (αλδεΐδες, οξέα) και τελικά προϊόντα (CO_2 , H_2O και διάφορα ανόργανα ιόντα) (Εικόνα 1.8) ^[194-196].



Εικόνα 1.8.: Μηχανισμός παραγωγής οξειδωτικών μέσων στην επιφάνεια καταλύτη TiO_2 κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών μορίων ^[196].

Η άμεση και η έμμεση φωτοκαταλυτική πορεία αντιδράσεων είναι οι δύο διαφορετικοί προτεινόμενοι μηχανισμοί εξήγησης για τη φωτοαποδόμηση οργανικών ρύπων στην υγρή φάση.

1.6.1. Άμεση φωτοκαταλυτική πορεία αντιδράσεων - Μοντέλο Langmuir-Hinshelwood

Η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί γενικά να εξηγηθεί βάσει του μοντέλου Langmuir – Hinshelwood. Κατά το μοντέλο αυτό οι φωτοπαραγόμενες σπές παγιδεύονται από τα προσροφημένα, στην επιφάνεια του καταλύτη, μόρια του ρύπου προς τον σχηματισμό δραστικών ριζών οι οποίες μπορούν να διασπαστούν στην συνέχεια σαν αποτέλεσμα της επανασύνδεσης φορέων. Ο καταλύτης σε αυτή τη διαδικασία αναγεννιέται (regenerated). Η εξίσωση Langmuir – Hinshelwood μπορεί να εκφραστεί ως εξής^[197]:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r k_a C} \quad (1.4)$$

όπου r είναι ο ρυθμός αντίδρασης οξείδωσης των αντιδρώντων (mg/L min), k_r είναι η ειδική σταθερά αντίδρασης οξείδωσης των αντιδρώντων (mg/L min), k_a είναι η σταθερά ισορροπίας των αντιδρώντων και C είναι η συγκέντρωση του ρύπου. Όταν η συγκέντρωση του ρύπου αρχικά, C_0 , είναι πολύ μικρή (συγκέντρωση mM), τότε η εξίσωση 1.4 μπορεί να απλοποιηθεί σε μια εξίσωση πρώτης τάξης:

$$\ln \frac{C_o}{C} = k_{app} t \quad \text{ή} \quad C = \exp(-k_{app} t) \quad (1.5)$$

Το διάγραμμα $f\left(\ln \frac{C_o}{C}\right) = time$ αντιπροσωπεύει μια, προσαρμοσμένη, ευθεία γραμμή όπου η κλίση της ορίζει τη φαινόμενη σταθερά ταχύτητα αντίδρασης πρώτης τάξης k_{app} . Γενικά οι κινητικές αντίδρασης πρώτης τάξης είναι κατάλληλες για τη μελέτη φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων όπου η αρχική συγκέντρωση του ρύπου είναι μερικά ppm. Πολλές μελέτες που έχουν ακολουθήσει αυτή την προσέγγιση έχουν επιβεβαιώσει το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood [198-199].

1.6.2. Έμμεση φωτοκαταλυτική πορεία αντιδράσεων

Σε αυτή την έμμεση διαδικασία το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής φωτοπαράγεται στην επιφάνεια του καταλύτη. Ακολουθώς, οι οπές παγιδεύονται από μόρια H_2O , οδηγώντας στον σχηματισμό δραστικών ριζών OH^\bullet και H^\bullet . Οι ρίζες OH^\bullet μπορούν να σχηματίσουν είτε H_2O_2 ή να προσβάλουν απευθείας την οργανική ένωση, ώστε να παραχθούν κάποια ενδιάμεσα προϊόντα. Επιπλέον, τα φωτο-παραγόμενα ηλεκτρόνια μπορούν να παγιδευτούν από μόρια O_2 και να σχηματιστούν υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες μπορούν να ξεκινήσουν μια σειρά αντιδράσεων και να παραχθεί HO_2^\bullet και H_2O_2 . Τελικά, οι οξειδωτικές ρίζες που σχηματίζονται κατά τη διεργασία αυτή είναι υπεύθυνες για την οξείδωση των οργανικών μορίων, σχηματίζοντας ενδιάμεσα (αλδεΐδες, οξέα) και τελικά προϊόντα (CO_2 , H_2O και διάφορα ανόργανα ιόντα).

1.6.3. Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών μορίων

1.6.3.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ρύπου

Η ποσότητα της χρωστικής που απορροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στη φωτοκατάλυση, δεδομένου ότι μόνο αυτή συνεισφέρει στη φωτοκαταλυτική διεργασία, και όχι η χρωστική στον υπόλοιπο όγκο του διαλύματος. Σε γενικές γραμμές, το ποσοστό αποδόμησης του ρύπου μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της χρωστικής, ενώ άλλοι παράγοντες παραμένουν σταθεροί, όπως για παράδειγμα η ποσότητα του καταλύτη, το pH κτλ. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο

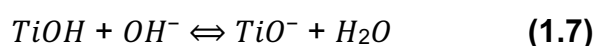
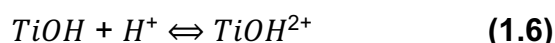
γεγονός, ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης περισσότερα οργανικά μόρια απορροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη, με αποτέλεσμα λιγότερος αριθμός φωτονίων να μπορεί να τον διεγείρει, και κατ' επέκταση να παράγονται λιγότερες οξειδωτικές ρίζες OH^\cdot , που ευθύνονται για την αποδόμηση των οργανικών μορίων^[200].

1.6.3.2. Επίδραση ποσότητας καταλύτη

Η αποδόμηση των οργανικών μορίων επηρεάζεται επίσης από την ποσότητα του καταλύτη, αλλά και την συσσωμάτωση των σωματιδίων του για μεγάλες ποσότητες καταλύτη. Με αύξηση της συγκέντρωσης καταλύτη στο φωτοκαταλυτικό διάλυμα, αυξάνεται και η αποδόμηση του ρύπου. Η αύξηση της ποσότητας καταλύτη πρακτικά αυξάνει τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του καταλύτη (ειδική ενεργώς επιφάνεια), με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των οξειδωτικών ριζών OH^\cdot , που μπορούν να πάρουν μέρος στον αποχρωματισμό του ρύπου. Πάνω από κάποιο όριο ποσότητας καταλύτη, το διάλυμα γίνεται θολό και αποτρέπει τη διείσδυση της ακτινοβολίας, ώστε να μην είναι δυνατή η έναρξη της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, και τελικά, ο ρύπος να μην αποδομείται ^[201-202].

1.6.3.3. Επίδραση του pH

Η ερμηνεία της επίδρασης των διαφορετικών τιμών pH, του διαλύματος καταλύτη/ρύπου στην απόδοση της φωτοαποδόμησης μιας χρωστικής είναι αρκετά δύσκολη, εξαιτίας των διαφόρων ρόλων που παίζει κατά την διάρκεια της φωτοχημικής διαδικασίας. Αρχικά, συνδέεται με την κατάσταση ιονισμού της επιφανείας του TiO_2 σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



όσο και με αυτή των αντιδρώντων χρωστικών και προϊόντων αντίδρασης, όπως οξέα και αμίνες. Οι διακυμάνσεις στο pH του αιωρήματος επηρεάζουν την προσρόφηση των χρωστικών μορίων πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 , ένας παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική οξείδωση. Οι Bahnemann et. al.^[176] έχουν μελετήσει και διαπιστώσει ότι οι επιφανειακές ιδιότητες μεταλλικών οξειδίων υπό

συνθήκες όξινου περιβάλλοντος επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση. Το σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge) ή το ισοηλεκτρικό σημεία του TiO_2 (P25) βρίσκεται στο $\text{pH} = 6.5$ [203]. Έτσι η επιφάνεια του TiO_2 φορτίζεται θετικά για τιμές pH μικρότερες από αυτό. Δεύτερον, οι ρίζες OH^\bullet σχηματίζονται από την αντίδραση ανάμεσα στα ιόντα OH^- και τις φωτοπαραγόμενες οπές. Οι θετικές οπές θεωρούνται τα κύρια οξειδωτικά μέσα για χαμηλές τιμές pH , ενώ για ουδέτερες και μεγαλύτερες τιμές θεωρούνται οι ρίζες OH^\bullet [204-205]. Σε αλκαλικά διαλύματα οι ρίζες OH^\bullet είναι ευκολότερο να σχηματιστούν με την οξείδωση περισσότερων ιόντων OH^- προσροφημένα πάνω στην καταλυτική επιφάνεια, ευνοώντας έτσι την αποδόμηση των οργανικών χρωστικών μορίων [206]. Πρέπει να αναφερθεί ότι σε αλκαλικά διαλύματα είναι πιθανόν ο σχηματισμός των ριζών OH^\bullet να αποτρέπεται εξαιτίας της απωστικής δύναμης Coulomb που αναπτύσσεται μεταξύ των ιόντων OH^- και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του TiO_2 , μειώνοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική οξείδωση. Οι υψηλές τιμές pH έχουν βρεθεί να ευνοούν την φωτο-οξείδωση ακόμα και για ανιοντικές ρίζες, όπου η προσρόφηση των αρνητικών χρωστικών μορίων στην αρνητικά φορτισμένη καταλυτική επιφάνεια θα έπρεπε να δυσκολεύει τον σχηματισμό των ριζών OH^\bullet , λόγω άπωσης όμοιων φορτίων [207]. Για χαμηλές τιμές pH , η οξείδωση που προκαλείται από τα φωτο-παραγόμενα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας πιθανότατα παίζει σημαντικό ρόλο στη διάσπαση των δεσμών της χρωστικής.

1.6.3.4. Επίδραση έντασης ακτινοβολίας και χρόνου ακτινοβόλησης

Η ένταση και το είδος της φωτεινής πηγής (UV-A/B/C, τεχνητό ορατό φως, ηλιακό φως), αλλά και ο χρόνος ακτινοβόλησης παίζουν σημαντικό ρόλο στην φωτοκαταλυτική οξείδωση. Έχει αναφερθεί ότι για χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας (0–20 mW/cm^2), οι ταχύτητες αντιδράσεις και οι ρυθμοί οξείδωσης παρουσιάζουν μια γραμμική αύξηση (1ης τάξης) με την αύξηση της έντασης [208]. Για ενδιάμεσες τιμές έντασης ακτινοβολίας (περίπου 25 mW/cm^2), οι ρυθμοί οξείδωσης εξαρτώνται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης (1/2ης τάξης) [209], ενώ για υψηλότερες εντάσεις οι ρυθμοί είναι ανεξάρτητοι της έντασης ακτινοβολίας. Τα παραπάνω πιθανότερο να συμβαίνουν εξαιτίας της κυρίαρχης διαδικασίας του σχηματισμού φορέων που επικρατεί για χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, σε σχέση με τη διαδικασία επανασύνδεσης που θεωρείται αμελητέα. Ωστόσο, με την αύξηση της έντασης ακτινοβολίας ο ρυθμός σχηματισμού του ζευγαριού e_{cb}^-/h_{vb}^+ ανταγωνίζεται εκείνον της επανασύνδεσής του προκαλώντας μειωμένη δράση στη φωτοκαταλυτική οξείδωση. Έχει αποδειχθεί ότι το

ποσοστό αποχρωματισμού και της φωτοαποδόμησης των οργανικών μορίων αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου ακτινοβολήσης. Ο ρυθμός αντίδρασης μειώνεται με τον χρόνο ακτινοβολήσης αφού ακολουθεί φαινόμενες κινητικές αντιδράσεων πρώτης τάξης. Επιπλέον, παρατηρείται ανταγωνισμός στην αποδόμηση των ρύπων, καθώς μπορεί να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις μεταξύ αντιδρώντων και των ενδιάμεσων παραγόμενων προϊόντων. Οι αργές κινητικές αποδόμησης των χρωστικών έπειτα από κάποιο συγκεκριμένο χρόνο ακτινοβολήσης οφείλονται: (i) στη δυσκολία μετασχηματισμού των N-ατόμων των μορίων της χρωστικής σε οξειδωμένες χημικές ενώσεις αζώτου, (ii) στις αργές αντιδράσεις μεταξύ αλειφατικών ενώσεων μικρής αλυσίδας με τις ρίζες OH^{*}, (iii) στον μικρό χρόνο ζωής του φωτοκαταλύτη λόγω απενεργοποίησης των ενεργών του κέντρων εξαιτίας εναπόθεσης σχηματιζόμενων παραπροϊόντων πάνω σε αυτά, όπως για παράδειγμα άνθρακα, κτλ.^[210]

1.6. Στόχος της διατριβής

Από τη βιβλιογραφική επισκόπηση που προηγήθηκε είναι φανερό η ανάγκη της επέκτασης της έρευνας στη σύνθεση βελτιστοποιημένης νανοσκόνης TiO₂ ως αποδοτικού φωτοκαταλύτη που να είναι σε θέση να δρα αποτελεσματικά στην περιοχή του υπεριώδους είτε του ορατού φωτός και να στοχεύει στην αποδόμηση υγρών και αέριων ρύπων σε ποικίλες εφαρμογές. Η φωτοκαταλυτική δράση των νέων παραγόμενων υλικών με βάση την τιτανία μελετήθηκε εφόσον οι παραγόμενες νανοσκόρες ακινητοποιήθηκαν σε διάφορους φορείς (π.χ. μεταλλική μήτρα, σε υαλώδεις σφαίρες ή τέθηκαν σε διάλυμα διασποράς) για να εφαρμοσθούν στις αντίστοιχες εφαρμογές που απαιτούν αυτό-καθαριζόμενες και αντιμικροβιακές συμπεριφορές νανο-υλικών.

Συγκεκριμένα στην παρούσα διδακτορική διατριβή συντέθηκαν νανοδομημένα υλικά με βάση το οξείδιο του τιτανίου- TiO₂, τα οποία μέσω της φωτοκαταλυτικής τους δράσης στόχευαν στην αποικοδόμηση αέριων ρύπων, οργανικών ρύπων και στην ενίσχυση της αντιμικροβιακής τους συμπεροφοράς. Στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε νανοδομημένη τιτανία, είτε η εμπορικά διαθέσιμη είτε αυτή που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο λύματος-πηκτής (sol-gel) με χημική ή μη χημική τροποποίηση, η οποία ακινητοποιήθηκε σε μεταλλική μήτρα με ηλεκτροχημική μέθοδο, σε γυάλινες σφαίρες με τη μέθοδο της εμβάπτισης (dip-coating), είτε χρησιμοποιήθηκε σε αιώρημα για διαφορετικές εφαρμογές. Επισημαίνεται ότι μελετήθηκαν όλα τα υλικά όσον αφορά τη

μικρο- δομή τους, τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και τη φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα.

1.7. Βιβλιογραφία 1^{ου} Κεφαλαίου

1. Budavari, S., An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals, merck index, Merck, Whitehouse Station, (1996), 12th edition, 1617
2. Renz, C., Photoreactions of oxides of titanium, cerium and earth acids. *Helvetica Chimica Acta*, (1921), 4 (0), 961–968
3. Keidel, E., Die Beeinflussung der Lichtecktheit von Teerfarblacken durch Titanweiss (The effect on the light fastness of coal tar dye paints by titanium white). *Farben-Zeitung*, (1929), 34 (0), 1242–1243
4. Serpone, N., Emeline, A.V., Horikoshi, S., Kuznetsov, V.N., On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s. *Photochemical and Photobiological Sciences*, (2012), 11 (7), 1121–1150
5. Wang, Y., Feng, C., Zhang, M., Yang, J., Zhang, Z., Enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped TiO₂ in relation to single-electron-trapped oxygen vacancy and doped-nitrogen. *Applied Catalysis B Environmental*, (2010), 100 (1), 84–90
6. Feng, C., Wang, Y., Zhang, J., Yu, L., Li, D., Yang, J., Zhanga, Z., The effect of infrared light on visible light photocatalytic activity: an intensive contrast between Pt-doped TiO₂ and N-doped TiO₂. *Applied Catalysis B Environmental*, (2012), 113, 61–71
7. Charanpahari, A., Umare, S.S., Gokhale, S.P., Sudarsan, V., Sreedhar, B., Sasikalac, R., Enhanced photocatalytic activity of multi-doped TiO₂ for the degradation of methyl orange. *Applied Catalysis A General*, (2012), 443, 96–102
8. Tian, B., Li, C., Gu, F., Jiang, H., Synergetic effects of nitrogen doping and Au loading on enhancing the visible-light photocatalytic activity of nano-TiO₂. *Catalysis Communication*, (2009) 10 (6), 925–929
9. Ashkarran, A.A., Ghavamipour, M., Hamidinezhad, H., Haddadi, H., Enhanced visible light-induced hydrophilicity in sol–gel-derived Ag–TiO₂ hybrid nanolayers. *Research on Chemical Intermediates*, (2015), 41 (10), 7299–7311

10. Haruta, M., Uphade, B.S., Tsubota, S., Miyamoto, A., Selective oxidation of propylene over gold deposited on titanium-based oxides. *Research on Chemical Intermediates*, (1998), 24 (3), 329–336
11. Tian, B., Zhang, J., Tong, T., Chen, F., Preparation of Au/TiO₂ catalysts from Au (I)–thiosulfate complex and study of their photocatalytic activity for the degradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2008), 79 (4), 394–401
12. Wu, Y., Liu, H., Zhang, J., Chen, F., Enhanced photocatalytic activity of nitrogen-doped titania by deposited with gold. *Journal of Physical Chemistry C*, (2009), 113 (33), 14689–14695
13. Wang, W., Zhang, J., Chen, F., Anpo, M., Catalysis of redox reactions by Ag@TiO₂ and Fe³⁺-doped Ag@TiO₂ core–shell type nanoparticles. *Research on Chemical Intermediates*, (2010), 36 (2), 163–172
14. Hanaor, D.A., Sorrell, C.C., Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, (2011), 46 (4), 855–874
15. Gamboa, J.A., Pasquevich, D.M., Effect of chlorine atmosphere on the anatase–rutile transformation. *Journal of the American Ceramic Society*, (1992), 75 (11), 2934–2938
16. Ding, X.Z., He, Y.Z., Study of the room temperature ageing effect on structural evolution of gel-derived nanocrystalline titania powders. *Journal of Materials Science Letters*, (1996) 15 (4), 320–322
17. Arlt, T., Bermejo, M., Blanco, M.A., Gerward, L., High-pressure polymorphs of anatase TiO₂. *Physical Review B*, (2000), 61 (21), 14414–14419
18. Diebold, U., The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, (2003), 48 (5), 53–229
19. Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., Lei, J., *Photocatalysis: fundamentals, materials and applications*. Springer, (2018)
20. Khataee, A.R., Kasiri, M.B., Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, (2010), 328 (1), 8–26
21. Yan, M., Chen, F., Zhang, J., Anpo, M., Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties. *Journal of Physical Chemistry B*, (2005), 109 (18), 8673–8678

22. Li, Y., White, T.J., Lim, S.H., Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles. *Journal of Solid State Chemistry*, (2004), 177 (4), 1372–1381
23. Daneshvar, N., Rasoulifard, M.H., Khataee, A.R., Hosseinzadeh, F., Removal of Cl acid orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *Journal of Hazardous Materials*, (2007), 143 (1), 95–101
24. Moret, M.P., Zallen, R., Vijay, D.P., Desu, S.B., Brookite-rich titania films made by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, (2000), 366 (1), 8–10
25. Shannon, R.D., Pask, J.A., Kinetics of the anatase-rutile transformation. *Journal of the American Ceramic Society*, (1965), 48 (8), 391–398
26. Oskam, G., Nellore, A., Penn, R.L., Searson, P., The growth kinetics of TiO₂ nanoparticles from titanium (IV) alkoxide at high water/titanium ratio. *Journal of Physical Chemistry B*, (2003), 107 (8), 1734–1738
27. Zhang, H., Banfield, J., Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *Journal of Materials Chemistry*, (1998), 8 (9), 2073–2076
28. Li, J.G., Ishigaki, T., Sun, X., Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. *Journal of Physical Chemistry C*, (2007), 111 (13), 4969–4976
29. Bickley, R.I., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J.S., Palmisano, L., Tilley, R., A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, (1991), 92 (1), 178–190
30. Lee, S.K., Robertson, P.K., Mills, A., McStay, D., Modification and enhanced photocatalytic activity of TiO₂ following exposure to non-linear irradiation sources. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (1999), 122 (1), 69–71
31. Tsai, S.J., Cheng, S., Effect of TiO₂ crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants. *Catalysis Today*, (1997), 33 (1–3), 227–237
32. Ohno, T., Sarukawa, K., Matsumura, M., Photocatalytic activities of pure rutile particles isolated from TiO₂ powder by dissolving the anatase component in HF solution. *Journal of Physical Chemistry B*, (2001), 105 (12), 2417–2420
33. Ozawa, T., Iwasaki, M., Tada, H., Akita, T., Tanaka, K., Ito, S., Low-temperature synthesis of anatase–brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, (2005), 281 (2), 510–513

34. Xu, H., Zhang, L., Controllable one-pot synthesis and enhanced photocatalytic activity of mixed-phase TiO₂ nanocrystals with tunable brookite/rutile ratios. *Journal of Physical Chemistry C*, (2009), 113 (5), 1785–1790
35. Bacsa, R.R., Kiwi, J., Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, (1998), 16 (1), 19–29
36. Fujishima, A., Honda, K., 1972. *Nature*, 238, 37
37. Abad, A., Concepcion, P., Corma, A., Garcia, H., A collaborative effect between gold and a support induces the selective oxidation of alcohols. *Angewandte Chemie International Edition*, (2005), 44, 4066–4069
38. Yan, S., Wan, L., Li, Z., Zou, Z., Facile temperature-controlled synthesis of hexagonal Zn₂GeO₄ nanorods with different aspect ratios toward improved photocatalytic activity for overall water splitting and photoreduction of CO₂. *Chemical Communications*, (2011), 47, 5632–5634
39. Slamet, H.W.N., Purnama, E., Kosela, S., Gunlazuardi, J., Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method. *Catalysis Communication*, (2005), 6, 313–319
40. Ishitani, O., Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane and acetic acid by an aqueous suspension of metal-deposited TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (1993), 72, 269–271
41. Pan, J., Wu, X., Wang, L., Liu, G., Lu, G.Q., Cheng, H.M., Synthesis of anatase TiO₂ rods with dominant reactive {010} facets for the photoreduction of CO₂ to CH₄ and use in dye-sensitized solar cells. *Chemical Communication*, (2011), 47, 8361–8363
42. Tsai, C.W., Chen, H.M., Liu, R.S., Asakura, K., Chan, T.S., Ni@NiO core-shell structure modified nitrogen-doped InTaO₄ for solar-driven highly efficient CO₂ reduction to methanol. *Journal of Physical Chemistry C*, (2011), 115, 10180–10186
43. Colmenares, J.C., Xu, Y.J., *Heterogeneous photocatalysis: from fundamentals to green applications*. Springer, (2015)
44. Μάγγος, Θ.Ε., Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ατμοσφαιρικών ρύπων με χρήση δομικών υλικών εμπλουτισμένων με διοξείδιο του τιτανίου. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας, (2007)

45. Κόντος, A.I., Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και υπεριδρόφιλων υλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, (2009)
46. Bignozzi, C.A., Topics in Current Chemistry: Photocatalysis. Springer-Verlag, (2011)
47. O'Regan, B., Gratzel, M., A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, (1991), 353, 737–740
48. Ito, S., Chen, P., Comte, P., Nazeeruddin, K.M., Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitized solar cells. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, (2007), 15 (7), 603–612
49. Ito, S., Zakeeruddin, S.M., Humphry-Baker, R., Liska, P., High-efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by Nanocrystalline-TiO₂ electrode thickness. *Advanced Materials*, (2006), 18 (9), 1202–1205
50. Kuang D, Brillet J, Chen P., Takata, M., Uchida, S., Miura, H., Sumioka, K., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M., Application of highly ordered TiO₂ nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, (2008), 2 (6), 1113–1116
51. Nazeeruddin, M.K., Humphry-Baker, R., Liska, P., Grätzel, M., Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell. *Journal of Physical Chemistry B*, (2003), 107 (34), 8981–8987
52. Nazeeruddin, M.K., Pechy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, M.S., Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, (2001), 123 (8), 1613–1624
53. Wang, P., Zakeeruddin, S.M., Comte, P., Charvet, R., Enhance the performance of dye-sensitized solar cells by co-grafting amphiphilic sensitizer and hexadecylmalonic acid on TiO₂ nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, (2003), 107 (51), 4336–4341
54. Zúkalová, M., Zúkal, A., Kavan, L., Nazeeruddin, M.K., Organized mesoporous TiO₂ films exhibiting greatly enhanced performance in dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, (2005), 5 (9), 1789–1792
55. Zhu, J.F., Chen, F., Zhang, J., Chen, H., Anpo, M., Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2006), 180 (1), 196–204

56. Yang, Y., Tian, C.X., Effects of calcining temperature on photocatalytic activity of Fe-doped sulfated titania. *Photochemistry and Photobiology*, (2012), 88 (4), 816–823
57. Shi, J.W., Zheng, J.T., Hu, Y., Zhao, Y.C., Influence of Fe³⁺ and Ho³⁺ co-doping on the photocatalytic activity of TiO₂. *Materials Chemistry and Physics*, (2007), 106 (2), 247–249
58. Zhu, J., Zheng, W., He, B., Zhang, J., Anpo, M., Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, (2004), 216 (1), 35–43
59. Tong, T., Zhang, J., Tian, B., Chen, F., He, D., Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. *Journal of Hazardous Materials*, (2008), 155 (3), 572–579
60. Zhu, J.F., Deng, Z.G., Chen, F., Zhang, J., Chen, H., Anpo, M., Huang, J., Zhang, L., Hydrothermal doping method for preparation of Cr³⁺-TiO₂ photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr³⁺. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2006), 62 (3), 329–335
61. Anpo, M., Takeuchi, M.J., The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis*, (2003), 216 (1), 505–516
62. Hamzah, N., Nordin, N.M., Nadzri, A.H.A., Nik, Y.A., Kassim, M.B., Yarmo, M.A., Enhanced activity of Ru/TiO₂ catalyst using bisupport bentonite-TiO₂ for hydrogenolysis of glycerol in aqueous media. *Applied Catalysis A: General*, (2012), 419, 133–141
63. Panagiotopoulou, P., Kondarides, D.I., Verykios, X.E.J., Mechanistic study of the selective methanation of CO over Ru/TiO₂ catalyst: identification of active surface species and reaction pathways. *Journal of Physical Chemistry C*, (2010), 115 (4), 1220–1230
64. Yuan, S., Chen, Y., Shi, L.Y., Fang, J., Zhang, J., Zhang, J., Yamashita, H., Synthesis and characterization of Ce-doped mesoporous anatase with long-range ordered mesostructure. *Materials Letters*, (2007), 61 (21), 4283–4286
65. Tong, T.Z., Zhang, J.L., Tian, B.Z., Chen, F., He, D., Anpo, M., Preparation of Ce-TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification

- reaction and study on its photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, (2007), 315, 382–388
66. Xing, M.Y., Qi, D.Y., Zhang, J.L., Chen, F., One-step hydrothermal method to prepare carbon and lanthanum co-doped TiO₂ nanocrystals with exposed {001} facets and their high UV and visible-light photocatalytic activity. *Chemistry - A European Journal*, (2011), 17 (41), 11432–11436
67. Yuan, S., Sheng, Q.R., Zhang, J.L., Chen, F., Synthesis of La³⁺ doped mesoporous titania with highly crystallized walls. *Microporous and Mesoporous Materials*, (2005), 79 (1), 93–99
68. Gao, H.T., Liu, W.C., Lu, B., Liu, F., Photocatalytic activity of La, Y co-doped TiO₂ nanoparticles synthesized by ultrasonic assisted sol–gel method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, (2012), 12 (5), 3959–3965
69. Tian, B., Li, C., Gu, F., Jiang, H., Hu, Y., Zhang, J., Flame sprayed V-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, (2009), 151 (1), 220–227
70. Liu, H., Wu, Y., Zhang, J., A new approach toward carbon-modified vanadium-doped titanium dioxide photocatalysts. *ACS Applied Materials and Interfaces*, (2011), 3 (5), 1757–1764
71. Lin, W.C., Lin, Y.J., Effect of vanadium (IV)-doping on the visible light-induced catalytic activity of titanium dioxide catalysts for methylene blue degradation. *Environmental Engineering Science*, (2012), 29 (6), 447–452
72. Sajjad, S., Leghari, S.A.K., Chen, F., Zhang, J., Bismuth-doped ordered mesoporous TiO₂: visible light catalyst for simultaneous degradation of phenol and chromium. *Chemistry – A European Journal*, (2010), 16, 13795–13804
73. Yuan, X.L., Zhang, J.L., Anpo, M., He, D.N., Synthesis of Fe³⁺-doped ordered mesoporous TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity and highly crystallized anatase wall. *Research on Chemical Intermediates*, (2010), 36 (1), 83–9
74. Cong, Y., Tian, B.Z., Zhang, J.L., Improving the thermal stability and photocatalytic activity of nanosized titanium dioxide via La³⁺ and N co-doping. *Applied Catalysis B Environmental*, (2011), 101 (3), 376–381
75. Zhang, J., Wu, Y., Xing, M., Leghari, S.A.K., Development of modified N doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides. *Energy and Environmental Science*, (2010), 3 (6), 715–726

76. Zuo, F., Wang, L., Wu, T., Zhang, Z., Borchardt, D., Feng, P., Self-doped Ti^{3+} enhanced photocatalyst for hydrogen production under visible light. *Journal of the American Chemical Society*, (2010), 132 (34), 11856–11857
77. Xing, M., Fang, W., Nasir, M., Ma, Y., Zhang, J., Anpo, M., Self-doped Ti^{3+} -enhanced TiO_2 nanoparticles with a high-performance photocatalysis. *Journal of Catalysis*, (2013), 297, 236-243
78. Zheng, Z., Huang, B., Meng, X., Wang, J., Wang, S., Lou, Z., Wang, Z., Qin, X., Zhang, X., Dai, Y., Metallic zinc-assisted synthesis of Ti^{3+} self-doped TiO_2 with tunable phase composition and visible-light photocatalytic activity. *Chemical Communications*, (2013), 49 (9), 868–870
79. Hoang, S., Berglund, S.P., Hahn, N.T., Bard, A.J., Mullins, C.B., Enhancing visible light photo-oxidation of water with TiO_2 nanowire arrays via co-treatment with H_2 and NH_3 : synergistic effects between Ti^{3+} and N. *Journal of the American Chemical Society*, (2012), 134 (8), 3659–3662
80. Xing, M., Zhang, J., Chen, F., Tian, B., An economic method to prepare vacuum activated photocatalysts with high photo-activities and photosensitivities. *Chemical Communications*, (2011), 47 (17), 4947–4949
81. Liu, G.L., Han, C., Pelaez, M., Zhu, D.W., Liao, S.J., Likodimos, V., Ioannidis, N., Kontos, A.G., Falaras, P., Dunlop, P.S.M., Byrne, J.A., Dionysiou, D.D., Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of visible light activated C-doped TiO_2 nanoparticles. *Nanotechnology*, (2012), 23 (29), 294003
82. Selvam, K., Swaminathan, M., Nano N- TiO_2 mediated selective photocatalytic synthesis of quinaldines from nitrobenzenes. *RSC Advances*, (2012), 2 (7), 2848–2855
83. Zhang, W., Yang, B., Chen, J., Effects of calcination temperature on preparation of borondoped TiO_2 by sol-gel method. *International Journal of Photoenergy*, (2012), 1-4
84. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, (2001), 293 (5528), 269–271
85. Cong, Y., Zhang, J.L., Chen, F., Anpo, M., Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO_2 nanophotocatalyst with high visible light activity. *Journal of Physical Chemistry C*, (2007), 111 (19), 6976–6982

86. Xing, M., Zhang, J., Chen, F., New approaches to prepare nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts and study on their photocatalytic activities in visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2009), 89 (3), 563–569
87. Lu, X.N., Tian, B.Z., Chen, F., Zhang, J., Preparation of boron-doped TiO₂ films by autoclaved-sol method at low temperature and study on their photocatalytic activity. *Thin Solid Films*, (2010), 519 (1), 111–116
88. Wu, Y.M., Xing, M.Y., Zhang, J.L., Chen, F., Effective visible light-active boron and carbon modified TiO₂ photocatalyst for degradation of organic pollutant. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2010), 97 (1), 182–189
89. Tang, Y.B., Yin, L.C., Yang, Y., Bo, X.H., Tunable band gaps and p-type transport properties of boron-doped graphenes by controllable ion doping using reactive microwave plasma. *ACS Nano*, (2012), 6 (3), 1970–1978
90. Wang, X.D., Blackford, M., Prince, K., Caruso, A.R., Preparation of boron-doped porous titania networks containing gold nanoparticles with enhanced visible-light photocatalytic activity. *ACS Applied Materials and Interfaces*, (2012), 4 (1), 476–482
91. Wu, Y.M., Zhang, J.L., Xiao, L., Chen, F., Properties of carbon and iron modified TiO₂ photocatalyst synthesized at low temperature and photodegradation of acid orange 7 under visible light. *Applied Surface Science*, (2010), 256 (13), 4260–4268
92. Parayil, S.K., Kibombo, H.S., Wu, C.M., Peng, R., Baltrusaitis, J., Koodali, R.T., Enhanced photocatalytic water splitting activity of carbon-modified TiO₂ composite materials synthesized by a green synthetic approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2012), 37 (10), 8257–8267
93. Zhong, J., Chen, F., Zhang, J.L., Carbon-deposited TiO₂: synthesis, characterization, and visible photocatalytic performance. *Journal of Physical Chemistry C*, (2009), 114 (2), 933–939
94. Xing, M.Y., Qi, D.Y., Zhang, J.L., Chen, F., Tian, B., Bagwas, S., Anpo, M., Superhydrophobic fluorination mesoporous MCF/TiO₂ composite as a high-performance photocatalyst. *Journal of Catalysis*, (2012), 294, 37–46
95. Tosoni, S., Fernandez, H.D., González, D.O., Illas, F., Origin of optical excitations in fluorine-doped titania from response function theory: relevance to photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry Letters*, (2012), 3 (16), 2269–2274

96. Liu, S.W., Yu, J.G., Cheng, B., Jaroniec, M., Fluorinated semiconductor photocatalysts: tunable synthesis and unique properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, (2012), 173, 35–53
97. Seo, H., Baker, L.R., Hervier, A., Kim, J., Generation of highly n-type titanium oxide using plasma fluorine insertion. *Nano Letters*, (2010), 11 (2), 751–756
98. Kuwahara, Y., Maki, K., Matsumura, Y., Kamegawa, T., Hydrophobic modification of a mesoporous silica surface using a fluorine-containing silylation agent and its application as an advantageous host material for the TiO₂ photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry C*, (2009), 113 (4), 1552–155
99. Xu, P., Xu, T., Lu, J., Gao, S., Visible-light-driven photocatalytic S- and C-codoped meso/nanoporous TiO₂. *Energy and Environmental Science*, (2010), 3 (8), 1128–1134
100. Niu, Y., Xing, M., Tian, B., Zhang, J., Improving the visible light photocatalytic activity of nanosized titanium dioxide via the synergistic effects between sulfur doping and sulfation. *Applied Catalysis B Environmental*, (2012), 115–116, 253–260
101. Bidaye, P., Khushalani, D., Fernandes, J.B., A simple method for synthesis of S-doped TiO₂ of high photocatalytic activity. *Catalysis Letters*, (2010), 134 (1–2), 169–174
102. Dozzi, M.V., Livraghi, S., Giamello, E., Selli, E., Photocatalytic activity of S-and F-doped TiO₂ in formic acid mineralization. *Photochemical and Photobiological Sciences*, (2011), 10 (3), 343–349
103. He, H.Y., Solvothermal synthesis and photocatalytic activity of S-doped TiO₂ and TiS₂ powders. *Research on Chemical Intermediates*, (2010), 36 (2), 155–161.
104. Yang, K., Dai, Y., Huang, B.J., Understanding photocatalytic activity of S-and P-doped TiO₂ under visible light from first-principles. *Journal of Physical Chemistry C*, (2007), 111 (51), 18985–18994
105. Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO₂ powders by EPR spectroscopy and DFT calculations. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (23), (2005), 11414–11419
106. Kurosu, H., Yamanobe, T., A specialist periodical report on nuclear magnetic resonance (2011/8) synthetic macromolecules. *Nuclear Magnetic Resonance*, (2012), 41, 386-428

107. Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M.R., The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, (1994), 98 (51), 13669–13679
108. Zhang, J., Xu, L.J., Zhu, Z.Q., Liu, J.Q., Synthesis and properties of (Yb, N)-TiO₂ photocatalyst for degradation of methylene blue (MB) under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*, (2015), 70, 358–364
109. Zhu, J., Zheng, W., He, B., Characterization of Fe–TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, (2004), 216 (1), 35–43
110. Xiao, L., Zhang, J., Cong, Y., Synergistic effects of doped Fe³⁺ and deposited Au on improving the photocatalytic activity of TiO₂. *Catalysis Letters*, 111 (3), (2006), 207–211
111. Wu, Y., Zhang, J., Xiao, L., Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts by Fe³⁺ doping together with Au deposition for the degradation of organic pollutants. *Applied Catalysis B Environmental*, (2009), 88 (3), 525–532
112. You, X., Chen, F., Zhang, J., A novel deposition precipitation method for preparation of Ag-loaded titanium dioxide. *Catalysis Letters*, (2005), 102 (3), 247–250
113. Wang, W., Zhang, J., Chen, F., Preparation and photocatalytic properties of Fe³⁺-doped Ag@TiO₂ core–shell nanoparticles. *Journal of Colloid Interface Science*, (2008), 323 (1), 182–186
114. Jaiswal, R., Patel, N., Kothari, D.C., Miotello, A., Improved visible light photocatalytic activity of TiO₂ co-doped with Vanadium and Nitrogen. *Applied Catalysis B Environmental*, (2012), 126, 47–54
115. Sun, L., Zhao, X., Cheng, X., Sun, H., Synergistic effects in La/N co-doped TiO₂ anatase (101) surface correlated with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Langmuir*, (2012), 28 (13), 5882–5891
116. Yuan, S., Sheng, Q., Zhang, J., Chen, F., Anpo, M., Dai, W., Synthesis of Pd nanoparticles in La-doped mesoporous titania with polycrystalline framework. *Catalysis Letters*, (2006), 107 (1), 19–24
117. Chen, Q.L., Wang, Y., Zhong, C.Y., Guo, Y., Effect of co-doped La³⁺/halogen on visible light photocatalytic activity of TiO₂. *Advanced Materials Research*, (2011), 239, 1923–192

118. Ma, Y., Xing, M., Zhang, J., Tian, B., Chen, F., Synthesis of well-ordered mesoporous Yb, N co-doped TiO₂ with superior visible photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, (2012), 156, 145–152
119. Ma, Y., Zhang, J., Tian, B., Chen, F., Synthesis of visible light-driven Eu, N co-doped TiO₂ and the mechanism of the degradation of salicylic acid. *Research on Chemical Intermediates*, (2012), 38 (8), 1947–1960
120. Ma, Y., Zhang, J., Tian, B., Chen, F., Wang, L., Synthesis and characterization of thermally stable Sm, N co-doped TiO₂ with highly visible light activity. *Journal of Hazardous Materials*, (2010), 182 (1), 386–393
121. Zhao, Y., Liu, J., Shi, L., Yuan, S., Solvothermal preparation of Sn⁴⁺ doped anatase TiO₂ nanocrystals from peroxo-metal-complex and their photocatalytic activity. *Applied Catalysis B Environmental*, (2011), 103 (3), 436–443
122. Xiufeng, Z., Juan, L., Lianghai, L., Zuoshan, W., Preparation of crystalline Sn-doped TiO₂ and its application in visible-light photocatalysis. *Journal of Nanomaterials*, (2011), 47-52
123. Lu, G., Linsebigler, A., Yates, Jr.Y.T., Ti³⁺ defect sites on TiO₂ (110): production and chemical detection of active sites. *Journal of Physical Chemistry*, (1994), 98 (45), 11733–11738
124. Sasikala, R., Shirole, A., Sudarsan, V., Sakuntala, T., Sudakar, C., Naik, R., Bharadwaja, S.R., Highly dispersed phase of SnO₂ on TiO₂ nanoparticles synthesized by polyol-mediated route: photocatalytic activity for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2009), 34 (9), 3621–3630
125. Nakamura, I., Negishi, N., Kutsuna, S., Ihara, T., Sugihara, S., Takeuchi, K., Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2000), 161 (1), 205–212
126. Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T., Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, (1995), 95 (3), 735–758
127. Nagaveni, K., Hegde, M.S., Ravishankar, N., Subbanna, G.N., Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity. *Langmuir*, (2004), 20 (7), 2900–2907
128. Bai, H., Liu, Z., Sun, D.D., Facile preparation of monodisperse, carbon doped single crystal rutile TiO₂ nanorod spheres with a large percentage of reactive (110)

- facet exposure for highly efficient H₂ generation. *Journal of Materials Chemistry*, (2012), 22 (36), 18801–18807
129. Lin, X., Rong, F., Ji, X., Fu, D., Carbon-doped mesoporous TiO₂ film and its photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, (2011), 142 (1), 276–281
130. Czoska, A.M., Livraghi, S., Chiesa, M., Giamello, E., Agnoli, S., Granozzi, G., Finazzi, E., Di Valentin, C., Pacchioni, G., The nature of defects in fluorine-doped TiO₂, *Journal of Physical Chemistry C*, (2008), 112 (24), 8951–8956
131. Fattori, A., Peter, L.M., Wang, H., Miura, H., Fast hole surface conduction observed for indoline sensitizer dyes immobilized at fluorine-doped tin oxide-TiO₂ surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, (2010), 114 (27), 11822–11828
132. Shifu, C., Yunguang, Y., Wei, L., Preparation, characterization and activity evaluation of TiN/F-TiO₂ photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, (2011), 186 (2), 1560–1567
133. Zhao, W., Ma, W., Chen, C., Zhao, J., Shuai, Z., Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO₂-xBx under visible irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, (2004), 126 (15), 4782–4783
134. Zhao, W., Ma, W., Chen, C., Zhao, J., Shuai, Z., Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO₂-xBx under visible irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, (2004), 126 (15), 4782–4783
135. Chen, D., Yang, D., Wang, Q., Jiang, Z., Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles. *Industrial and Engineering Chemical Research*, (2006), 45 (12), 4110–4116
136. Jung, K.Y., Park, S.B., Ihm, S.K., Local structure and photocatalytic activity of B₂O₃-SiO₂/TiO₂ ternary mixed oxides prepared by sol-gel method. *Applied Catalysis B Environmental*, (2004), 51 (4), 239–245
137. Czoska, A.M., Livraghi, S., Paganini, M.C., Giamello, E., The nitrogen-boron paramagnetic center in visible light sensitized N-B co-doped TiO₂. *Experimental and theoretical characterization. Physical Chemistry Chemical Physics*, (2011), 13 (1), 136–143
138. Xing, M.Y., Li, W.K., Wu, Y.M., Zhang, L.J., Gong, X.Q., Formation of new structures and their synergistic effects in boron and nitrogen co-doped TiO₂ for enhancement of photocatalytic performance. *Journal of Physical Chemistry C*, (2011), 115 (16), 7858–7865

139. Xing, M., Wu, Y., Zhang, J., Chen, F., Effect of synergy on the visible light activity of B, N and Fe co-doped TiO₂ for the degradation of MO. *Nanoscale*, (2010), 2 (7), 1233–1239
140. Wu, Y., Xing, M., Zhang, J., Gel-hydrothermal synthesis of carbon and boron co-doped TiO₂ and evaluating its photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, (2011), 192 (1), 368–373
141. Liu, G., Zhao, Y., Sun, C., Li, F., Synergistic effects of B/N doping on the visible-light photocatalytic activity of mesoporous TiO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, (2008), 47 (24), 4516–4520
142. Naik, B., Parida, K.M., Solar light active photodegradation of phenol over a Fe_xTi_{1-x}O₂-yN_y nanophotocatalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2010), 49 (18), 8339–8346
143. Wang, W., Lu, C., Ni, Y., Su, M., Huang, W., Xu, Z., Preparation and characterization of visible-light-driven N–F–Ta tri-doped TiO₂ photocatalysts. *Applied Surface Science*, (2012), 258 (22), 8696–8703
144. Cong, Y., Chen, F., Zhang, J., Anpo, M., Carbon and nitrogen-codoped TiO₂ with high visible light photocatalytic activity. *Chemistry Letters*, (2006), 35 (7), 800–801
145. Gopal, N.O., Lo, H.H., Ke, S.C., Chemical state and environment of boron dopant in B, N-codoped anatase TiO₂ nanoparticles: an avenue for probing diamagnetic dopants in TiO₂ by electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, (2008), 130 (9), 2760–2761
146. In, S., Orlov, A., Berg, R., Garcia, F., Effective visible light-activated B-doped and B, N codoped TiO₂ photocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, (2007), 129 (45), 13790–13791
147. Gombac, V., De Rogatis, L., Gasparotto, A., Vicario, G., Montini, T., Barreca, D., Balducci, G., Fornasiero, P., Tondello, E., Graziani, M., TiO₂ nanopowders doped with boron and nitrogen for photocatalytic applications. *Chemical Physics*, (2007), 339 (1), 111–123
148. Komai, Y., Okitsu, K., Nishimura, R., Ohtsu, N., Miyamoto, G., Furuhashi, T., Semboshi, S., Mizukoshi, Y., Masahashi, N., Visible light response of nitrogen and sulfur co-doped TiO₂ photocatalysts fabricated by anodic oxidation. *Catalysis Today*, (2011), 164 (1), 399–403

149. Wei, H., Wu, Y., Lun, N., Preparation and photocatalysis of TiO₂ nanoparticles co-doped with nitrogen and lanthanum. *Journal of Materials Science*, (2004), 39 (4), 1305–1308
150. Khan, R., Kim, S.W., Kim, T.J., Comparative study of the photocatalytic performance of boron–iron Co-doped and boron-doped TiO₂ nanoparticles. *Materials Chemical Physics*, (2008), 112 (1), 167–172
151. Cong, Y., Zhang, J., Chen, F., Preparation, photocatalytic activity, and mechanism of nano-TiO₂ co-doped with nitrogen and iron (III). *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (28), (2007), 10618–10623
152. Wei, F., Zhu, T., Preparation and photocatalytic property of S and Fe co-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Central South University of Technology*, (2007), 36, 421–424.
153. Devi, L.G., Nagaraj, B., Rajashekhar, K.E., Synergistic effect of Ag deposition and nitrogen doping in TiO₂ for the degradation of phenol under solar irradiation in presence of electron acceptor. *Chemical Engineering Journal*, (2012), 181, 259–266.
154. Cooper, W.J., Cadavid, E., Nickelsen, M.G., Lin, K.J., Kurucz, C.N., Waite, T.D., Removing THMs from drinking-water using high energy electron-beam irradiation. *Journal - American Water Works Association*, (1993), 85 (9), 106–112.
155. Richardson, S.D., Termes, T.A., Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, (2005), 90 (1), 398–428.
156. Bond, T., Goslan, E.H., Parsons, S.A., Jefferson, B., Treatment of disinfection by-products precursors. *Environmental Technology*, (2011), 32 (1-2), 1–25.
157. Summer, R., Cabaj, A., Haider, T., Microbial effect of reflected UV radiation devices for water disinfection. *Water Science and Technology*, (1996), 34 (7), 173–177.
158. Mc Guigan, K., Joyce, T., Conroy, R., Gillespie, J., Elmore-Meegan, M., Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacteria inactivation process. *Journal of Applied Microbiology*, (1998), 84 (6), 1138–1148.
159. Berney, M., Weilenmann, H-U., Simonetti, A., Egli, T., Efficacy of solar disinfection of *Escherichia coli*, *Shigella flexneri*, *Salmonella typhimurium* and *Vibrio cholerae*. *Journal of Applied Microbiology*, (2006), 101 (4), 828–836.

160. Sciacca, F., Rengifo-Herrera, J.A., Whete, J., Pulgarin, C., Dramatic enhancement of solar disinfection (SODIS) of wild Salmonella sp. in PET bottles by H₂O₂ addition on natural water of Burkina Faso containing dissolved iron. *Chemosphere*, (2010), 78 (9), 1186–1191.
161. Gamage, J., Zhang, Z., Applications of photocatalytic disinfection. *International Journal of Photoenergy* (2010), (article No. 764870).
162. Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., Wake, H., Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiological Letters*, (1985), 29 (1-2), 211–214.
163. Bennabu, A.K., Derriche, Z., Felix, C., Moules, V., Lejeune, P., Guillard, C., Photocatalytic inactivation of Escherichia coli: Effect of concentration of TiO₂ and microorganism and intensity of UV irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2007), 76 (3-4), 257–263.
164. Rincon, A.G., Pulgarin, C., Photocatalytic inactivation of E.coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2003), 44 (3), 263–284.
165. Rincon, A-G, Pulgarin, C., Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E.coli K-12 inactivation by TiO₂: implications in solar water solar disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2004), 51 (4), 283–302.
166. Moncayo-Lasso, A., Mora-Arismendi, L.E., Rengifo-Herrera, J.A., Sanabria, J., Benitez, N., Pulgarin, C., The detrimental influence of bacteria (E.coli, Shigella, Salmonella) on the degradation of organic compounds (and vice-versa) in TiO₂ photocatalysis and near neutral photo-Fenton processes under simulated solar light. *Photochemistry and Photobiology*, (2011), 11 (5), 821-827.
167. Rincon, A.G., Pulgarin, C., Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed E.coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater. *Catalysis Today*, (2005), 101 (3-4), 331–344.
168. Gumy, D., Morais, C., Bowen, P., Pulgarin, C., Giraldo, S., Hadju, R., Kiwi, J., Catalytic activity of commercial TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (E.coli) under solar simulated light: influence of the isoelectric point. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2006), 63 (1-2), 76–84.
169. Blake, D.M., Maness, P.C., Huang, Z., Wolfrum, E.J., Huang, J., Jacoby, W.A., Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and

- the killing of cancer cells. *Separation and Purification Methods*, (1999), 28 (1), 1–50.
170. Maness, P.C., Smolinski, S., Blake, D.M., Huang, Z., Wolfrum, E.J., Jacoby, W.A., Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism. *Applied Environmental Microbiology*, (1999), 65 (9), 4094–4098.
171. Saito, T., Iwase, T., Horie, J., Morioka, T., Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutants *Streptococci*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, (1992), 14, 369–379
172. Chen, H.Y., Zahraa, O., Bouchy, M., Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, (1997), 108, 37–44
173. Abdullah, M., Low, G.K.C., Mattheus, R.W., Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic degradation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *Journal of Physical Chemistry*, (1990), 94, 6820–6825
174. Poulina, A., Mikhailova, S.S., Influence of impurities on adsorption interaction between surfactants and titanium dioxide. *Colloid Journal*, (1995), 57, 116–117.
175. Bahnemann, D., Cunningham, J., Fox, M.A., Pelizzetti, E., Pichat, P., Serpone, N., In: Helz, G.R., Zepp, R.G., Crosby, D.G. (Eds.), *Aquatic and Surface Photochemistry*. Lewis Publisher, (1994), 261–316
176. Gogniat, G., Thyssen, M., Denis, M., Pulgarin, C., Dukan, S., The bactericidal effect of TiO₂ photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity. *FEMS Microbiology Letters*, (2006), 258 (1), 18–24
177. Rincon, A.G., Pulgarin, C., Adler, N., Peringer, P., Interaction between *E.coli* inactivation and DBP-precursors-dihydroxybenzene isomers-in the photocatalytic process of drinking water disinfection with TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, (2001), 139 (2-3), 233–241.
178. Jaffrezic-Renault, N., Pichat, P., Foissy, A., Mercier, R., Effect of deposited Pt particles on the surface charge of TiO₂ aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis and labeled ion adsorption. *Journal of Physical Chemistry*, (1986), 90, 2733–2738.

179. Fang, L., Cai, P., Chen, W., Liang, W., Hong, Z., Huang, Q., Impact of cell wall structure on the behavior of bacterial cells in the binding of copper and cadmium. *Colloid Surface. A*, (2009), 347, 50–55.
180. Reed, R.H., The inactivation of microbes by sunlight: solar disinfection as a water treatment process. *Advances in Applied Microbiology*, (2004), 54, 333–365.
181. Chatterjee, D., Dasgupta, S., Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, (2005), 6, 186–205.
182. Pichat, P., *Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications*. Wiley-VCH Verlag, (2013)
183. Wei, C., Lin, W.Y., Zainal, Z., Williams, N.E., Zhu, K., Kruzic, A.P., Smith, R.L., Rajeshwar, K., Bactericidal activity of TiO₂ photocatalyst in aqueous-media-toward a solar-assisted water disinfection system. *Environmental Science Technology*, (1994), 28, 934–938
184. Huang, N., Xiao, Z., Huang, D., Yuan, C., Photochemical disinfection of *Escherichia coli* with a TiO₂ colloid solution and a self-assembled TiO₂ thin film. *Supramolecular Science*, (1998), 5 (5-6), 559–564
185. Rincon, A.G., Pulgarin, C., Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure *Escherichia coli* and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2004), 49, 99–112
186. Kadavy, D.R., Shaffer, J.J., Lott, S.E., Wolf, T.A., Bolton, C.E., Gallimore, W.H., Martin, E.L., Nickerson, K.W., Kokjohn, T.A., Influence of infected cell growth state on bacteriophage reactivation levels. *Applied Environmental Microbiology*, (2000), 66, 5206–5012
187. Lewis, C.K., Burt-Maxcy, R., Effect of physiological age on radiation resistance of some bacteria that are highly radiation resistant. *Applied Environmental Microbiology*, (1984), 47, 915–918
188. Child, M., Strike, P., Pickup, R., Edwards, C., *Salmonella typhimurium* displays cyclical patterns of sensitivity to UV-C killing during prolonged incubation in the stationary phase of growth. *FEMS Microbiology Letters*, (2002), 213, 81–85
189. Murno, P.M., Flatatau, G.N., Clement, L.R., Gauthier, M.L., Influence of RpoS (KatF) sigma factor on maintenance of viability and culturability of *Escherichia coli*

- and *Salmonella typhimurium* in seawater. *Applied Environmental Microbiology*, (1995), 61, 1853–1858
190. Imlay, J.A., Pathways of oxidative damage. *Annual Review of Microbiology*, (2003), 57, 395–418
 191. Kruszewski, M., Labile iron pool: the main determinant of cellular response to oxidative stress. *Mutation Research*, (2003), 531, 81–92
 192. Cheng, Z., Li, Y., What is responsible for the initiating chemistry of iron-mediated lipid peroxidation: an update. *Chemical Reviews*, (2007), 107, 748–766
 193. Tatsuzawa, H., Maruyama, T., Misawa, N., Fujimori, K., Hori, K., Sano, Y., Kambayashi, Y., Nakano, M., Inactivation of bacterial respiratory chain enzymes by singlet oxygen. *FEBS Letters*, (1998), 439, 329–333
 194. Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2004), 49, 1- 14
 195. Mahmoodi, N.M., Arami, M., Limaee, N.Y., Tabrizi, N.S., Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, (2005), 288 (2), 159–164
 196. Rauf, M.A., Meetani, M.A., Hisaindee, S., An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination*, (2011), 276 (1), 13–27
 197. Machado, A.E.H., De Miranda, J.A., De Freitas, R.F., Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2003), 155, 231–241
 198. Da Silva, C.G., Faria, J.L., Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2003), 155, 133–143
 199. Sajjad, A.K.L., Shamaila, S., Tian, B., Chen, F., Zhang, J., Comparative studies of operational parameters of degradation of azo dyes invisible light by highly efficient WO_x/TiO₂ photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, (2010), 177, 781–791
 200. Wang, C.C., Lee, C.K., Lyu, M.D., Juang, L.C., Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters. *Dyes and Pigments*, (2008), 76, 817– 824

201. Rauf, M.A., Ashraf, S.S., Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, (2009), 151 (1-3), 10-18
202. Sun, J., Qiao, L., Sun, S., Wang, G., Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, (2008), 155, 312–319
203. Poullos, I., Tsachpinis, I., Photodegradation of the Textile Dye Reactive Black 5 in the Presence of Semiconducting Oxides. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, (1999), 74 (4), 349-357
204. Tunesi, S., Anderson, M., Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended titania ceramic membranes. *Journal of Physical Chemistry*, (1991), 95 (8), 3399-3405
205. Sakthivel, S., Neppolian, B., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Murugesan, V., Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2003), 77 (1), 65-82
206. Sakthivel, S., Neppolian, B., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Murugesan, V., Photocatalytic degradation of leather dye, Acid green 16 using ZnO in the slurry and thin film forms. *Indian Journal of Chemical Technology*, (1999), 6, 161-165
207. Mills, A., Davis, R.H., Worsley, D., Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, (1993), 22 (6), 417
208. Ollis, D.F., Pelizzetti, E., Serpone, N., Photocatalyzed Destruction of Water Contaminants. *Environmental Science and Technology*, (1991), 25, 1523-1529
209. Hermann, J.M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, (1999), 53, 115-129
210. Walling, C., Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, (1975), 8 (4), 125-131

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ηλεκτροχημική σύνθεση σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Ni-P/TiO₂

2.1. Εισαγωγή

Οι πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της μηχανικής επιφανειών έχουν ως αποτέλεσμα τη σημαντική βελτίωση των μηχανικών και τριβολογικών ιδιοτήτων, καθώς και της αντοχής στη διάβρωση, των προστατευτικών επικαλύψεων, επιτρέποντας τόσο σε μεταλλικά αντικείμενα ή/και κατασκευές, όσο και σε μεταλλικά μέρη αυτών, να παρουσιάζουν αξιοσημείωτη βελτίωση και επέκταση της διάρκειας ζωής τους [1-3].

Μεταξύ των διαφόρων τεχνικών ανάπτυξης επικαλύψεων, η ηλεκτροαπόθεση αποτελεί μία εκ των πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενων τεχνικών για την ανάπτυξη μεταλλικών, κραματικών ή/και σύνθετων προστατευτικών επικαλύψεων. Η σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας, η απλότητα και η ικανότητα επικάλυψης επιφανειών μεγάλης έκτασης και πληθώρας σχημάτων, αποτελούν κάποια από τα χαρακτηριστικά που καθιστούν την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης κατάλληλη για βιομηχανικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας [4,5].

Οι επικαλύψεις κραμάτων Ni-P που αναπτύσσονται μέσω της τεχνικής της ηλεκτροαπόθεσης έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας μιας σειράς ιδιοτήτων, και πιο συγκεκριμένα, της υψηλής σκληρότητας, καθώς και της εξαιρετικής αντίστασης στη φθορά, τη θερμότητα και τη διάβρωση [6]. Οι επικαλύψεις Ni-P έχουν χρησιμοποιηθεί σε πλήθος εφαρμογών στους τομείς της αεροδιαστημικής και της αυτοκινητοβιομηχανίας [7]. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ηλεκτρονικών ειδών, προκειμένου να συμβάλουν στην ενίσχυση της προστασίας φθοράς και διάβρωσης των μεταλλικών μερών [8,9], καθώς και ως καταλυτικές επικαλύψεις για αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου [2,10,11].

Ο φώσφορος δεν δύναται να ηλεκτροαποτεθεί ως καθαρή φάση, αλλά μπορεί εύκολα να συν-αποτεθεί με μέταλλα της ομάδας του σιδήρου, όπως το νικέλιο, μέσω διαλυμάτων που περιέχουν ιόντα Ni και P. Πιστεύεται ότι η ισχυρή ατομική αλληλεπίδραση μεταξύ νικελίου και φωσφόρου καθιστά εφικτή την επαγόμενη συν-απόθεση κράματος Ni-P με στοιχειομετρική σύσταση. Ο ηλεκτρολυτικός σχηματισμός του νικελίου λαμβάνει χώρα στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (FCC), με τη συν-απόθεση του φωσφόρου να πραγματοποιείται στις οκταεδρικές διάμεσες θέσεις. Έτσι,

η ηλεκτροαπόθεση του κράματος Ni-P συντελείται μέσω της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ ιόντων Ni και οξέων που περιέχουν P, τα οποία επάγουν την εναπόθεση ενώσεων Ni-P, μέσω μιας οξειδωτικής διεργασίας. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η κρυσταλλογραφική δομή των κραμάτων Ni-P επηρεάζεται από την περιεκτικότητά τους σε P, κυμαινόμενη από κρυσταλλική σε ναοκρυσταλλική, και τελικά σε άμορφη, με την αύξηση της περιεκτικότητας σε φώσφορο. Κατά τη διεργασία της συν-απόθεσης, η αναγωγή του ιόντος Ni^{2+} σε ένα ενεργό κέντρο στην επιφάνεια της καθόδου, ακολουθείται από την επιφανειακή διάχυση του προσατόμου Ni (Ni ads) σε μια κατάλληλη θέση του κρυσταλλικού πλέγματος. Η αναγωγή και η συν-απόθεση του φωσφόρου αναστέλλουν την επιφανειακή διάχυση των ατόμων Ni και επομένως, την ανάπτυξη κρυσταλλικών πυρήνων. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε P στην απόθεση, ο ρυθμός σχηματισμού νέων πυρήνων γίνεται υψηλότερος από τον ρυθμό ανάπτυξης των υπάρχοντων κρυσταλλικών πυρήνων, βελτιώνοντας έτσι το μέγεθος των κόκκων απόθεσης. Τέλος, όταν επιτυγχάνεται μια κρίσιμη περιεκτικότητα σε φώσφορο, παύει η ανάπτυξη των πυρήνων και μια άμορφη δομή με πολύ μικρό βαθμό τάξης προκύπτει [12]. Ωστόσο, υπάρχει μια ασυνέπεια στη διαθέσιμη διεθνή βιβλιογραφία σχετικά με την περιεκτικότητα της απόθεσης σε φώσφορο, όπου εμφανίζεται η μετάβαση από κρυσταλλική σε άμορφη δομή, με τους ερευνητές να έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι η μετάβαση αυτή λαμβάνει χώρα σε ένα εύρος συγκέντρωσης P και όχι με απότομο τρόπο σε μια μεμονωμένη τιμή [13-15].

Τα τελευταία χρόνια, η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων στις επικαλύψεις μήτρας Ni-P έχει συμβάλει στη σημαντική βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Για την ενίσχυση των μηχανικών και τριβολογικών ιδιοτήτων, έχει χρησιμοποιηθεί πλήθος νανοσωματιδίων για ενσωμάτωση στη μήτρα Ni-P, όπως Ag, SiC, SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 και TiO_2 [2,3,16-18]. Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον ως ενισχυτικό μέσο σε μήτρες Ni-P, εξαιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων μικροσκληρότητας και αντοχής στη διάβρωση που διαθέτουν καθώς και της ικανότητας αυτοκαθαρισμού υγρών και αέριων ρύπων που παρουσιάζουν υπό κατάλληλη ακτινοβολία [18].

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε η παρασκευή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μήτρας Ni-P, με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων εμπορικής τιτανίας (TiO_2) ως ενισχυτικό μέσο, μέσω της εφαρμογής τόσο συνεχούς, όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Ακολούθησε η διερεύνηση της επίδρασης ορισμένων παραμέτρων της ηλεκτρολυτικής διεργασίας

στη σύσταση, στη δομή και στη μορφολογία των παραγόμενων σύνθετων επικαλύψεων, με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων των νέων σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων. Πιο συγκεκριμένα, οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν: (α) το είδος του επιβαλλόμενου ρεύματος (συνεχές ή παλμικό), (β) η συχνότητα του παλμού (σε ό,τι αφορά το παλμικό ρεύμα), καθώς και (γ) η περιεκτικότητα νανοσωματιδίων TiO_2 στο λουτρό.

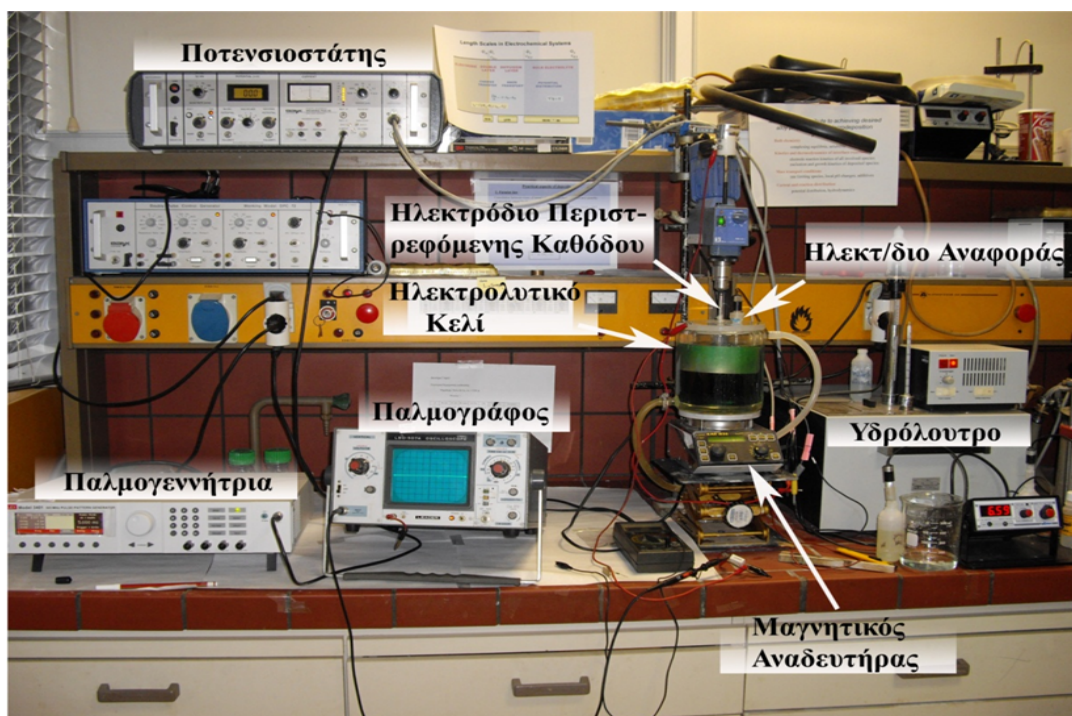
Οι σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν όσον αφορά τη μικροδομή τους, τη μορφολογία τους, τη μικροσκληρότητα και την αντίσταση που εμφανίζουν στην τριβή ολίσθησης χωρίς λιπαντικό μέσο. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση της θερμικής τους κατεργασίας στη μικροδομή, τη σκληρότητα και την αντοχή στην τριβή ολίσθησης.

Τέλος, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων αξιολογήθηκε μέσω χρήσης τους στην αποδόμηση του ρύπου πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (methyl orange-MO). Μελετήθηκαν οι κινητικές αποχρωματισμού ψευδο-πρώτης τάξης (σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir-Hinselwood) του διαλύματος του ρύπου, παρουσία των μεταλλικών επικαλύψεων που παρήχθησαν.

2.2. Πειραματική διάταξη-συνθήκες παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Ni-P

2.2.1. Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή για την παρασκευή των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μήτρας Ni-P, σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1.: Πειραματική διάταξη για την παρασκευή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μήτρας Ni-P.

Αναλυτικότερα, η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από:

- Γυάλινη κυψελίδα (ηλεκτρολυτικό κελί) χωρητικότητας 1L. Η κυψελίδα είναι θερμοστατούμενη, με διπλό τοίχωμα που επιτρέπει την κυκλοφορία νερού η οποία διατηρείται με τη βοήθεια εξωτερικού κυκλώματος που λειτουργεί ως υδατόλουτρο, στο οποίο ο θερμοστάτης ρυθμίστηκε στους $65 \pm 1^\circ\text{C}$.
- Κύκλωμα τριών ηλεκτροδίων:
 - Ηλεκτρόδιο εργασίας (WE): στην προκειμένη περίπτωση είναι η κάθοδος η οποία είναι προσαρτημένη σε σύστημα μηχανικού αναδευτήρα που περιστρέφεται με ρυθμιζόμενη ταχύτητα.
 - Ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE): ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται πρότυπο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (Standard Calomel Electrode-SCE) με σύσταση: $\text{KCl}_{\text{κορ}}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$ και δυναμικό ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ίσο με $+0.24 \text{ V}$.
 - Ηλεκτρόδιο μέτρησης (CE): ως ηλεκτρόδιο μέτρησης (άνοδος) χρησιμοποιείται κυλινδρική πλάκα νικελίου καθαρότητας 99.9%, η οποία είναι τοποθετημένη πλευρικά στο εσωτερικό τοίχωμα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας και έχει ύψος περίπου ίσο με το μισό του ύψους της κυψελίδας. Η συνολική επιφάνεια της ανόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή της

καθόδου, προκειμένου να διευκολύνεται η διάλυσή της και να αποφεύγονται τα φαινόμενα πόλωσης.

- Ποτενσιοστάτη (Wenking PGS, ST88). Ο ποτενσιοστάτης διαθέτει ενσωματωμένο αμπερόμετρο αναλογικής ένδειξης, με κλίμακα 0.1mA-3A. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό, καθώς και η ένταση του ρεύματος που διαρρέει την ηλεκτρολυτική κυψελίδα ελέγχονται συγχρόνως από ένα βολτόμετρο, το οποίο συνδέεται παράλληλα στο κύκλωμα και ένα αμπερόμετρο, που παρεμβάλλεται κατά σειρά στο κύκλωμα.
- Γεννήτρια παλμών (Wenking, DPC 72). Η γεννήτρια αυτή έχει τη δυνατότητα παραγωγής απλών, αλλά και διπλών τετραγωνικών παλμών, οι οποίοι επιβάλλονται στα ηλεκτρόδια υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Κατά την επιβολή παλμικού ρεύματος, η γεννήτρια παράγει τετραγωνικούς παλμούς, τα χαρακτηριστικά των οποίων (ύψος, πλάτος, συχνότητα και πολικότητα) καθορίζονται μέσω ειδικών ρυθμίσεων της γεννήτριας. Ο κάθε παλμός υπερτίθεται σε ένα αρχικά ρυθμιζόμενο συνεχές δυναμικό (offset), το οποίο μπορεί να είναι συγκεκριμένου ύψους, πλάτους, και πολικότητας. Οι επιβαλλόμενες τιμές σταθερού δυναμικού για το offset δυναμικό, καθώς και για τους υπερτιθέμενους σε αυτό παλμούς, μπορούν να μεταβάλλονται μεταξύ 0V έως $\pm 10V$. Το πλάτος των τετραγωνικών παλμών μπορεί να μεταβάλλεται μεταξύ των τιμών 1msec και 100msec, επομένως το duty cycle του εφαρμοζόμενου παλμικού ρεύματος μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 0-99%, ενώ η χρονική διάρκεια του offset δυναμικού μπορεί να μεταβάλλεται ανάμεσα στα 10msec και στα 1000msec, επομένως η περίοδος του εφαρμοζόμενου παλμικού ρεύματος μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 10^{-2} - 10^2 Hz. Σημειώνεται ότι σε ορισμένες σειρές πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστάτης/γαλβανοστάτης/γεννήτρια παλμών της εταιρίας AUTOLAB (μοντέλο PGSTAT302N), προκειμένου να γίνει καταγραφή της καμπύλης ρεύματος-χρόνου μέσω υπολογιστή.
- Ορειχάλκινα δοκίμια (70% Cu-30% Zn), τα οποία αποτέλεσαν το αγώγιμο υπόστρωμα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η απόθεση των επικαλύψεων. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κυλινδρικά με διάμετρο 25mm και πάχος 15mm. Πριν τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης, υποβλήθηκαν σε μηχανικό καθαρισμό, στίλβωση και λείανση με κατάλληλες βούρτσες. Στη συνέχεια,

υπέστησαν καθαρισμό σε σύστημα υπερήχων αρχικά σε ακετόνη και ακολούθως σε απιονισμένο νερό, με στόχο την απομάκρυνση των ακαθαρσιών από την προκατεργασία. Προκειμένου να είναι ελεγχόμενη η επιφάνεια απόθεσης του μετάλλου, ακολούθησε μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας των δοκιμίων με θερμοσκληρυνόμενο πλαστικό. Έπειτα από τα στάδια αυτά της προκατεργασίας, η προκύπτουσα ελεύθερη επιφάνεια απόθεσης της καθόδου είχε εμβαδό ίσο με 0.049 dm². Για να ικανοποιούνται οι λειτουργικές απαιτήσεις των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της δομής, της μορφολογίας και των ιδιοτήτων των παραγόμενων δοκιμίων, οι χρόνοι απόθεσης υπολογίστηκαν έτσι ώστε το πάχος των αποθεμάτων να είναι μεγαλύτερο από 50 μm.

2.2. Συνθήκες παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Ni-P

2.2.2. Ηλεκτρολυτικό λουτρό

Στην παρούσα μελέτη, το λουτρό που χρησιμοποιήθηκε αποτελεί ένα τροποποιημένο λουτρό τύπου Watts, το οποίο περιείχε θειικό νικέλιο, χλωριούχο νικέλιο, υποφωσφορώδες νάτριο και βορικό οξύ (Πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1.: Σύσταση τροποποιημένου λουτρού Watts

Σύσταση λουτρού	
NiSO₄·6H₂O	330 g/L
NiCl₂·6H₂O	35 g/L
H₃BO₃	40 g/L
NaH₂PO₂·H₂O	10.8 g/L
Σωματίδια TiO₂*	50 g/L και 100 g/L

*Τα εμπορικά νανοσωματίδια TiO₂ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή είχαν μέση διάμετρο 21 nm, ενώ σύμφωνα με τις προδιαγραφές της παρχόμενης εταιρείας η σκόνη χαρακτηρίζεται από τις κρυσταλλικές φάσεις σανατάση και ρουτιλίου σε ποσοστό αναλογίας 70:30.

Το θειικό νικέλιο χρησιμεύει ως πρωταρχική πηγή νικελίου, ενώ προστίθεται χλωριούχο νικέλιο για τη βελτίωση της διάβρωσης της ανόδου, της αγωγιμότητας του διαλύματος και της επίτευξης ομοιόμορφου πάχους επικάλυψης. Η προσθήκη μεγαλύτερης συγκέντρωσης θειικού νικελίου σε σχέση με τα άλλα συστατικά οφείλεται

στη σημαντική διαλυτότητά του [19]. Το υποφωσφορώδες νάτριο αποτελεί την πηγή φωσφόρου για την ηλεκτροαπόθεση του κράματος Ni-P, αν και συνήθως χρησιμοποιείται ως πηγή φωσφόρου το H_3PO_3 . Το $H_2PO_2^-$, ωστόσο, έχει προταθεί ως ενδιάμεσο προϊόν κατά την αναγωγή του οξέος σε φώσφορο [20]. Δεδομένου ότι η απευθείας αναγωγή του υποφωσφορώδους σε φώσφορο απαιτεί ένα ηλεκτρόνιο, η διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης ελέγχεται με μεγαλύτερη ευκολία [21].

Το λουτρό λειτουργεί γενικά σε τιμή pH ίση με 2.5, με το βορικό οξύ (H_3BO_3) να αποτελεί τόσο παράγοντα ρύθμισης του pH, όσο και καταλύτη, καθώς ελαττώνει την υπέρταση του υδρογόνου κατά την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου [22].

Συνθήκες ηλεκτρόλυσης

Οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης (Πίνακας 2.2) καθορίστηκαν με βάση προκαταρκτικά πειράματα καθώς και από τη μελέτη της βιβλιογραφίας [19]. Η θερμοκρασία του λουτρού διατηρήθηκε σταθερή στους $65^\circ C$. Επίσης η τιμή του pH ήταν 2.5, ενώ οι μικρές μεταβολές που δημιουργούνταν μετά από κάθε απόθεση διορθώνονταν με προσθήκη διαλυμάτων NH_3 και H_2SO_4 . Η πυκνότητα ρεύματος ήταν $6 A/dm^2$. Η τιμή γωνιακής ταχύτητας της περιστρεφόμενης καθόδου διατηρήθηκε σταθερή στα 700 rpm.

Πίνακας 2.2.: Συνθήκες ηλεκτρόλυσης

Συνθήκες ηλεκτρόλυσης	
pH	2.5
Θερμοκρασία	$65^\circ C$
Υπόστρωμα	Ορειχάλκινα δοκίμια (d=25 mm)
Περιστροφή καθόδου (ω)	700 rpm
Άνοδος	πλάκα Ni (99.9%)
Μαγνητική ανάδευση	250 rpm
Πυκνότητα ρεύματος	$6 A/dm^2$
Τύπος ρεύματος	συνεχές (DC) παλμικό (PC)
Duty cycle (d.c.)	50%
Συχνότητα (ν)	0.1, 1, 10 , 100 Hz

Τέλος, στις σύνθετες επικαλύψεις, προκειμένου τα ενισχυτικά σωματίδια TiO_2 να διατηρούνται σε αιώρηση και σε ομοιογενή διασπορά μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, εφαρμόστηκε μαγνητική ανάδευση στον πυθμένα της κυψελίδας, με ταχύτητα περιστροφής 250 rpm, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής αντίδρασης και για τουλάχιστον 24 h πριν την πρώτη απόθεση.

2.3. Θερμική κατεργασία και μέθοδοι χαρακτηρισμού των σύνθετων επικαλύψεων

2.2.2. Θερμική κατεργασία

Το σύνολο των επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν υποβλήθηκε σε θερμική κατεργασία στους $400^{\circ}C$. Η θερμική κατεργασία πραγματοποιήθηκε σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας η θερμοκρασία αυξανόταν με σταθερό ρυθμό ίσο με $5^{\circ}C/min$, ενώ τα δοκίμια διατηρήθηκαν στην εκάστοτε επιθυμητή θερμοκρασία για 1 h. Τέλος, η ψύξη των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με φυσικό ρυθμό.

2.2.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού επικαλύψεων

Για τη μελέτη της δομής, της σύστασης και των ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτικών σύνθετων επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκαν οι κάτωθι τεχνικές:

- Για την ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων των σύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD).
- Η εξέταση της μορφολογίας της επιφάνειας των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).
- Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων TiO_2 στη μεταλλική μήτρα προσδιορίστηκε με τη φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (EDS), ενώ η ομοιομορφία της κατανομής των σωματιδίων αξιολογήθηκε με τη συνδυασμένη χρήση της τεχνικής SEM/EDS. Με την τεχνική EDS προσδιορίστηκε και το ποσοστό P στην κραματική μήτρα.
- Ο προσδιορισμός της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου Vickers, χρησιμοποιώντας μικροσκληρόμετρο που είχε προσαρμοστεί σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.
- Η μελέτη της συμπεριφοράς των αποθεμάτων σε συνθήκες τριβής ολίσθησης, χωρίς τη χρήση λιπαντικού, καθώς και ο καθορισμός του μέσου συντελεστή

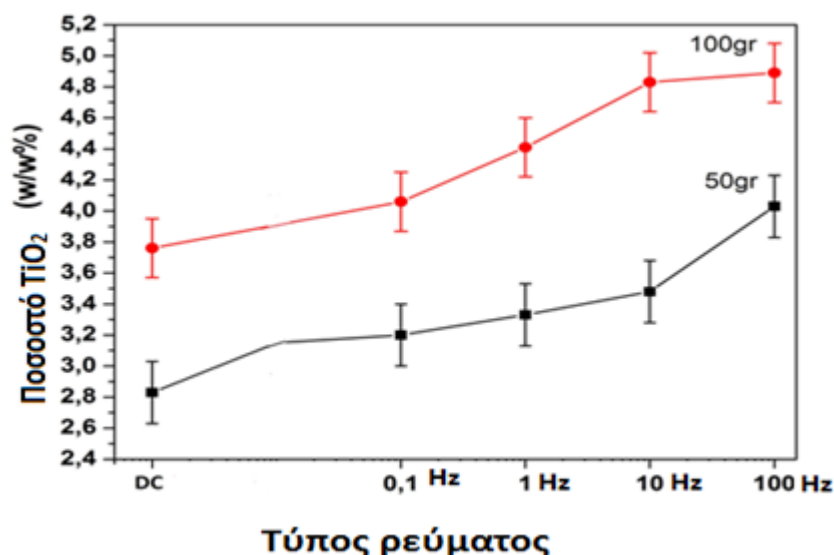
τριβής ολίσθησης, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός συστήματος τριβομέτρου τύπου «μπάλας επάνω σε δίσκο».

2.3. Μελέτη σύστασης, δομής και μορφολογίας σύνθετων επικαλύψεων Ni-P-TiO₂

2.3.1. Επίδραση παραμέτρων παλμικού ρεύματος στο ποσοστό συναπόθεσης TiO₂

Η δομή και οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων εξαρτώνται άμεσα από το ποσοστό, το μέγεθος και τη διασπορά του μέσου ενίσχυσης που ενσωματώνεται στη μεταλλική μήτρα [23]. Στα πλαίσια μελετών έχει αποδειχθεί ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος κατά την ανάπτυξη σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων δύναται να ενισχύσει το ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων, συγκριτικά με επικαλύψεις που παρασκευάζονται σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος [19,23,24]. Λαμβάνοντας υπόψη τα ευρήματα αυτά, πρωταρχικά πειράματα που αφορούσαν ανάπτυξη ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni-P-TiO₂ επιβεβαίωσαν ότι η επιβολή παλμικού ρεύματος κατά τη συναπόθεση νανοσωματιδίων TiO₂ μέσης διαμέτρου 21nm χρησιμοποιώντας λουτρό που περιείχε νανοσωματίδια TiO₂ σε περιεκτικότητα 20g/L, είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική βελτίωση του ποσοστού ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα [24,25]. Η αύξηση της περιεκτικότητας του διοξειδίου του τιτανίου στο λουτρό (50 και 100 g/L) επίσης αναμένεται να οδηγήσει σε αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσής του στη μεταλλική κραματική μήτρα.

Η διερεύνηση της αμιγούς επίδρασης των επιμέρους παραμέτρων του παλμικού ρεύματος, πραγματοποιήθηκε μέσω της ανάπτυξης σύνθετων επικαλύψεων Ni-P-TiO₂ σε διαφορετικές τιμές συχνότητων των παλμών και σε σταθερό duty cycle (50%) και για τις δύο εξεταζόμενες περιεκτικότητες διοξειδίου του τιτανίου στο λουτρό (50 και 100 g/L TiO₂) (Εικόνα 2.2). Επισημαίνεται ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης της τιτανίας στη κραματική μήτρα προσδιορίστηκε με τη χρήση



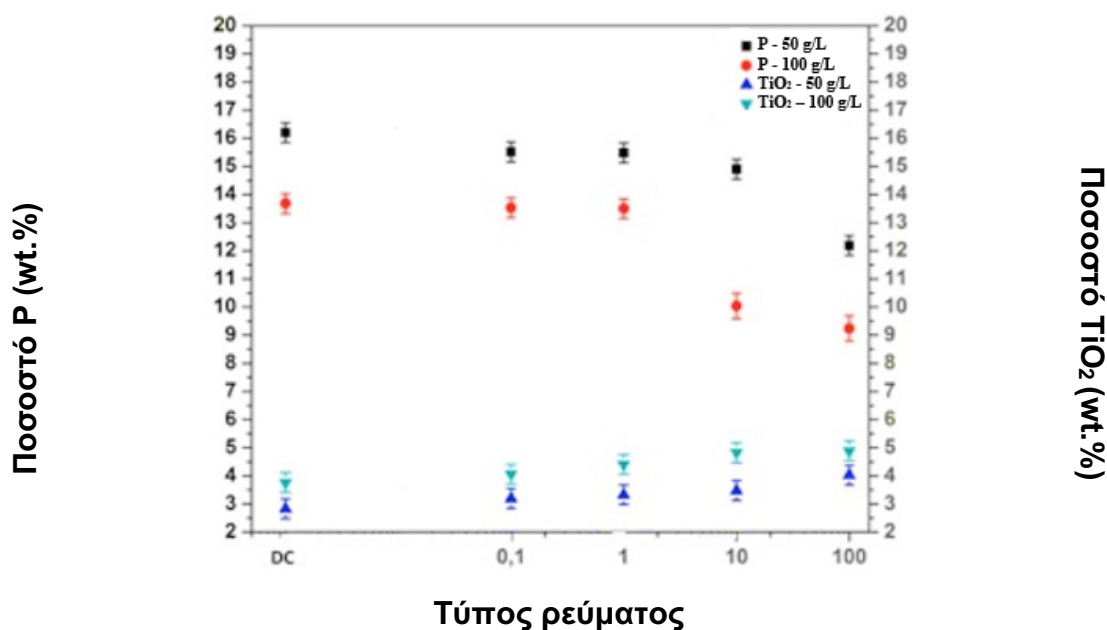
Εικόνα 2.2.: Μεταβολή του ποσοστού ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων τιτανίας με την επιβολή συνεχούς και παλμικού ρεύματος σε διαφορετικής συνθήκες συχνότητας παλμών και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων στο λουτρό (50 και 100 g).

Παρατηρείται ότι η επιβολή υψηλών συχνοτήτων παλμών ευνοεί τη συναπόθεση των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου στη μεταλλική μήτρα. Βέλτιστο ποσοστό εγκλεισμού των νανοσωματιδίων TiO₂, ίσο με περίπου 5 wt.%, πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή συχνότητας $\nu=100$ Hz και για περιεκτικότητα TiO₂ στο λουτρό της τάξης των 100g/L, ποσοστό που αποτελεί ένα από τα υψηλότερα που έχουν αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία για σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις Ni-P-TiO₂. Σε παρατεταμένους χρόνους χαλάρωσης T_{off} (π.χ. χαμηλές συχνότητες) έχουν καταγραφεί [26] μικρότερα ποσοστά ενσωμάτωσης των σωματιδίων, γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί στο ότι σωματίδια που βρίσκονταν χαλαρά προσροφημένα στην επιφάνεια της καθόδου, διέθεταν αρκετό χρόνο για να εκροφηθούν, λόγω της ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Η καταγραφή αυτή οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι υψηλές τιμές συχνοτήτων ευνοούσαν τον εγκλεισμό των σωματιδίων, όπως διαπιστώθηκε και στην παρούσα διατριβή, ενώ δύναται να σχετίζεται και με την παρατήρηση ότι υψηλότερο ποσοστό ενσωμάτωσης λαμβάνει χώρα όταν το πάχος της επικάλυψης ανά περίοδο προσεγγίζει τη διάμετρο των εκάστοτε σωματιδίων [27]. Επομένως, με δεδομένου ότι το μέγεθος των σωματιδίων TiO₂ βρίσκεται στη νανοκλίμακα, οι μικροί χρόνοι απόθεσης διευκολύνουν τον εγκλεισμό τους στη μεταλλική μήτρα.

2.3.2. Ποσοστό συναπόθεσης φωσφόρου στη μήτρα των επικαλύψεων Ni-P-TiO₂

Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης του ποσοστού συναπόθεσης TiO₂ στην περιεκτικότητα φωσφόρου στη μεταλλική μήτρα Ni-P, διατηρώντας σταθερό τον κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης (50%), την ταχύτητα περιστροφής της καθόδου ($\omega = 700$ rpm) και μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα του διοξειδίου του τιτανίου στο λουτρό (50 και 100 g/L), καθώς και τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ρεύματος (συνεχές και παλμικό ρεύμα διαφορετικών συχνοτήτων).

Οι σύνθετες επικαλύψεις Ni-P-TiO₂ που παρασκευάστηκαν, εμφανίζουν στη μεταλλική μήτρα ποσοστά φωσφόρου μεταξύ 12 και 16 wt.% για τις επικαλύψεις, όπου η περιεκτικότητα σε TiO₂ ισούται με 50g/L και μεταξύ 9 και 13.5 wt.% για τις επικαλύψεις όπου η περιεκτικότητα σε TiO₂ ισούται με 100g/L. Τα αντίστοιχα ποσοστά φωσφόρου στην περίπτωση επικαλύψεων Ni-P, κυμαίνονται μεταξύ 12 και 17 wt.%, όπως προκύπτει από τη διεθνή βιβλιογραφία [19,28]. Συνεπώς, παρατηρείται ελάττωση του ποσοστού φωσφόρου στη μεταλλική μήτρα Ni-P παρουσία των νανοσωματιδίων TiO₂ και στις δύο εξεταζόμενες περιεκτικότητες διοξειδίου του τιτανίου στο λουτρό. Στο διάγραμμα της Εικόνας 2.3 παρουσιάζεται το ποσοστό φωσφόρου στη μεταλλική μήτρα Ni-P συναρτήσει του ποσοστού ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων TiO₂ και του εφαρμοζόμενου ρεύματος.

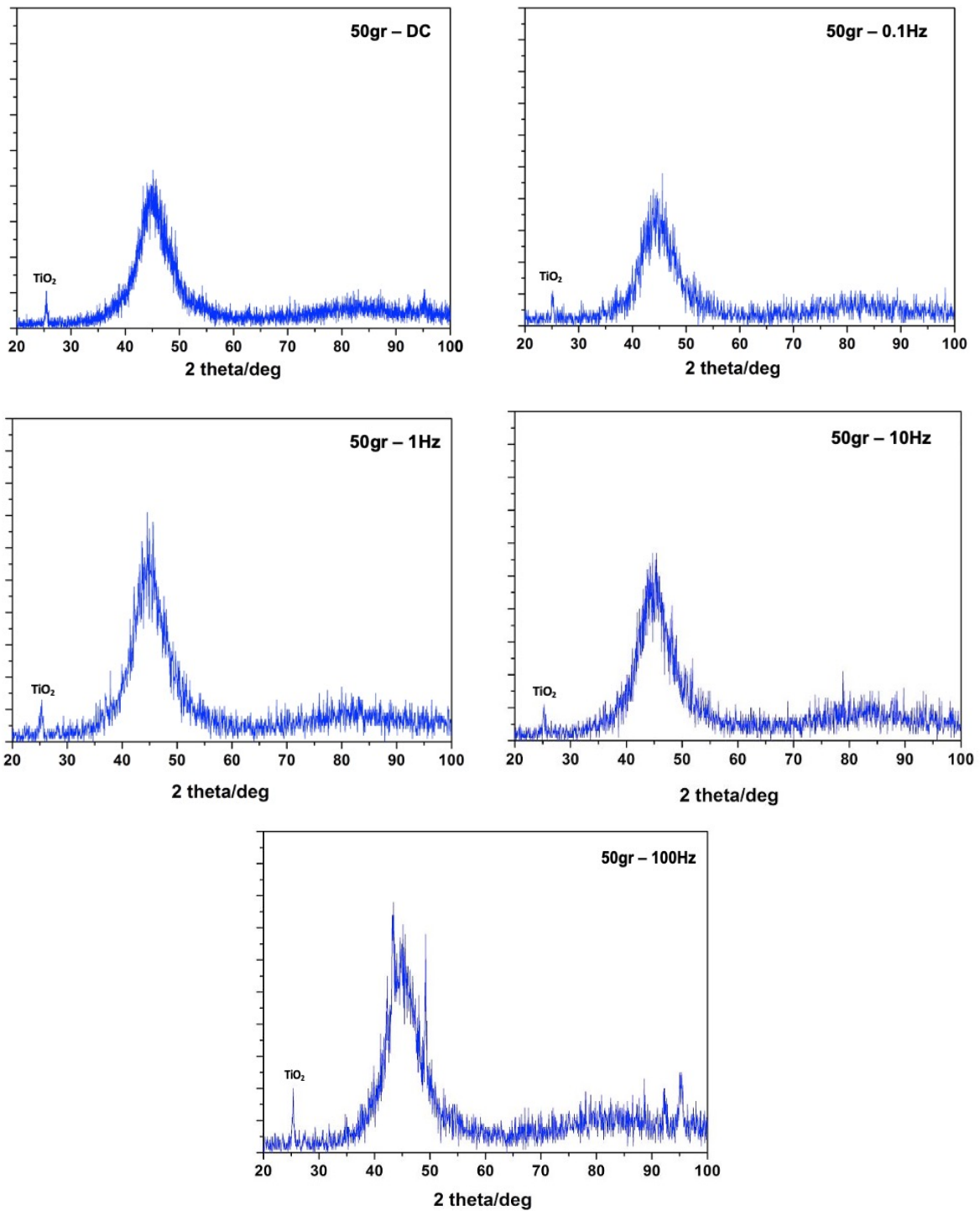


Εικόνα 2.3.: Συσχέτιση του ποσοστού φωσφόρου στη μήτρα Ni-P με το ποσοστό συναπόθεσης TiO₂ για ποικίλες συνθήκες εφαρμογής τύπου ρεύματος (DC ή PC)

Σύμφωνα με το ανωτέρω διάγραμμα, αύξηση της περιεκτικότητας σε TiO_2 μέσα στο λουτρό με ταυτόχρονη αύξηση της συχνότητας των παλμών του ρεύματος, έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη μεγαλύτερων ποσοστών συναπόθεσης TiO_2 στις σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις και αυξανόμενης ελάττωσης του ποσοστού του φωσφόρου στη μεταλλική μήτρα. Η ελάττωση του ποσοστού φωσφόρου στη μεταλλική μήτρα Ni-P δύναται να δικαιολογηθεί από την ύπαρξη των νανοσωματιδίων TiO_2 . Έχει αποδειχθεί ότι σε λουτρά ηλεκτρολυτικής απόθεσης νικελίου, που λειτουργούν σε χαμηλές τιμές pH, σημαντική ποσότητα υδρογονοκατιόντων (H^+) βρίσκεται προσροφημένη στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων TiO_2 , έχοντας ως αποτέλεσμα την αυξημένη αναγωγή μοριακού υδρογόνου [29]. Τα νανοσωματίδια TiO_2 , επομένως, πιθανά να καταλύουν την αναγωγή του υδρογόνου, μεταβάλλοντας τα στάδια του μηχανισμού αναγωγής κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης του κράματος Ni-P [30], μέσω της ενίσχυσης της παραγωγής μοριακού υδρογόνου εις βάρος του ατομικού [31]. Σύμφωνα, ωστόσο, με τον έμμεσο μηχανισμό ηλεκτροαπόθεσης του κράματος Ni-P, το ατομικό υδρογόνο είναι απαραίτητο για την αναγωγή της πηγής φωσφόρου σε φωσφίνη, όπως προκύπτει και από τη διεθνή βιβλιογραφία [19]. Η παρουσία των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου, επομένως, είναι δυνατό να ελαττώσει το ποσοστό φωσφόρου στη σύνθετη επικάλυψη, παρεμποδίζοντας την παραγωγή φωσφίνης.

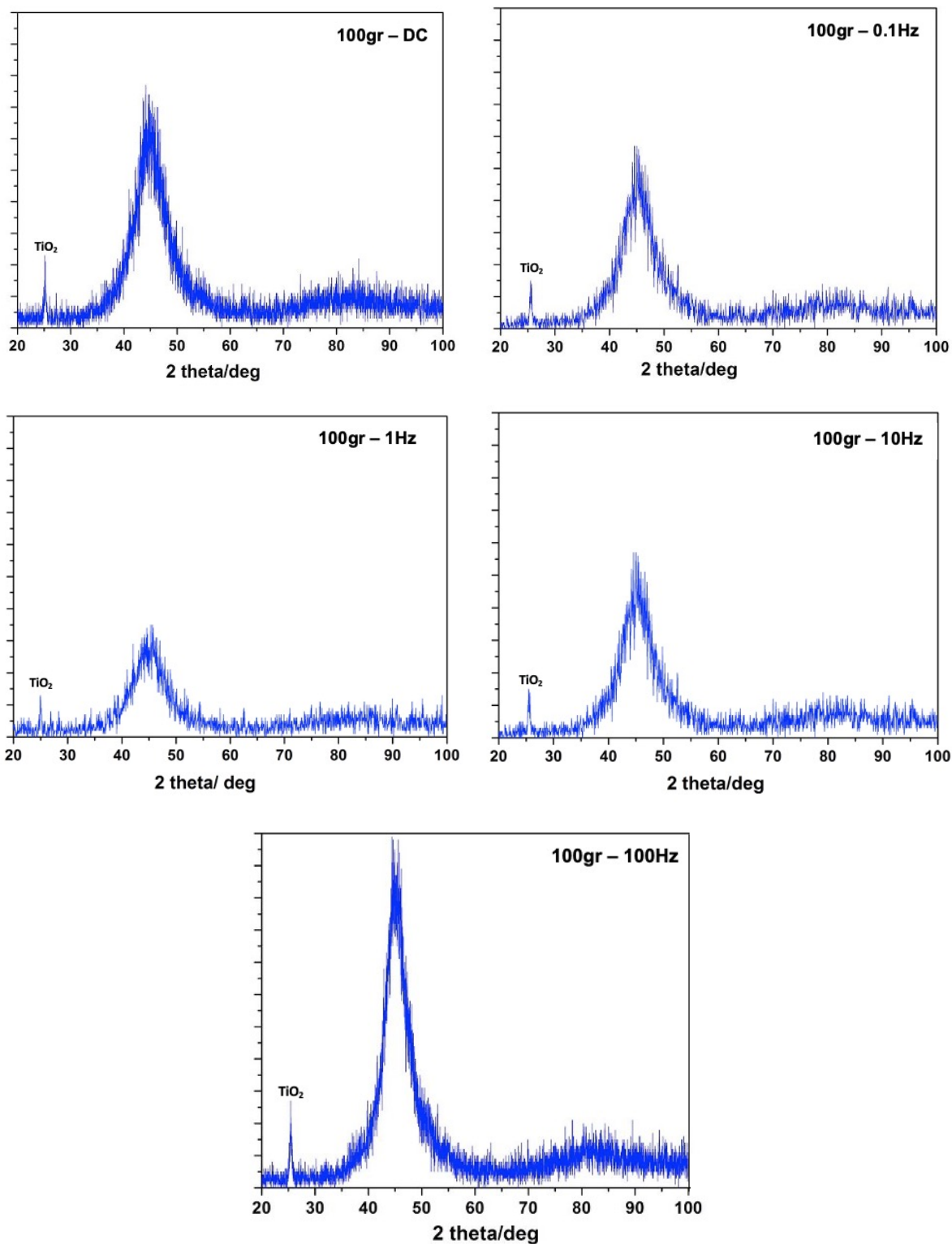
2.3.3. Μελέτη της δομής των Ni-P- TiO_2 επικαλύψεων

Οι δομικές ιδιότητες των επικαλύψεων εξετάστηκαν με ανάλυση δεδομένων περίθλασης ακτίνων X, που ελήφθησαν με τη χρήση ενός περιθλασίμετρου Siemens (Munich, Germany) D-5000, με ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha$. Τα ακτινοδιαγράμματα των παραγόμενων επικαλύψεων καταγράφηκαν με ρυθμό $0.2^\circ/\text{min}$ για 2θ , που κυμαίνονταν από 20° έως 100° . Από τη δομική μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P- TiO_2 προέκυψε ότι η μήτρα νικελίου-φωσφόρου είναι άμορφη σε όλες τις περιπτώσεις των μη θερμικά κατεργασμένων επικαλύψεων. Στην Εικόνα 2.4 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των σύνθετων επικαλύψεων που έχουν παρασκευαστεί για περιεκτικότητα TiO_2 στο λουτρό ίση με 50 g/L, σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος (d.c.=50%, $\nu = 0.1-100$ Hz).



Εικόνα 2.4.: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/TiO₂ (50g/L TiO₂ DC=50%, $\nu=0.1-100\text{Hz}$) προ θερμικής επεξεργασίας

Ίδια ακτινοδιαγράμματα προέκυψαν και στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων, που παρασκευάστηκαν στις ίδιες συνθήκες ρεύματος και για περιεκτικότητα TiO₂ στο λουτρό ίση με 100 g/L (Εικόνα 2.5).

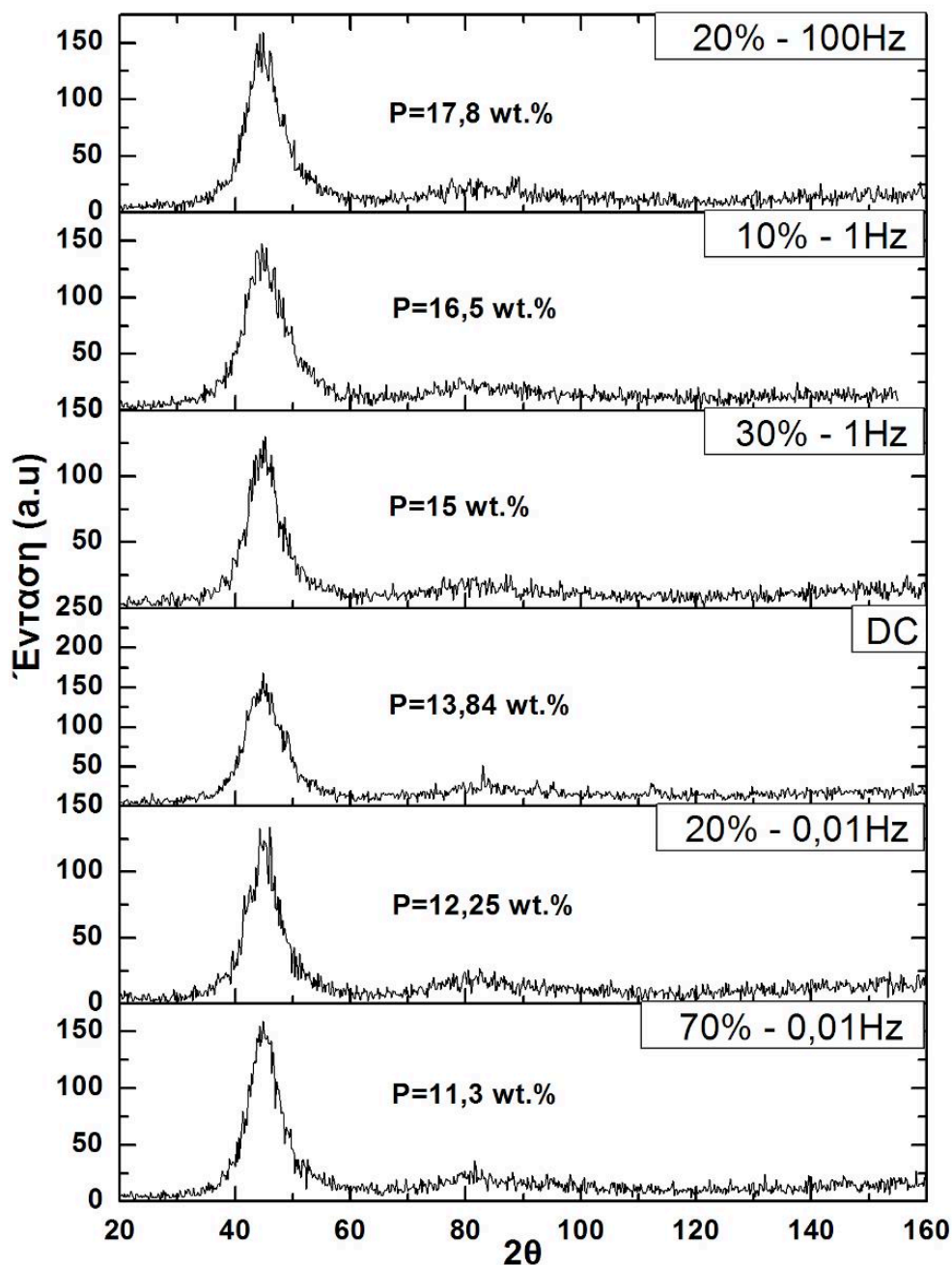


Εικόνα 2.5.: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/TiO₂ (100g/L TiO₂ DC=50%, ν =0.1-100Hz) προ θερμικής επεξεργασίας

Στο σύνολο των μη θερμικά κατεργασμένων επικαλύψεων (Εικόνες 2.4 και 2.5) εντοπίζεται η χαρακτηριστική πεπλατυσμένη κορυφή περίθλασης του νικελίου, η οποία εκτείνεται στην περιοχή $2\theta = 39^\circ$ - 52° , μαζί με τις κορυφές περίθλασης, που

αντιστοιχούν στα νανοσωματίδια TiO_2 , και συγκεκριμένα σε $2\theta = 26^\circ$, όπου το διοξείδιο του τιτανίου εμφανίζεται με την κρυσταλλική δομή του ανατάση [19,23,28].

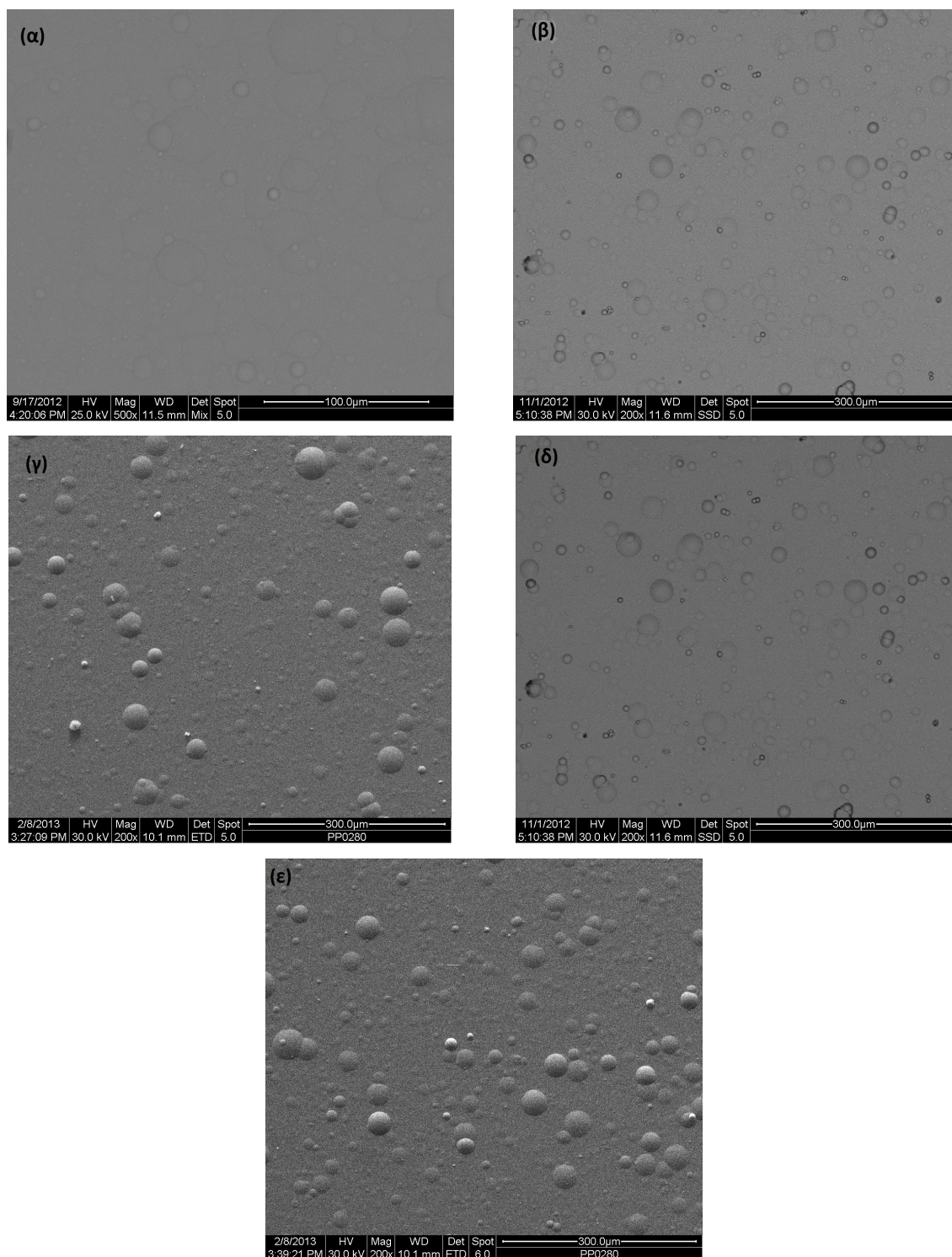
Συγκρίνοντας τα ακτινοδιαγράμματα των Εικόνων 2.4 και 2.5 με τα αντίστοιχα των απλών επικαλύψεων μήτρας Ni-P (Εικόνα 2.6) από τη βιβλιογραφία [19], προκύπτει ότι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων TiO_2 δε μεταβάλλει τη δομή της άμορφης μεταλλικής μήτρας Ni-P.



Εικόνα 2.6.: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni-P παρασκευασμένα σε διάφορες συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος^[19]

2.3.4. Μελέτη μορφολογίας σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων Ni-P-TiO₂

Η μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P-TiO₂, που παρασκευάστηκαν μελετήθηκε με χρήση της μικροσκοπίας SEM.



Εικόνα 2.7.: Εικόνες SEM από επιφάνειες σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ (50g/L TiO₂) προ θερμικής επεξεργασίας (α) d.c. (β) d.c.=50%, ν=0.1 Hz, (γ) d.c = 50%, ν= 10 Hz, (δ) d.c =50 %, ν= 1Hz και (ε) d.c = 50%, ν=100Hz.

Σύμφωνα με την Εικόνα 2.7 και για περιεκτικότητα νανοσωματιδίων TiO_2 στο λουτρό ίση με 50g/L, παρατηρείται ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος επιφέρει σημαντικές μεταβολές στην επιφανειακή μορφολογία των εξεταζόμενων δοκιμίων, συγκριτικά με την περίπτωση εφαρμογής συνεχούς ρεύματος, καθώς το μέγεθος των σφαιρικών σχηματισμών ελαττώνεται σημαντικά.

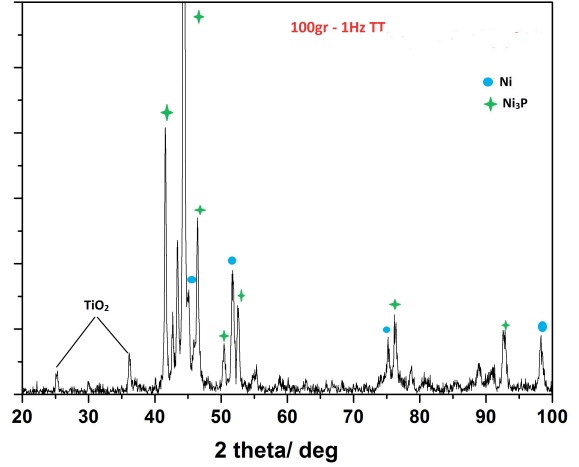
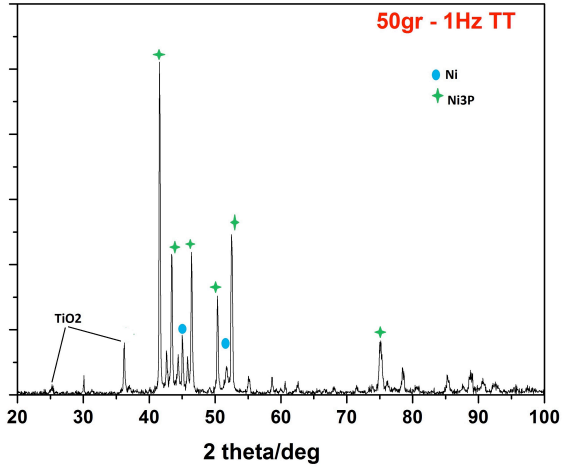
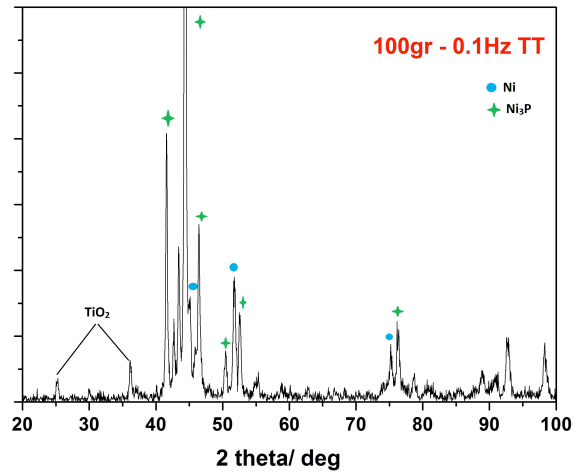
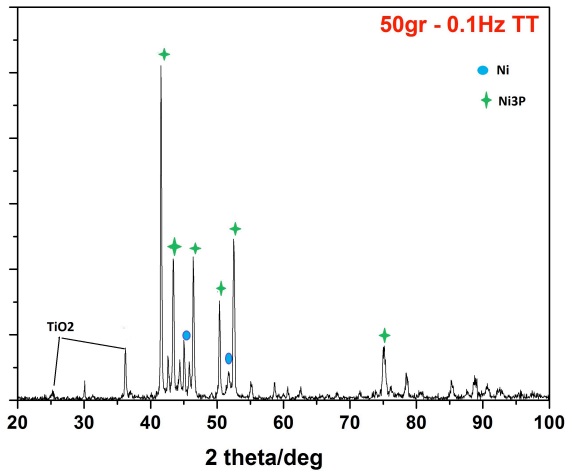
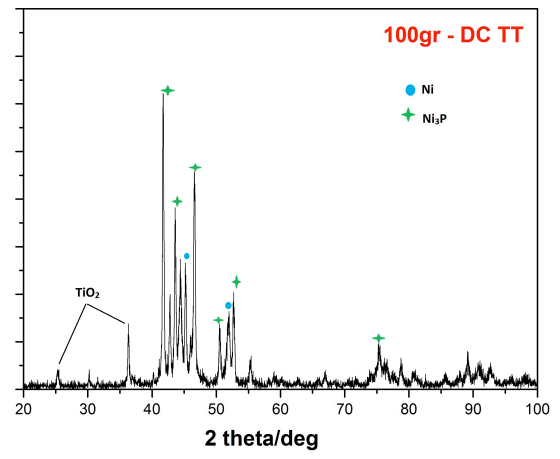
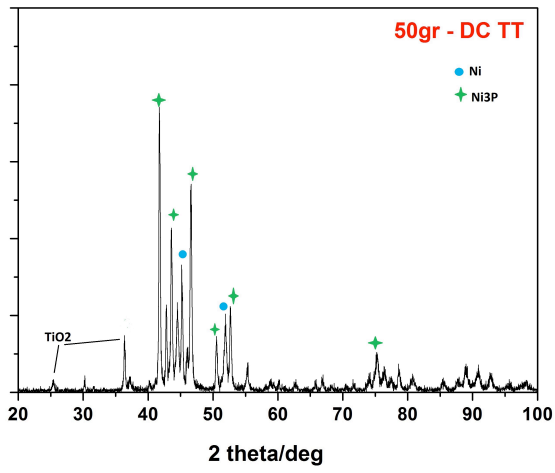
Επιπλέον, αύξηση της συχνότητας των παλμών συνεπάγεται ελάττωση της τραχύτητας της επιφάνειας των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων Ni-P- TiO_2 , έχοντας ως συνέπεια η επιφάνεια να μετατρέπεται σε πιο συμπαγή και λεία. Ενδεικτικά, η τραχύτητα για σύνθετες επικαλύψεις συνεχούς ρεύματος ισούται με περίπου 0.43 μm , ενώ στην περίπτωση συνθηκών παλμικού ρεύματος ισούται με 0.2 μm περίπου.

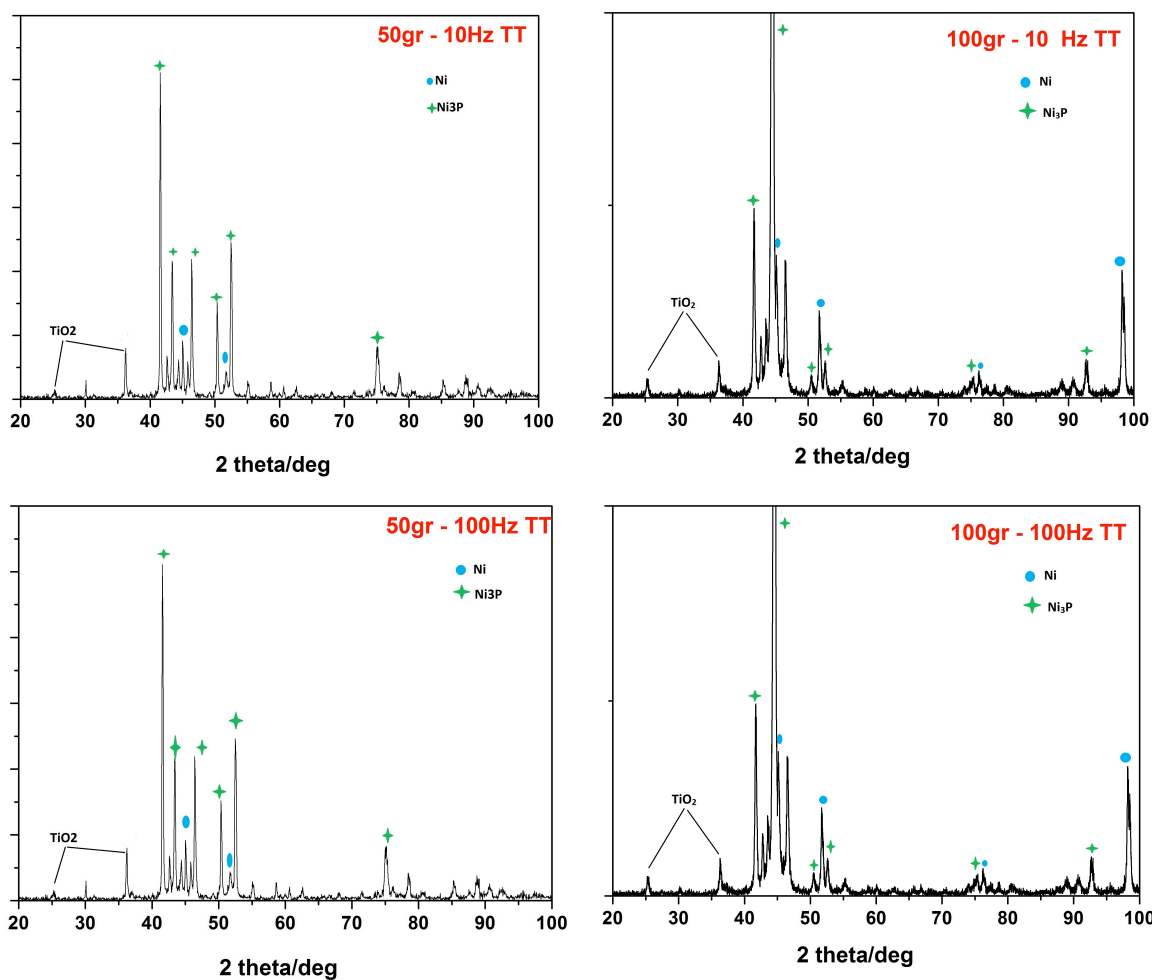
Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και στην περίπτωση των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων, που αναπτύχθηκαν σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος, αλλά σε περιεκτικότητα νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου στο λουτρό ίση με 100 g/L. Παρατηρείται παρομοίως, ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος, οδηγεί σε ελάττωση του μεγέθους των σφαιρικών σχηματισμών, σε σχέση με το συνεχές ρεύμα, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη πιο ομοιόμορφων και λείων επιφανειών.

2.3.5. Θερμική κατεργασία σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων Ni-P- TiO_2

Το σύνολο των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων που παρασκευάστηκε, υποβλήθηκε σε θερμική κατεργασία υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Μετά τη θερμική κατεργασία στους 400°C, παρατηρήθηκε ότι η άμορφη φάση της μεταλλικής μήτρας Ni-P, κρυσταλλώθηκε στις σταθερές φάσεις των Ni και Ni_3P σε όλα τα εξεταζόμενα δοκίμια. Στην Εικόνα 2.8 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα XRD για το σύνολο των υπό εξέταση δοκιμίων.

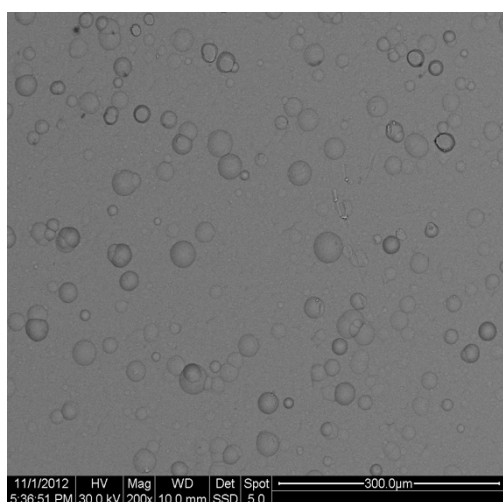
Σε όλα τα διαγράμματα XRD των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων, εκτός από τις κρυσταλλικές φάσεις των Ni και Ni_3P που αναπτύχθηκαν, παρατηρούνται επίσης κορυφές που αντιστοιχούν στις κορυφές περίθλασης του διοξειδίου του τιτανίου. Συγκεκριμένα, για γωνία $2\theta = 26^\circ$, το διοξείδιο του τιτανίου εμφανίζεται με την κρυσταλλική μορφή του ανατάση, όπως και στην περίπτωση των διαγραμμάτων XRD των μη θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων. Επιπλέον, ωστόσο, παρατηρείται κορυφή περίθλασης σε γωνία 2θ περίπου ίση με 37° , όπου το διοξείδιο του τιτανίου εμφανίζεται με την κρυσταλλική μορφή του ρουτιλίου [32].



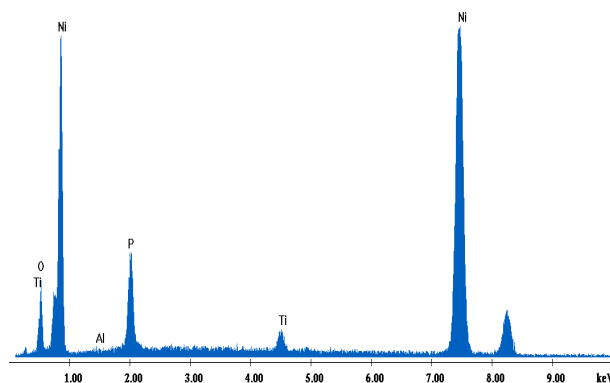


Εικόνα 2.8.: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ (400°C) Ni-P/TiO₂, 50 g/L και 100 g/L αντίστοιχα

Η θερμική κατεργασία των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων επιφέρει σημαντικές μεταβολές και στη μορφολογία τους, ιδιαίτερα στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Παρότι στα διαγράμματα XRD δεν εντοπίζονται κορυφές, οι οποίες να αντιστοιχούν σε οξειδία του νικελίου, οι μετρήσεις EDS στην επιφάνεια των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων αποκάλυψαν ποσοστό οξυγόνου περίπου ίσο με 10.5 wt.% (Εικόνα 2.9) στο σύνολο των εξεταζόμενων μεταλλικών δοκιμίων. Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει ότι η ανάπτυξη των οξειδίων περιορίζεται πιθανά σε ένα εξαιρετικά λεπτό υμένιο στην επιφάνεια των επικαλύψεων.



(α)



(β)

Εικόνα 2.9.: (α) Μικροφωτογραφία SEM θερμικά κατεργασμένης επικάλυψης Ni-P/TiO₂ (d.c.=50%, ν=100Hz) και (β) στοιχειακή ανάλυση EDS της αντίστοιχης επιφάνειας.

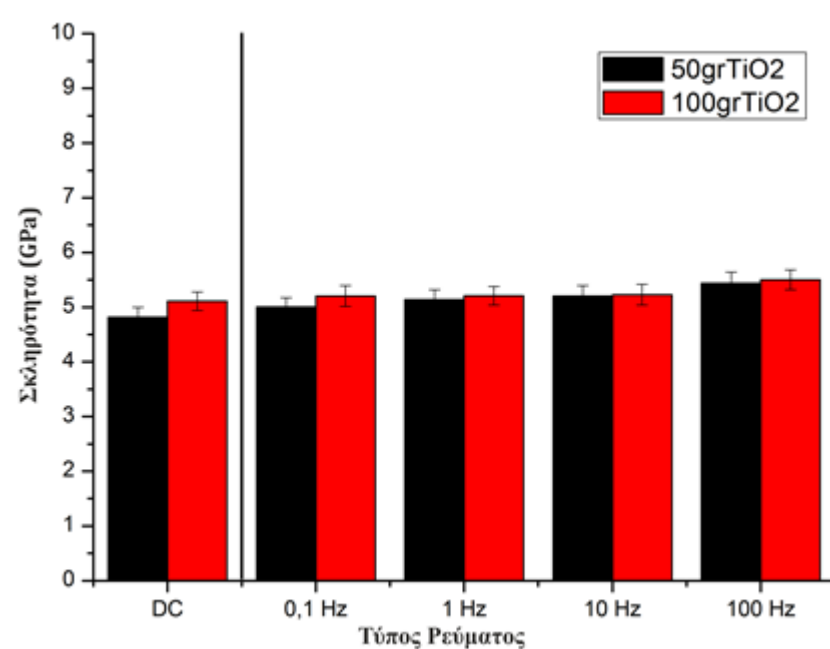
2.4. Μηχανικές ιδιότητες σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας Ni-P-TiO₂

2.4.1. Μικροσκληρότητα σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων Ni-P-TiO₂

A) Μικροσκληρότητα πριν τη θερμική επεξεργασία των μεταλλικών επικαλύψεων

Σε γενικές γραμμές, η ενσωμάτωση ενισχυτικών νανοσωματιδίων στη μήτρα ενός μετάλλου ή ενός κράματος έχει ευεργετικές επιπτώσεις στη μικροσκληρότητά του σε σχέση με το απλό μέταλλο ή κράμα. Προκειμένου να μελετηθεί η μικροσκληρότητα των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων, πραγματοποιήθηκε συσχέτισή της με τον τρόπο ανάπτυξης των επικαλύψεων, και συγκεκριμένα, με την περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων TiO₂ στο λουτρό (50 και 100 g/L) και τις συνθήκες του εφαρμοζόμενου ρεύματος (συνεχές και παλμικό).

Στην Εικόνα 2.10 παρουσιάζονται οι τιμές της μικροσκληρότητας για τις σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις πριν υποστούν θερμική κατεργασία.



Εικόνα 2.10.: Διάγραμμα μεταβολής μικροσκληρότητας σύνθετων αποθεμάτων πριν τη θερμική κατεργασία συναρτήσει της συχνότητας των παλμών (d.c = 50%).

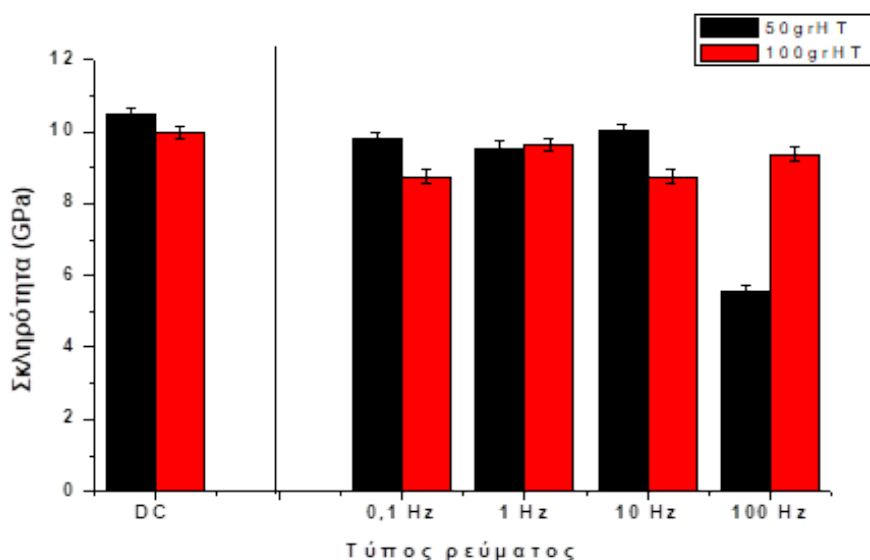
Συγκεκριμένα, στο ανωτέρω διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές μικροσκληρότητας των σύνθετων επικαλύψεων συναρτήσει της συχνότητας των επιβαλλόμενων παλμών, ενώ παρουσιάζονται και οι τιμές μικροσκληρότητας των επικαλύψεων που αναπτύχθηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και είναι ίσες με περίπου 4.8 GPa και 5.1 GPa για 50 και 100 g/L TiO₂, αντίστοιχα. Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, οι απλές επικαλύψεις Ni-P στις ίδιες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης παρουσιάζουν μικρότερη τιμή μικροσκληρότητας, ίση με 4.4 GPa περίπου [19,28]. Συμπεραίνεται επομένως, ότι οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις, οι οποίες παρασκευαστήκαν στις συγκεκριμένες συνθήκες παλμικού ρεύματος, παρουσιάζουν ενισχυμένη μικροσκληρότητα, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες σύνθετες επικαλύψεις συνεχούς ρεύματος. Ακόμη, παρατηρείται μικρή και σταδιακή αύξηση της μικροσκληρότητας, καθώς αυξάνεται η συχνότητα των εφαρμοζόμενων παλμών. Οι απλές επικαλύψεις Ni-P που παρασκευάστηκαν στις ίδιες συνθήκες παλμικού ρεύματος εμφάνισαν τιμές μικροσκληρότητας που κυμαίνονταν μεταξύ των 4.6 και 4.8 GPa. Επιπλέον, και στις δύο περιπτώσεις με διαφορετική τιμή περιεκτικότητας διοξειδίου του τιτανίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, η μέγιστη τιμή μικροσκληρότητας σημειώνεται για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε συχνότητα ίση με 100 Hz. Τέλος, οι σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε λουτρό όπου η περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων TiO₂ ισούταν με 100 g/L, παρουσιάζουν

υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας, συγκριτικά με αυτές των 50 g/L. Με βάση όσα έχουν αναφερθεί ανωτέρω (βλ. Εικόνα 2.10), καθώς αυξάνεται (α) η περιεκτικότητα διοξειδίου του τιτανίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και (β) η συχνότητα των παλμών, αυξάνεται και το % wt. ποσοστό συναπόθεσης των νανοσωματιδίων TiO_2 στη μεταλλική μήτρα Ni-P.

Λόγω αυτού, αναμένεται και αντίστοιχη αύξηση της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων, δεδομένου ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός σκλήρυνσης φαίνεται να βασίζεται στη διασπορά των νανοσωματιδίων στην κραματική, άμορφη μήτρα [28,33]. Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί για μήτρα καθαρού νικελίου ενισχυμένη με νανοσωματίδια TiO_2 [34], καθώς και για μήτρα Ni-P, με ενίσχυση σωματιδίων SiC και WC [28,35].

2.4.2. Επίδραση θερμικής κατεργασίας στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P- TiO_2

Σε αντιστοιχία με το διάγραμμα της Εικόνας 2.9, παρουσιάζεται ακολούθως το διάγραμμα της Εικόνας 2.11 που παρουσιάζει τις τιμές μικροσκληρότητας των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων που υπέστησαν θερμική κατεργασία στους $400^{\circ}C$.



Εικόνα 2.11.: Διάγραμμα μεταβολής μικροσκληρότητας σύνθετων αποθεμάτων ($400^{\circ}C$) συναρτήσει συχνότητας και παλμών (d.c = 50%).

Παρατηρείται ότι, οι τιμές μικροσκληρότητας παρουσίασαν σημαντική αύξηση κατόπιν της θερμικής επεξεργασίας, σημειώνοντας τιμές της τάξης των 6 έως 11 GPa, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές προ θερμικής επεξεργασίας που κυμαίνονταν μεταξύ 4.8 και 5.5 GPa. Η σημαντική αυτή αύξηση αποδίδεται στην κρυστάλλωση της άμορφης μήτρας, και κατά κύριο λόγο, στην ανάπτυξη των κρυστάλλων Ni και Ni₃P, όπως ανιχνεύθηκαν στα διαγράμματα XRD (Εικόνα 2.8).

Παρατηρώντας το διάγραμμα της Εικόνας 2.11, για την πλειονότητα των θερμικά κατεργασμένων σύνθετων επικαλύψεων δεν παρουσιάζεται κάποια ξεκάθαρη εξάρτηση της μικροσκληρότητας από τις συνθήκες του παλμικού ρεύματος. Το φαινόμενο αυτό δύναται να αποδοθεί στο γεγονός ότι ο μηχανισμός σκλήρυνσης, λόγω κατακρήμνισης, υπερτερεί του μηχανισμού σκλήρυνσης, λόγω συναπόθεσης των σωματιδίων, έχοντας ως αποτέλεσμα η σκληρότητα να μην εξαρτάται άμεσα από το ποσοστό συναπόθεσης των νανοσωματιδίων TiO₂. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση μικρο-σωματιδίων SiC στην κραμακτική μήτρα Ni-P [35].

2.4.3. Τριβολογική συμπεριφορά σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων

Ni-P-TiO₂

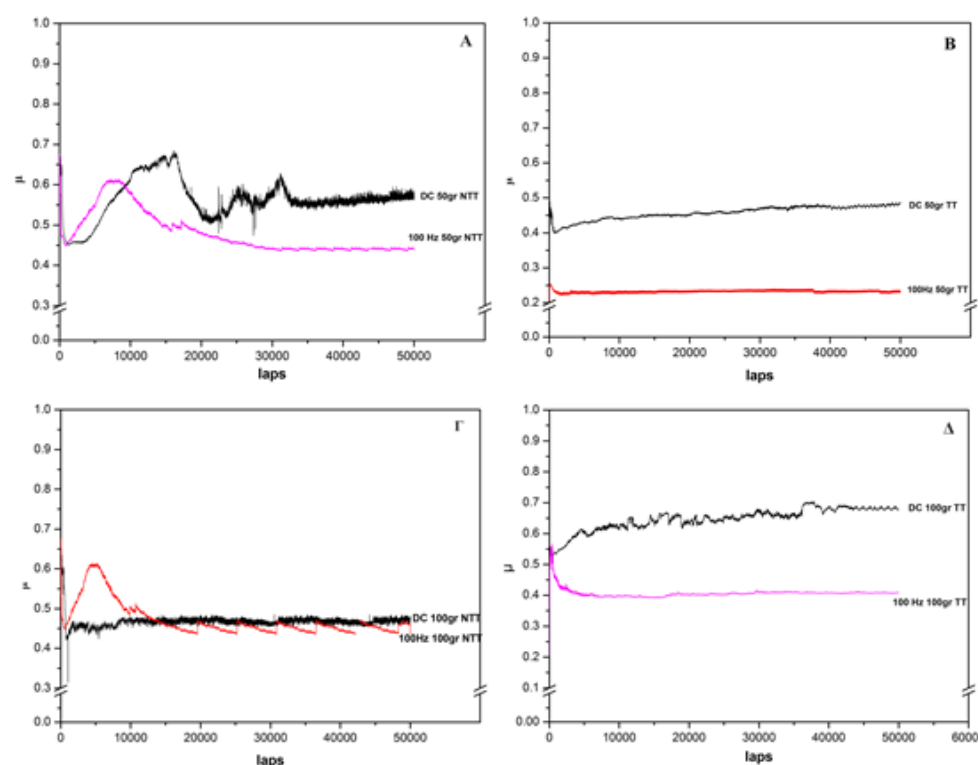
Οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν στις τριβολογικές δοκιμές των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων ήταν ίδιες για όλα τα εξεταζόμενα δοκίμια, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι όσο το δυνατόν συγκρίσιμα μεταξύ τους.

Συγκεκριμένα, ως αντίπαλο σώμα χρησιμοποιήθηκε σφαίρα ρουμπινιού (Al₂O₃) διαμέτρου 6 mm. Το επιλεγμένο αντίπαλο σώμα παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλή σκληρότητα (~2300 HV), η οποία ενδείκνυται για την τριβολογική δοκιμή σκληρών επικαλύψεων. Στο σύνολο των πειραματικών κύκλων, η γραμμική ταχύτητα και το φορτίο διατηρήθηκαν σταθερά και ίσια με 0.1 m/s και 10N, αντίστοιχα. Οι κύκλοι ολίσθησης των δοκιμών ήταν 50.000. Οι τριβολογικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας ίσης με 27°C και σχετικής υγρασίας της τάξης του 40%. Οι δοκιμές τριβής πραγματοποιήθηκαν τόσο πριν, όσο και μετά τη θερμική κατεργασία των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων.

2.4.4. Συντελεστής τριβής ολίσθησης σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων Ni-P-TiO₂

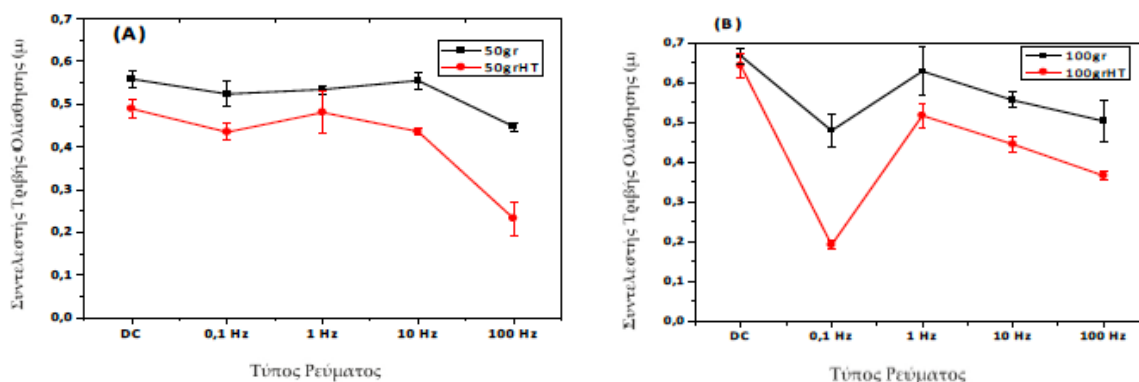
Στην Εικόνα 2.12 παρουσιάζεται ενδεικτικά η εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης ορισμένων σύνθετων επικαλύψεων Ni-P-TiO₂, οι οποίες έχουν αναπτυχθεί σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία στους 400°C, τόσο στην περίπτωση της περιεκτικότητας νανοσωματιδίων TiO₂ στο λουτρό ίσης με 50 g/L, όσο και στην περίπτωση των 100 g/L.

Στην πλειονότητα των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων, παρατηρείται ένα «αρχικό» στάδιο (running-in phase) εξέλιξης του συντελεστή τριβής, όπου εμφανίζεται ένα μέγιστο στην τιμή του. Σε ορισμένες περιπτώσεις, αυτό το στάδιο εκτείνεται μέχρι και τους 10.000 κύκλους, ενώ είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο που παρατηρείται στις απλές επικαλύψεις Ni-P [36], λόγω της υψηλότερης τραχύτητας των σύνθετων επικαλύψεων. Οι παρατηρούμενες αυξομειώσεις των τιμών του συντελεστή τριβής μπορεί να οφείλονται (α) στα προϊόντα τριβής ή (β) στις κατά διαστήματα αποκολλήσεις των ενσωματωμένων νανοσωματιδίων. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση των επικαλύψεων Ni-P-SiC [36].



Εικόνα 2.12.: Συντελεστής τριβής ολίσθησης σύνθετων αποθεμάτων συνεχούς και παλμικού ρεύματος (d.c.=50%, v= 100Hz) προ θερμικής επεξεργασίας (Α) 50g/L TiO₂, (Γ) 100g/L TiO₂ και στους 400°C (Β) 50g/L TiO₂ και (Δ) 100g/L TiO₂.

Στην Εικόνα 2.13 αναπαρίσταται η μέση τιμή του συντελεστή όλων των παραγόμενων επικαλύψεων πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία. Οι σύνθετες επικαλύψεις που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία στους 400°C, παρουσιάζουν ελάττωση του συντελεστή τριβής, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες επικαλύψεις πριν την ανόπτηση. Η διαφοροποίηση αυτή αποδίδεται στην κρυστάλλωση της άμορφης φάσης Ni-P, η οποία οδηγεί στη σκλήρυνση της επικάλυψης.



Εικόνα 2.13.: Μεταβολή του συντελεστή τριβής ολίσθησης Ni-P/TiO₂ σε συναρτήσεως συχνότητας παλμικού ρεύματος (A) 50 g/L TiO₂ και (B) 100 g/L TiO₂ προ και μετά της θερμικής επεξεργασίας

Λαμβάνοντας υπόψη ότι στην τριβολογική συμπεριφορά των σύνθετων επικαλύψεων σημαντικό παράγοντα αποτελεί ο τρόπος κατανομής των ενισχυτικών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, εκτός από το ποσοστό συναπόθεσής τους, διαπιστώθηκε ότι τα νανοσωματίδια TiO₂ εμφάνιζαν φτωχότερη διασπορά στη μήτρα Ni-P στην περίπτωση των επικαλύψεων συνεχούς ρεύματος, σε σχέση με τις αντίστοιχες του παλμικού ρεύματος, και επομένως, αναμένονται υψηλότερες τιμές συντελεστή τριβής για τις σύνθετες επικαλύψεις συνεχούς ρεύματος.

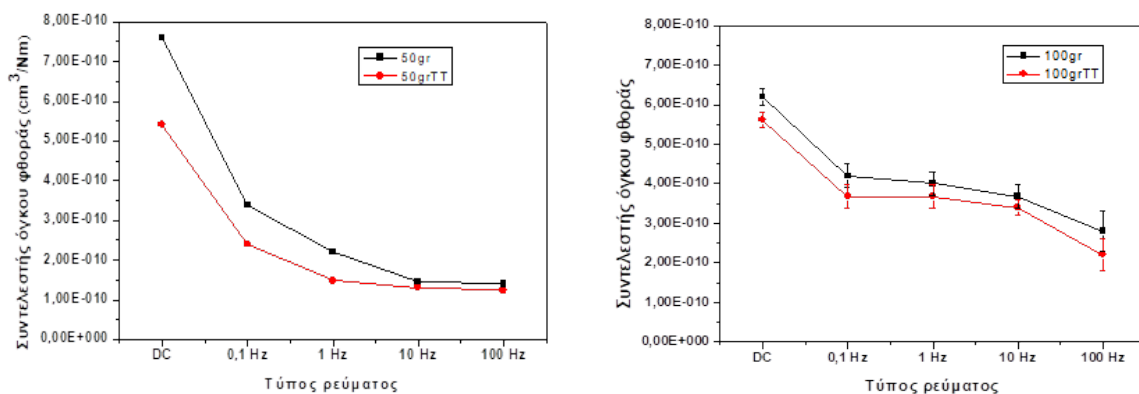
2.4.5. Φθορά λόγω τριβής ολίσθησης

Στην Εικόνα 2.14 απεικονίζονται οι τιμές του συντελεστή όγκου φθοράς σύμφωνα με την εξίσωση 2.1 για τις σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις, σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος, πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία στους 400°C.

$$C_w = \frac{V}{F \times (\text{αριθμός κύκλων}) \times \pi \times d} \quad (\text{Εξ. 2.1})$$

όπου d : η διάμετρος της σφαίρας αλούμινας ($d=6\text{mm}$)

και V ο όγκος φθοράς που υπολογίζεται με τον προσδιορισμό της επιφάνειας μέσω προφίλομετρησης και τη χρήση της εξίσωσης $V= E \cdot d \cdot \pi$



Εικόνα 2.14: Συντελεστής όγκου φθοράς των Ni-P/TiO₂ συναρτήσει του τύπου ρεύματος προ και μετά της θερμικής κατεργασίας

Πριν τη θερμική κατεργασία και στις δύο περιπτώσεις περιεκτικότητας νανοσωματιδίων (50 και 100g/L TiO₂) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλό συντελεστή όγκου φθοράς, σε σύγκριση με όλες τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν με εφαρμογή παλμικού ρεύματος. Η παρατηρούμενη υψηλή φθορά της επικάλυψης δύναται να συσχετίζεται με τις υψηλότερες εσωτερικές τάσεις που εμφανίζουν, σε σχέση με τις αντίστοιχες των επικαλύψεων παλμικού ρεύματος. Οι ενισχυμένες αυτές εσωτερικές τάσεις φαίνεται ότι ελαττώνουν την αντίσταση στην τριβή της επικάλυψης, πιθανότατα λόγω της αυξημένης ευθραυστότητάς της. Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία ωστόσο, η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος, η οποία προκαλεί σημαντική μείωση των εσωτερικών τάσεων, οδηγεί σε σημαντική ελάττωση του όγκου φθοράς λόγω τριβής [28,35].

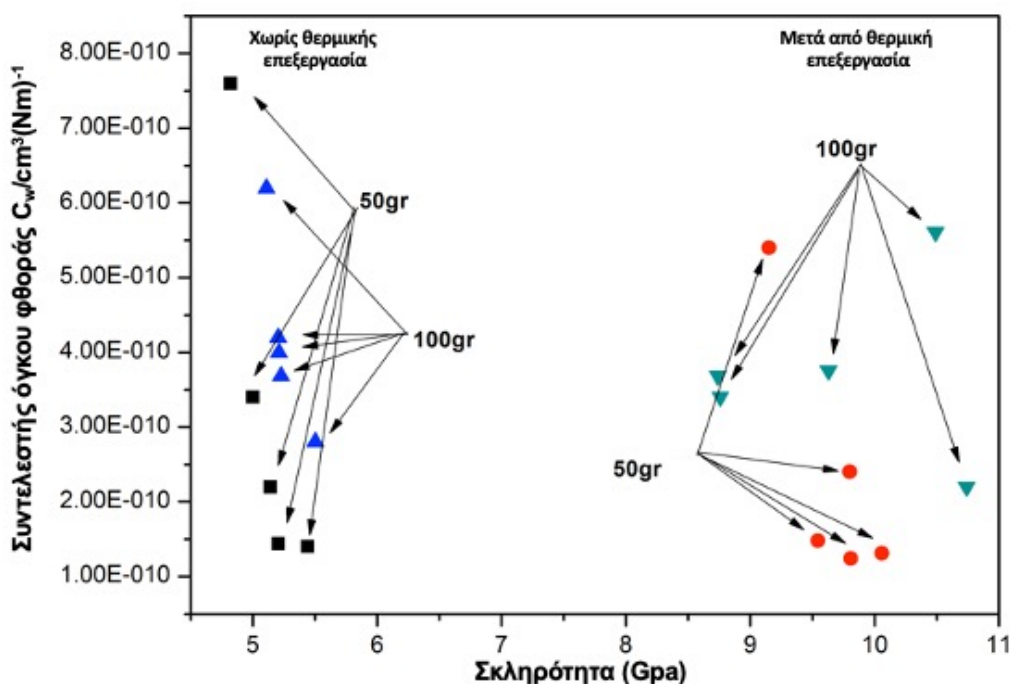
Κατόπιν της θερμικής κατεργασίας στους 400°C, τόσο σε συνθήκες 50 όσο και στα 100g/L TiO₂ στο λουτρό, οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις παρουσιάζουν ελαττωμένους συντελεστές όγκου φθοράς, ανεξαρτήτως του επιβαλλόμενου τύπου ρεύματος. Η ενίσχυση αντοχής στην τριβή πιθανά οφείλεται στη σκλήρυνση των επικαλύψεων, λόγω κρυστάλλωσης της μήτρας Ni-P, και πιο συγκεκριμένα, στην κατακρήμνιση της σκληρής φάσης Ni₃P.

Πιο συγκεκριμένα, ανάμεσα στις επικαλύψεις συνεχούς και παλμικού ρεύματος, παρατηρείται ελάττωση του συντελεστή φθοράς (όπως και πριν τη θερμική κατεργασία). Η μείωση αυτή αποδίδεται στη χαλάρωση των εσωτερικών τάσεων κατά την κρυστάλλωση της μεταλλικής μήτρας.

Τέλος, συγκρίνοντας τα διαγράμματα για 50 και 100g/L TiO₂ στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, τόσο πριν όσο και μετά τη θερμική κατεργασία, η χαμηλότερη τιμή όγκου

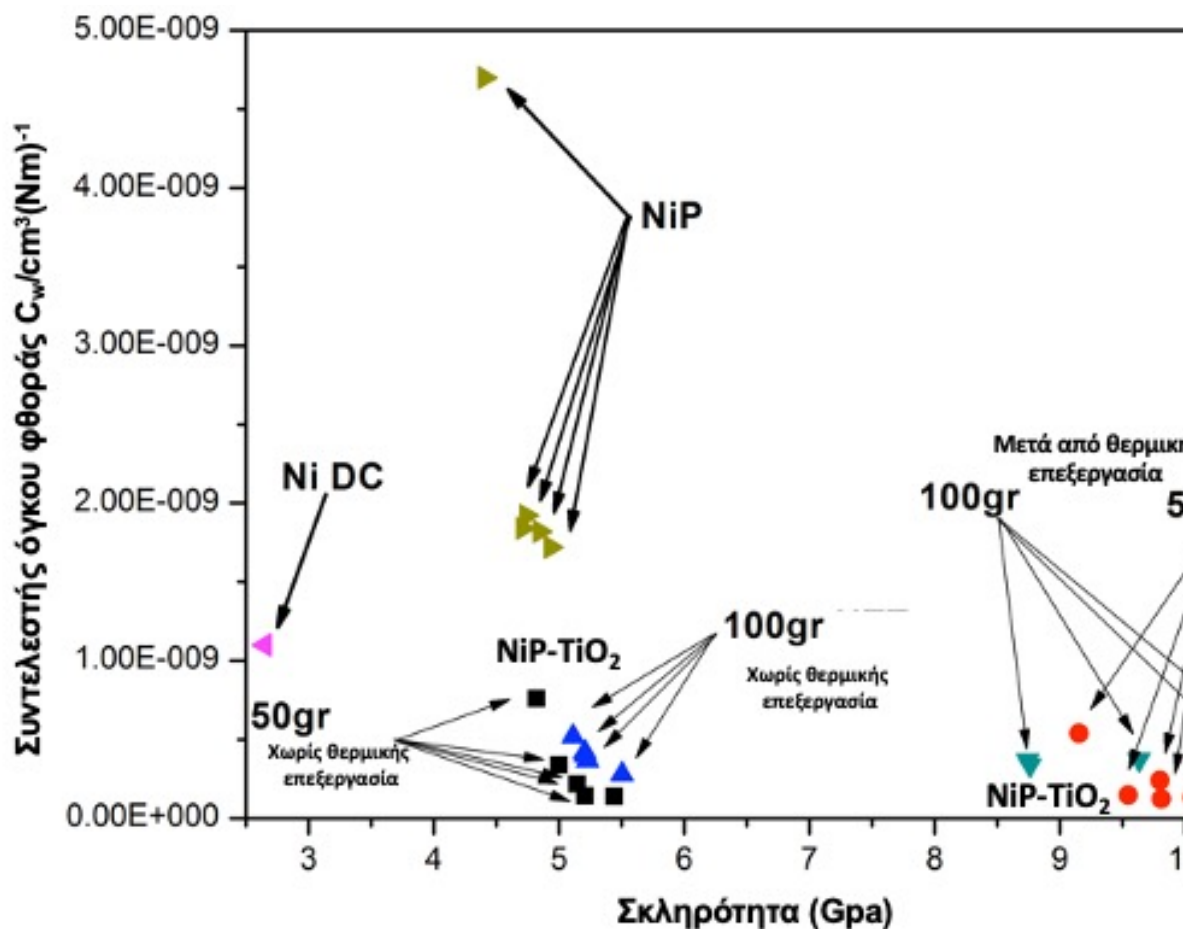
φθοράς, και κατά συνέπεια η υψηλότερη αντίσταση σε φθορά τριβής ολίσθησης, σημειώθηκε από τις σύνθετες επικαλύψεις, που παρασκευάστηκαν με εφαρμογή παλμικού ρεύματος, και συγκεκριμένα σε $d.c.=50\%$ και συχνότητα $\nu=100$ Hz.

Για την περαιτέρω μελέτη της φθοράς των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων, πραγματοποιήθηκε συσχέτιση της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων με τη φθορά που υπέστησαν, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.15.



Εικόνα 2.15.: Εξάρτηση του συντελεστή όγκου φθοράς συναρτήσει της μικροσκληρότητας των Ni-P/TiO₂ προ και μετά θερμικής κατεργασίας (400 °C)

Πριν από τη θερμική κατεργασία των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων, δεν παρατηρείται εξάρτηση του συντελεστή όγκου φθοράς από την μικροσκληρότητα των επικαλύψεων. Μετά τη θερμική κατεργασία, παρατηρείται ότι αύξηση της σκληρότητας, η οποία όμως οδηγεί σε σχετικά μικρότερο όγκο φθοράς. Γενικά, οι επικαλύψεις που αναπτύχθηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος και με 50g/L νανοσωματιδίων TiO₂ στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, σημειώνουν υψηλή αντίσταση στην τριβή ολίσθησης, τόσο πριν όσο και μετά από τη θερμική τους κατεργασία. Συγκρίνοντας επικαλύψεις μήτρας καθαρού Ni [34], απλές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni-P και σύνθετες επικαλύψεις Ni-P-SiC [28] (Εικόνα 2,15), προκύπτει ότι βέλτιστη τριβολογική συμπεριφορά εμφανίζουν οι σύνθετες επικαλύψεις Ni-P-TiO₂, που αναπτύχθηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος και με 50g/L TiO₂ στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.



Εικόνα 2.16.: Συντελεστής όγκου φθοράς συναρτήσει των Ni, Ni-P και Ni-P/TiO₂ προ και μετά θερμικής κατεργασίας (400°C)

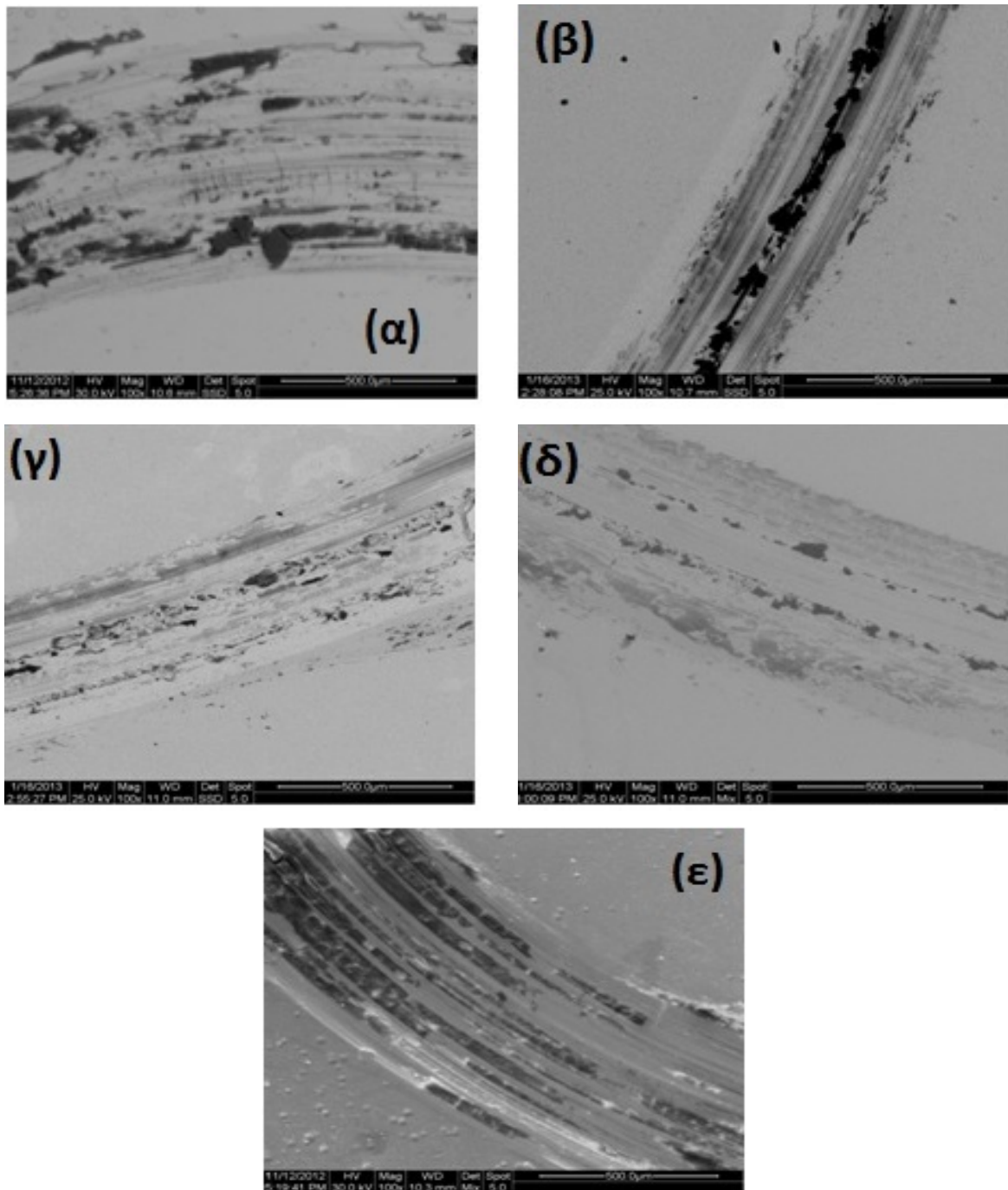
Μια λεπτομερέστερη διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν τη φθορά των σύνθετων υλικών, οδηγεί στη συσχέτιση του συντελεστή όγκου φθοράς με το ποσοστό συναπόθεσης των ενισχυτικών σωματιδίων.

Λαμβάνοντας υπόψη τις Εικόνες 2.2 και 2.14, συνεπάγεται ότι η φθορά των επικαλύψεων ελαττώνεται με αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης νανοσωματιδίων TiO₂. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στην περίπτωση των θερμικά κατεργασμένων επικαλύψεων, που εμφανίζουν και τις μικρότερες τιμές όγκου φθοράς. Πιθανότατα, η πιο σκληρή φάση, που προκύπτει από την κρυστάλλωση της άμορφης μήτρας Ni-P, έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη υποστήριξη και συγκράτηση των νανοσωματιδίων, και ως εκ τούτου, τις καλύτερες αντι-τριβικές ιδιότητες.

2.5. Μηχανισμοί φθοράς σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων Ni-P-TiO₂

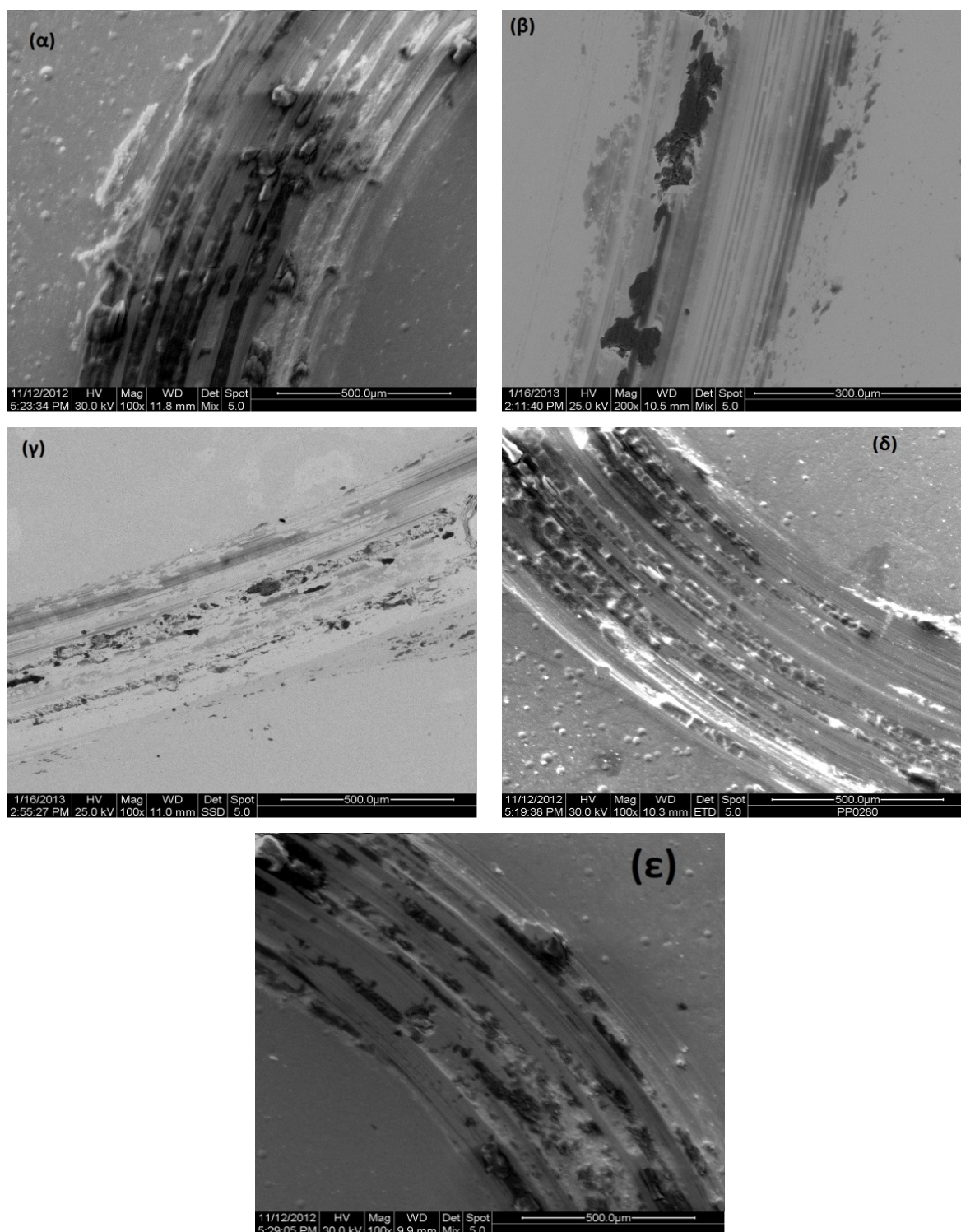
2.5.1. Μη θερμικά κατεργασμένες σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις Ni-P/TiO₂

Στην Εικόνα 2.17 παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες SEM των ιχνών τριβής των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων, που παρασκευάστηκαν με 50g/L νανοσωματιδίων TiO₂ στο λουτρό και σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος (d.c=50%), κατόπιν τριβολογικών δοκιμών 50.000 κύκλων ολίσθησης.



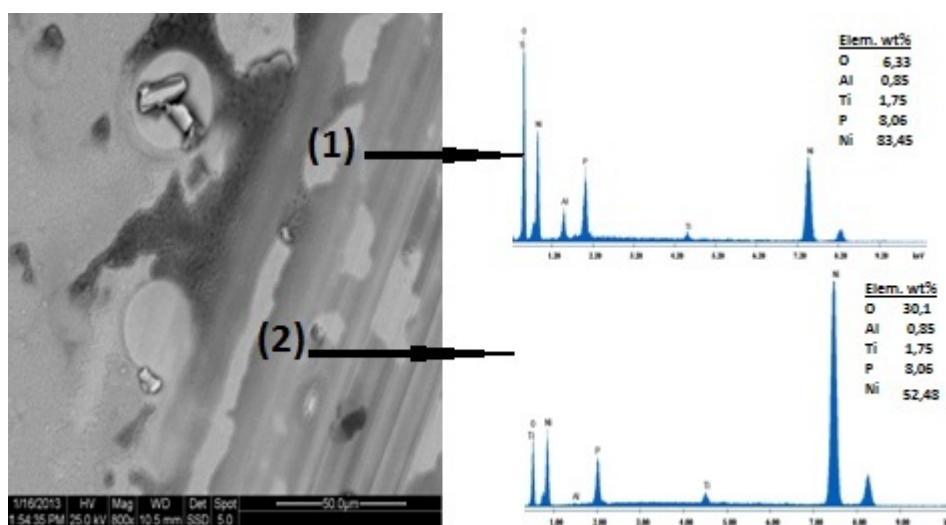
Εικόνα 2.17.: Εικόνες SEM ιχνών τριβής επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ που παρασκευάστηκαν (50g/L TiO₂) σε συνθήκες (α) DC (β) $\nu=0,1$ Hz, (γ) $\nu=1$ Hz, (δ) $\nu=10$ Hz, (ε) $\nu=100$ Hz.

Ακολούθως, στην Εικόνα 2.18 παρουσιάζονται αντίστοιχες μικροφωτογραφίες SEM για την περίπτωση των 100g/L νανοσωματιδίων TiO_2 στο λουτρό.



Εικόνα 2.18.: Εικόνες SEM ιχνών τριβής επικαλύψεων Ni-P/ TiO_2 που παρασκευάστηκαν (100g/L TiO_2) σε συνθήκες (α) DC (β) $\nu=0,1\text{Hz}$, (γ) $\nu=1\text{ Hz}$, (δ) $\nu=10\text{ Hz}$, (ε) $\nu=100\text{Hz}$.

Σύμφωνα με τα ανωτέρω αποτελέσματα, τα ίχνη τριβής (πίστες) μετά από δοκιμές 50.000 κύκλων ολίσθησης παρουσιάζουν παρόμοια χαρακτηριστικά για το σύνολο των παραγόμενων σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων, ανεξάρτητα από τον τύπο του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Επιπλέον, διακρίνονται προσκολλημένα προϊόντα τριβής μέσα στην «πίστα», γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη μηχανισμού φθοράς λόγω πρόσφυσης. Στα ίχνη τριβής είναι ευδιάκριτες παράλληλες γραμμές προς τη φορά κίνησης του αντίπαλου σώματος, οι οποίες υποδηλώνουν την ύπαρξη μηχανισμού εκτριβής. Ακόμη, μέσα στα ίχνη τριβής διακρίνονται περιοχές με σκούρο και ανοιχτό χρώμα (Εικόνα 2.19).

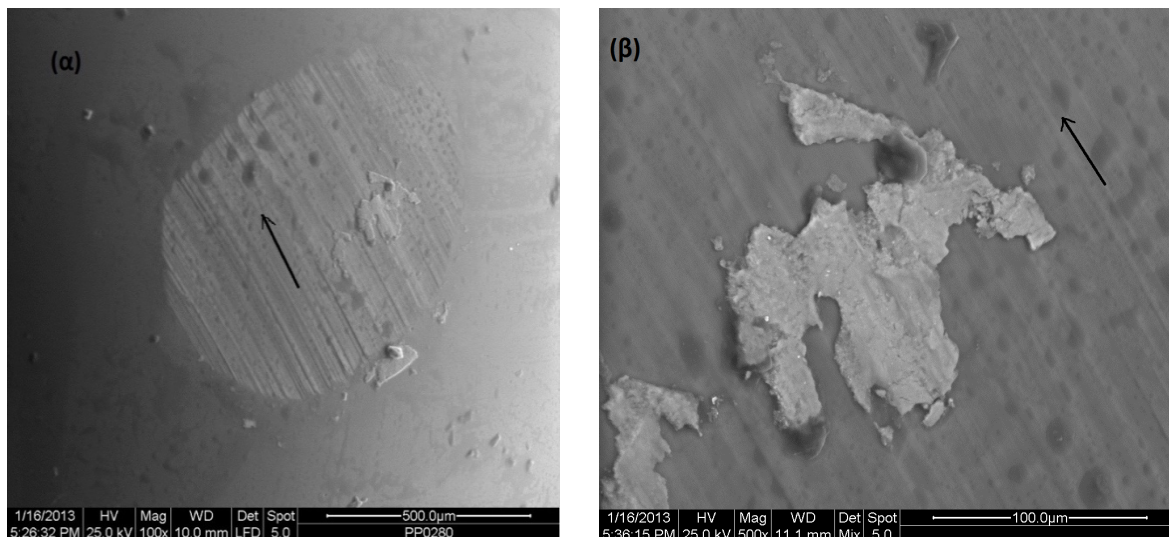


Εικόνα 2.19.: Εικόνα SEM ίχνους τριβής επικάλυψης Ni-P/TiO₂ (ν=10Hz – 100g/L TiO₂) με αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις των περιοχών (1) και (2) .

Η στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στα ίχνη τριβής έδειξε ότι οι σκουρόχρωμες περιοχές αποτελούνται κυρίως από οξείδια των προϊόντων τριβής, όπως υποδεικνύεται από το πολύ υψηλό ποσοστό οξυγόνου (περίπου 30 wt.%).

Όπως προκύπτει από τις ανωτέρω στοιχειακές αναλύσεις (Εικόνα 2.19), ανιχνεύθηκε επίσης ποσότητα αλουμινίου, που προέρχεται από τη φθορά της σφαίρας ρουμπινιού. Επομένως, τα προϊόντα φθοράς (επικάλυψης και αντίπαλου σώματος) σχηματίζουν ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα στην πίστα τριβής. Στις ανοιχτόχρωμες περιοχές της πίστας τριβής, φαίνεται ότι έχει αποκολληθεί το προστατευτικό στρώμα οξειδίου.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης, η παρατήρηση του αντίπαλου σώματος μετά από τις τριβολογικές δοκιμές (Εικόνα 2.20).



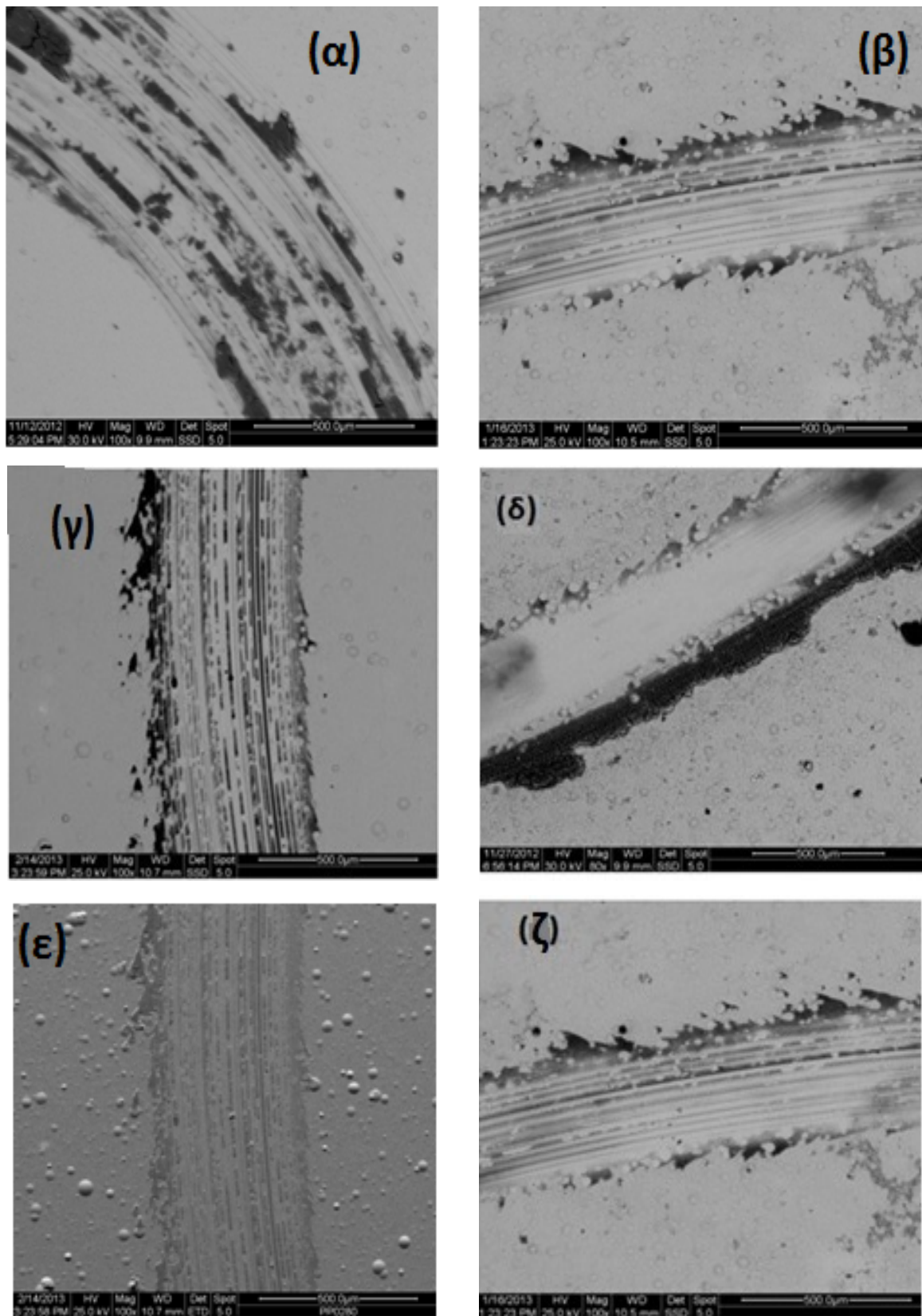
Εικόνα 2.20.: (α) SEM αντιπάλου σώματος (50.000 κύκλοι) σε Ni-P/TiO₂ ($\nu=1\text{Hz} - 50\text{g/L TiO}_2$) (β) μεγέθυνση της εικόνας SEM
Με το βελάκι φαίνεται με τι φορά κινείται η σφαίρα

Στο ίχνος τριβής της σφαίρας παρατηρούνται παράλληλες γραμμές, ένδειξη του μηχανισμού φθοράς εκτριβής, που υφίσταται η σφαίρα κατά την επαφή της με τη σύνθετη μεταλλική επικάλυψη. Επίσης, παρατηρούνται διάφορες αποκολλήσεις που προσφύονται στο ίχνος (Εικόνα 2.20β), για τις οποίες η στοιχειακή ανάλυση απέδειξε ότι αντιστοιχούν σε σύσταση όμοια με αυτή της σύνθετης επικάλυψης.

Συνολικά, οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις που δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία, παρουσιάζουν μηχανισμούς φθοράς ολίσθησης, λόγω εκτριβής και πρόσφυσης, ενώ ταυτόχρονα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός προστατευτικού στρώματος, το οποίο συντίθεται από τα οξειδωμένα προϊόντα τριβής.

2.5.2. Θερμικά κατεργασμένες σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις Ni-P-TiO₂

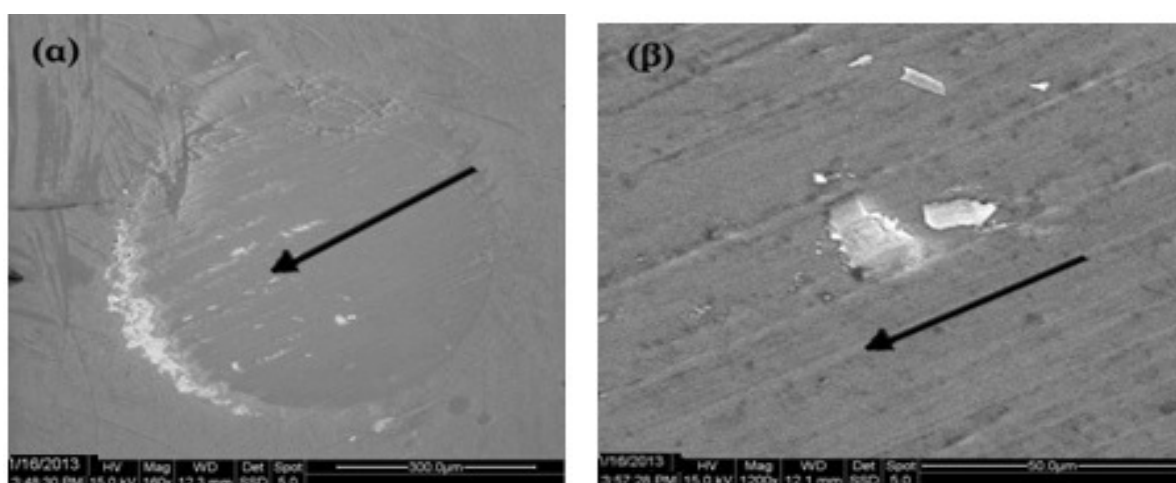
Μετά τη θερμική κατεργασία, οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις, εκτός από τη σημαντική ενίσχυση της μικροσκληρότητάς τους, παρουσιάζουν και σχετικά υψηλότερη αντοχή στη φθορά. Στην Εικόνα 2.21 παρουσιάζονται ενδεικτικά μικροφωτογραφίες SEM των ιχνών φθοράς θερμικά κατεργασμένων σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος, τόσο για 50 όσο και για 100g/L νανοσωματιδίων TiO₂ στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.



Εικόνα 2.21.: Εικόνες SEM ίχνους τριβής θερμικά επεξεργασμένων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ (50.000 κύκλοι) σε συνθήκες (α) DC / 50g/L TiO₂, (β) DC / 100g/L TiO₂ (γ) ν = 10Hz / 50 g/L TiO₂, (δ) 10Hz / 100g/L TiO₂, (ε) ν = 100Hz / 50 g/L TiO₂ και (ζ) ν = 100Hz / 100g/L TiO₂

Μετά από τριβολογική δοκιμή 50.000 κύκλων ολίσθησης, η μορφολογία του ίχνους τριβής όλων των θερμικά κατεργασμένων επικαλύψεων είναι σχεδόν παρόμοια με τις αντίστοιχες των αποθεμάτων πριν τη θερμική κατεργασία. Παρόλα αυτά, οι γραμμές άροσης είναι πιο έντονες στη περίπτωση των θερμικά κατεργασμένων επικαλύψεων. Το γεγονός αυτό δύναται να αποδοθεί στην επιφανειακή οξειδωση της επικάλυψης, που πραγματοποιήθηκε κατά τη θερμική κατεργασία, όπου τα εύθραυστα επιφανειακά στρώματα των οξειδίων καταστρέφονται γρήγορα κατά την επαφή τους με τη σφαίρα ρουμπινιού, οδηγώντας στον σχηματισμό ευδιάκριτης πίστας τριβής. Έτσι, ενώ πριν την ανόπτησή τους οι πίστες τριβής χαρακτηρίζονταν από προσφύσεις των προϊόντων τριβής, μετά τη θερμική κατεργασία παρατηρούνται αποκλειστικά παράλληλες γραμμές προς τη φορά της κίνησης του αντίπαλου σώματος.

Από τη μελέτη του αντίπαλου σώματος κατόπιν των τριβολογικών δοκιμών στις θερμικά κατεργασμένες σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις παρατηρήθηκαν προσφύσεις της επικάλυψης (Εικόνα 2.22). Τα σωματίδια αυτά μπορούν να λειτουργήσουν ως τρίτο σώμα μεταξύ της διεπιφάνειας επικάλυψης-αντίπαλου σώματος, με αποτέλεσμα να ενισχύουν τον μηχανισμό φθοράς άροσης.

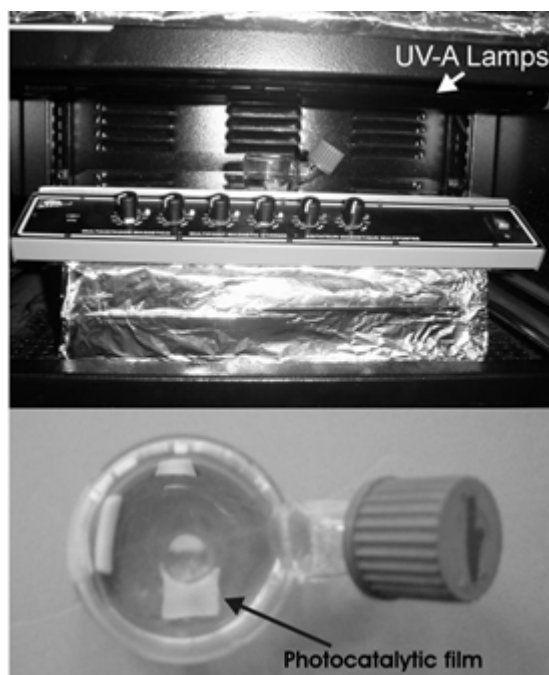


Εικόνα 2.22.: (α) SEM αντίπαλου σώματος (50.000 κύκλοι) σε θερμικά κατεργασμένο Ni-P/TiO₂ ($\nu=1\text{Hz} - 50\text{g/L TiO}_2$) (β) μεγέθυνση της εικόνας SEM
Με το βελάκι φαίνεται με τι φορά κινείται η σφαίρα

Συνολικά, τα δεδομένα υποδεικνύουν ότι οι μηχανισμοί φθοράς λόγω τριβής ολίσθησης, που απαντώνται στις σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις πριν τη θερμική κατεργασία είναι οι: εκτριβής, πρόσφυσης και η οξειδωση με ταυτόχρονη δημιουργία προστατευτικού στρώματος οξειδίων των προϊόντων τριβής, ενώ μετά τη θερμική τους κατεργασία επικρατεί ο *μηχανισμός φθοράς άροσης*.

2.5.3. Μελέτη φωτοκαταλυτικής δράσης σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων Ni-P-TiO₂

Για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν ειδικά υάλινα δοχεία/κυψελίδες. Οι κυψελίδες αυτές είχαν στρογγυλή βάση με εσωτερική διάμετρο 4 cm και όγκο 30 mL και σωληνωτή λαβή όπου βρίσκεται και το άνοιγμα. Η ειδική αυτή κυψελίδα παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.23. Οι κυψελίδες αυτές δεν απορροφούν ακτινοβολία υψηλότερη από τα 320 nm ($\lambda_{\text{Cutoff}} = 320 \text{ nm}$), καθώς είναι κατασκευασμένες από γυαλί τύπου Pyrex.



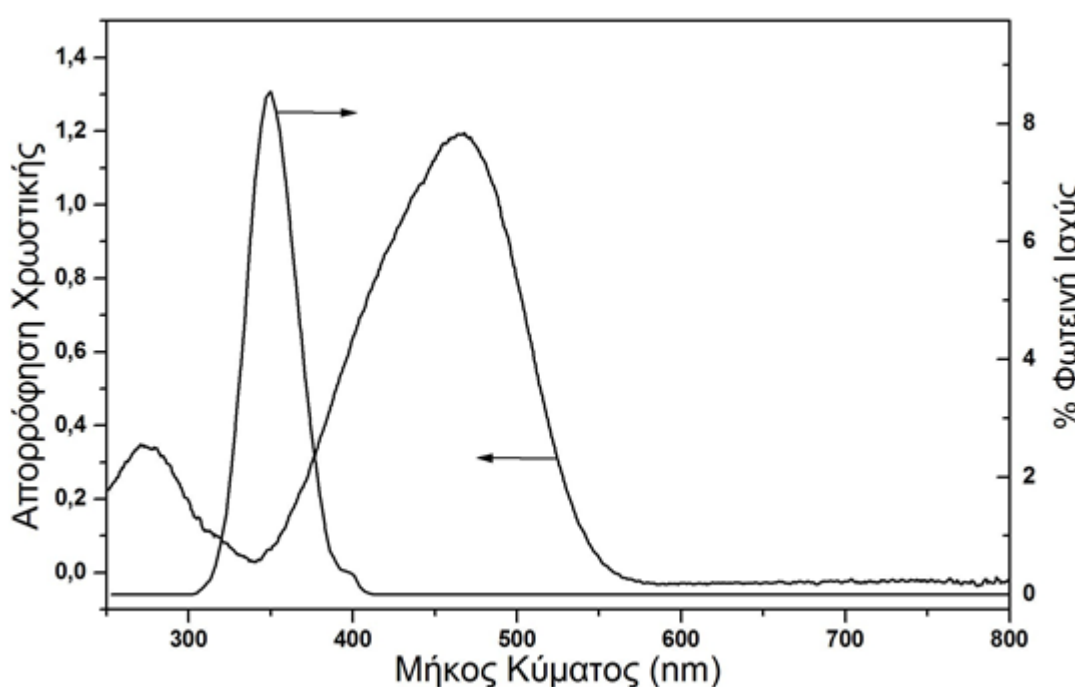
Εικόνα 2.23.: Πειραματική διάταξη φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα και απεικόνιση της φωτοκαταλυτικής κυψελίδας

Για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας χρησιμοποιήθηκε ως ρύπος το πορτοκαλί του μεθυλίου ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, Methyl Orange, $M_r=327.33 \text{ g/mole}$, Sigma Aldrich). Ο αναλυτικός προσδιορισμός του πορτοκαλόχρου του μεθυλίου έγινε φωτομετρικά στα 466.5 nm ($\epsilon_{\text{Methyl Orange}} = 25.100 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Η πειραματική διεργασία ξεκινά με οξυγόνωση του ρύπου με υπερκάθαρο αέριο O₂ (99.999%) για 1 h απουσία φωτός. Έπειτα, τα προς εξέταση δείγματα τοποθετούνται στις κυψελίδες και σε αυτές προσθέτονται 5 mL του ρύπου. Το προς μελέτη σύστημα τοποθετείται σε ειδικό χώρο με ανακλαστικά τοιχώματα από Pyrex, εξοπλισμένο με 4

παράλληλους λαμπτήρες μαλακού UV φωτός (PHILIPS 15w/54 + 15w/865, 368 nm, 830 lm), που παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.23.

Η επιλογή του συγκεκριμένου ρύπου βασίζεται στο γεγονός ότι η συγκεκριμένη χρωστική αποτελεί χαρακτηριστικό εκπρόσωπο των χρωστικών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία βαφής και στην κλωστοϋφαντουργία. Η ύπαρξη του συγκεκριμένου ρύπου στο περιβάλλον συνδέεται με ανάπτυξη νεοπλασιών, τόσο από την ίδια τη χρωστική, όσο και από τα βενζολικά παράγωγα που προκύπτουν κατά τη διάσπασή της [37]. Ιδιαίτερο πλεονέκτημα της επιλογής του ρύπου αυτού αποτελεί η ελάχιστη απορρόφησή του στην εγγύς υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, δηλαδή σε μήκη κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται, ώστε να πραγματοποιηθεί η διέγερση του ημιαγωγού (διοξείδιο του τιτανίου), ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στις σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις.

Σύμφωνα με το διάγραμμα της Εικόνας 2.24 προκύπτει ότι ο χρησιμοποιούμενος ρύπος δεν εμπλέκεται στη φασματική κατανομή των λυχνιών φωτοκατάλυσης, παρουσιάζει δηλαδή ελάχιστο απορρόφησης στην περιοχή των 350 nm.

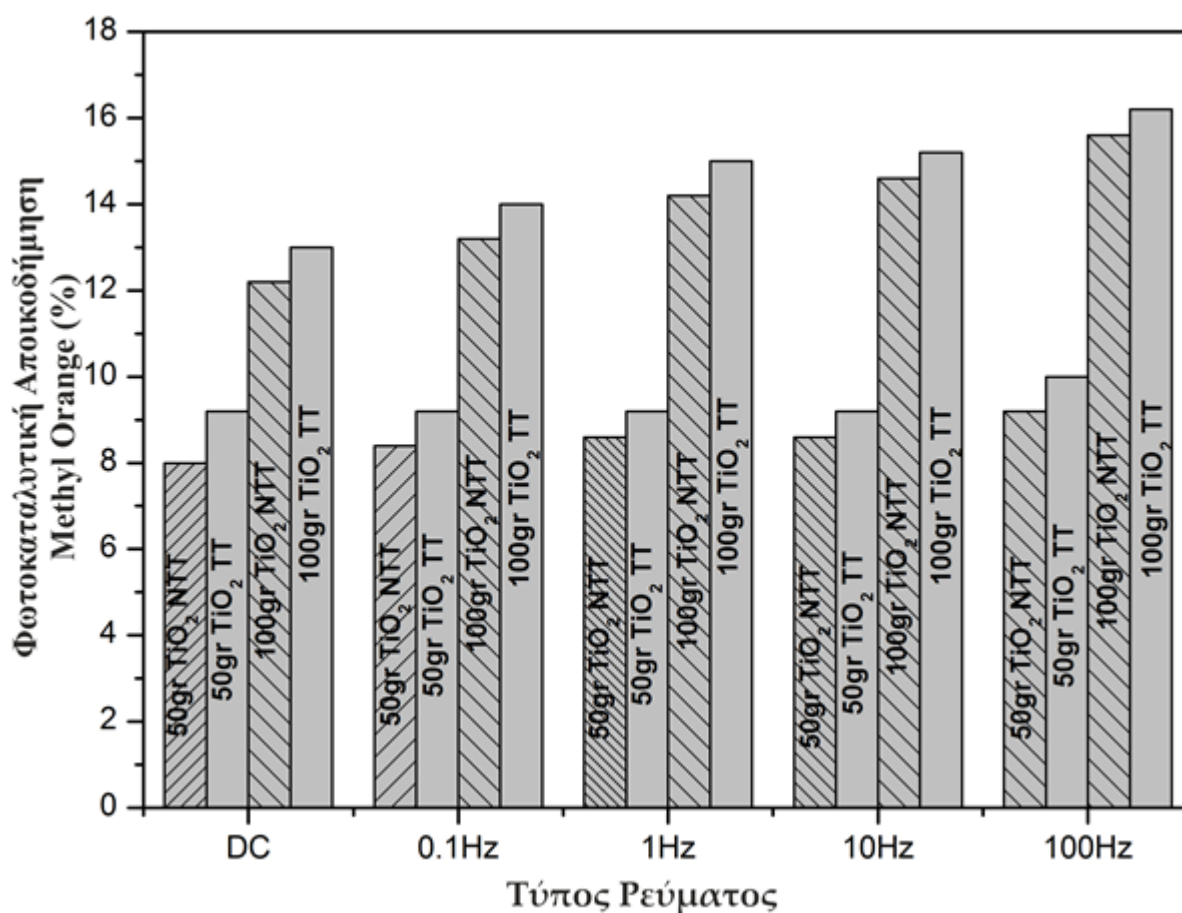


Εικόνα 2.24.: Φάσμα απορρόφησης της χρωστικής Πορτοκαλόχρουν του Μεθυλίου και φασματική κατανομή της πηγής ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε

Αυτό αποδεικνύεται εξαιρετικά χρήσιμο για τη μελέτη του μηχανισμού φωτοκατάλυσης, καθώς αποκλείεται ο μηχανισμός που περιλαμβάνει φωτοδιεγερμένη μορφή του ρύπου (sensitized photocatalysis- ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση). Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό [38-40], ο ρύπος απορροφά φωτόνια και μεταβαίνει σε διεγερμένη κατάσταση. Η διεγερμένη μορφή αποδίδει ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού (TiO_2), ενώ η ίδια υπόκειται σε οξειδωση. Ο μηχανισμός αυτός υφίσταται στην περίπτωση χρωστικών, που φέρουν κατάλληλες λειτουργικές ομάδες (καρβοξυλικές, φωσφορικές, κτλ.), οι οποίες τους επιτρέπουν να χημειοροφώνται στα επιφανειακά υδροξύλια του υμενίου του διοξειδίου του τιτανίου. Η τελευταία προϋπόθεση είναι απαραίτητη για την απευθείας έγχυση ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Με την επιλογή του κατάλληλου ρύπου, ο μηχανισμός αυτός αποκλείεται. Η χρωστική που επιλέχθηκε για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας δεν απορροφά στην περιοχή φωτοβόλησης του ημιαγωγού, ούτε φέρει λειτουργικές ομάδες μέσω των οποίων δύναται να προσροφηθεί χημικά στην επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου. Η φωτοκαταλυτική διεργασία λαμβάνει χώρα αποκλειστικά μέσω της αλληλεπίδρασης του ημιαγωγού με την ακτινοβολία, προκαλώντας την ανάπτυξη φωτοεπαγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών (e^-/h^+). Τα φωτοεπαγόμενα φορτία είναι αποκλειστικά υπεύθυνα για την ανάπτυξη οξειδωτικών ριζών, οι οποίες προσβάλλουν το ρύπο, επιφέροντας την αποδόμησή του.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των μεταλλικών επικαλύψεων Ni-P, με ενσωματωμένα νανοσωματίδια TiO_2 , αξιολογήθηκε, αρχικά, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του TiO_2 , της θερμικής κατεργασίας, καθώς και του τύπου και της συχνότητας του εφαρμοζόμενου ρεύματος (Εικόνα 2.24).

Από το παρακάτω διάγραμμα παρατηρείται ότι τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική δράση εμφανίζουν οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις, που παρασκευάστηκαν ηλεκτροχημικά με χρήση παλμικού ρεύματος, σε συχνότητα παλμών $\nu=100 \text{ Hz}$, η περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ισούταν με 100g/L και ήταν θερμικά κατεργασμένες.



Εικόνα 2.25.: Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση MO συναρτήσει του τύπου ρεύματος, της ποσότητας TiO₂ και της θερμικής κατεργασίας

Το αποτέλεσμα αυτό δεν είναι ανεξάρτητο της περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων TiO₂ στην κραματική μήτρα, ενώ αποδίδεται (α) στην υψηλή συγκέντρωση του TiO₂ που εναποτίθεται στη μεταλλική επιφάνεια, (β) στην κρυσταλλική δομή της μήτρας και (γ) στην πυροσυσσωμάτωση των νανοσωματιδίων μετά τη θερμική κατεργασία, υπογραμμίζοντας τη συνέργεια μετάλλου-διοξειδίου του τιτανίου στη φωτοκαταλυτική δράση.

2.5.4. Κινητική φωτοκαταλυτικής αποδόμησης ρύπου

Η κινητική αποδόμησης είναι ψευδο-πρώτης τάξης, όπως ακριβώς αναμένεται από το μοντέλο Langmuir-Hinselwood. Η επικάλυψη που παρασκευάστηκε σε λουτρό σύστασης 100g/L TiO₂, με εφαρμογή παλμικού ρεύματος συχνότητας $\nu=100\text{Hz}$ και υπέστη θερμική κατεργασία, παρουσιάζει τη διπλάσια σχεδόν ικανότητα αποδόμησης του ρύπου, συγκριτικά με την επικάλυψη που παρασκευάστηκε σε λουτρό σύστασης 50g/L TiO₂, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και απουσία θερμικής κατεργασίας.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο χρησιμοποιούμενος ρύπος (α) παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης στο ορατό (466.5 nm) και ελάχιστο απορρόφησης στο υπεριώδες, ενώ (β) δε φέρει λειτουργικές ομάδες που επιτρέπουν τη χημειορρόφηση στα επιφανειακά υδροξύλια του διοξειδίου του τιτανίου, ο μηχανισμός της ευαισθητοποιημένης φωτοκατάλυσης (sensitized photocatalysis) απορρίπτεται [41-43].

2.6. Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P-TiO₂, παρατηρήθηκε πως υπάρχει εξάρτηση του ποσοστού συναπόθεσης νανοσωματιδίων TiO₂ από τις επιβαλλόμενες συνθήκες κατά την ηλεκτρόλυση. Συγκεκριμένα, αύξηση της περιεκτικότητας νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου μέσα στο λουτρό και επιβολή παλμικού ρεύματος σε υψηλές συχνότητες παλμών, για τις ίδιες τιμές duty cycle και ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, ευνοούν τη συναπόθεση του TiO₂. *Το υψηλότερο ποσοστό συναπόθεσης νανοσωματιδίων TiO₂ (ίσο με ~5 wt.%), παρατηρήθηκε σε συνθήκες $v=100$ Hz και 100g/L TiO₂. Η μήτρα Ni-P των σύνθετων επικαλύψεων χαρακτηρίζεται ως άμορφη πριν τη θερμική τους κατεργασία, ενώ μετά τη θερμική κατεργασία στους 400°C κρυσταλλώνεται στις φάσεις Ni και Ni₃P. Η μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P-TiO₂, διαπιστώθηκε ότι αυξάνεται με την επιβολή παλμικού ρεύματος, τόσο για περιεκτικότητα 50g/L όσο και 100g/L ενισχυτικού μέσου στο λουτρό. Η θερμική κατεργασία παρουσίασε ευεργετική επίδραση στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων και στις δύο περιπτώσεις (50g/L και 100g/L TiO₂). Συγκεκριμένα, η μήτρα Ni-P κρυσταλλώνεται και δημιουργούνται κρύσταλλοι Ni και Ni₃P, έχοντας ως αποτέλεσμα η μικροσκληρότητα να λαμβάνει μέγιστη τιμή ~10.49 GPa στην περίπτωση των 50g/L TiO₂ στο λουτρό και ~10.00 GPa για περιεκτικότητα TiO₂ στο λουτρό ίση με 100g/L.*

Ο συντελεστής τριβής ολίσθησης των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P-TiO₂, παρουσίασε μείωση στην περίπτωση επιβολής παλμικού ρεύματος και θερμικής κατεργασίας, σε αντίθεση με την περίπτωση εφαρμογής συνεχούς ρεύματος κατά την ηλεκτροαπόθεση, τόσο για 50g/L όσο και για 100g/L TiO₂ στο λουτρό. Συγκρίνοντας επικαλύψεις μήτρας Ni, απλές ηλεκτρολυτικές επικάλυψης Ni-P και σύνθετες Ni-P-TiO₂ επικαλύψεις, προκύπτει ότι οι επικαλύψεις Ni-P-TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος και με περιεκτικότητα διοξειδίου του τιτανίου ίση με 50g/L στο λουτρό, παρουσίασαν τη μεγαλύτερη αντίσταση σε φθορά εκτριβής. Οι

μηχανισμοί φθοράς λόγω τριβής ολίσθησης, που παρατηρούνται πριν τη θερμική κατεργασία των σύνθετων επικαλύψεων είναι οι: (α) εκτριβής, (β) πρόσφυσης και (γ) οξειδωσης. Έπειτα από την ανόπτηση των σύνθετων επικαλύψεων στους 400°C, ο κυρίαρχος μηχανισμός φθοράς είναι αυτός της άροσης.

Τέλος, η φωτοκαταλυτική δραστικότητα των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων αξιολογήθηκε μέσω χρήσης τους στην αποδόμηση του ρύπου πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (methyl orange-MO). Μελετήθηκαν οι κινητικές αποχρωματισμού ψευδο-πρώτης τάξης (σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir-Hinselwood) του διαλύματος του ρύπου, παρουσία των μεταλλικών επικαλύψεων που παρήχθησαν. *Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν στην παρούσα μελέτη, οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις, που παρασκευάστηκαν μέσω εφαρμογής παλμικού ρεύματος σε $\nu=100\text{Hz}$ και υπέστησαν θερμική κατεργασία, εμφάνισαν την πλέον βελτιωμένη δραστικότητα στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του εξεταζόμενου ρύπου.*

Συνολικά διαφαίνεται ότι είναι εφικτή η ακινητοποίηση νανοσωματίδων τιτανίας σε κραματική μεταλλική μήτρα Ni-P με ηλεκτροχημική απόθεση παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, με ποσοστό ενσωμάτωσης τέτοιο που μπορεί να εμφανίσει αυτοκαθαριζόμενη ιδιότητα σε επιφάνεια που ακτινοβολείται χωρίς να υποβαθμίζονται οι μηχανικές της. Ιδιότητες.

2.7. Βιβλιογραφία 2ου Κεφαλαίου

- [1] M. Grayson (editor), Encyclopedia Of Composite Materials And Components, John Wiley & Sons, New York, (1983)
- [2] M. Taya, R.J. Arsenault, Metal Matrix Composites – Thermomechanical Behaviour, Pergamon Press, G.B. (1989)
- [3] T.W. Clyne, P.J. Whithers, An Introduction to composite materials, 2nd Ed. (1996)
- [4] S.H.Yeh, C.C.Wan, J.Appl.Electrochem, (1994), 24, 993
- [5] E.A.Lukashev, Rus.J.Electrochem, (1994)
- [6] J.L. Carbajal, R.E. White, J. Electrochem. Soc., (1988), 135, 2952
- [7] D.H. Jeong, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo, Script. Mater., (2003), 48, 1067
- [8] T.Morikawa, T.Nakade, M.Yokoi, Y.Fukumoto, C.Iwakura, Electrochim. Acta., (1997), 42, 115
- [9] Garcia, J. Fransaer, J.-P. Celis, Surf. Coat. Technol., (2001), 148, 171
- [10] Huichen Zhang, Mengxiong Zhang, Mater. Mech. Eng., (1996), 29, 20

- [11] A. Serek, A. Budniok, *Curr. Appl. Phys.*, (2002), 2, 193
- [12] D.H. Jeong, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo, *Script. Mater.*, (2003), 48, 1067
- [13] A. Serek, A. Budniok, *Curr. Appl. Phys.*, (2002), 2, 193
- [14] Y.L. Shi, Z. Yang, M.K. Li, H. Xu, H.L. Li, *Mater. Chem. Phys.*, (2004), 87, 154
- [15] Y. Suzuki, S. Arai, M. Endo, *J. Electrochem. Soc.*, (2010), 157, 50
- [16] M. Ohring, *Engineering Materials Science*, Academic Press, USA, 1995 [5J. Walz, *Adv. Colloid Interface Sci.*, (1998), 74, 119
- [17] R.V. Williams, P.W. Martin, *Trans. Inst. Met. Finish.* (1964), 42, 182
- [18] J. Jahavi, J. Hazan, *Plat. Surf. Finish.* (1983), 70, 56
- [19] A. Ζωίκης – Καραθανάσης, Διδακτορική διατριβή «Σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Ni-P με ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων SiC και WC σε συνθήκες παλμικού ρεύματος: σύνθεση, δομή και μηχανικές ιδιότητες», (2010)
- [20] P.K. Ng, D.D. Snyder, J. LaSala, B. Clemens, C. Fuerst, *J. Electrochem. Soc.* (1988), 135, 1376
- [21] C.C. Hu, A. Bai, *Surf. Coat. Technol.* (2001), 137 181
- [22] J.P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.*, (1987), 134, 3102
- [23] Σ. Σπανού, Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωματιδίων με βάση TiO₂ επί μεταλλικής μήτρας και μελέτη φωτοκαταλυτικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων τους, ΕΜΠ, (2009)
- [24] E.A. Pavlatou*, A. Zoikis---Karathanasis, S. Spanou, P. Gyftou in «EAST FORUM – MINDE WORKSHOP 2010», (2010)
- [25] E.A. Pavlatou*, S. Spanou, A. Zoikis---Karathanasis, P. Gyftou, A.I. Kontos, P. Falaras in “61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry”, Nice, France, 26th September to 1st October, (2010)
- [26] Chen, L. Wang, Z. Zeng, T. Xu *Surf Coat Technol.* (2006), 201, 599
- [27] E.J. Podlaha and D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* (1997), 144, L200
- [28] A. Zoikis---Karathanasis, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, *J. Alloys Compd.*, (2010), 494, 396
- [29] E.A. Pavlatou, M. Stroumbouli, P. Gyftou, N. Spyrellis, *J. Appl. Electrochem.* (2006), 385
- [30] S.H. Yeh, C.C. Wan, *J. Appl. Electrochem.*, (1994), 24, 993
- [31] K.H. Hou, W.H. Hwu, S.T. Ke, M.D. Ger, *Mater. Chem. Phys.* (2006), 100, 54
- [32] J. Novakovich, P. Vasiliou, Kl. Samara, Th. Argyropoulos, *Electroless Ni-P/TiO₂*

composite coatings: Their productions and properties

- [33] P. Gyftou, M. Stroumbouli, E.A. Pavlatou, P. Asimidis and N. Spyrellis, *Electrochim. Acta*, (2005), 50, 4544-4550
- [34] S. Spanou, E.A. Pavlatou *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, (2011), 225(3), 313-324
- [35] K.H. Hou, M.C. Jeng, M.D. Ger, *Wear*, (2007), 262, 833
- [36] I.R. Aslanyan, J.-P. Bonino, J.-P. Celis, *Surf. Coat. Technol.* (2006), 200, 2909
- [37] K.-T. Chung, C.E. Cerniglia, *Mutat. Res.* 277 (1992) 201.
- [38] F. Kiriakidou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catal. Today* 54 (1999) 119.
- [39] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Appl. Catal. B Environ.* (1998), 15, 147.
- [40] F. Chen, Y. Xie, J. Zhao, G. Lu, *Chemosphere* (2001), 44, 1159
- [41] F. Kiriakidou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catal. Today* (1999), 54, 119.
- [42] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Appl. Catal. B Environ.* (1998), 15, 147.
- [43] F. Chen, Y. Xie, J. Zhao, G. Lu, *Chemosphere* (2001), 44, 1159.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Διαχείριση αέριων ρύπων από ξήρανση βιοαποβλήτων

3.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια τόσο η ανάπτυξη των αστικών κέντρων όσο και η αύξηση των αστικών, οικιακών και γεωργικών δραστηριοτήτων, έχουν αυξήσει δραματικά την παραγωγή αποβλήτων, τα οποία έχουν σοβαρές συνέπειες για το περιβάλλον. Η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι μία από αυτές τις αρνητικές συνέπειες. Συγκεκριμένα, οι εκπομπές αέριων ρύπων από τα απόβλητα, αποτελούν το 5% περίπου του παγκόσμιου προϋπολογισμού αερίων θερμοκηπίου, σύμφωνα με την Διακυβερνητική Επιτροπή για την Αλλαγή του Κλίματος [1].

Βιολογικά απόβλητα ή αλλιώς βιοαπόβλητα ορίζονται όλα εκείνα τα απόβλητα που προέρχονται από απορρίμματα τροφών και μαγειριών από σπίτια και εγκαταστάσεις εστίασης, από εγκαταστάσεις μεταποίησης τροφίμων καθώς και από κήπους και πάρκα (γρασίδι, φύλλα, κλαδιά) [2]. Τα βιοαπόβλητα αποτελούν το μεγαλύτερο και σημαντικότερο κλάσμα των παραγόμενων απορριμμάτων σε ένα νοικοκυριό και είναι υπεύθυνα για τις αέριες εκπομπές ($\approx 32\%$ κ.β. στην Ε.Ε.). Απαραίτητη προϋπόθεση είναι να βρεθούν κατάλληλες μέθοδοι διαχείρισης βιοαποβλήτων, ώστε να μειωθεί η συμβολή τους στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Η σύνθεση των αστικών αποβλήτων καθώς και το μέγεθος της παραγωγής τους ανά κάτοικο, αλλάζει από χώρα σε χώρα και εξαρτάται από παράγοντες, όπως οι συνθήκες ζωής του πληθυσμού, το βιοτικό επίπεδο, οι καταναλωτικές και διατροφολογικές συνήθειες καθώς και το επίπεδο της τεχνολογικής προόδου της εκάστοτε χώρας.

Λαμβάνοντας υπόψιν ότι τα βιοαπόβλητα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε νερό που κυμαίνεται μεταξύ 75-95% κατά βάρος [3], μια βιώσιμη επιλογή για τη διαχείριση των διατροφικών αποβλήτων είναι η ξήρανση. Η απομάκρυνση της υγρασίας στην πηγή συμβάλλει σημαντικά στη μείωση μάζας και όγκου των οικιακών απόβλητων. Ως αποτέλεσμα, είναι η ευκολότερη διαχείριση των υψηλά θερμιδικά οργανικών υλικών όπως η βιομάζα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας όπως είναι για παράδειγμα η πράσινη ενέργεια και τα βιοκαύσιμα.

Μέχρι σήμερα δεν υπάρχει σημαντικός αριθμός βιβλιογραφικών αναφορών όσον αφορά τις εκπομπές προς την ατμόσφαιρα κατά τη διαδικασία της ξήρανσης των βιοαποβλήτων. Οι περισσότερες αναφορές επικεντρώνονται στην ξήρανση βιομάζας προερχόμενη από ξύλα. Είναι λοιπόν σημαντικό να ερευνηθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ξήρανσης και συγκεκριμένα η συμβολή της στην ατμοσφαιρική ρύπανση και να βρεθούν αποτελεσματικοί τρόποι διαχείρισής τους.

Στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η αποικοδόμηση των πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds – VOCs) που εκπέμπονται από τη ξήρανση των βιοαποβλήτων.

Τα VOCs είναι οργανικές ενώσεις με 1-10 άτομα άνθρακα όπως αλκάνια, αλκένια, αρωματικές ενώσεις κ.α. [4] αποτελώντας μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες χημικών αέριων ρύπων λόγω του μεγάλου ποσοστού εμφάνισής τους τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στους εσωτερικούς χώρους [5]. Επιπλέον, αποτελούν μια από τις σημαντικότερες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης εξαιτίας της τοξικότητας και της δυσοσμίας τους. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις βοηθούν σημαντικά στη δημιουργία ρύπανσης οσμής (odor pollution) [6], ενώ η απόθεση τους στην επιφάνεια του εδάφους μπορεί να επιφέρει σημαντική υποβάθμιση της ποιότητάς του καθώς και των υπόγειων υδάτων [5]. Η κυριότερη επίδραση των VOCs στο περιβάλλον είναι η δημιουργία φωτοχημικής ρύπανσης, η συμμετοχή τους στον σχηματισμό των αερολυμάτων, της όξινης βροχής, τη μείωση του στρατοσφαιρικού στρώματος όζοντος και εντείνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου λόγω της συσσώρευσης και παραμονής τους στο περιβάλλον, καθώς επίσης συμβάλλουν και στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Η ικανότητά τους να επιδρούν στην υγεία των ανθρώπινων οργανισμών ποικίλλει. Ορισμένες από τις ενώσεις αυτές είναι υψηλής τοξικότητας, ενώ άλλες δεν έχουν καμιά επίδραση. Η έκταση και η φύση της επίδρασης των VOCs στον ανθρώπινο οργανισμό εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους, τον χρόνο έκθεσης και την κατάσταση της υγείας του ατόμου. Η μακροχρόνια έκθεση σε VOCs είναι δυνατόν να προκαλέσει βλάβες στο συκώτι και τα νεφρά, διαταραχές στο νευρικό σύστημα, δερματικές παθήσεις ακόμη και καρκίνο [4].

Χαρακτηριστικές ενώσεις των VOCs είναι τα BTEX, δηλαδή βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, αλλά και οι αλκοόλες, τα οργανικά οξέα, τα νίτρο- και χλωρό- παράγωγα υδρογονανθράκων και οι αρωματικές. Η μέτρησή τους πραγματοποιείται μέσω της μεθόδου δειγματοληψίας και ανάλυσης και το ποσό όλων των μετρήσεων αναφέρεται ως TVOCs (συνολικές πτητικές οργανικές ενώσεις - Total

Volatile Organic Compounds) [7]. Τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερο λαμβάνουν χώρα για την αποικοδόμηση των VOCs νέες μέθοδοι που ονομάζονται “Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.)”. Οι Π.Ο.Μ.Α. χρησιμοποιούν φιλικά προς το περιβάλλον αντιδραστήρια τα οποία μπορούν να οδηγήσουν στην ολική καταστροφή/οξειδωση των χημικών ειδών ή στη μετατροπή τους σε άλλες ακίνδυνες μορφές μέσω μιας σειράς οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων [5].

Με τον όρο Π.Ο.Μ.Α. εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στη χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C) η οζονόλυση (O_3 , $O_3/UV-B$, O_3/H_2O_2), $H_2O_2/UV-B$, η ετερογενής φωτοκατάλυση ($TiO_2/UV-A$), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton, η υγρή οξειδωση, η ηλεκτροχημική οξειδωση κ.α. [8]. Η ραγδαία ανάπτυξή τους οφείλεται από τη μία στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, και από την άλλη στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Μερικές από αυτές βρίσκονται ήδη στο στάδιο της εφαρμογής, ενώ άλλες στο στάδιο της ανάπτυξης ή της εφαρμογής σε πιλοτική κλίμακα. Οι τεχνολογίες αυτές βασίζονται στη δημιουργία των ριζών του υδροξυλίου (OH^\cdot), οι οποίες αποτελούν το δεύτερο ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο στη φύση και έχουν την ικανότητα πλήρους οξειδωσης/αδρανοποίησης, πρακτικά όλων των ρύπων οργανικής προέλευσης [9].

Η φωτοκατάλυση δηλαδή η διεργασία της επιτάχυνσης χημικών αντιδράσεων υπό την επίδραση του φωτός, παρουσία καταλύτη, αποτέλεσε και αποτελεί μια από τις σημαντικότερες τεχνολογίες αποικοδόμησης υγρών και αέριων ρύπων, γιατί εκτός από το ευρύ φάσμα εφαρμογών της την καθιστά μια ιδιαίτερα ελκυστική μέθοδο με χαμηλή ενεργειακή απαίτηση και ταυτόχρονα υψηλή αποτελεσματικότητα.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των ρύπων είναι ευγενή μέταλλα όπως λευκόχρυσος, πλατίνα και παλλάδιο καθώς και κεραμικά υλικά όπως μεταλλικά οξείδια. Το ποσοστό αποικοδόμησης VOCs σε καταλυτικούς καυστήρες μπορεί να φτάσει και το 99%.

Η πλήρης οξειδωση των VOCs προς CO_2 και H_2O λαμβάνει χώρα στην πράξη με συμμετοχή περισσότερων του ενός VOC σε χαμηλές συγκεντρώσεις στον αέρα (συνήθως <1000 ppm), με πολύ μεγάλη περίσσεια O_2 και σε θερμοκρασίες $<400^\circ C$ [8].

Τα πλεονέκτημα της φωτοκατάλυσης έναντι της θερμικής οξειδωσης είναι η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, η μειωμένη απαίτηση σε καύσιμα, η απαίτηση μικρότερης

μόνωσης αλλά και ο μικρότερος όγκος μιας μονάδας καταλυτικής οξειδωσης, ενώ μειονεκτήματά της μπορεί να είναι το υψηλό κόστος του καταλύτη, η πιθανότητα δηλητηρίασης του καταλύτη και μη αναγέννησής του [10].

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως στη φωτοκατάλυση είναι κυρίως οξείδια μετάλλων ή σουλφίδια, δηλαδή, TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , CeO_2 , Fe_2O_3 , το Al_2O_3 , ZnS και Cds [11-12], ενώ σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι οι TiO_2 και ZnO [12].

Στην συγκεκριμένη διατριβή ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε βρίσκεται σε διαφορετική φάση (στερεή φάση) από τις φωτοκαταλυόμενες ουσίες (αέρια φάση). Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν κατά ένα μεγάλο ποσοστό στη διεπιφάνεια μεταξύ του καταλύτη και των αντιδρώντων.

Παρά τις αμφισβητήσεις ως προς τα παραπροϊόντα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας από τη βιβλιογραφία φαίνεται πως η συνολικά παραγόμενη ποσότητα παραπροϊόντων όπως είναι το CO_2 είναι αμελητέα συγκριτικά με τις συνολικές εκπομπές CO_2 στην ατμόσφαιρα από τις υπόλοιπες ανθρώπινες δραστηριότητες. Σύμφωνα δε με τους ίδιους ισχυρισμούς προτείνεται ακόμη και η δυνατότητα αποφυγής εκπομπών CO_2 με συνδυασμένη χρήση της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας και των τεχνικών ανάκτησης CO_2 , όπως είναι η χρήση φυσικών ροφητών CO_2 (CO_2 capturing technologies ή natural CO_2 sinks).

Ένας από τους παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τον μηχανισμό της φωτοκατάλυσης είναι ο χώρος πραγματοποίησης των αντιδράσεων της φωτοκατάλυσης (αντιδραστήρας). Έτσι η δομή και λειτουργία του αντιδραστήρα παίζουν σημαντικό ρόλο στην πορεία και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας επηρεάζοντας τον τρόπο και τον χρόνο επαφής του αέριου ρύπου με το φωτοκαταλυτικό υλικό, την κατανομή της ακτινοβολίας μέσα στον θάλαμο αντίδρασης και πάνω από την επιφάνεια του υλικού, και τέλος το μέγεθος της επιφανείας του υλικού που διατίθεται για την πραγματοποίηση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας [5, 13-14].

Σκοπός της συγκεκριμένης μελέτης είναι από τη μία να προσδιορισθούν ποιοτικά και ποσοτικά τα απαέρια που προκύπτουν από την ξήρανση των βιοαποβλήτων (VOCs και αιωρούμενα σωματίδια -PM) και από την άλλη να μελετηθεί η διαχείριση των συγκεκριμένων απαερίων με εφαρμογή της μεθόδου της φωτοκατάλυσης με χρήση νανοσωματιδίων TiO_2 .

Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας και της κινητικής των αέριων ρύπων έγινε σε πρότυπο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα που σχεδιάστηκε προκειμένου να

εξυπηρετήσει τις ανάγκες της παρούσας διδακτορικής διατριβής και αποτελεί καινοτομία της.

3.2. Μελέτη ξήρανσης βιοαποβλήτων και προσδιορισμός αέριων ρύπων

Προκειμένου να προσδιοριστούν ποιοτικά και ποσοτικά η σύσταση των αέριων ρύπων κατά την ξήρανση των βιοαποβλήτων, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα οικιακής ξήρανσης Smart Cara (Εικόνα 3.1). Τα πειράματα διεξήχθησαν στις εγκαταστάσεις της Μονάδας Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας Ε.Μ.Π. (Μ.Π.Ε.Τ.). Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην απομάκρυνση της υγρασίας από τα βιοαπόβλητα μέσω θέρμανσης. Η χωρητικότητα του συστήματος είναι περίπου 1,5 κιλό ανά κύκλο ξήρανσης. Στο εσωτερικό του συστήματος υπάρχει σύστημα ανάδευσης και σύνθλιψης των βιοαποβλήτων με αργή κίνηση που φτάνει τις 6-8 περιστροφές ανά λεπτό.



Εικόνα 3.1.: Σύστημα οικιακής ξήρανσης

Η δειγματοληψία έγινε με τη χρήση αντλίας (SKC) με ροή 100mL/min, και κατάλληλο υλικό προσρόφησης (Tenax TA Chrompack).

Παρασκευάστηκε εργαστηριακά κατάλληλο μίγμα απορριμμάτων σταθερής σύστασης όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1.

Δεδομένου ότι σύμφωνα με την τελευταία απογραφή της Ελληνικής Στατιστικής Εταιρίας (ΕΛΣΤΑΤ) η μέση ελληνική οικογένεια απαρτίζεται από 3 άτομα επιλέχθηκε το μίγμα για 3 μέλη. Όλα τα βιοαπόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από το πιλοτικό ευρωπαϊκό πρόγραμμα WASTE2BIO.

Πίνακας 3.1. Σύσταση μίγματος απορριμμάτων

Υλικά (g)	1 μέλος	2 μέλη	3 μέλη	4 μέλη
Κρέας / Ψάρι	27	54	81	108
Κρεμμύδι	22	43	66	86
Λάχανο	14	27	42	54
Λεμόνι	7	14	21	28
Μακαρόνια	55	110	160	220
Μαρούλι	12	23	36	46
Μήλο	39	79	117	158
Μπανάνα	47	93	141	186
Ντομάτα	10	20	30	40
Πατάτα	124	249	372	498
Πιπεριά	3	8	9	16
Πορτοκάλι	20	40	60	80
Πράσινα σαλάτας	7	12	21	24
Πράσο	3	8	9	16
Τυρί	7	16	21	37
Ψωμί	13	25	39	50
Σύνολο	410	821	1230	1642

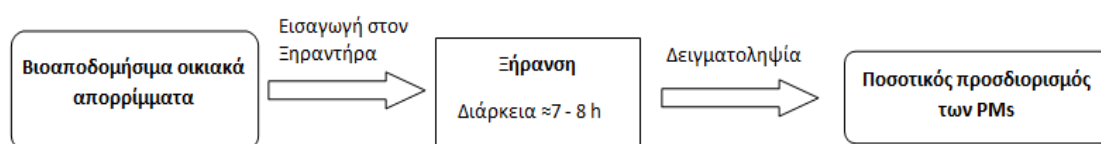
Η ανάλυση των VOCs πραγματοποιήθηκε σε θερμική μονάδα εκρόφησης συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο (Agilent GC 6890N) με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Η βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε με την προετοιμασία πρότυπων δειγμάτων σε μεθανόλη σε γνωστές συγκεντρώσεις. Το διάλυμα των VOC's (Βενζόλιο, Τολουόλιο, μ-π Ξυλόλιο, ο-Ξυλόλιο, η-Εξάνιο, Εππάνιο, Οκτάνιο, α-Πινένιο, β-Πινένιο, 1,2,4 Τριμεθυλοβενζόλιο, 1,2,3 Τριμεθυλοβενζόλιο, 3 Καρένιο, d-Λιμονένιο) περιείχε 34-35 ng από κάθε ουσία. Από το διάλυμα αυτό πάρθηκε 1μL σε καθαρό γυάλινο σωλήνα που περιείχε υλικό προσρόφησης. Η μεθανόλη απομακρύνθηκε με έγχυση καθαρού ηλίου για 30 λεπτά με ρυθμό 100 ml/min ενώ στη συνέχεια το δείγμα αναλύθηκε κανονικά στη θερμική μονάδα εκρόφησης και στο χρωματογράφο. Μέσω της αυτής της διαδικασίας ορίστηκε η ευθεία αναφοράς τεσσάρων σημείων. Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ενώσεων στηρίχθηκε στους χρόνους ανάλυσης τους ενώ ο ποσοτικός στην ευθεία βαθμονόμησης.

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις και η κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων χρησιμοποιήθηκαν οι δειγματολήπτες DataRAM και Optical Particle Sizer και η διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν 5 ώρες.

Το DataRAM της εταιρείας THERMO electron corporation είναι ένας αυτόματος μετρητής συνεχούς καταγραφής των συγκεντρώσεων μάζας των σωματιδίων ΑΣ10. Με τον όρο ΑΣ10 αναφερόμαστε στα αιωρούμενα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από 10μm. Η βέλτιστη απόκριση του οργάνου επιτυγχάνεται για σωματιδιακά μεγέθη μεταξύ 0.1 και 10μm.

Τα βιοαπόβλητα συλλέχθηκαν, ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στον ξηραντήρα. Η διάρκεια ξήρανσης ήταν 7 ώρες και συλλέχθηκαν συνολικά 4 δείγματα ανά 2 ώρες. Η διαδικασία επαναλήφθηκε 3 φορές.

Προκειμένου να προσδιοριστούν τη ποσότητα των αιωρούμενων σωματιδίων ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία.



3.2.1. Παρασκευή φωτοκαταλυτικού υλικού TiO_2

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συνθετικές μέθοδοι που στοχεύουν στην παρασκευή φωτοκαταλυτικής πάστας διοξειδίου του τιτανίου που περιέχει νανοσωματίδια. Η σύνθεση της πρόδρομης πάστας είναι ζωτικής σημασίας για την ομοιογένεια, την πρόσφυση και την τραχύτητα των τελικών TiO_2 υλικών. Σε αυτή τη μελέτη, η σκόνη TiO_2 που διατίθεται στο εμπόριο (Evonik P25) χρησιμοποιήθηκε διεξοδικά για την παρασκευή της φωτοκαταλυτικής πάστας τιτανίας, λόγω των χαρακτηριστικών της. Πριν από την παρασκευή της πάστας, η σκόνη του ημιαγωγού θερμάνθηκε όλη τη νύχτα στους $200^{\circ}C$ για να αφαιρεθεί η περίσσεια υγρασίας. Υδατικό διάλυμα ακετυλο-ακετόνης 10% χρησιμοποιήθηκε ως επιφανειοδραστικό. 0,5 g TiO_2 αναμίχθηκαν με 2,3 mL διαλύματος ακετυλο-ακετόνης για να παραχθεί ένα μείγμα [15]. Η προσθήκη της σκόνης ημιαγωγού και του νερού (1,5 mL) ήταν αργή και το μείγμα ομογενοποιήθηκε υπό συνεχή ανάδευση για 60 λεπτά. Στη συνέχεια, προστέθηκαν τρεις σταγόνες Triton X-100 το οποίο λειτουργεί ως binder. Η ανάδευση της τελικής πάστας συνεχίστηκε για τουλάχιστον 2 ώρες. Στο τέλος, η πάστα

υποβλήθηκε σε επεξεργασία σε λουτρό υπερήχων για 1 ώρα, προκειμένου να διασφαλιστεί η πλήρης απουσία συσσωματωμάτων διοξειδίου του τιτανίου.

Η παραγόμενη πάστα εναποτέθηκε με την μέθοδο εμβάπτιση (dip-coating) στην επιφάνεια μικρών γυάλινων σφαιριδίων διαμέτρου 0,5 cm. Όλες οι σφαίρες καθαρίστηκαν με υπερήχους σε αιθανόλη πριν από τη χρήση και τοποθετήθηκαν μέσα στην πάστα για 5 λεπτά υπό έντονη ανάδευση. Οι γυάλινες σφαίρες με την επίστρωση πάστας τιτανίας ξηράθηκαν στους 120°C για 15 λεπτά και στη συνέχεια σταδιακά στους 450°C για ακριβώς 90 λεπτά. Αυτή η θερμική επεξεργασία εξασφάλισε την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και διευκόλυνε τη δημιουργία ενός ομοιογενούς δικτύου νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου υπό τη μορφή λεπτού υμενίου.

3.2.2. Χαρακτηρισμός της επιφάνειας των φωτοκαταλυτικών υλικών

Η κρυσταλλικότητα των φωτοκαταλυτικών υμενίων διοξειδίου του τιτανίου μελετήθηκε με περιθλασίμετρο ακτίνων X Siemens D-500, χρησιμοποιώντας μονοχρωματική ακτινοβολία Cu, Ka. Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για την αποσαφήνιση των τρόπων δόνησης του ημιαγωγού. Οι μετρήσεις Raman πραγματοποιήθηκαν με ένα τριπλό φασματόμετρο Jobin-Yvon εξοπλισμένο με μικροσκόπιο και ανιχνευτή CCD και λέιζερ Argon 514,5 nm. Λεπτομερείς εικόνες επιφάνειας ελήφθησαν μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) με αριθμητική λήψη εικόνας (LEICA S440). Η εναπόθεση άνθρακα έχει πραγματοποιηθεί για να αποφευχθούν προβλήματα που προκύπτουν από επιφανειακά φορτία. Ακτίνες X από τον ανιχνευτή μικροσκοπίου SEM (σε οριζόντια δέσμη πρόσπτωσης) χρησιμοποιήθηκαν για μη καταστροφική ποιοτική και ποσοτική χημική ανάλυση των τροποποιημένων φιλμ. Η μορφολογία της επιφάνειας, η τραχύτητα και η θραυστικότητα των φωτοκαταλυτών τιτανίας εξετάστηκαν με ένα ψηφιακό Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων, που λειτουργεί στη λειτουργία tapping (TM) [15,16].

3.2.3. Φωτοκαταλυτική διάσπαση των VOCs

Για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των VOCs, χρησιμοποιήθηκε ένας πρότυπος φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας (Εικόνα 3.2), ο οποίος σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Ο συγκεκριμένος φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας είναι κυλινδρικός, κατασκευασμένος από ανοξείδωτο ατσάλι (Inox 304) με μήκος 56cm και διάμετρο

25cm. Στο κέντρο του αντιδραστήρα είναι τοποθετημένος σε παράλληλη διάταξη ένας γυάλινος σωλήνας διαμέτρου 1,5cm και μήκους 75cm, στο εσωτερικό του οποίου τοποθετήθηκαν γυάλινα σφαιρίδια επικαλυμμένα με TiO_2 ως φωτοκαταλυτικά υλικά. Περιμετρικά και σε ίση απόσταση του γυάλινου σωλήνα τοποθετήθηκαν συμμετρικά 4 λαμπτήρες κατάλληλου μήκους κύματος για την παροχή ακτινοβολίας σε απόσταση από το γυάλινο σωλήνα 10cm, ενώ η απόστασή τους από τα τοιχώματα του θαλάμου ήταν 3,5cm.



Εικόνα 3.2.: Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας αέριων ρύπων

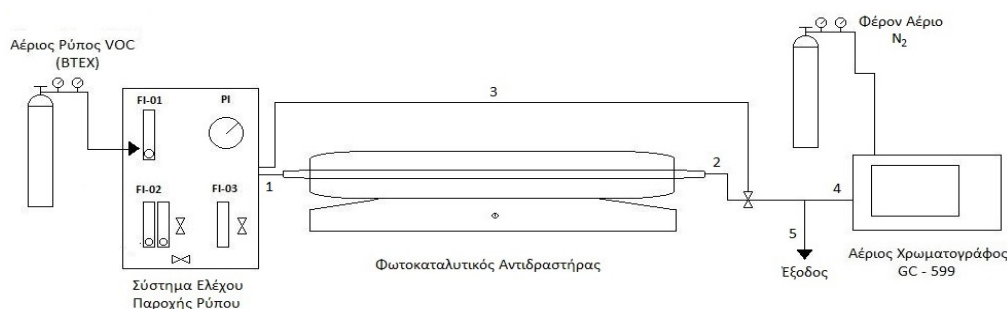
Για την καλύτερη ακτινοβόληση του φωτοκαταλυτικού υλικού χρησιμοποιήθηκε στο εσωτερικό του αντιδραστήρα καθρεφτίζον υλικό, ώστε εσωτερικά τα τοιχώματα του αντιδραστήρα να λειτουργούν ως καθρέπτες επιτρέποντας την αντανάκλαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας προς όλες τις κατευθύνσεις και ελαχιστοποιώντας την πιθανότητα ύπαρξης «σκοτεινών» περιοχών στο θάλαμο αντίδρασης. Τέλος, ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε ερμητικά με πλαστικά δακτυλίδια για την αποφυγή οποιαδήποτε επαφή του φωτοκαταλυτικού υλικού στο εσωτερικό του αντιδραστήρα με την εξωτερική ηλιακή ακτινοβολία.

Κατά τη σχεδίαση του συγκεκριμένου φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στα παρακάτω:

- Βέλτιστη κατανομή ακτινοβολίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα με επίτευξη πιο αποτελεσματικής ακτινοβόληση του φωτοκαταλυτικού υλικού και αποφυγή ύπαρξης σκοτεινών περιοχών στην επιφάνειά του (νεκρές ζώνες).
- Μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια ώστε ο αέριος ρύπος να έχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με το φωτοκαταλυτικό υλικό.
- Ομοιόμορφες συνθήκες συγκέντρωσης ρύπου μέσα στο θάλαμο και πάνω από την επιφάνεια του υλικού προκειμένου

Το ολοκληρωμένο σύστημα επεξεργασίας αέριων ρύπων που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή έγινε βάσει του προτύπου ISO 22197-1:2007 (Εικόνα 3.3) και αποτελείται από τη μονάδα παροχής αέριου ρύπου, το φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα και τη μονάδα μέτρησης της τελικής συγκέντρωσης του αέριου ρεύματος.

Το σύστημα παροχής του ρύπου, το οποίο βρίσκεται συνδεδεμένο σε σειρά με την είσοδο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα, αποτελείται από τη φιάλη παροχής του αέριου ρύπου και τη μονάδα ρύθμισης της ροής του ρύπου, η οποία επιτρέπει μέσω της χρήσης ροόμετρων τη ρύθμιση και τον έλεγχο της αρχικής συγκέντρωσης και του ρυθμού ροής του αέριου ρεύματος μέσα στο θάλαμο αντίδρασης στα επιθυμητά επίπεδα. Η μονάδα παροχής είναι επίσης εξοπλισμένη και με μια βαλβίδα μείωσης πίεσης, η οποία επιτρέπει τη μείωση της αρχικής πίεσης του αερίου ρεύματος πριν την εισαγωγή τους στο θάλαμο, καθώς η αρχική πίεση του αερίου στη φιάλη είναι ιδιαίτερα υψηλή.



Εικόνα 3.3.: Διάγραμμα ροής επεξεργασίας αέριων ρύπων

FI: Ροόμετρο, *PI:* Μανόμετρο, (1) γραμμή εισόδου του ρύπου στο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα, (2) γραμμή εξόδου από τον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα, (3) γραμμή παράκαμψης, (4) γραμμή δειγματοληψίας και (5) γραμμή εξόδου από το σύστημα.

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής εργασίας όπου το ενδιαφέρον στράφηκε στους πτητικούς υδρογονάνθρακες βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και Ξυλόλιο (BTEX), η μέτρηση της συγκέντρωσης των BTEX έγινε με χρήση αέριου χρωματογράφου. Ο αέριος χρωματογράφος (SYNTECH SPECTRAS GC955 series 600 BTEX analyser) με ενσωματωμένο σύστημα προ-συγκέντρωση του οποίου ο χρόνος κύκλου μέτρησης είναι ανά 15 λεπτά, βρισκόταν απευθείας συνδεδεμένος στην έξοδο του αντιδραστήρα και παρείχε αυτόματα τιμές συγκέντρωσης των BTEX κάθε 15 λεπτά. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στο 3, 6, 9 και 12 λεπτό της διαδικασίας που διαρκεί 15 λεπτά. Οι προς μελέτη υδρογονάνθρακες συλλέχθηκαν σε

Τεπαχ, εκροφήθηκαν θερμικά και διαχωρίστηκαν σε μια αναλυτική στήλη EPA624, για την επίτευξη βέλτιστου διαχωρισμού από τους παρεμβαλλόμενους υδρογονάνθρακες. Η ανάλυση των ΒΤΕΧ πραγματοποιήθηκε σε θερμική μονάδα εκρόφησης συνδεδεμένη με ανιχνευτή φωτοϊονισμού.

Η συγκεκριμένη μελέτη αποικοδόμησης των VOCs (ΒΤΕΧ) με φωτοκαταλυτικά υλικά διοξειδίου του τιτανίου πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος με πίεση αερίου μίγματος $\approx 1\text{atm}$, θερμοκρασία 25°C και υγρασία 35-45%, ενώ η συγκέντρωση των ρύπων ήταν της τάξης μερικών εκατοντάδων ppb και μάλιστα σε συγκεντρώσεις όσο το δυνατό πλησιέστερες με αυτές που καταγράφονται στο εξωτερικό περιβάλλον ($C_{\text{BT}} < 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Για τη δημιουργία ατμόσφαιρας ΒΤΕΧ χρησιμοποιήθηκε φιάλη μίγματος βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου και ξυλολίων (ΒΤΕΧ), ονομαστικής συγκέντρωσης 10ppmv ($\pm 2\%$) για κάθε συστατικό.

Λόγω του ότι ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν συνεχούς ροής, η επιλογή του ρυθμού ροής του ρύπου μέσα στο θάλαμο (παροχή), έγινε με βάση τους θεωρητικούς ισχυρισμούς της βιβλιογραφίας, οι οποίοι θέλουν την τιμή του ρυθμού ροής του ρύπου να επηρεάζει και να καθορίζει την ύπαρξη και στη συνέχεια το μέγεθος των περιορισμών που σχετίζονται με τη μεταφορά μάζας του αερίου από και προς την επιφάνεια του υλικού, καθώς και τον χρόνο επαφής του με το φωτοκαταλυτικό υλικό [13, 18]. Χαμηλοί ρυθμοί ροής μπορεί να οδηγήσουν σε ισχυρά φαινόμενα παρεμπόδισης μεταφοράς μάζας, τα οποία με τη σειρά τους μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Η ελαχιστοποίηση των περιορισμών στη μεταφορά μάζας μπορεί να επιτευχθεί με αύξηση του ρυθμού ροής του ρύπου στον αντιδραστήρα, η οποία οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας ροής του αερίου πάνω από τον ακινητοποιημένο καταλύτη και κατά συνέπεια μείωση της αντίστασης στη διάχυσή του στη διεπιφάνεια αερίου-στερεού. Από την άλλη, ο χρόνος παραμονής του αερίου ρύπου στον θάλαμο αντίδρασης και πάνω από την επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού υλικού φαίνεται να επηρεάζει και να καθορίζει και τον χρόνο επαφής του ρύπου με τον καταλύτη, επηρεάζοντας και καθορίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Κατά συνέπεια, υποστηρίζεται ότι υψηλοί ρυθμοί ροής ρύπου οδηγούν σε μικρούς χρόνους παραμονής και συνεπώς μικρούς χρόνους επαφής ρύπου-καταλύτη και χαμηλές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη τα φαινόμενα αυτά, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας η λειτουργία

των αντιδραστήρων υπό δυναμικές συνθήκες πραγματοποιήθηκε σε μέτριους ρυθμούς ροής ρύπου, οι τιμές των οποίων ορίστηκαν στα 0,4 και 0,2 m³/h.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική απόκριση του συστήματος κάτω από την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας προερχόμενης από 4 λαμπτήρες. Για την παροχή της υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκαν λαμπτήρες φθορισμού black-light (15W SYLVANIA F15W/T8/BL368), ενώ για την παροχή ορατού φωτός χρησιμοποιήθηκαν κοινοί λαμπτήρες ορατού (15W Vis PHILIPS FSLYZ15RR26).

Τέλος, η διάρκεια της περιόδου ακτινοβολήσης κυμάνθηκε μεταξύ 90-195 min για την καλύτερη αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας του ρύπου.

Συνοψίζοντας, τα τεχνικά χαρακτηριστικά και οι συνθήκες του συστήματος επεξεργασίας αέριων ρύπων που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3. Χαρακτηριστικά φωτοκαταλυτικού συστήματος

Αντιδραστήρας	Κυλινδρικός: 25cm διάμετρος, 56cm μήκος	Υλικό κατασκευής	Ανοξειδωτο ατσάλι
Θάλαμος αντίδρασης	Κυλινδρικός Σωλήνας 1,5cm διάμετρος, 56cm μήκος Όγκος πλήρωσης: 98,91cm ³	Υλικό κατασκευής	Γυαλί
Λειτουργία συστήματος	Συνεχούς έργου	Ρυθμός ροής	0,4 m ³ /h και 0,2 m ³ /h
Ρύπος	VOC (μίγμα BTEX: Βενζολίου, Τολουολίου, Αιθυλοβενζολίου και Ξυλολίων)	Συγκέντρωση (μg/m³)	BTEX ≈ 89,62 ≈ 100,68 ≈ 93,70 ≈ 215,22 ≈ 93,29
Συνθήκες	Περιβάλλοντος	Θερμοκρασία (°C) Πίεση (atm) Σχετική Υγρασία %	≈ 25,50 ≈ 1 ≈ 35-45
Καταλύτης	TiO ₂ Urea doped	Επιφάνεια A (m²)	3,29·10 ⁻²
Ακτινοβολία	UV		
Απόσταση λαμπτήρων από την επιφάνεια του υλικού (cm)	≈ 10	Χρόνος ακτινοβολήσης υλικού (min)	90 - 195

3.3. Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός απαερίων ξήρανσης

Τα αποτελέσματα μετά από τη διεξαγωγή των μετρήσεων, δείχνουν ότι τα αέρια που ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της διεργασίας της ξήρανσης είναι: Βενζόλιο, Τολουόλιο, μ+π Ξυλόλιο, ο-Ξυλόλιο, Επτάνιο, Οκτάνιο, α-Πινένιο, β-Πινένιο, 1,2,4 Τριμεθυλοβενζόλιο, 1,2,3 Τριμεθυλοβενζόλιο, 3 Καρένιο, d-Λιμονένιο.

Όπως παρατηρούμε στον Πίνακα 3.4 οι συγκεντρώσεις των VOCs που προέκυψαν από την ξήρανση των βιοαποβλήτων είναι πάρα πολύ μικρές.

Ανάμεσα στα VOCs που προέκυψαν υπάρχουν και στοχοποιημένα από την Ε.Ε. VOCs όπως τα ΒΤΧ (βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλια). Οι υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων, των πτητικών αυτών οργανικών ενώσεων εμφανίζονται την πρώτη ώρα της ξήρανσης και είναι της τάξης των $0,25 \cdot 10^{-8} \mu\text{g}/\text{m}^3$ για το βενζόλιο, $0,343 \cdot 10^{-8} \mu\text{g}/\text{m}^3$ για το τολουόλιο και $1,31 \cdot 10^{-5} \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1,08 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^3$, $4,85 \cdot 10^{-5} \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τα ξυλόλια γεγονός το οποίο δεν προκαλεί κάποια ανησυχία καθώς η Ευρωπαϊκή Ένωση προτείνει για το βενζόλιο ως ανώτατη μέση τιμή σε ένα ημερολογιακό έτος τα $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για το εξωτερικό περιβάλλον. Επίσης, η προτεινόμενη ανώτατη τιμή από την Ευρωπαϊκή Ένωση για τα TVOC's, ώστε να μην υπάρχουν επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό, είναι $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ σε εσωτερικούς χώρους ενώ η Occupational Safety and Health Administration (OSHA) ορίζει ως ανώτατο όριο έκθεσης σε βενζόλιο σε εργασιακούς χώρους κατά τη διάρκεια του οκταώρου το 1ppm ($3,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Σύμφωνα με την WHO (World Health Organization) η έκθεση στο τολουόλιο δε θα πρέπει να υπερβαίνει τα $7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ σε ένα 24ωρο [4].

Πίνακας 3.4. Σύσταση απαερίων της ξήρανσης

VOC	1h	3h	5h	7h
	C(ng/m^3)	C(ng/m^3)	C(ng/m^3)	C(ng/m^3)
n-Εξάνιο	-	-	-	-
Βενζόλιο	2,500E-04	-	1,510E-04	6,300E-06
Επτάνιο	2,730E-04	1,970E-04	3,140E-04	1,280E-04
Τολουόλιο	3,430 E-04	6,040E-05	1,830E-04	1,670E-04
Οκτάνιο	3,260E-06	3,110E-05	1,440E-05	6,000E-06
Ξυλόλιο	1,310E-05	5,750E-05	1,270E-04	1,900E-04
Ξυλόλιο	1,080E-04	1,050E-05	7,940E-05	5,330E-06
Ξυλόλιο	4,850E-05	4,260E-05	1,320E-04	1,110E-04
α-Πινένιο	1,113E-03	1,960E-05	1,920E-04	1,560E-05
β-Πινένιο	1,410E-05	2,030E-04	1,630E-05	5,440E-06

1,2,4 Τριμεθυλοβενζόλιο	3,130E-04	4,820E-05	5,960E-05	6,860E-05
1,2,3 Τριμεθυλοβενζόλιο	7,530E-05	1,690E-05	2,920E-06	2,300E-06
3 Καρένιο	2,190E-05	-	-	-
d-Λιμονένιο	1,430E-04	3,372E-03	1,323E-03	1,367E-03

Κατά τη διεργασία της ξήρανσης παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των VOCs μειώνονται με την ώρα και σταθεροποιούνται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

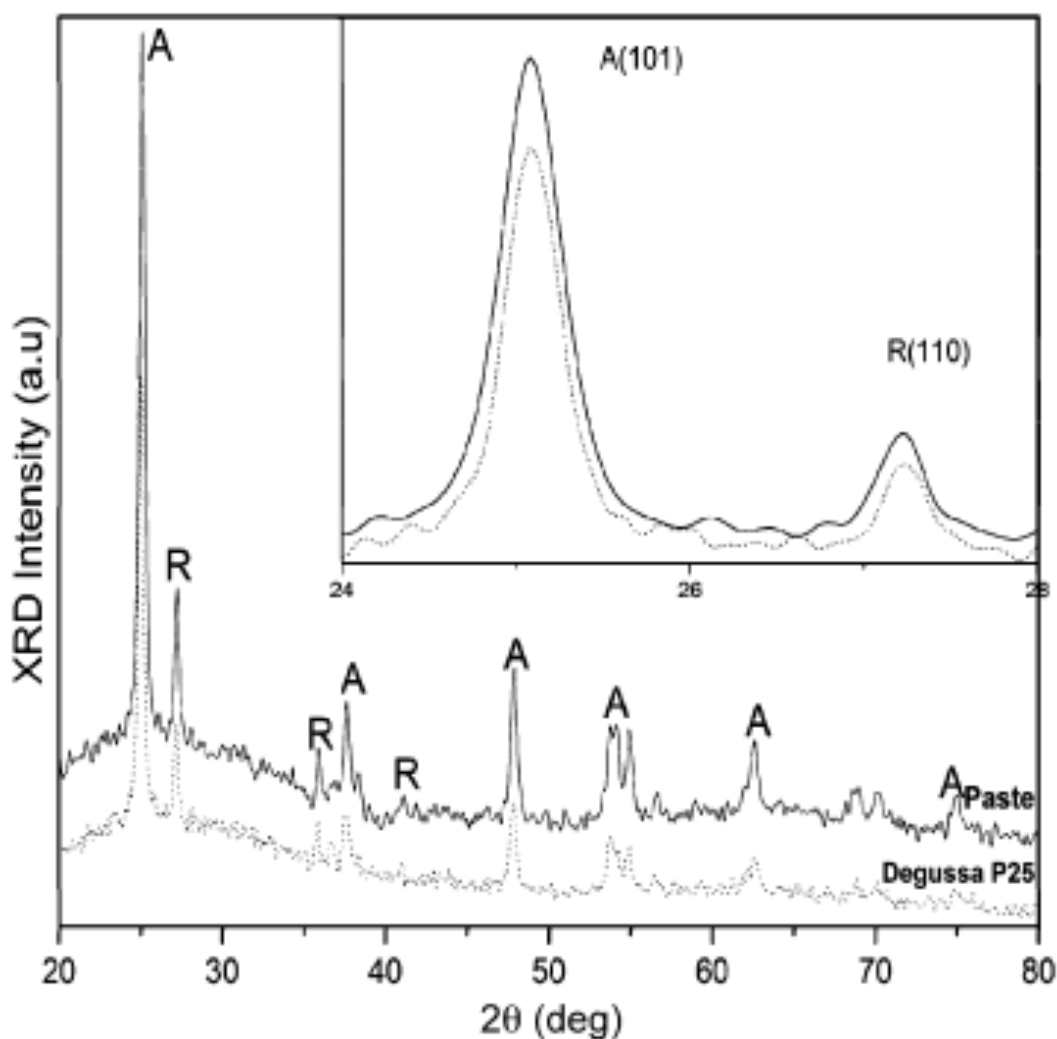
Συμπερασματικά παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των VOCs κατά τη διεργασία της ξήρανσης βιοαποβλήτων παραμένουν κάτω από τα επιτρεπτά όρια έκθεσης σε χώρο εργασίας. Τέλος, συγκριτικά με άλλες τεχνολογίες διαχείρισης βιοαποβλήτων όπως αυτή της κομποστοποίησης, στο ζήτημα της εκπομπής VOCs, διαφαίνεται ότι η ξήρανση υπερέχει στο κομμάτι αυτό. Επιπλέον το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της ξήρανσης, είναι τα παραγόμενα αέρια είναι πιο εύκολο να διαχειριστούν, αφού η ξήρανση πραγματοποιείται σε ελεγχόμενο χώρο και τα απαέρια μπορούν να ελέγχονται και να διαχειρίζονται αμέσως μετά την έξοδο τους από τον ξηραντήρα, σε αντίθεση με την κομποστοποίηση ή άλλες μεθόδους, οι οποίες απαρτίζονται από διάφορα στάδια, με αποτέλεσμα τα VOCs να παράγονται σε όλα τα στάδια της διεργασίας που πραγματοποιείται σε ανοικτούς ή μεγάλους κλειστούς χώρους.

3.4. Πειραματικά αποτελέσματα της φωτοαποικοδόμησης αερίων ρύπων

3.4.1. Επιφανειακές ιδιότητες

Η συνολική επιφάνεια TiO_2 που αναπτύσσεται στις γυάλινες σφαίρες είναι περίπου 50 cm^2 . Τα υμένια φωτοκαταλυτικής τιτανίας που λαμβάνονται είναι αδιαφανή και εξαιρετικά τραχιά. Το πάχος τους προσδιορίστηκε από προφίλόμετρο Ambios Technology (XP-2) και βρέθηκε ότι είναι περίπου 20 mm.

Τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X των υμενίων τιτανίας μετά από πυροσυσσώματωση στους 450°C , που φαίνονται στην εικόνα 3.4, υποδεικνύουν μια καλά οργανωμένη κρυσταλλική δομή νανοσωματιδίων τιτανίας.

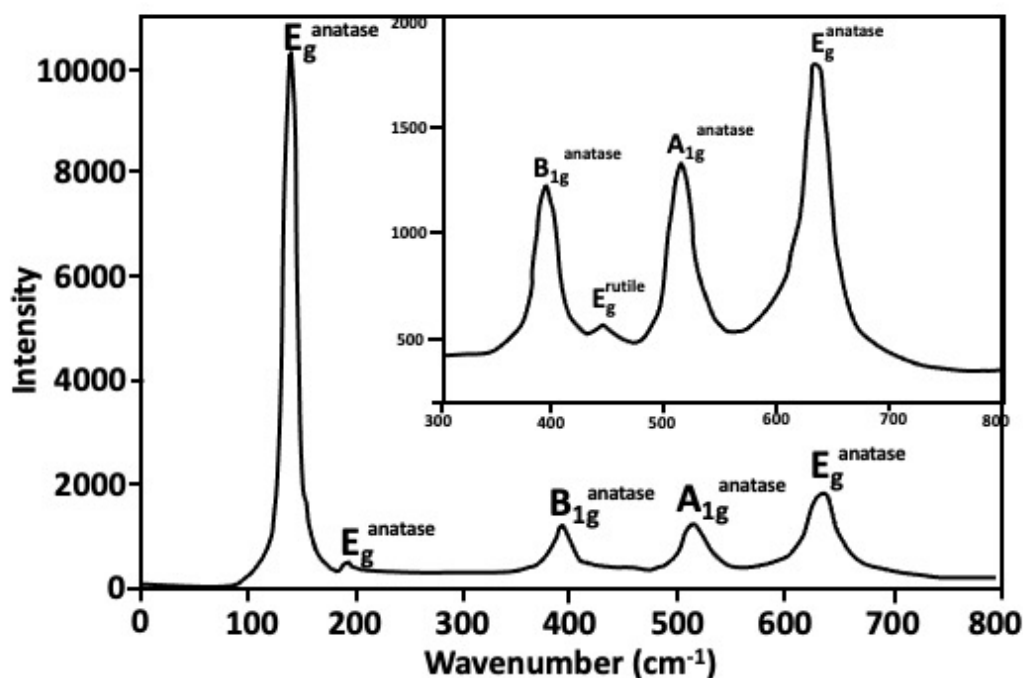


Εικόνα 3.4. XRD απεικόνιση φωτοκαταλυτικής τιτανίας

Η ένθετη εικόνα μεγεθύνεται στις κορυφές A(101) ανατάσης και R(110) ρουτίλιου στην περιοχή 2θ σε $24\text{--}28^\circ$ [18]. Η αναλογία των δύο εντάσεων κορυφής ήταν περίπου η ίδια (κάτω από το πειραματικό σφάλμα), για τον νέο φωτοκαταλύτη και τη σκόνη Evonic P25, υποδεικνύοντας παρόμοια ποσοστά βάρους του ανατάσης ως προς το ρουτίλιο. Η περιεκτικότητα σε ρουτίλιο είναι περίπου 25%, ενώ η περιεκτικότητα σε ανατάση είναι περίπου 75%. Αυτό επιβεβαιώνει ότι η αρχική κρυσταλλική σύσταση παραμένει στους τροποποιημένους καταλύτες. Επιπλέον, το μέγεθος κόκκου (D) προσδιορίστηκε από το πλάτος στο μισό μέγιστο (w) της κορυφής A(101) ανατάση σύμφωνα με τον τύπο Scherrer [19].

Η εκτίμηση της μέσης διαμέτρου των κρυσταλλιτών $D=20\pm 1$ nm υπολογίστηκε για τη φωτοκαταλυτική σκόνη (σε σύγκριση με μια τιμή $D=24\pm 1$ nm, που υπολογίζεται για την εμπορική σκόνη Evonic P25). Εφαρμόστηκε φασματοσκοπία Raman για την αποσαφήνιση της τροποποίησης της δομής των νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO_2 .

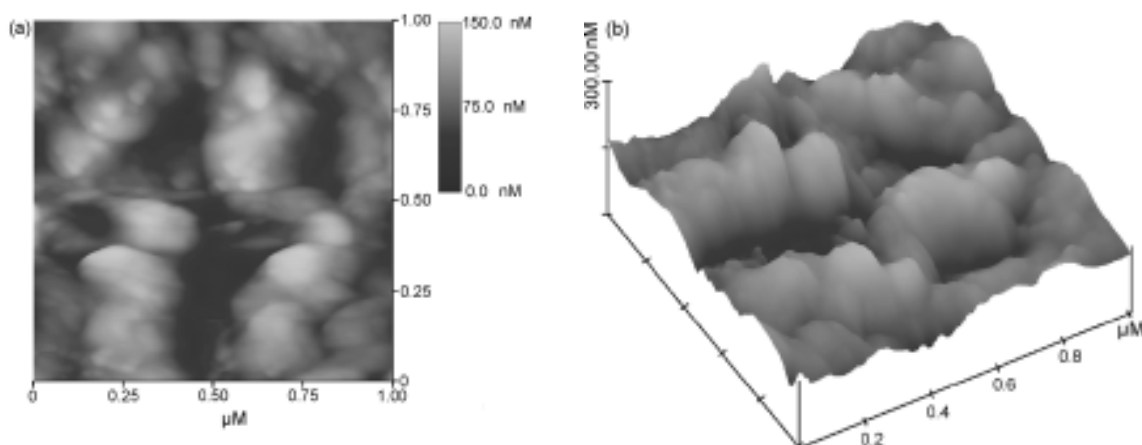
Από τα φάσματα Raman (Εικόνα 3.5), διαφαίνεται ότι τα υλικά είναι κρυσταλλικά, χωρίς επικαλυπτόμενες κορυφές.



Εικόνα 3.5. Φάσμα Raman φωτοκαταλύτη TiO₂

Οι φάσεις του ανατάση και του ρουτιλίου διακρίνονται εύκολα μέσω των διαχωρισμένων κορυφών στους $142\pm 2\text{ cm}^{-1}$, $194\pm 3\text{ cm}^{-1}$, $393\pm 2\text{ cm}^{-1}$, $512\pm 1\text{ cm}^{-1}$, $634\pm 2\text{ cm}^{-1}$ [20-23]. Αν και τα νανοσωματίδια ανατάση είναι το κυρίαρχο είδος, παρατηρείται και η φάση του ρουτιλίου ως ευρεία κορυφή στους 446 cm^{-1} . Επιπλέον, επιβεβαιώνεται η υψηλή ποιότητα της θερμικής κατεργασίας, καθώς δεν ανιχνεύθηκαν δονήσεις από ανθρακικά παραπροϊόντα.

Η μορφολογία της επιφάνειας είναι ένας από τους πιο κρίσιμους παράγοντες για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των ρύπων. Προκειμένου να μελετηθεί η μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων μας χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο AFM (Εικόνα 3.6) η οποία αποκάλυψε ότι η επιφάνεια των φωτοκαταλυτικών υμενίων τιτανίας που παρασκευάσαμε έχει δομή σαν σφουγγάρι, με εκτεταμένη τραχύτητα και πολύπλοκα χαρακτηριστικά. Γενικότερα η εμφάνιση των υμενίων μοιάζει με πορώδες δίκτυο με εκτεταμένη επιφάνεια, ιδανικό για ετερογενείς διαδικασίες μετατροπής ενέργειας, όπως η φωτοκαταλυτική διαδικασία. Οι εικόνες 3.7α και 3.7β παρουσιάζουν την κάτοψη και τη 3-D απεικόνιση της επιφάνειας του φωτοκαταλυτικού υμενίου TiO₂ που παρασκευάστηκε.



Εικόνα 3.6.: Χαρακτηρισμός υμενίων φωτοκαταλυτικής τιτανίας με τη μέθοδο AFM (α) πάνω όψη - top view (β) 3-D προφίλ.

Τα υμένια αποτελούνται από ένα καλά οργανωμένο δίκτυο νανο-σωματιδίων με μέση διάμετρο περίπου 20 nm, σε άριστη συμφωνία με την περίθλαση ακτίνων X. Τα σωματίδια δημιουργούν όπως φαίνεται και από τη 3-D απεικόνιση ψηλά βουνά και βαθιές κοιλάδες και το ιστόγραμμα ύψους τους δείχνει μια κατανομή τύπου Gauss με μέγιστο 145 nm. Η πάστα παράγει υμένια με χαρακτηριστικά επιφάνειας μικρότερου μεγέθους. Το $rms=21,24$ nm (rms = το τυπική απόκλιση των τιμών Z, όπου Z είναι το συνολικό εύρος ύψους που αναλύθηκαν) δείχνει ότι τα υμένια παρουσιάζουν υψηλές τιμές τραχύτητας. Κοιτάζοντας προσεκτικά την εικόνα από πάνω (δισδιάστατη εικόνα) μπορεί κανείς να δει ότι τα υμένια δείχνουν μια σύνθετη διαμόρφωση. Προκειμένου να αξιολογηθούν και να συγκριθούν η γεωμετρική πολυπλοκότητα της επιφάνειας, έγινε ποιοτική ανάλυση όπου μετρήθηκε η διάσταση Df [19]. Η συγκεκριμένη ανάλυση έδωσε την τιμή $Df=2,09 (\pm 0,02)$ και απέδειξε ότι τα υμένια δείχνουν μια υψηλότερη ικανότητα για αποτελεσματική σύλληψη φωτονίων, μέσω ενός συμπλέγματος ημιαγωγίμο δίκτυο που ενεργεί με τρόπο που μοιάζει με «σφουγγάρι».

Τέλος, ένα από τα επιφανειακά χαρακτηριστικά που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι το ύψος και η τραχύτητα των υμενίων. Τα υμένια έχουν παρουσιάζουν αυξημένη τραχύτητα που προκύπτει από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας λόγω του σημαντικού ύψους. Ως αποτέλεσμα, τα συγκεκριμένα υμένια έχουν πολύ μεγάλη ενεργή επιφάνεια, η οποία ευνοεί εύκολα τη διαδικασία φωτοκατάλυσης. Στην πραγματικότητα, μια τέτοια επιφάνεια όχι μόνο επιτρέπει την προσρόφηση μεγαλύτερου αριθμού ρύπων, αλλά και δημιουργεί ένα τραχύ περιβάλλον όπου πολλαπλά μπορεί να εμφανιστούν αντανάκλασεις φωτός, αυξάνοντας έτσι σημαντικά το ποσότητα των προσροφημένων φωτονίων.

3.4.2. Αξιολόγηση της Φωτοκαταλυτικής Δραστηριότητας των Υλικών

Η εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού βασίστηκε στη μέτρηση της ποσότητας του ρύπου που απομακρύνεται φωτοκαταλυτικά κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, και η οποία εκφράζεται με μείωση στη συγκέντρωσή του. Με βάση την παραπάνω αρχή μέτρησης, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών εκφράστηκε στη συνέχεια σύμφωνα με τις παραμέτρους [24,25]:

- i. της φωτοκαταλυτικής απόδοσης η (%) η οποία εκφράζει το επί τοις εκατό ποσοστό του ρύπου που απομακρύνεται φωτοκαταλυτικά κατά τη διάρκεια της πειραματικής διεργασίας και ορίζεται σύμφωνα με την εξίσωση 3.1:

$$\eta(\%) = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \cdot 100 \quad \text{Εξ. 3.1}$$

όπου: C_{in} και C_{out} : η συγκέντρωση των BTEX στην είσοδο και την έξοδο του θαλάμου αντίστοιχα, συγκεκριμένα C_{in} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) η τιμή ισορροπίας της συγκέντρωσης των BTEX που καταγράφηκε κατά τη διάρκεια μιας περιόδου 10 λεπτών πριν από την ενεργοποίηση της ακτινοβολήσης και C_{out} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) η αντίστοιχη τιμή που έχει καταγραφεί κατά το τέλος της περιόδου ακτινοβολήσης.

- ii. και τον ρυθμό φωτοκαταλυτικής οξειδωσης ή αλλιώς ρυθμό φωτοαποδόμησης (r), ο οποίος εκφράζει τον ρυθμό με τον οποίο ελαττώνεται ο ρύπος κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$), αποτελεί δηλαδή έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης φωτοκατάλυσης. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης ορίστηκε με βάση την εξίσωση 3.2:

$$r\left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^2\text{s}}\right) = (C_{in} - C_{out}) \cdot \frac{F}{A} \quad \text{Εξ. 3.2}$$

όπου: C_{in} και C_{out} : η συγκέντρωση των BTEX στην είσοδο και την έξοδο του θαλάμου αντίστοιχα, F (m^3/s): η ογκομετρική παροχή και A (m^2): η επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού υλικού.

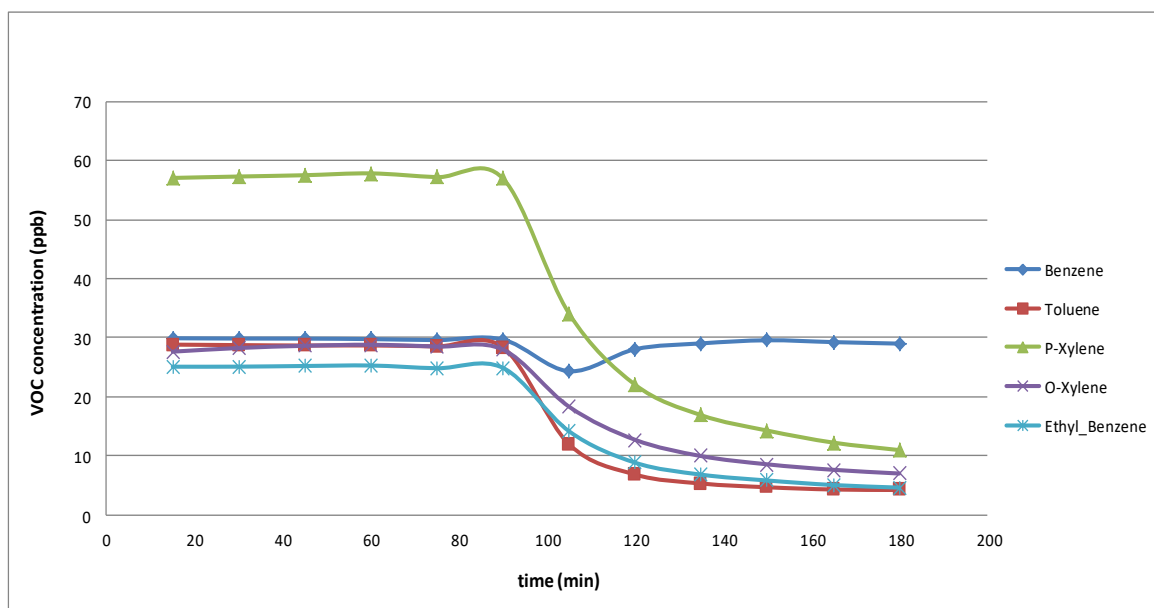
Η ικανότητα του TiO_2 να αποσυνθέτει τα BTEX αξιολογήθηκε, μέσω του υπολογισμού των παραμέτρων: η (%) και r ($\text{mg}/\text{m}^2\text{s}$), όταν το σύστημα βρίσκεται σε συνθήκες σταθερής κατάστασης.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διεργασία της φωτοκατάλυσης για την αποδόμηση των ΒΤΕΧ υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσιάζονται στον πίνακα 3.5:

Πίνακας 3.5.: Αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης ρύπου (C_{ΒΤΕΧ} σε ppb)

Χρόνος	Βενζόλιο	Τολουόλιο	P-Ξυλόλιο	O-Ξυλόλιο	Αιθυλοβενζόλιο
15	29,9	28,82	57,08	27,63	25,08
30	29,85	28,74	57,32	28,25	25,09
45	29,84	28,67	57,54	28,62	25,2
60	29,76	28,68	57,85	28,8	25,28
75	29,59	28,52	57,21	28,49	24,82
90	29,68	28,34	56,98	27,99	24,88
105	24,32	11,94	34,09	18,3	14,14
120	28,04	6,8	22,03	12,69	8,81
135	29,03	5,28	16,86	9,93	6,78
150	29,56	4,64	14,25	8,53	5,79
165	29,25	4,26	12,21	7,6	5,02
180	28,99	4,18	10,94	6,97	4,58

Όπως παρατηρείται από τα αποτελέσματα που προέκυψαν και φαίνονται στον Πίνακα 3.5 και στην Εικόνα 3.7 συμπεραίνουμε ότι αμέσως μετά την έναρξη της ακτινοβολήσης στο 105^ο λεπτό της διαδικασίας, η αρχική συγκέντρωση των ΒΤΕΧ εκτός του βενζολίου μειώθηκε ταχέως σε μία ελάχιστη τιμή, όπου παρέμεινε για μικρό χρονικό διάστημα, και στη συνέχεια έφθασε σε μια σταθερή κατάσταση, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [24]. Επιπλέον, παρατηρείται ότι το βενζόλιο, λόγω της ισχυρά σταθερότερης δομής του αρωματικού δακτυλίου του, δείχνει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα και δεν αποικοδομείται εύκολα.



Εικόνα 3.7.: Μεταβολή της συγκέντρωσης των BTEX ως προς τον χρόνο ακτινοβόλησης

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω αποτελέσματα η ενεργοποίηση της ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκε, αφού πρώτα σταθεροποιήθηκε η συγκέντρωση στην έξοδο του αντιδραστήρα ώστε να έχουμε πιο καθαρή εικόνα της φωτοαποδόμησης των BTEX.

Από τις τιμές του Πίνακα 3.6 ο ρυθμός αποικοδόμησης του αιθυλοβενζολίου ήταν χαμηλότερος από ότι των ξυλολίων και του τολουολίου. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να ερμηνευτεί εν μέρει με βάση τους θεωρητικούς ισχυρισμούς σύμφωνα με τους οποίους ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του ρύπου διαφέρει και εξαρτάται από τον μοριακό τύπο της ένωσης.

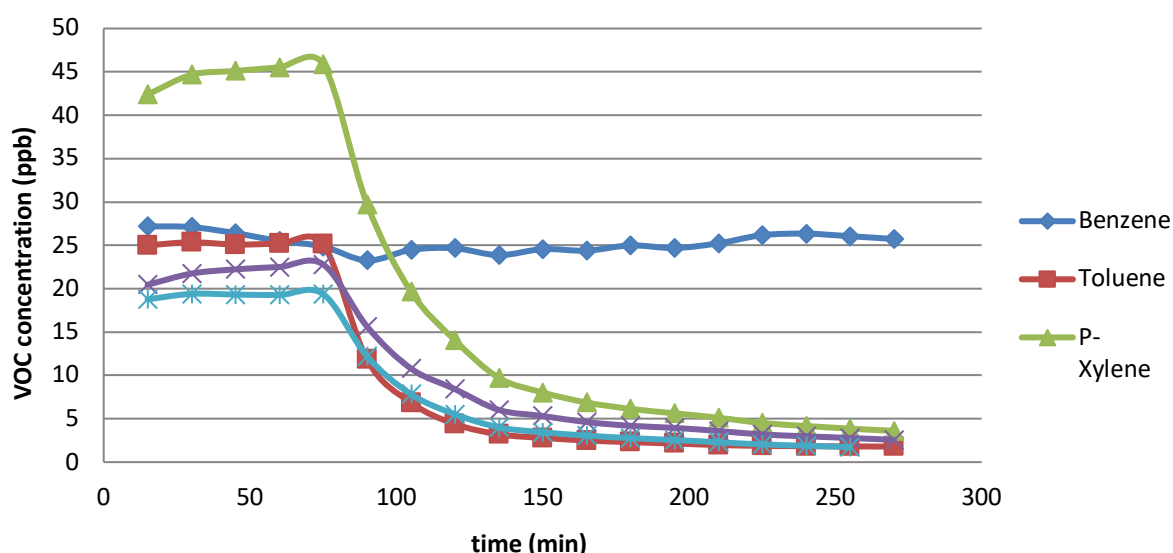
Πίνακας 3.6.: Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για χρόνο ακτινοβόλησης 120min

VOC	η (%)	r (mg/m ² ·s)
Τολουόλιο	78,40	0,2857
P-Ξυλόλιο	67,91	0,5710
O-Ξυλολιο	62,29	0,2585
Αιθυλοβενζόλιο	69,99	0,2572

Ειδικότερα, υποστηρίζεται ότι σε μίγμα ξυλολίων, τολουολίου και βενζολίου ταχύτερη φωτοαποικοδόμηση υφίστανται τα παράγωγα του ξυλολίου, ενώ το βενζόλιο

και το τολουόλιο δείχνουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα εξαιτίας της σταθερότερης δομής του αρωματικού δακτυλίου τους. Επιπλέον, αναφέρεται ότι η διαφορά στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του υλικού έναντι του βενζόλιου και του τολουολίου είναι αποτέλεσμα και της διαφορετικής προσρόφησης των δύο ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη, με την πρώτη να εμφανίζει μικρότερη προσρόφηση από ότι η δεύτερη [25].

Ομοίως παρατηρήθηκαν τα ίδια αποτελέσματα με την επανάληψη του ίδιου πειράματος με την ακτινοβολία αυτή τη φορά να διαρκεί περισσότερο χρόνο όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.8. Τα αποτελέσματα και εδώ επιβεβαίωσαν τους ισχυρισμούς που θέλουν τη διαφορετική αποικοδόμηση των εν λόγω ρύπων (Πίνακα 3.7) να οφείλεται στο διαφορετικό ποσοστό προσρόφησης τους στην επιφάνεια του καταλύτη, όσο και στις διαφορετικές ταχύτητες αντίδρασης των μορίων με τις οξειδοαναγωγικές ρίζες.



Εικόνα 3.8.: Μεταβολή της συγκέντρωσης των BTEX ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης

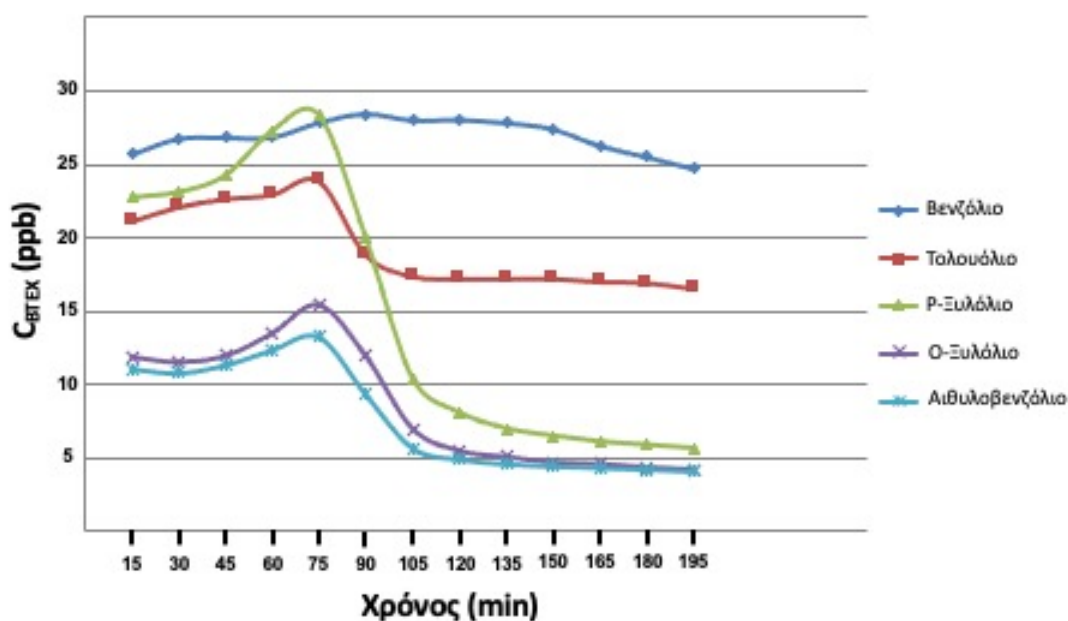
Πίνακας 3.7.: Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για χρόνο ακτινοβολήσης 180min

VOC	η (%)	r (mg/m ² ·s)
Τολουόλιο	87,83	0,2564
P-Ξυλόλιο	81,96	0,5075
O-Ξυλολιο	84,30	0,2583
Αιθυλοβενζόλιο	82,11	0,2175

Αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την φωτοαποικοδόμηση των ΒΤΕΧ υπό την επίδραση της ορατής ακτινοβολίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8 και στην Εικόνα 3.9.

Πίνακας 3.8.: Αποτελέσματα φωτοκατάλυσης (C_{BTEX} σε ppb)

Χρόνος	Βενζόλιο	Τολουόλιο	P-Ξυλόλιο	O-Ξυλολιο	Αιθυλοβενζόλιο
15	25,68	21,13	22,72	11,89	11,05
30	26,74	22,12	23,08	11,53	10,76
45	26,81	22,66	24,2	11,96	11,3
60	26,83	22,95	27,25	13,5	12,34
75	27,82	23,88	28,34	15,46	13,23
90	28,4	18,87	19,98	11,97	9,33
105	27,97	17,4	10,38	6,98	5,64
120	28,01	17,23	8,07	5,45	4,86
135	27,79	17,23	6,98	5,04	4,55
150	27,39	17,24	6,48	4,65	4,4
165	26,27	17,03	6,09	4,55	4,29
180	25,53	16,97	5,86	4,32	4,19
195	24,74	16,55	5,64	4,17	4,04



Εικόνα 3.9.: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ΒΤΕΧ ως προς τον χρόνο ακτινοβόλησης

Όπως, παρατηρείται από τα δεδομένα του Πίνακα 3.9, και σε αυτές τις συνθήκες ο ρυθμός φωτοαποδόμησης για τα ξυλόλια είναι μεγαλύτερος σε σχέση με αυτόν που παρατηρήθηκε έναντι του τολουολίου του αιθυλοβενζολίου, αποτέλεσμα το οποίο έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενα αποτελέσματα και συμπεράσματα τα οποία αναφέρονται παραπάνω, και επιβεβαιώνουν τους ισχυρισμούς που θέλουν τη διαφορετική αποικοδόμηση των εν λόγω ρύπων να οφείλεται στο διαφορετικό ποσοστό προσρόφησής τους στην επιφάνεια του καταλύτη όσο και στις διαφορετικές ταχύτητες αντίδρασης των μορίων με τις οξειδοαναγωγικές ρίζες.

Πίνακας 3.9.: Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για χρόνο ακτινοβολήσης 120min

VOC	η (%)	r (mg/m ² s)
Τολουόλιο	24,24	0,0406
P-Ξυλόλιο	70,85	0,1260
O-Ξυλολιο	60,51	0,0564
Αιθυλοβενζόλιο	59,71	0,0496

Συμπερασματικά, από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της φωτοκαταλυτικής ικανότητας του υλικού κάτω από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας έναντι των αποτελεσμάτων υπό ακτινοβολήση σε ορατό (σύγκριση αποτελεσμάτων των παραμέτρων αξιολόγησης, φωτοκαταλυτική απόδοση (η%) και ρυθμό αποδόμησης (r)) έδωσαν μια πλήρη και σαφή εικόνα της επίδρασης του είδους της ακτινοβολίας στην απόδοσή του.

Σε γενικές γραμμές, η τιμή της φωτοκαταλυτικής απόδοσης η% των υμενίων στο υπεριώδες βρέθηκε να είναι έως και 3 φορές μεγαλύτερη για το τολουόλιο και 1 φορά για τα ξυλόλια και το αιθυλοβενζόλιο, από ό,τι στο ορατό . Ο δε ρυθμός φωτοαποικοδόμησης r αντίστοιχα είναι 6,5 περίπου φορές μεγαλύτερος για το τολουόλιο και 4,5 περίπου φορές μεγαλύτερος για τα ξυλόλια και το αιθυλοβενζόλιο.

Η υψηλότερη απόδοση του υλικού στο υπεριώδες αποδίδεται στο γεγονός ότι ποσοστό του φωτός που απορροφάται από το υλικό κάτω από την ορατή ακτινοβολία είναι διαφορετικό σε σχέση με την υπεριώδη ακτινοβολία. Επίσης, οφείλεται και στο γεγονός ότι η ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ανάμεσα στα μόρια του ρύπου (VOC) και στις ρίζες OH[·] είναι διαφορετική κάτω από τα δυο είδη ακτινοβολίας. Σαν συμπέρασμα λοιπόν καταλήγουμε στο γεγονός ότι η ταχύτητα της αντίδρασης είναι συγκριτικά πιο αργή στο ορατό από ό,τι στο υπεριώδες.

3.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα παραπάνω αποτελέσματα της μελέτης δείχνουν ότι οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις των πτητικών οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται κατά τη διεργασία της ξήρανσης βιοαποβλήτων είναι κάτω από τις κατευθυντήριες γραμμές της Ε.Ε. για τον αέρα του χώρου εργασίας. Επιπλέον, η συγκέντρωση των VOCs μειώνεται με το πέρας της ώρας κατά τη διεργασία της ξήρανσης. Η διακύμανση των συγκεντρώσεων του αριθμού και της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος ξήρανσης Smart Cara, δεν παρατηρήθηκε εκπομπή σωματιδίων κατά τη διάρκεια λειτουργίας του.

Η δραστικότητα του φωτοκαταλυτικού υλικού που παρασκευάστηκε για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης, έναντι των οργανικών αερίων ρύπων (BTEX) απέδειξε πως ένα απλό και ευρέως διαθέσιμο οξειδίο μετάλλου, όπως είναι το TiO_2 , μπορεί με σχετικά απλές χημικές διεργασίες που ρυθμίζουν τα επιφανειακά του χαρακτηριστικά να γίνει ένα ισχυρό εργαλείο πρακτικών φωτοκαταλυτικών εφαρμογών. Ο υπολογισμός των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων $\eta\%$ και r επιβεβαίωσε την ικανότητα του υλικού να φωτοαποικοδομεί τα VOCs ακόμη και κάτω από μεγάλες συγκεντρώσεις ρύπου, καταδεικνύοντας για μια φορά ακόμη τις απεριόριστες δυνατότητες των φωτοκαταλυτικών υλικών με βάση νανοσωματίδια TiO_2 που ακινητοποιήθηκαν σε υάλινες σφαίρες.

3.6. Βιβλιογραφία 3^{ου} Κεφαλαίου

1. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, (2006)
2. Athens Biowaste (2014)
3. Zhang R., El-Mashad, H.M., Hartman, K., Wang, F., Liu, G., Choate, C., Gamble, P. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* (2007), 98, (4), 929-935
4. Βασιλάκος Χρ., Γεωργίου Μ., Μάγγος Θ., Πατεράκη Στ., Σαραγά Δ., Ταυτόχρονη καταγραφή των συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων ($pm_{2,5}$) και οργανικών πτητικών ενώσεων (VOC's) σε εργασιακούς χώρους. *Heleco '05, TEE*, (2005)

5. Κατσανάκη Α. Φωτοκαταλυτική δράση νανοδομημένων οξειδίων του Τιτανίου σε πρότυπους αντιδραστήρες αέριων ρύπων. Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, (2012)
6. Doucet, N., Bocquillon, F., Zahraa, O., Bouchy, M., Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor. *Chemosphere*, (2006), 65, 1188-1196
7. Σοφιανού Μ. Β. Ανάπτυξη Τιτανίας με Επιλεγμένη Μορφολογία (Μορφοσύνθεση) για Οξειδωση Αέριων Ρύπων. Διδακτορική Διατριβή Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Χημείας, (2014)
8. Ince N.H., Tezcanli G., Belen R.K., Apikyan I.G., Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2001), 29, 167–176.
9. Πούλιος Ι. «Προχωρημένες Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων και Αέριων Ρύπων» (2004)
10. Saqer S. Ανάπτυξη Αποδοτικού Καταλυτικού Συστήματος Καταστροφής Υδρογονανθράκων της Ατμόσφαιρας. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, (2009)
11. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W.Y., Bahnemann, D.W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews* (1995), 95, 69–96
12. Mo J., Zhang Y., Xu Q., Lamson J. J., Zhao R. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environment* (2009), 43, 2229–2246
13. Biard P-F., Bouzaza A., Wolbert D., Photocatalytic degradation of two volatile fatty acids in an annular plug-flow reactor; kinetic modeling and contribution of mass transfer, *Environm Sci*, ((2007), 41, 2908-2914
14. Birnie, M., Riffat, S., Gillot, M., Photocatalytic Reactors: design for effective air purification, *International Journal of Low-Cost Technologies*, (2006), 1(1), 47-58
15. D.S. Tsoukleris, I.M. Arabatzis, E. Chatzivasiloglou, A.I. Kontos, V. Belessi, M.C. Bernard, P. Falaras, *J. Solar Energy*, (2005), 9, 422
16. Julian Blanco Galvez, Sixto Malato Rodríguez, *Solar Detoxification*, United Nations Educational, (2003), 2

17. Wang, K.H, Tsai, H.H., Hsieh, Y.H., The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bed, *Applied Catalysis B:*, (1998), 17, 3131-320
18. JCPDS Powder Diffraction File, Card 21-1272, JCPDS, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, (1980)
19. X.F. Fu, W.A. Zeltner, M.A. Anderson, *Appl. Catal. B Environ.* (1995), 6, 209
20. H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, (1954), (9)
21. V.V. Yakovlev, G. Scarel, C.R. Aita, S. Mochizuki, *Appl. Phys. Lett.* (2000), 76 1107
22. A. Turkovic, M. Ivanda, A. Drasner, V. Vranesa, M. Persin, *Thin Solid Films* (1991), 198, 199
23. P. Falaras, A. Hugot-Le Goff, M.C. Bernard, A. Xagas, *Sol. Energy Mater Sol. C.* (2000), 64, 167
24. Katsanaki A., Kontos A., Maggos Th., Pelaez M., Vi. Likodimos, Pavlatou E. A., Dionysiou D., Falaras P., Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides on N-F-doped titania thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2013), 140– 141, 619– 625
25. Strini, A., Cassese, S., Schiavi, L., Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and oxylene gas-phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor. *Applied Catalysis B: Environ*, (2005), 61, 90-97

Κεφάλαιο 4

Χημικά Τροποποιημένος Φωτοκαταλύτης TiO_2 για χρήση σε Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων

4.1. Στόχος της μελέτης

Ένα από τα σημαντικά προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων είναι η ύπαρξη παθογόνων βακτηρίων στα επεξεργασμένα λύματα. Τα συμβατικά απολυμαντικά όπως όζον, υπεριώδης ακτινοβολία και χλώριο είναι ανεπαρκή για την παραγωγή ασφαλούς νερού, λόγω της ανάπτυξης ανεπιθύμητων και επιβλαβών παραπροϊόντων. Το TiO_2 αποτελεί μια ελκυστική εναλλακτική λύση σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους λόγω της ευελιξίας του και της πρόσφατα διερευνηθείσας βιοκτόνου αποτελεσματικότητας. Ως αποτέλεσμα, στο πλαίσιο αυτής της διδακτορικής διατριβής, παρασκευάστηκαν χημικά τροποποιημένες, νανοκρυσταλλικές σκόνες TiO_2 (N-TiO_2 , N,S-TiO_2 και Ag@N-TiO_2) μέσω μιας χαμηλού κόστους, εμπορικής μεθόδου sol-gel για την επεξεργασία των πραγματικών αστικών λυμάτων με τη χρήση ορατής ακτινοβολίας. Δείγματα λυμάτων λήφθηκαν από την έξοδο επεξεργασίας του Βιολογικού Καθαρισμού της Αντιπάρου (Κυκλάδες, Ελλάδα) κατά τη θερινή περίοδο κατά την οποία μεγάλος αριθμός εποχιακών κατοίκων και τουριστών επισκέπτονται συνήθως το νησί με αποτέλεσμα τουλάχιστον τον διπλασιασμό του πληθυσμού. Όλες οι συντιθέμενες σκόνες χαρακτηρίστηκαν διεξοδικά χρησιμοποιώντας διάφορες μορφολογικές και φασματοσκοπικές τεχνικές, όπως FE-SEM, XRD, micro-Raman, FTIR, DLS, UV-DRS και XPS. Πειράματα φωτοκαταλυτικής αξιολόγησης διεξήχθησαν αρχικά για την αποικοδόμηση της Ροδαμίνης Β (RhB) υπό την ακτινοβολία ορατού φωτός

4.2. Εισαγωγή

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων (ΕΕΑΛ) είναι βασικές εγκαταστάσεις σε πόλεις σε όλο τον κόσμο όπου περίπου 350 δισεκατομμύρια m^3 λυμάτων υφίστανται επεξεργασία παγκοσμίως κάθε χρόνο [1]. Εκτός από τη μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης, οι συγκεκριμένες μονάδες επεξεργασίας λυμάτων μπορούν να παράγουν νερό για χρήση στη γεωργική άρδευση [2-4]. Ωστόσο, το

παραγόμενο νερό θα πρέπει να είναι απαλλαγμένο από (α) υδατογενή παθογόνα (δηλαδή πρωτόζωα, μύκητες, βακτήρια και ιούς), τα οποία συνήθως υπάρχουν σε μη επεξεργασμένα λύματα και θα πρέπει να αποβάλλονται κατά τη διαδικασία επεξεργασίας και (β) τοξικά υποπροϊόντα που ενδέχεται να παραχθούν κατά την ίδια την επεξεργασία των λυμάτων.

Για περισσότερες από δύο δεκαετίες, η φωτοκατάλυση έχει αναγνωριστεί ως μια προηγμένη διαδικασία/τεχνολογία οξειδωσης (AOP/AOT) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία λυμάτων, εκατοντάδες ερευνητικές μελέτες έχουν περιγράψει νέους φωτοκαταλύτες [5-7], αλλά, στην πράξη, τα φωτοκαταλυτικά συστήματα έχουν βρει μόνο πολύ περιορισμένες πρακτικές εφαρμογές [8], λόγω της ανάγκης για επεξεργασία λυμάτων βαρέως μολυσμένων υδάτων (χωρίς επεξεργασία με καμία μέθοδο), της περιορισμένης δοκιμής φωτοκαταλυτικών συστημάτων σε ρεαλιστικές συνθήκες (π.χ. πραγματικές εκροές ΕΕΑΛ) και την απουσία προσεκτικά σχεδιασμένων αντιδραστήρων που μπορούν να διευκολύνουν την ενσωματωμένη και συνεχή επεξεργασία μεγάλων όγκων εκροών ΕΕΑΛ. Για παράδειγμα, προηγούμενες ερευνητικές μελέτες έχουν μελετήσει την απόδοση διαφόρων φωτοκαταλυτών για βακτηριακή αδρανοποίηση σε τυπικά διαλύματα [7], αντί για μεγάλους όγκους λυμάτων από ένα ΕΕΑΛ που θα μπορούσαν να δώσουν πιο ουσιαστικά συμπεράσματα. Στην πραγματικότητα, χρήσιμα συμπεράσματα για τις πρακτικές εφαρμογές της φωτοκατάλυσης θα μπορούσαν να εξαχθούν μόνο όταν τα πραγματικά λύματα ενός ΕΕΑΛ υποβάλλονται σε επεξεργασία σε μεγάλες δεξαμενές χρησιμοποιώντας μια συνεχή διαδικασία, επειδή σε πραγματικές συνθήκες:

(α) η σύνθεση των λυμάτων είναι σημαντικά πιο περίπλοκη από τα τυπικά βακτηριακά διαλύματα (συνήθως παρασκευάζεται σε ρυθμιστικό διάλυμα) και μπορεί να περιέχει ουσίες που μπορούν να αδρανοποιήσουν τις ρίζες που παράγονται κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία [8],

β) μεγάλοι όγκοι λυμάτων πρέπει να απολυμαίνονται μέσα σε έναν στιβαρό αντιδραστήρα (από σκυρόδεμα, μέταλλο, κ.λπ.), όπου η ακτινοβολία και ο αερισμός ολόκληρου του σώματος μπορεί να είναι δύσκολος και

(γ) η διαδικασία απολύμανσης πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο σύντομη, συνεχής, αποτελεσματική και συμβατή με τα άλλα στάδια της προεπεξεργασίας των λυμάτων.

Στο πλαίσιο αυτό, η αξιολόγηση της απόδοσης των φωτοκαταλυτών για την αδρανοποίηση των βακτηριδίων των πραγματικών λυμάτων ενός δημοτικού σχεδίου επεξεργασίας είναι υψηλής προτεραιότητας. Επιπλέον, είναι απαραίτητο να

προσδιοριστεί η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας επεξεργασίας σε ρεαλιστικές συνθήκες πραγματοποιώντας τη διερεύνηση σε μια προσεκτικά σχεδιασμένη φωτοκαταλυτική δεξαμενή, η οποία είναι ένα μοντέλο κλίμακας ενός μεγαλύτερου συστήματος που θα μπορούσε να συνδεθεί στη γραμμή με ένα ΕΕΑΛ.

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων έχουν σχεδιαστεί για να εξυπηρετούν έναν σταθερό πληθυσμό με αποτέλεσμα μεγάλες διακυμάνσεις στον όγκο των λυμάτων μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα στην απόδοση των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων. Τα νησιά που προσελκύουν παραθεριστές φιλοξενούν μια μεγάλη εισροή τουριστών σε συγκεκριμένες περιόδους του έτους, επομένως η αύξηση του πληθυσμού τους σε συγκεκριμένες περιόδους πιέζει τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων που συνήθως λειτουργούν πάνω από τη χωρητικότητά τους.

Η λειτουργική διαδικασία σε ένα τυπικό δημοτικό ΕΕΑΛ ενσωματώνει τρία βασικά στάδια: (α) μια πρωτογενή επεξεργασία όπου χρησιμοποιούνται φυσικές διεργασίες. στερεά, έλαια, λίπη και οργανική ύλη εξαλείφονται και τα λύματα συγκεντρώνονται για το επόμενο στάδιο. Στη συνέχεια, ακολουθεί το επόμενο στάδιο, αυτό της (β) δευτεροβάθμιας επεξεργασίας. Βιολογικές, καθώς και χημικές διεργασίες ενσωματώνονται, οδηγώντας στην περαιτέρω απομάκρυνση της οργανικής ύλης και των αιωρούμενων στερεών. Σε αυτό το στάδιο απομακρύνεται η πλειονότητα των ρύπων. Διάφοροι μηχανισμοί, όπως βιολογική αποσύνθεση, ρόφηση σε αιωρούμενα στερεά ή ενσωμάτωση σε μικροβιακές κοινότητες, έχουν προταθεί για αυτό το στάδιο. Ένα από τα πιο διαδεδομένα συστήματα που χρησιμοποιείται ως δευτεροβάθμια επεξεργασία είναι η ενεργοποιημένη ίλύς, που βασίζεται στη μικροβιακή οξειδωση οργανικών ενώσεων ενώ περαιτέρω επεξεργασίες μπορούν να διεξαχθούν εναλλακτικά, (γ) τριτογενείς ή προηγμένες διαδικασίες. Αυτές συνήθως αποτελούν έναν συνδυασμό διεργασιών που προκαλούν την απομάκρυνση των αιωρούμενων υπολειμματικών στερεών μέσω διήθησης με άμμο, χαλίκι ή άνθρακα, καθώς και απολύμανση των λυμάτων μέσω χλωρίωσης, οζονισμού, ακτινοβολίας UV κ.λπ. πριν από την τελική απόρριψη [9].

Η χλωρίωση, η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) και ο οζονισμός είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες συμβατικές τεχνικές κατά τη φάση της απολύμανσης, λόγω της εκτεταμένης χρήσης, της σχετικής αποτελεσματικότητας και της δημοτικότητάς τους [10-12]. Συνολικά, αυτές οι τρεις μέθοδοι διαθέτουν την δυνατότητα να αδρανοποιούν ένα εκτεταμένο φάσμα παθογόνων μικροοργανισμών σε επαρκή ρυθμό [13], ενώ αυτός δεν είναι ο μόνος παράγοντας που πρέπει να

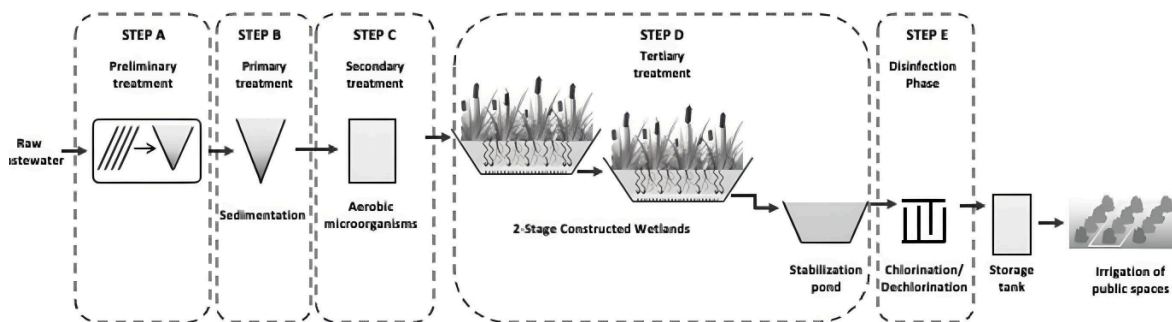
αξιολογηθεί. Μέχρι σήμερα, οι ερευνητές [14], έχουν ήδη διαπιστώσει μια σειρά από χαρακτηριστικά που πρέπει να διατηρεί ένα βέλτιστο απολυμαντικό, όπως η τοξικότητα για τους οργανισμούς, η διαλυτότητα, η σταθερότητα, η συνοχή, η αλληλεπίδραση με διάφορες ουσίες, η διάβρωση, η ικανότητα απόσπησης, η ευρεία διαθεσιμότητα και το κόστος. Μέχρι στιγμής, κανένας από τους απολυμαντικούς παράγοντες ή τεχνικές για τους προαναφερθέντες στόχους, δεν έχει εκπληρώσει πλήρως αυτές τις παραμέτρους, καθιστώντας υποχρεωτική την εμβάθυνση σε άλλα υλικά και μεθόδους.

Η χλωρίωση είναι μακράν η πιο δημοφιλής τεχνική [15], καθώς θεωρείται ως μια εξέχουσα τεχνολογία. Οι κύριοι λόγοι είναι το χαμηλό κόστος (σε σύγκριση με άλλες), η αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα και η εφαρμογή χωρίς να απαιτείται εξειδικευμένος εξοπλισμός [16]. Επιπλέον, αυτή η μέθοδος χαρακτηρίζεται από μια τεράστια χρησιμότητα για χρήση σε οικιακές, καθώς και βιομηχανικές εφαρμογές. Από την άλλη πλευρά, η χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας έχει περιοριστεί, λόγω του αυξημένου λειτουργικού κόστους και της απαίτησης εξειδικευμένης υποδομής [17]. Όσον αφορά τον οζονισμό [11,18-19], υπάρχουσες μελέτες [20] υποστηρίζουν ότι το όζον έχει αυξημένη αποτελεσματικότητα, ανάλογη με τις άλλες μεθόδους απολύμανσης, όσον αφορά την απολύμανση έναντι ιών, βακτηρίων και πρωτόζων, [21]. Ωστόσο, οι βασικές επενδυτικές απαιτήσεις, η πολυπλοκότητα χρήσης, οι απαιτήσεις υποδομής, καθώς και το λειτουργικό κόστος, συνθέτουν σημαντικούς περιορισμούς για τη χρήση της απολύμανσης με όζον ως εγκεκριμένη τεχνολογία [13].

Ένα επακόλουθο μειονέκτημα που αποδίδεται συχνά σε αυτές τις συμβατικές μεθόδους είναι ο σχηματισμός υποπροϊόντων καθ' όλη τη διάρκεια της εφαρμογής τους όπως ακετονιτρίλια, βρωμοϋδρίνες, χλωροφαινόλες, αλογονοοξικά οξέα, αλουροφουρανόνες και ν-χλωραμίνες που θεωρούνται πιθανές καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο, δεδομένης της υψηλής δραστηριότητάς τους [13,21]. Παρόλο που δεν υπάρχουν αδιαμφισβήτητα στοιχεία σχετικά με τη συσχέτιση μεταξύ της έκθεσης σε αυτές τις ενώσεις και των μεταλλαξιγόνων επιδράσεων στον άνθρωπο, έχει διεξαχθεί μεγάλος αριθμός δοκιμών σε ζώα, αποδεικνύοντας ότι υπάρχουν επαρκή στοιχεία καρκινογόνου ή/και τερατογενούς επίδρασης στα βλαστικά και νευρολογικά κύτταρα [22-25]. Ως εκ τούτου, η πρόκληση που πρέπει να αντιμετωπιστεί είναι η μελέτη εναλλακτικών μεθόδων για την εκπλήρωση των χαρακτηριστικών ενός ιδανικού απολυμαντικού.

Οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs) έχουν αναγνωρισθεί ως μια τεχνολογία που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη φάση της απολύμανσης των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων [3,26-28]. Πολλά υλικά έχουν διερευνηθεί ως φωτοκαταλύτες για τέτοιες εφαρμογές, όπως εξαφερρίτες και MOF (Metal Organic Frameworks) παρουσιάζοντας εξαιρετικά ικανοποιητικά αποτελέσματα [29-31]. Ωστόσο, το TiO_2 έχει λάβει μεγάλη προσοχή τα τελευταία χρόνια [3,32-34], καθώς είναι καλά τεκμηριωμένο ότι όταν τα φωτόνια από μια πηγή φωτός αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια ενός σωματιδίου TiO_2 , τα ηλεκτρόνια μπορούν να διεγερθούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω θετικά φορτισμένες οπές. Τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο και οι θετικές οπές με τα μόρια του νερού, σχηματίζοντας διάφορους τύπους ενεργών ειδών οξυγόνου (ROS) που αδρανοποιούν τα βακτήρια [35-36]. Μερικές προηγούμενες ερευνητικές προσπάθειες έχουν αξιολογήσει τη φωτοκαταλυτική απόδοση των φωτοκαταλυτών TiO_2 (καθαρών ή χημικά τροποποιημένων οξειδίων) δοκιμάζοντας τους ρυθμούς απολύμανσης βακτηρίων όταν ένας φωτοκαταλύτης αντιδρά με τυπικά διαλύματα βακτηρίων που περιέχονται σε μικρά δοχεία (π.χ. σωλήνες, φιαλίδια) υπό ακτινοβολία ορατού φωτός [37,38].

Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα νησιού που αντιμετωπίζει εισροή τουριστών κατά τους καλοκαιρινούς μήνες είναι η Αντίπαρος στην Ελλάδα. Το ΕΕΑΛ της νήσου Αντιπάρου βρίσκεται στον Σιφνέικο Γυαλό (500 m από τον οικισμό της Αντιπάρου) και καταλαμβάνει έκταση 28.400 m². Η μέση ημερήσια χωρητικότητα σχεδιασμού του ΕΕΑΛ είναι 240 m³/d κατά τη διάρκεια του χειμώνα (1.500 p.e.) και 480 m³/d κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (3.000 p.e.). Το ΕΕΑΛ περιλαμβάνει πέντε στάδια (Βήμα Α-Ε), που εκτελούνται εν σειρά (Εικόνα 4.1). Το Βήμα Α (προ-επεξεργασία) αφαιρεί τα χονδροειδή στερεά και άλλα μεγάλα υλικά. Το Βήμα Β (πρωτοβάθμια επεξεργασία) αφαιρεί οργανικά καθώς και ανόργανα στερεά [39]. Το στάδιο Γ χρησιμοποιεί αερόβιους μικροοργανισμούς για την περαιτέρω επεξεργασία των λυμάτων για την απομάκρυνση των υπολειμματικών οργανικών ουσιών και των υπόλοιπων αιωρούμενων στερεών. Το Βήμα Δ αφαιρεί συγκεκριμένα χημικά συστατικά λυμάτων, όπως άζωτο, φώσφορο, πρόσθετα αιωρούμενα στερεά, οργανικά, βαρέα μέταλλα και διαλυμένα στερεά, τα οποία δεν θα μπορούσαν να αφαιρεθούν με τις προηγούμενες επεξεργασίες [40]. Το βήμα Ε το οποίο διαρκεί περίπου ~40 λεπτά αδρανοποιεί τους παθογόνους μικροοργανισμούς.



Εικόνα 4.1.: Σχηματική απεικόνιση των 5 σταδίων επεξεργασίας που εφαρμόζονται στον ΕΕΑΛ Αντιπάρου

Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, το ΕΕΑΛ λειτουργεί υπερβαίνοντας τη δυναμικότητά του και η πλήρης απολύμανση των λυμάτων αποτελεί πρόκληση. Για παράδειγμα, τον Οκτώβριο - Μάρτιο η πραγματική δυναμικότητα είναι 70-100 m³/ημέρα (400-600 κάτοικοι), ενώ την περίοδο αιχμής των διακοπών (Ιούλιος-Αύγουστος) προκύπτει ~250-450 m³/ημέρα (2.500-5.500 κάτοικοι και επισκέπτες). Αυτό σημαίνει ότι η μονάδα βιολογικού καθαρισμού δεν είναι σε θέση να ξεπεράσει αυτήν την έντονη διακύμανση πληθυσμού δεδομένου ότι λόγω μεγάλης ροής λυμάτων ο χρόνος επαφής του χλωρίου με τα λύματα περιορίζεται δραματικά, με αποτέλεσμα την αναποτελεσματική απολύμανση.

Για την αντιμετώπιση των παραπάνω ζητημάτων, σε αυτή τη μελέτη αξιολογήθηκε η απόδοση αρκετών φωτοκαταλυτών για την απολύμανση πραγματικών λυμάτων στο ΕΕΑΛ της Αντιπάρου. Επιπλέον σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ένας ημι-πιλοτικός φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 5L, ο οποίος θα μπορούσε να είναι ένα μοντέλο σε κλίμακα μεγαλύτερου αντιδραστήρα. Επίσης έγινε η σύνθεση τριών διαφορετικών φωτοκαταλυτικών υλικών σε μορφή νανοσκόνης με βάση το TiO₂ (δηλ. TiO₂ ντοπαρισμένο με άζωτο (N-doped TiO₂), TiO₂ συν-ντοπαρισμένο με άζωτο και θείο (N,S doped-TiO₂) και τροποποιημένο με άργυρο TiO₂ ντοπαρισμένο με άζωτο (Ag@N-doped TiO₂) και μελετήθηκε η απόδοσή τους στο τμήμα της απολύμανσης των κολοβακτηριδίων των κοπράνων που υπάρχουν στα λύματα, μετά τη λίμνη εξισορρόπησης της ΕΕΑΛ Αντιπάρου.

Ως εκ τούτου, η καινοτομία αυτής της μελέτης έγκειται στην αξιολόγηση των προαναφερθέντων σκονών σχετικά με την αποτελεσματικότητα φωτοκαταλυτικής απολύμανσής τους έναντι παθογόνων βακτηρίων (E. coli και ολικά κολοβακτηρίδια) που υπάρχουν σε πραγματικά λύματα που προέρχονται από το ΕΕΑΛ Αντιπάρου

(Κυκλάδες, Ελλάδα), χρησιμοποιώντας ένα ημι-πυλοτικό φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα.

4.3. Υλικά και μέθοδοι

4.3.1. Παραγωγή χημικά τροποποιημένων TiO₂ σκονών

Σύνθεση N-doped TiO₂: 20 mL βουτοξειδίου του τιτανίου (IV) (C₁₆H₃₆O₄Ti, 97%, Sigma-Aldrich) προστέθηκε σε 100 mL υδατικού διαλύματος οξινισμένου με νιτρικό οξύ (HNO₃, 65%, Penta) (pH<2) υπό έντονη ανάδευση και στη συνέχεια προστέθηκαν 30 mL 1-βουτανόλη (CH₃(CH₂)₃OH, 99,8%, Sigma-Aldrich) για να παραχθεί ένα ημιδιαφανές κολλοειδές διάλυμα TiO₂. Η προσθήκη 25 g ουρίας (CH₄N₂O, 99%, Sigma-Aldrich) πραγματοποιήθηκε υπό έντονη ανάδευση που κράτησε μέχρι την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη και την τελική παραγωγή μιας γέλης. Η γέλη υποβλήθηκε σε θερμική επεξεργασία στους 450°C για 4 ώρες, λειοτριβήθηκε και καθαρίστηκε περαιτέρω μέσω έκπλυσης και φυγοκέντρησης για την απομάκρυνση προσμίξεων και στη συνέχεια αποκτήθηκε μια κιτρινωπή σκόνη.

Σύνθεση N,S-doped TiO₂: 20 mL βουτοξειδίου του τιτανίου (IV) (C₁₆H₃₆O₄Ti, 97%, Sigma-Aldrich) προστέθηκαν σε 100 mL υδατικού διαλύματος οξινισμένου με νιτρικό οξύ (HNO₃, 65%, Penta) (pH<2) υπό έντονη ανάδευση και στη συνέχεια προστέθηκαν 30 mL 1-βουτανόλης (CH₃(CH₂)₃OH, 99,8%, Sigma-Aldrich) για να παραχθεί ένα ημιδιαφανές κολλοειδές διάλυμα TiO₂. Στη συνέχεια προστέθηκαν 15 g θειουρίας (CH₄N₂S, 99%, Sigma-Aldrich) υπό έντονη ανάδευση μέχρις ότου ο διαλύτης εξατμίστηκε πλήρως οδηγώντας στην παραγωγή μιας γέλης. Η γέλη στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 450°C για 4 ώρες, λειοτριβήθηκε και μέσω έκπλυσης και φυγοκέντρησης για την απομάκρυνση των προσμίξεων ανακτήθηκε τελικά μια κίτρινη σκόνη.

Σύνθεση του Ag@N-doped TiO₂: Τα σωματίδια του χημικά τροποποιημένου N-TiO₂, που παρήχθησαν σύμφωνα με το προαναφερθέν πρωτόκολλο, στη συνέχεια αναμίχθηκαν με 50 mL διαλύματος νιτρικού αργύρου 0,75% w/v (AgNO₃, 99,5%, Sigma-Aldrich). Μετά από ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 30 λεπτά, το εναιώρημα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο από ανοξειδωτο χάλυβα με εσωτερική επένδυση από τεφλόν και υποβλήθηκε σε υδροθερμική επεξεργασία στους 130°C για 3 ώρες. Στη συνέχεια, το ίζημα ξηράθηκε στους 120°C, ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό και στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 70°C όλη νύχτα. Η παραγόμενη σκόνη είχε ένα γκριζωπό χρώμα.

4.3.2. Δείγματα σταθμών επεξεργασίας αστικών λυμάτων (ΕΕΑΛ)

Συγκεντρώθηκαν πραγματικά δείγματα από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων του Δήμου Αντιπάρου. Η εγκατάσταση επεξεργάζεται τα λύματα από πληθυσμό 1.211 κατοίκων και παράγει 131.400 m³ λυμάτων κατά μέσο όρο ετησίως.

Πίνακας 4.1. Χημικές παράμετροι και βακτηριακό φορτίο λυμάτων προερχόμενα από ΕΕΑΛ Αντιπάρου κατά τη θερινή περίοδο

Παράμετρος	Μέση τιμή
Chemical Oxygen Demand (COD)	34 ± 3 mg/L
Biochemical Oxygen Demand (BOD)	14 ± 2 mg/L
Total Suspended Solids (TSS)	11.0 ± 0.6 mg/L
Nitrate (NO ₃ ⁻)	1.5 ± 0.2 mg/L
Nitrite (NO ₂ ⁻)	1.100 ± 0.003 mg/L
Phosphate (PO ₄ ³⁻)	2.100 ± 0.005 mg/L
E. coli	1400 CFU/mL

Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε 3 διαφορετικά δείγματα

Ο Πίνακας 4.1 περιλαμβάνει πληροφορίες σχετικά με τη χημική σύνθεση και το βακτηριακό φορτίο των λυμάτων αυτής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων μετά από τριτοβάθμια επεξεργασία (ΒΗΜΑ Δ).

4.3.3. Χαρακτηρισμός των χημικά τροποποιημένων σκονών TiO₂

Η μορφολογία των σκονών με βάση το TiO₂ αναλύθηκε χρησιμοποιώντας Field Emission SEM (FESEM, JSM-7401F, JEOL).

Το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της κρυσταλλικότητας των παρασκευασμένων χημικά τροποποιημένων σκονών ήταν ένα Brucker D8 Advance (Brucker, Γερμανία) με μονοχρωματική ακτινοβολία CuKα (λ = 1,5406 Å) από λυχνία που λειτουργούσε σε τάση 40 kV και ρεύμα 40 mA. Η μέτρηση διεξήχθη σε γωνία 2 θήτα (2θ) που κυμαίνεται μεταξύ 20 και 90° με βήμα μέτρησης έντασης περίθλασης 0,01° ανά 1,0 s.

Τα φάσματα FTIR συλλέχθηκαν στην περιοχή 400-4000 cm⁻¹, με ανάλυση ίση με 4 cm⁻¹ σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ένα όργανο FTIR JASCO4200 εξοπλισμένο με κρύσταλλο Ge.

Προκειμένου να συμπληρωθούν τα δεδομένα FTIR, η φασματοσκοπία Raman διεξήχθη στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιώντας συσκευή micro-Raman (inVia, Renishaw) όπου χρησιμοποιείται πράσινη δέσμη λέιζερ ($\lambda = 532 \text{ nm}$) ως πηγή διέγερσης με μέση ισχύ εξόδου 50 mW περίπου. Τα φάσματα Raman συλλέχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ μια εσωτερική αναφορά Si χρησιμοποιήθηκε ως βαθμονόμηση της τιμής της μετατόπισης της συχνότητας.

Η προσρόφηση N_2 των συντιθέμενων σκονών διεξήχθη σε ένα όργανο ChemBET 3000 για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας BET. Αρχικά, κάθε δείγμα υπέστη μια διαδικασία απαέρωσης στους 80°C για 24 ώρες.

Εφαρμόστηκε φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS) (Leybold SPECS LHS/EA10, Leybold GmbH) για την εκτίμηση της επιφανειακής σύστασης των δειγμάτων. Τα δείγματα που μετρήθηκαν ήταν αρχικά σε μορφή σκόνης και συμπιέστηκαν σε σφαιρίδιο και η περιοχή που αναλύθηκε διαμέτρου 7,0 mm. Συνολικά τα φάσματα XPS καταγράφηκαν στους 25°C .

Η Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS) διεξήχθη για τη μέτρηση της υδροδυναμικής διαμέτρου και της κατανομής των σωματίδιων νανοσκόνων που βρίσκονται σε υδατικό αιώρημα (διαλύματα απεσταγμένου νερού). Το προσπίπτον φως ήταν ένα λέιζερ 633 nm και η γωνία σκέδασης των 173° ορίστηκε για την καταγραφή της έντασης σκέδασης (Malvern Zetasizer Nano ZS, Malvern Panalytical Ltd., Malvern).

Οι τιμές του ενεργειακού κενού ζώνης (π.χ.) υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο υπεριώδους-ορατό (UV-Vis) (Jasco UV/Vis/NIR Μοντέλο όνομα V-770, Interlab) εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης, που επιτρέπει την καταγραφή μετρήσεων διάχυτης ανάκλασης.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων αργύρου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων έκπλυσης αργύρου διεξήχθη χρησιμοποιώντας την τεχνική ICP-MS (7700, Perkin Elmer).

Η ανοργανοποίηση της RhB επιβεβαιώθηκε μέσω ανάλυσης ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) (TOC-LCSH/CSN) για τα ίδια χρονικά σημεία που επιλέχθηκαν για τα πειράματα της φωτοκαταλυτικής μελέτης.

4.3.4. Φωτοκαταλυτική δράση των χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2

Η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής δράσης των χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2 υπό ακτινοβολία ορατού φωτός αξιολογήθηκε χρησιμοποιώντας 0,005 g κάθε σκόνης (N-doped TiO_2 , N,S-codoped TiO_2 και Ag@N-

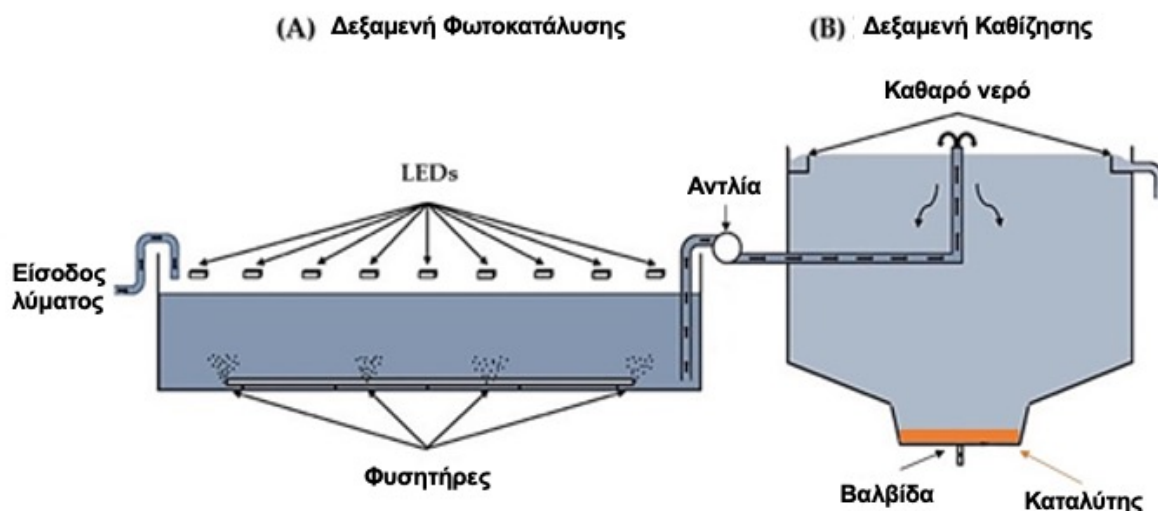
doped TiO₂) σε 10 mg/L Υδατικό διάλυμα ροδαμίνης Β (RhB) (250 mL) στους 25°C και ρΗ = 6,65 ± 0,01. Πριν από κάθε φωτοκαταλυτικό πείραμα (κύκλος), επιπλέον καθαρό O₂ (99,999 %) προστίθεντο στο διάλυμα RhB για 1 ώρα, προκειμένου να κορεσθεί.

Ο φωτοαντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν εξοπλισμένος με τέσσερις παράλληλους λαμπτήρες σε απόσταση 10 cm πάνω από την επιφάνεια του δείγματος [41]. Οι λαμπτήρες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ήταν λαμπτήρες ορατής ακτινοβολίας 15 W των 900 lumens (OSRAM GmbH). Η προκύπτουσα απορρόφηση των παραγόμενων σκονών TiO₂ μετρήθηκε χρησιμοποιώντας φασματόμετρο UV-Vis Thermo Fisher Scientific Evolution 200 (Thermo Fisher Scientific). Η αξιολόγηση της αναλογίας του μετρούμενου A (απορρόφηση κάθε φορά) προς την αρχική (αρχική) διευκόλυε τον προσδιορισμό της αναλογίας C/C₀, όπου C είναι η συγκέντρωση της RhB μετά από ορισμένο χρόνο φωτοκατάλυσης και C₀ είναι η αρχική συγκέντρωση της RhB που προσδιορίστηκε σε μήκος κύματος ίσο με 554 nm [41].

4.3.5. Σύστημα φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα

Ένα ειδικά σχεδιασμένο σύστημα φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα (Εικόνα 4.2), το οποίο αποτελείται από μια σχεδιασμένη ορθογώνια δεξαμενή φωτοκατάλυσης σκυροδέματος (100 x 50 x 10 cm) και μια κυλινδρική δεξαμενή κατακρήμνισης από σκυρόδεμα (d = 25 cm) με κωνικό πυθμένα για βέλτιστη συλλογή καταλυτών, κατασκευάστηκε, στεγανοποιήθηκε και χρησιμοποιήθηκε ως ημι-πιλοτική διαδικασία φωτοκαταλυτικής απολύμανσης των λυμάτων. Η φωτοκαταλυτική δεξαμενή είχε χωρητικότητα όγκου ίση με 5L. Ήταν εξοπλισμένη με τέσσερις φουσητήρες αέρα για να παρέχει συνεχή αερισμό του προς εξέταση δείγματος (Εικόνα 4.2A). Εννέα LED Luxeon υψηλής ισχύος που εκπέμπουν φως στην περιοχή των 440–460 nm (P = 4,5 mW cm⁻²) τοποθετήθηκαν 20 cm πάνω από τη δεξαμενή για να ακτινοβολήσουν το προς ανάλυση δείγμα.

Η δεξαμενή καθίζησης (Εικόνα 4.2B) σχεδιάστηκε για να συλλέγει τον φωτοκαταλύτη μετά το στάδιο της φωτοκατάλυσης. Είχε χωρητικότητα 5 L. Ένα άνοιγμα στο πλάι της δεξαμενής επέτρεπε την εισαγωγή ενός σωλήνα για τη μεταφορά του δείγματος από τη δεξαμενή φωτοκατάλυσης στη δεξαμενή καθίζησης. Τα ανοίγματα κοντά στην κορυφή της δεξαμενής επέτρεπαν τη συλλογή καθαρού νερού. Μια κατάλληλα διαμορφωμένη βαλβίδα τοποθετήθηκε στον πυθμένα του κώνου της δεξαμενής για να επιτρέψει τη συλλογή του φωτοκαταλύτη (Εικόνα 4.2B).



Εικόνα 4.2.: Σχηματική απεικόνιση του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα που αποτελείται από (Α) τη δεξαμενή φωτοκατάλυσης και (Β) τη δεξαμενή καθίζησης

4.3.6. Πειράματα φωτοκαταλυτικής απολύμανσης

Πραγματικά δείγματα συλλέχθηκαν από το ΕΕΑΛ Αντιπάρου και πιο συγκεκριμένα, μετά την εκτέλεση του σταδίου τριτοβάθμιας επεξεργασίας (Βήμα Δ) (βλ. Εικόνα 4.1). Συλλέχτηκε επαρκής ποσότητα λυμάτων κατά τη θερινή περίοδο (Ιούνιος), προκειμένου όλα τα καταγεγραμμένα πειράματα να πραγματοποιηθούν τρεις φορές. Στη φωτοκαταλυτική δεξαμενή προστέθηκαν 5 L λύματος μαζί με 5 g των χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2 και πραγματοποιήθηκε η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των βακτηρίων (στο πλαίσιο αυτής της μελέτης μελετήθηκαν τα κολοβακτηρίδια *E. Coli* και εντεροβακτήρια) [42]. Μετά το τέλος της διαδικασίας φωτοκαταλυτικής απολύμανσης, η οποία διήρκεσε 40 λεπτά, τα επεξεργασμένα λύματα (που περιείχαν τον αιωρούμενο φωτοκαταλύτη) αντλήθηκαν στη δεξαμενή καθίζησης, όπου αφήθηκαν να ηρεμήσουν για 60 λεπτά.

Οι φωτοκαταλύτες συλλέχθηκαν μέσω της βαλβίδας του πυθμένα της δεξαμενής, έτσι ώστε να μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία για τουλάχιστον πέντε φορές. Το καθαρισμένο νερό συλλέχθηκε μέσω ενός σωλήνα συνδεδεμένου κοντά στην κορυφή της δεξαμενής καθίζησης (Εικόνα 4.2β).

4.3.7. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης βακτηρίων στα λύματα

Τα Compact DryTM EC (Nissui Pharma Solutions) κιτ δοκιμής κολοβακτηριδίων (δοκιμή EC) και Compact DryTM (Nissui Pharma Solutions) κιτ δοκιμής κολοβακτηριδίων (δοκιμή CF) χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της

συγκέντρωσης των βακτηρίων (E coli ή κολοβακτηρίδια κοπράνων) που υπάρχουν σε δείγματα που συλλέγονται από την κορυφή της δεξαμενής καθίζησης μετά τη φωτοκαταλυτική τους απολύμανση. Τα κιτ δοκιμής περιείχαν δοκιμαστικά τριβλία προγεμισμένα με μέσο καλλιέργειας και άλλα αντιδραστήρια. 1 mL του εξεταζόμενου δείγματος τοποθετήθηκε στο κέντρο του δίσκου δοκιμής και επωάστηκε στους 35°C για 24 ώρες για να επιτραπεί ο σχηματισμός αποικιών βακτηρίων. Οι αποικίες βακτηρίων μετρήθηκαν χειροκίνητα και η συγκέντρωση των βακτηρίων υπολογίστηκε σε μονάδες σχηματισμού αποικιών (CFU) ανά 1 mL κάθε εξεταζόμενου δείγματος.

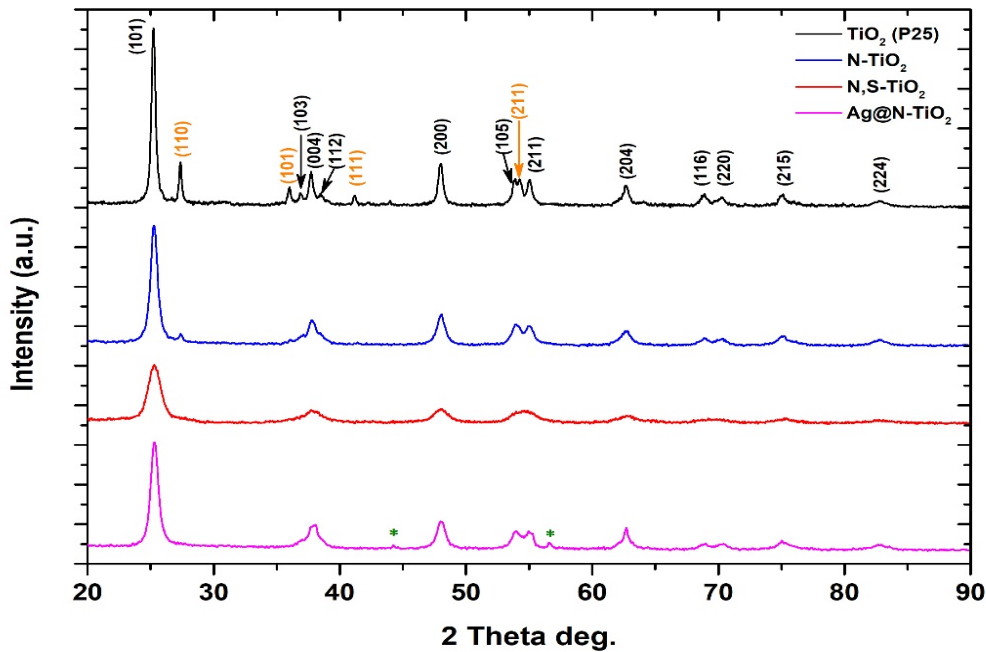
4.4. Χαρακτηρισμός των χημικά τροποποιημένων σκονών TiO₂

4.4.1. Ανάλυση XRD

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων X, XRD, χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της κρυσταλλικότητας των ανεπτυγμένων χημικά τροποποιημένων σκονών TiO₂. Η Εικόνα 4.3 παρουσιάζει τα διαγράμματα περίθλασης που προέκυψαν για τις παραγόμενες σκόνες μαζί με αυτό του εμπορικού TiO₂ (P25) που λειτουργεί ως δείγμα αναφοράς. Η σημαντική κρυσταλλική φάση TiO₂ είναι ο ανατάσης σε όλα τα δείγματα σκόνης που μελετήθηκαν. Η υψηλότερη κορυφή περίθλασης του ανατάσης (1A) σε όλα τα δείγματα εντοπίζεται σε $2\theta = 25,26^\circ$ αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (101), ενώ οι υπόλοιπες κορυφές TiO₂ ανατάσης που ανιχνεύονται σύμφωνα με το PDF No 03-065-5714 [43]. Στην περίπτωση δείγματος TiO₂ με N-ντοπαρισμένο, το ρουτίλιο παρατηρείται σε $2\theta = 27,36^\circ$ που αντιστοιχεί στο επίπεδο (110) (PDF No 03-065-5714) [44].

Το ποσοστό της φάσης ρουτίλιου όπως για το εμπορικά διαθέσιμο TiO₂ (P25) και το N-ντοπαρισμένο TiO₂ παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.2 και υπολογίστηκε σύμφωνα με την Εξίσωση (4.1) [45]:

$$\%Rutile = \left(\frac{1}{1 + 0.884 \frac{I_{A(101)}}{I_{R(110)}}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$



Εικόνα 4.3.: Απεικόνιση φάσματος XRD για τις χημικά τροποποιημένες σκόνες

Όσον αφορά τη σκόνη TiO_2 με συναπόθεση N,S, παρατηρήθηκε μόνο η κρυσταλλική δομή της φάσης ανατάσης TiO_2 . Πιο συγκεκριμένα, επαληθεύτηκαν οι γραμμές περίθλασης (101), (004), (200), (105), (204), (116), (215) και (224) [46]. Τέλος στη σκόνη TiO_2 με πρόσμειξη Ag@N , οι κορυφές που καταγράφησαν σε 2θ $44,22^\circ$ και $56,56^\circ$, αποδίδονται σε (200) και (220) επίπεδα Ag, αντιστοίχα [47].

Πίνακας 4.2. Κρυσταλλογραφικές ιδιότητες των παραγόμενων σκονών TiO_2 καθώς και της εμπορικής σκόνης TiO_2 (P25)

Δείγμα	Κρυσταλλική φάση	% Ποσοστό
TiO_2 (P25)	Tetragonal (anatase)	74.16%
	Tetragonal (rutile)	25.84%
N-doped TiO_2	Tetragonal (anatase)	81.52%
	Tetragonal (rutile)	18.48%
N,S-doped TiO_2	Tetragonal (anatase)	100%
Ag@N-doped TiO_2	Tetragonal (anatase)	100%

Επιπλέον, οι δείκτες κρυσταλλικού πλέγματος, η κρυσταλλικότητα και ο μέσος κρυσταλλίτης των συντιθέμενων σκονών υπολογίστηκαν όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3. Δείκτες κρυσταλλικού πλέγματος, μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη, FWHM και κρυσταλλικότητα των συντιθέμενων χημικά τροποποιημένων σκονών TiO₂

Δείγμα	Δείκτης κρυσταλλικού πλέγματος (a = b ≠ c)			Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)	FWHM	Κρυσταλλικότητα (%)
	a	b	c			
TiO ₂ (P25)	3.7892	3.7892	9.5244	3.24	0.4238	68.19
N-TiO ₂	3.7825	3.7825	9.5147	2.13	0.6467	68.56
N,S-TiO ₂	3.7855	3.7855	9.5342	2.01	0.6846	70.03
Ag@N-TiO ₂	3.7833	3.7833	9.5050	1.80	0.7649	70.69

Το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη των χημικά τροποποιημένων σκονών TiO₂ προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Debye-Scherrer (Εξίσωση (4.2)):

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

όπου λ = μήκος κύματος ακτίνων X ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), 0,89 αντιπροσωπεύει τη σταθερά του Scherrer, το β σημαίνει πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM) της κορυφής του επιπέδου του ανατάση (101) και το θ αντιπροσωπεύει τη γωνία του Bragg [48].

Επιπρόσθετα, η κρυσταλλογραφική απόσταση d προβλέφθηκε μέσω της εξίσωσης του νόμου του Bragg (Εξίσωση (4.3)):

$$2d \sin \theta = n\lambda, n = 1 \quad (4.3)$$

Ο δείκτης κρυσταλλικότητας (CI%) προσδιορίστηκε όπως υποδεικνύεται από την Εξίσωση (4.4):

$$CI\% = \frac{\text{Area of all the crystalline peaks}}{\text{Area of all the crystalline and amorphous peaks}} \quad (4.4)$$

Ο δείκτης κρυσταλλικού πλέγματος επαληθεύτηκε μέσω της Εξίσωσης (4.5) [49]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.5)$$

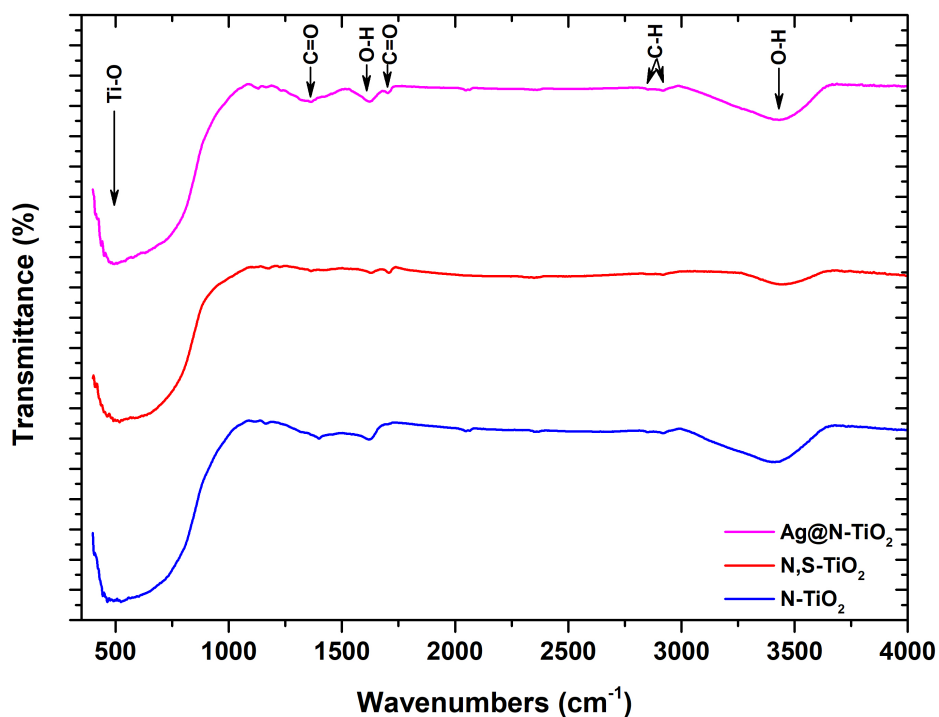
Δεν παρατηρούνται μετωπίσεις στις θέσεις κορυφής, όπως φάνηκε από τα αντίστοιχα περιθλαγράμματα XRD. Ωστόσο, μπορεί να ανιχνευθεί ποικιλία μεταξύ της έντασης των διαφορετικών δειγμάτων, η οποία επηρεάζει το πλάτος FWHM, οδηγώντας σε μια διακύμανση του μεγέθους του κρυσταλλίτη. Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα, μεταξύ των παρασκευασθέντων δειγμάτων, το Ag@N-ντοπαρισμένο TiO₂ έχει το μικρότερο μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη (~1,80 nm) (βλ. Πίνακα 4.3). Η κρυσταλλικότητα των παραγόμενων σκονών κυμαινόταν μεταξύ 68-71%.

4.4.2. Ανάλυση FT-IR

Η ανάλυση FTIR των χημικά τροποποιημένων δειγμάτων TiO₂ δείχνει τα χαρακτηριστικά του σχηματισμού σχετικά υψηλής καθαρότητας TiO₂. Σύμφωνα με τα φάσματα FTIR, απεικονίζονται αρκετές κορυφές στα ≈ 490, 1390, 1623, 1710, 2852, 2919 και 3410 cm⁻¹ (Εικόνα 4.4).

Η ευρεία ζώνη απορρόφησης που παρατηρείται στην περιοχή 400-1000 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση Ti-O των δεσμών οξυγόνου με δύο άτομα τιτανίου [50]. Οι κορυφές στα ≈1390 και 1710 cm⁻¹, στην περίπτωση δειγμάτων σκόνης TiO₂ με κωδικοποίηση N,S και Ag@N, μπορούν να αποδοθούν στον τρόπο ασύμμετρης δόνησης του καρβοξυλίου και του τιτανίου [51]. Επιπλέον, σε όλα τα δείγματα TiO₂ που εξετάστηκαν, η κορυφή στα 1623 cm⁻¹, μαζί με την ευρεία ζώνη μεταξύ 3200 και 3600 cm⁻¹, υποδηλώνουν την κάμψη των δεσμών οξυγόνου-υδρογόνου και τους τρόπους δόνησης των ομάδων υδροξυλίου αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη υγρασίας στα εξεταζόμενα δείγματα [52].

Οι δύο ζώνες που βρίσκονται στους 2852 και 2919 cm⁻¹ σχετίζονται με τις χαρακτηριστικές συχνότητες υπολειμματικών οργανικών ειδών, που προέρχονται από τις πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη συνθετική διαδικασία, οι οποίες αφαιρέθηκαν ατελώς μετά το πλύσιμο των σκονών TiO₂ που είχαν συντεθεί με απεσταγμένο νερό. Ως αποτέλεσμα, αυτές οι ζώνες μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις δόνησης C-H ομάδων αλκανίων [51].

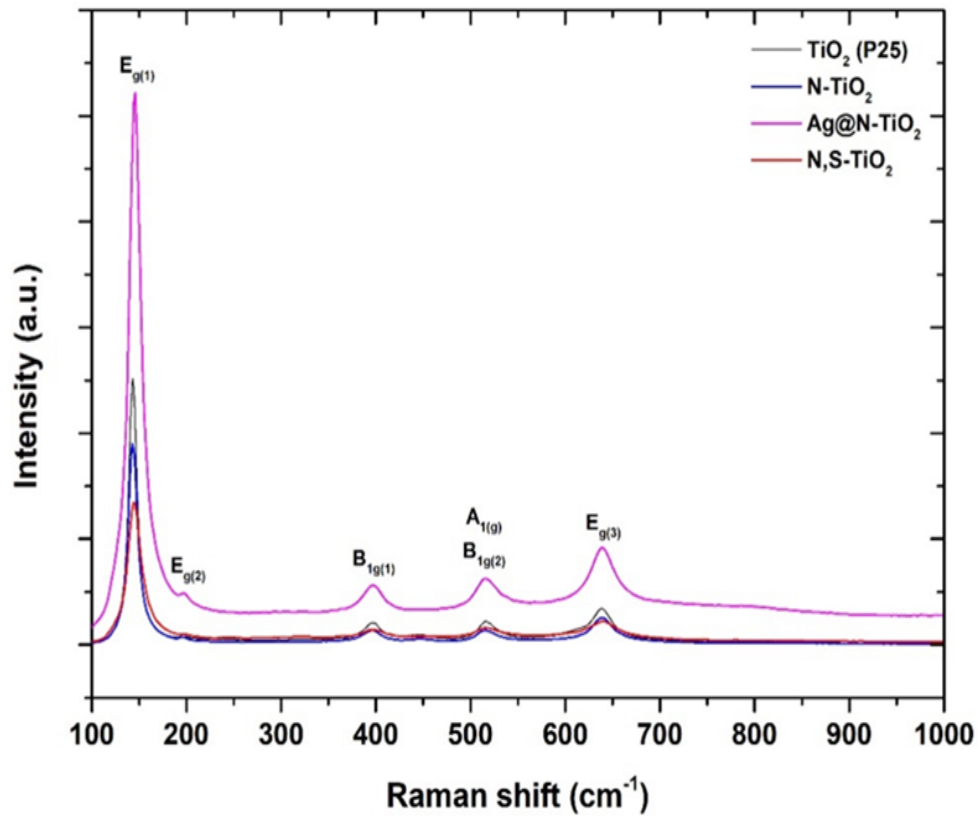


Εικόνα 4.4.: FTIR φάσμα των χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2 (25°C)

4.4.3. Ανάλυση Micro-Raman

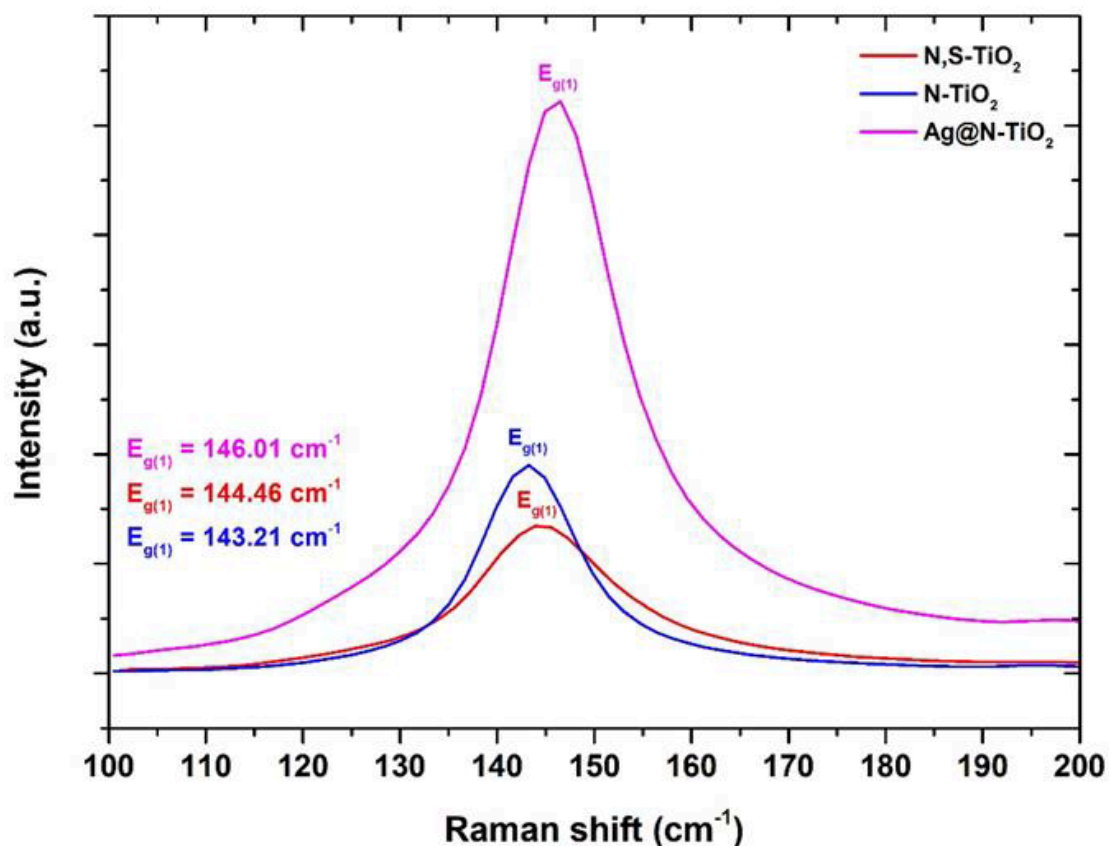
Τα φάσματα Raman που αποκτήθηκαν από τις χημικά τροποποιημένες σκόνες TiO_2 παρουσιάζονται στην εικόνα 4.5.

Στα φάσματα όλων των μελετηθέντων σκονών TiO_2 , οι επικρατέστεροι ενεργοί τρόποι Raman μπορούν να αποδοθούν στη φάση ανατάσης TiO_2 . Συγκεκριμένα, μια κορυφή που χαρακτηρίζεται από ισχυρή ένταση εμφανίζεται περίπου στα 145 cm^{-1} ($\text{Eg}(1)$), ακολουθούμενη από κορυφές χαμηλότερης έντασης στα 196 ($\text{Eg}(2)$), 398 (B1g), 515 (A1g και B1g) και 639 cm^{-1} (Eg) (βλ. Εικόνα 4.5).



Εικόνα 4.5.: Φάσμα Raman των χημικά τροποποιημένων σκονών TiO₂ καθώς και της εμπορικής σκόνης TiO₂ (P25) ως δείκτης αναφοράς

Η συχνότητα της κορυφής δόνησης Eg(1) Raman για τις τρεις χημικά τροποποιημένες σκόνες TiO₂ που μελετήθηκαν, ποικίλλει από 143 έως 146 cm⁻¹, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.6.

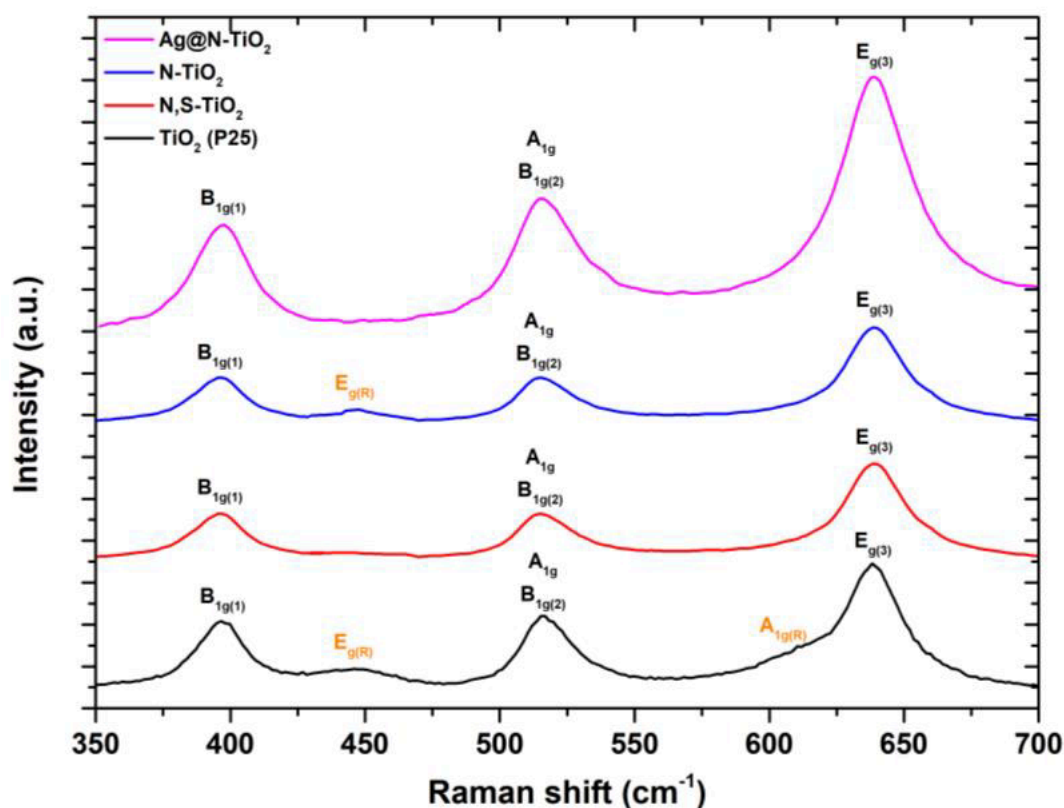


Εικόνα 4.6.: Εστιασμένη περιοχή τμήματος φάσματος Raman της δόνησης $E_{g(1)}$ της φάσης ανατάση TiO_2 των εξεταζόμενων χημικά τροποποιημένων σκονών.

Διάφοροι παράγοντες, όπως περιορισμός φωνονίων, παραμόρφωση, μέγεθος κρυσταλλίτη και κατανομή μεγέθους κρυσταλλιτών, ελαττώματα (ατέλειες), η μη στοιχειομετρία μπορούν να οδηγήσουν στη μετατόπιση της θέσης της κορυφής $E_{g(1)}$ Raman του ανατάση TiO_2 [53]. Στο πλαίσιο αυτής της μελέτης, οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την κορυφή $E_{g(1)}$ στις μελετημένες σκόνες διοξειδίου του τιτανίου, που παρασκευάζονται με τη μέθοδο sol-gel, θα μπορούσαν να αποδοθούν στο μέγεθος κρυσταλλίτη, καθώς και στην παρουσία επαρκούς ποσότητας TiO_2 ρουτιλίου συνδυασμένη με ανατάση, όπως για τη σκόνη N- TiO_2 . Αυτά επιβεβαιώνονται από την γραφική παράσταση που παρουσιάζεται στην εικόνα 4.6, καθώς η κορυφή $E_{g(1)}$ της σκόνης TiO_2 με πρόσμειξη Ag@N εμφανίζεται στα 146 cm^{-1} περίπου, σε αντίθεση με τις σκόνες TiO_2 με N,S και N-ντοπαρισμένα TiO_2 , όπου η θέση της κορυφής εμφανίζεται στα $144,46$ και $143,21\text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα, δεδομένου του γεγονότος ότι το Ag@N-ντοπαρισμένο TiO_2 διαθέτει το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη ($1,80\text{ nm}$), καθώς και καμία φάση ρουτιλίου.

Θα μπορούσε επίσης να υποθεθεί ότι καθώς η φάση του ρουτιλίου εξαφανίζεται (Πίνακας 4.3 της ανάλυσης XRD), η κορυφή Eg(1) παρουσιάζει μια μπλε μετατόπιση καθώς είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στην περιεκτικότητα σε ανατάση, ακόμη και στην περίπτωση χαμηλών ποσοστών ανατάση (< 50%).

Λόγω της ισχυρής έντασης της κορυφής Eg(1) του δείγματος TiO₂ με πρόσμειξη Ag@N, παρέχεται μεγέθυνση της φασματικής περιοχής 350-700 cm⁻¹ (Εικόνα 4.7).



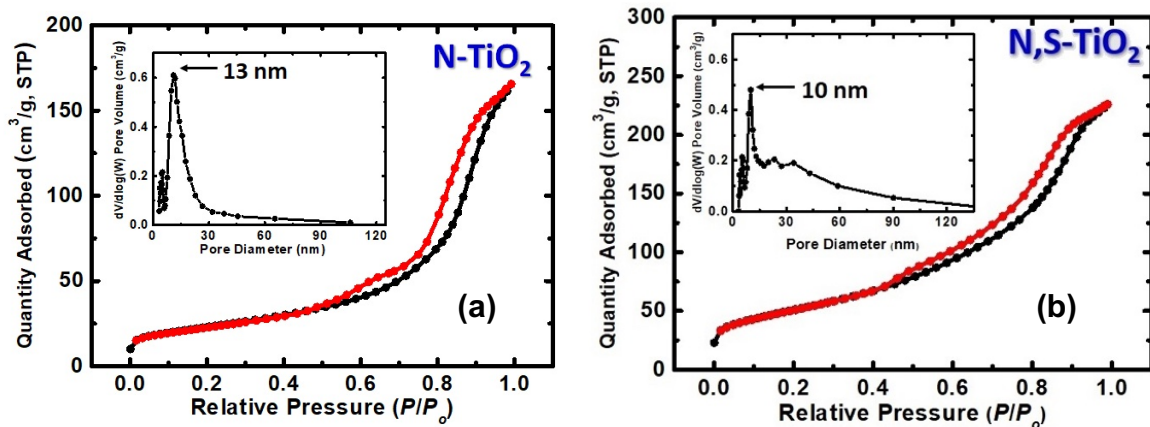
Εικόνα 4.7.: Μεγέθυνση της φασματικής περιοχής Raman 350-700 cm⁻¹ των μελετημένων σκονών. Ο ανατάσης επισημαίνονται με μαύρο, ενώ το ρουτίλιο σημειώνονται με πορτοκαλί.

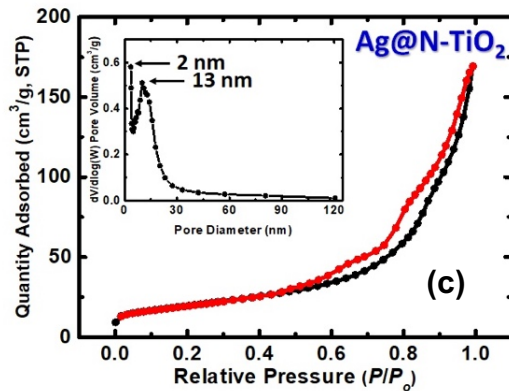
Όσον αφορά το δείγμα TiO₂ με N-ντοπαρισμένο, εκτός από τους ενεργούς τρόπους Raman που αποδίδονται στη φάση ανατάση TiO₂, ο τρόπος Eg(R) της φάσης TiO₂ ρουτιλίου παρατηρείται σε ≈448 cm⁻¹ επαληθεύοντας τα δεδομένα XRD που παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.3 και στον Πίνακα 4.2.

4.4.4. Ανάλυση BET

Είναι ευρέως γνωστό ότι η φωτοκαταλυτική απόδοση μιας σκόνης μπορεί να επηρεαστεί τόσο από την υφή όσο και από τις δομικές παραμέτρους. Τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη μέθοδο BET παρουσιάζονται στην εικόνα 4.8. Όλα τα

καταγεγραμμένα γραφήματα προσρόφησης N_2 παρουσιάζουν μια διασταύρωση της ρόφησης (μαύρη γραμμή) και της εκρόφησης (κόκκινη γραμμή), ενδεικτική για την επίδραση των υλικών από τη διαδικασία μέτρησης [54]. Οι προκύπτουσες τιμές επιφάνειας BET για τέτοια υλικά είναι αξιόπιστες, λόγω της εκτίμησής τους από το πρώιμο μέρος της προσρόφησης. Είναι προφανές ότι όλοι τα είδη χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2 χαρακτηρίζονταν από ισόθερμες τύπου IV, ένα τυπικό χαρακτηριστικό των μεσοπορωδών νανοϋλικών [55]. Τόσο η θέση όσο και η μετατόπιση του σχήματος των βρόχων υστέρησης αποτελούν ένδειξη απόκλισης στο μέγεθος και τον όγκο των πόρων. Τα ένθετα της εικόνας 4.8 (α-γ) εμφανίζουν για σκόνη TiO_2 με N-ντοπαρισμένη, N,S-ντοπαρισμένη και με Ag N-ενσωματωμένη σκόνη την αντίστοιχη κατανομή μεγέθους πόρων, όπως προσδιορίζεται από την καμπύλη εκρόφησης σύμφωνα με τη μέθοδο BJH, αντίστοιχα. Οι βρόχοι υστέρησης που εμφανίζονται από τις καταγεγραμμένες ισόθερμες είναι του τύπου H_2 , υπονοώντας ότι οι χημικά τροποποιημένες σκόνες TiO_2 διαθέτουν μια πιο σύνθετη δομή πόρων, αναπτύσσοντας ένα συνεχές δίκτυο. Έτσι, τα διαγράμματα κατανομής πορώδους μεγέθους BJH για σκόνη TiO_2 με N-doped και Ag@N είναι στενά, σε σύγκριση με N,S-κωδικοποιημένα, αποκαλύπτοντας ότι στην πιο πρόσφατη περίπτωση είναι δυνατός αποκλεισμός πόρων με ευρύτερη κατανομή μεγέθους λαιμού. λαμβάνουν χώρα [56].





Εικόνα 4.8.: Διάγραμμα προσρόφησης N₂ σε σκόρες (α) N-TiO₂, (β) N,S-TiO₂ και (γ) Ag@N-TiO₂. Παρουσιάζεται η κατανομή μεγέθους πόρων με τη μέθοδο BJH για κάθε χημικά τροποποιημένη σκόνη

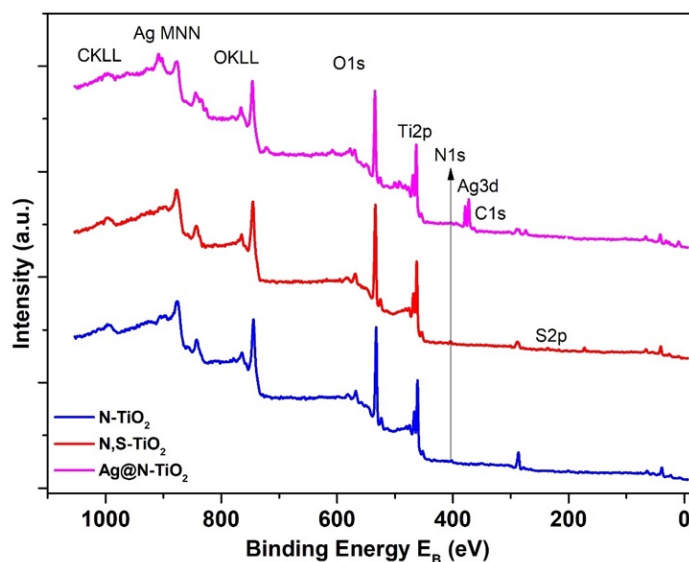
Οι λαμβανόμενες φυσικές παράμετροι όπως το εμβαδόν επιφάνειας BET, το εμβαδόν επιφάνειας μικροπόρων, ο αθροιστικός όγκος και η μέση διάμετρος πόρων, συνοψίζονται στον Πίνακα 4.4. Μεταξύ όλων των συντιθέμενων χημικά τροποποιημένων σκονών TiO₂, ο καταλύτης Ag@N-TiO₂ παρουσιάζει την πιο αυξημένη επιφάνεια BET και το μικρότερο μέσο μέγεθος πόρων, σύμφωνα και με το εκτιμώμενο μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος, όπως προκύπτει από τα δεδομένα XRD (βλ. Πίνακα 4.3).

Πίνακας 4.4. Αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μέθοδο BET. (α) Ειδικό εμβαδόν επιφάνειας που υπολογίζεται με τη χρήση της θεωρίας Brunau-er-Emmett-Teller (β) Επιφάνεια μικροπόρων μέσω ανάλυσης t-plot, σύμφωνα με το μοντέλο Harkins και Jura. (γ) Αθροιστικός όγκος πόρων μεταξύ 1,7 και 300 nm από δεδομένα ρόφησης N₂ και τη μέθοδο εκρόφησης BJH. (δ) Μέση διάμετρος πόρων, υπολογισμένη με τη μέθοδο 4 V/σ. Το V ορίστηκε ίσο με τον μέγιστο όγκο του N₂ που προσροφήθηκε κατά μήκος της ισόθερμης ως P/P₀ → 1,0.

Δείγμα	BET Surface Area (m ² g ⁻¹) (a)	Επιφάνεια μικροπόρων (m ² g ⁻¹) (b)	Αθροιστικός όγκος (1.7–300 nm) (cm ³ g ⁻¹) (c)	Μέση διάμετρος πόρου (nm) (d)
TiO ₂ (P25)	~53 [57]	-	0.48 [58]	86 [57]
N-doped TiO ₂	58	3	0.3	13
N,S-codoped TiO ₂	72	4	0.3	15
Ag@N-doped TiO ₂	81	6	0.3	7.7

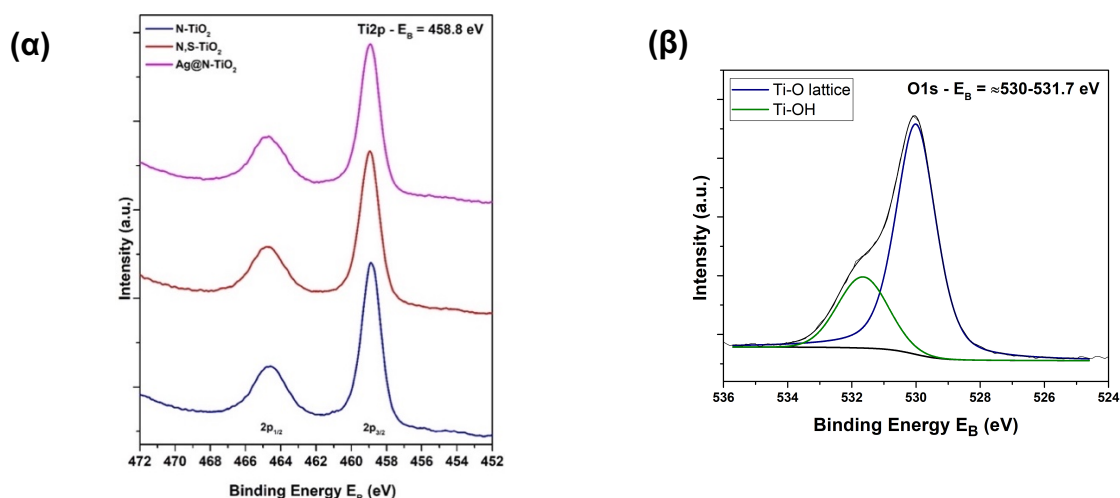
4.4.5. Ανάλυση XPS

Για τη διερεύνηση της επιφάνειας, καθώς και της χημικής σύστασης και της κατάστασης των στοιχείων που υπάρχουν στα συντιθέμενα χημικά τροποποιημένα δείγματα σκόνης TiO_2 , πραγματοποιήθηκε ανάλυση XPS. Η εικόνα 4.9 απεικονίζει το ευρύ φάσμα της έρευνας των δειγμάτων N-ντοπαρισμένου TiO_2 , N,S-κωδικοποιημένου TiO_2 και Ag φορτωμένου N-ντοπαρισμένου TiO_2 .



Εικόνα 4.9.: Φάσματα XPS όλων των μελετημένων χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2 .

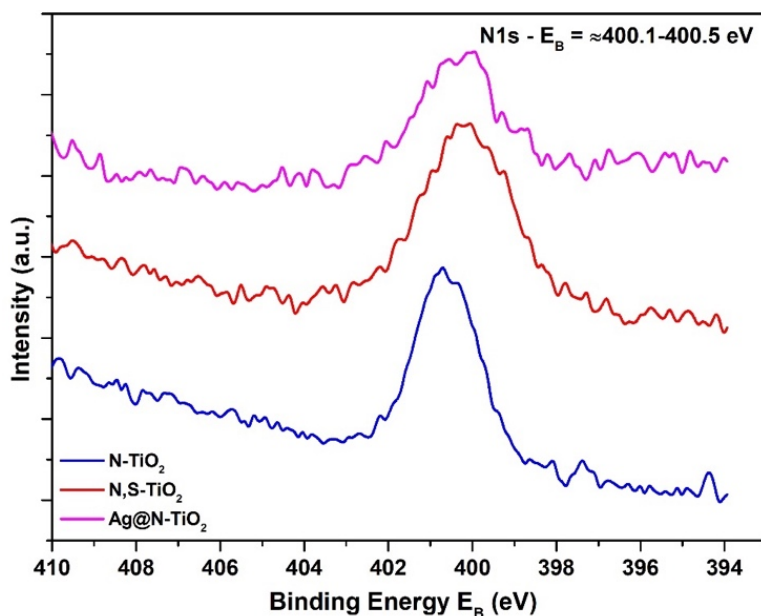
Πιο συγκεκριμένα, η διπλή κορυφή $\text{Ti}2p$ που χαρακτηρίζεται από spin- splitting ίσο με 5,75 eV, καθώς και η ενέργεια δέσμευσης του $\text{Ti}2p_{3/2}$ βρίσκεται στα $458,8 \pm 0,1$ eV και αντιστοιχεί στο Ti^{4+} στη ένωση TiO_2 (Εικόνα 4.10α).



Εικόνα 4.10.: (α) $\text{Ti}2p$ XPS κορυφή για N- TiO_2 , N,S- TiO_2 και Ag@N- TiO_2 . (β) Ενδεικτική κορυφή $\text{O}1s$ XPS των μελετημένων χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2

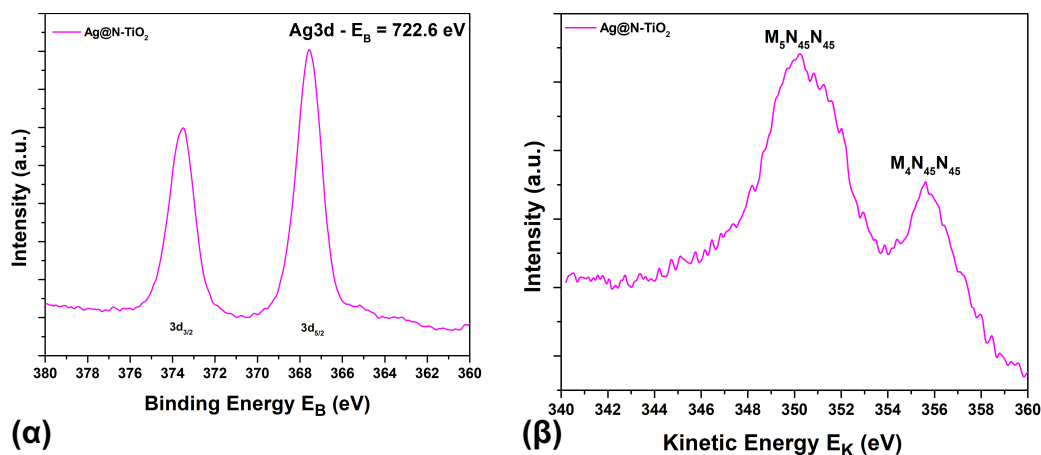
Η κορυφή $\text{O}1s$ μπορεί να αποδοθεί σε πλέγμα οξυγόνου Ti-O σε κατάσταση TiO_2 που διαθέτει ενέργεια δέσμευσης ισοδύναμη με $530,0 \pm 0,1$ eV καθώς και σε υδροξείδια και/ή προσροφημένο νερό στην επιφάνεια που χαρακτηρίζεται από

ενέργεια δέσμευσης $531,7 \pm 0,1$ eV (Εικόνα 4.10β). Η εικόνα 4.11 δείχνει την κορυφή N1s με κέντρο τα 400,1-400,5 eV, η οποία μπορεί να αποδοθεί σε δεσμούς N-Ti [60] και δεδομένου ότι η παρατηρούμενη γραμμή βρίσκεται πάνω από 400 eV, θα μπορούσε να προταθεί ένας μηχανισμός αζώτου με ενδιάμεση πρόσμιξη [61-62].



Εικόνα 4.11.: N1s κορυφή των N-TiO₂, N,S-TiO₂ και Ag@N-TiO₂

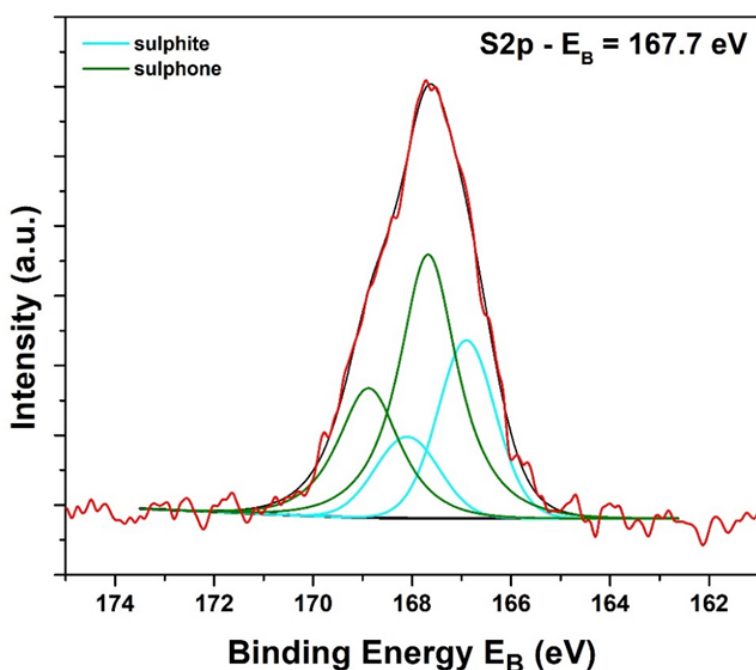
Οι εικόνες 4.12 α και β δείχνουν το επαγόμενο από ακτίνες X Ag3d και Ag MNN φάσμα Auger από το δείγμα Ag@N-TiO₂.



Εικόνα 4.12.: Ag3d κορυφή (α) και XAES αναλυτική περιοχή του Ag MNN (β) του Ag@N-TiO₂

Η τροποποιημένη παράμετρος Auger (α) θέτει σε κίνδυνο το άθροισμα της ενέργειας δέσμευσης της κορυφής φωτοηλεκτρονίου Ag 3d_{5/2} και της κινητικής

ενέργειας της κορυφής Ag M4N45N45 Auger, χρησιμοποιείται ευρέως για την εκτίμηση της χημικής κατάστασης των ατόμων αργύρου, η οποία βρίσκεται 722,6 eV ($\alpha=37. \text{ eV} + 355,5 \text{ eV}$) που αποδίδεται σε ιόντα Ag^+ [63]. Τέλος, η εικόνα 4.13 δείχνει την κορυφή S2p του δείγματος N,S-TiO₂. Η κορυφή αποτελείται από διπλές κορυφές (με σπιν-splitting 1,2 eV) όπου η ενέργεια δέσμευσης των συστατικών S2p_{3/2} επικεντρώνεται στα 167,7 eV που εκχωρείται στα σουλφόνια (O=S=O) [64] και στα 166,9 eV εκχωρείται σε θειώδη (SO₃²⁻) [65]. Γενικά, για σκόνες TiO₂ με πρόσμιξη S, μια κορυφή γύρω στα 168 eV στα φάσματα S2p αποδίδεται συνήθως στο θείο στην υψηλότερη κατάσταση οξειδωσης (S⁴⁺, S⁶⁺), υποκαθιστώντας τα άτομα Ti στο πλέγμα TiO₂ [61].



Εικόνα 4.13.: Αποσυνελιγμένη S2p κορυφή του N,S-TiO₂

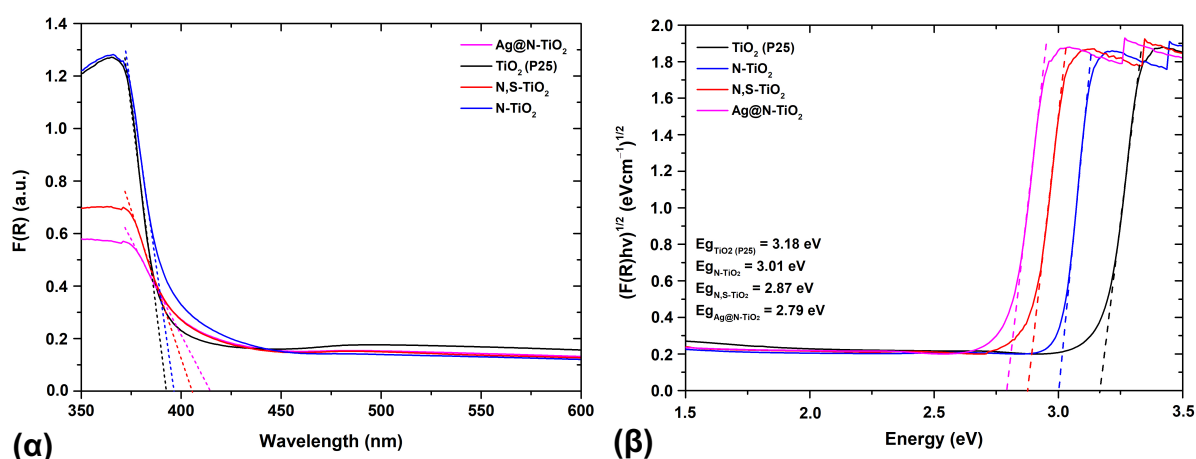
4.4.6. Ανάλυση φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης UV-Vis (DRS)

Η ενέργεια διάκενου ζώνης (π.χ.) αποτελεί μια κρίσιμη παράμετρο που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τις φωτοκαταλυτικές μελέτες. Το DRS των παρασκευασμένων δειγμάτων N-TiO₂, N, S-TiO₂ και Ag@N-TiO₂, μαζί με το φάσμα του εμπορικά διαθέσιμου TiO₂ (P25) για σύγκριση, φαίνονται στην εικόνα 4.14α. Εφαρμόστηκε η μέθοδος Kubelka-Munk (K-M), προκειμένου να προσδιορισθεί η ανάκλαση (Εικόνα 4.13α) των σκονών TiO₂ μέσω της Εξίσωσης (4.6) [41]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4.6)$$

όπου R είναι η ανάκλαση.

Όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 4.14α, μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα άκρα απορρόφησης των Ag@N-TiO₂, N,S-TiO₂ και N-TiO₂ βρίσκονται στα 415, 405 και 396 nm, αντίστοιχα. Όλες οι χημικά τροποποιημένες σκόνες TiO₂ έδειξαν ευρύτερο εύρος απορρόφησης ορατού φωτός από το TiO₂ P25 (391 nm). Ωστόσο, το δείγμα Ag@N-TiO₂ παρουσίασε το ευρύτερο.



Εικόνα 4.14. (α) Ανακλαστικότητα F(R) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος για τις σκόνες TiO₂ και (β) Ενεργειακό διάκενο ζώνης (E_g) των ίδιων δειγμάτων.

Η εικόνα 4.14β παρουσιάζει το άμεσο διάκενο E_g των συντιθέμενων σκονών TiO₂, χρησιμοποιώντας το μοντέλο K-M έναντι ενέργειας με προέκταση της γραμμικής περιοχής των φασμάτων (F(R)hv)^{1/2} έναντι hv. Το ενεργειακό χάσμα ζώνης (E_g) υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Tauc (Εξίσωση (4.7)):

$$ahv = A(hv - E_g)^n \quad (4.7)$$

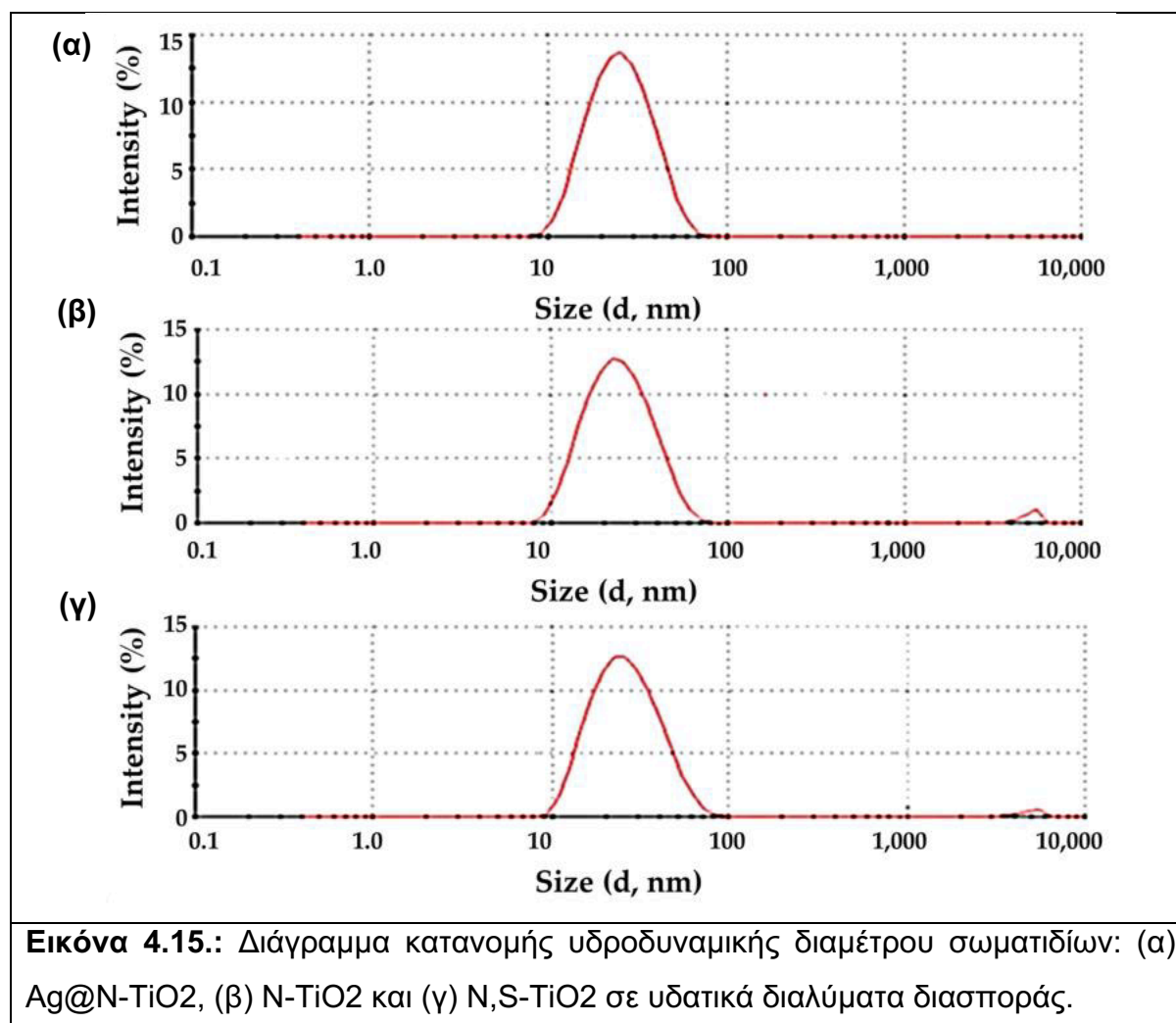
όπου το E_g είναι το ενεργειακό διάκενο το h αντιστοιχεί στη σταθερά του Planck, το ν είναι η συχνότητα, το α αντιπροσωπεύει τον συντελεστή απορρόφησης και n = 1/2 [41].

Τα ενεργειακά διακείνα του εμπορικά διαθέσιμου TiO₂ (P25), N-TiO₂, N,S-TiO₂ και Ag@N-TiO₂ βρέθηκαν ίσα με 3,18 eV, 3,01 eV, 2,87 eV και 2,79 eV, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η σκόνη TiO₂ με N-ντοπαρισμένη με Ag έδειξε το

παρατεταμένο άκρο απορρόφησης σε συνδυασμό με τη χαμηλότερη ενέργεια διάκενου, τα οποία συνιστούν επιθυμητά χαρακτηριστικά για την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής του απόδοσης [66].

4.4.7. Ανάλυση Δυναμικής σκέδασης φωτός- Dynamic Light Scattering (DLS) δεδομένα

Οι μετρήσεις DLS πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά διαλύματα διασποράς των παραγόμενων κόνεων σε τιμές pH ίσες με $6,65 \pm 0,01$. Η κατανομή της υδροδυναμικής ακτίνας των νανοσωματιδίων απεικονίζεται στην εικόνα 4.15 για όλα τα δείγματα σκόνης TiO_2 που μελετήθηκαν.



Σύμφωνα με τα ληφθέντα αποτελέσματα, το δείγμα Ag@N-TiO₂ παρουσίασε μια βέλτιστη κατανομή μεγέθους σωματιδίων, που χαρακτηρίζεται σχεδόν από μονοδιασπορά ($PdI \approx 0,1$) (βλ. Πίνακα 4.5). Η κατανομή μεγέθους όλων των σκονών που

συντίθενται ως χημικά τροποποιημένα βρίσκεται μεταξύ 10 και 100 nm με μέγιστη τιμή ≈ 30 nm. Το N-doped TiO₂ και το N,S-codoped TiO₂ χαρακτηρίζονται επίσης από ένα μικρό θραύσμα λίγων σωματιδίων μικρού μεγέθους (μm), λόγω πιθανής παρουσίας μεγάλων συσσωματωμάτων (Εικόνα 4.15b,c) που αντιστοιχούν όμως σε μειωμένο τμήμα της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων DLS συνοψίζονται στον Πίνακα 4.5 για όλα τα χημικά τροποποιημένα δείγματα TiO₂. Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [67], το μέσο μέγεθος του εμπορικά διαθέσιμου TiO₂ (P25) είναι ≈ 240 nm.

Πίνακας 4.5. Αποτελέσματα κατανομής μεγέθους που προέκυψαν από μετρήσεις DLS από υδατικά διαλύματα διασποράς χημικά τροποποιημένων σκονών TiO₂.

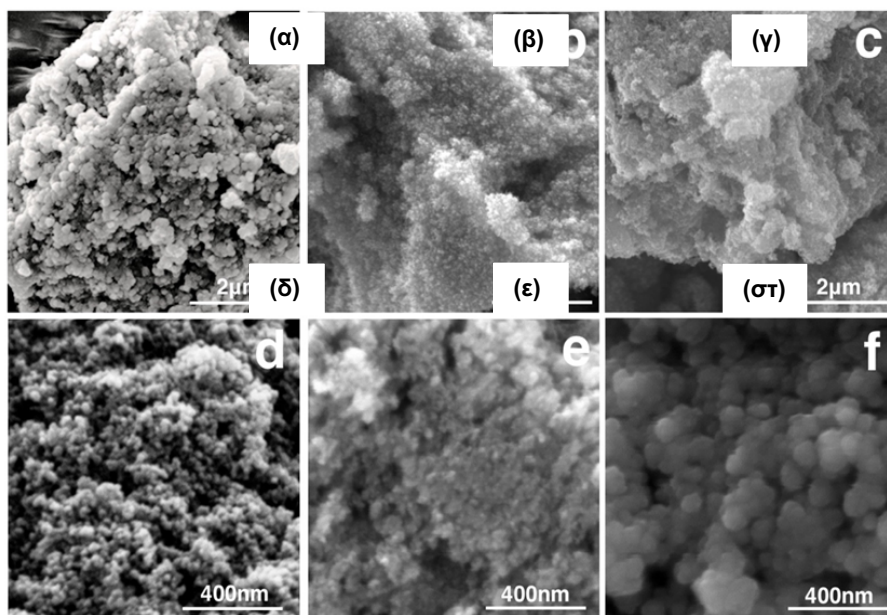
Δείγμα	Υδροδυναμική διάμετρος (D _h) (nm)	Pdl*
N-TiO ₂	29.54 ± 1.57	0.203 ± 0.007
N,S-TiO ₂	28.43 ± 1.23	0.146 ± 0.011
Ag@N-TiO ₂	28.13 ± 1.36	0.117 ± 0.013

*Pdl = Δείκτης Πολυδιασποράς

4.4.8 Ανάλυση FESEM

Οι κύριες μορφολογικές πτυχές των παρασκευασμένων χημικά τροποποιημένων σκονών TiO₂ που παρατηρήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Εκπομπών Πεδίου (FESEM) παρουσιάζονται στην εικόνα 4.16.

Οι μικροφωτογραφίες 4.16(α,β,γ) υποδεικνύουν ότι τα χημικά τροποποιημένα σωματίδια TiO₂ έχουν σφαιρικό σχήμα και είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα, ενώ οι μικροφωτογραφίες 4.16(δ,ε,στ) δείχνουν ότι η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων φαίνεται να είναι μικρότερη από ≈ 50 nm, σύμφωνα με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα XRD και DLS. Επιπλέον, στην εικόνα 4.16στ μπορεί να παρατηρηθεί ότι η σκόνη TiO₂ με πρόσμειξη Ag@N αποτελείται από μεγαλύτερα και διακριτά σφαιρικά συσσωματώματα νανοσωματιδίων σε σύγκριση με το N-ντοπαρισμένο και το N,S-ντοπαρισμένο TiO₂ (Εικόνες 4.16δ και 4.16ε).

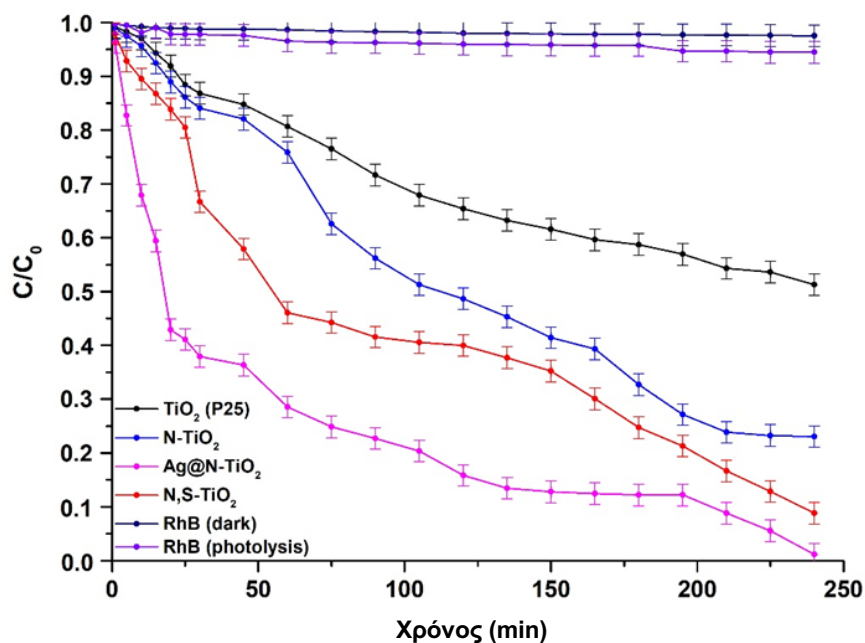


Εικόνα 4.16. FESEM μικροφωτογραφίες των N-doped TiO_2 (α, δ), N, S-doped TiO_2 (β, ε) and Ag@N-doped TiO_2 (γ,στ) σε δύο μεγεθύνσεις

4.5. Φωτοκαταλυτική μελέτη των χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2

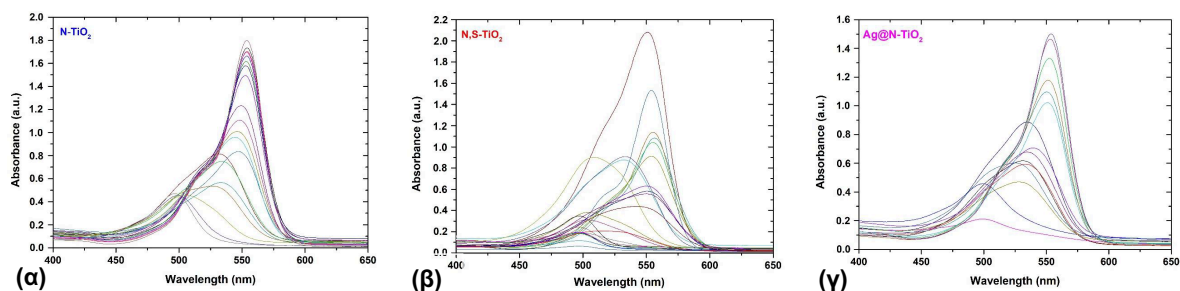
4.5.1. Μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποτελεσματικότητας στην αποικοδόμηση της Ροδαμίνης Β

Η φωτοκαταλυτική απόδοση των αναπτυγμένων δειγμάτων σκόνης TiO_2 που έχουν αναπτυχθεί μετρήθηκε μέσω της αποδόμησης του υδατικού διαλύματος χρωστικής Ροδαμίνης Β (RhB) κατά την ακτινοβολία ορατού φωτός. Όλες οι φωτοκαταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε 25°C και τιμές pH ίσο με $6,65 \pm 0,01$. Η εικόνα 4.17 απεικονίζει τη φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα όλων των εξεταζόμενων σκονών TiO_2 .



Εικόνα 4.17. Καμπύλες αποικοδόμησης της Ροδαμίνης Β για τις χημικά τροποποιημένες σκόνες TiO₂ έναντι του χρόνου υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Περιλαμβάνεται επίσης η φωτόλυση της RhB και η αποδόμησή της στο σκοτάδι.

Το εμπορικά διαθέσιμο TiO₂ (Evonik P25) συμπεριλήφθηκε επίσης στην γραφική παράσταση ως δείγμα αναφοράς, προκειμένου να επαληθευτεί η ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του TiO₂ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός μέσω των χημικών τροποποιήσεων. Πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα φωτόλυσης (φωτόλυση RhB), καθώς και διενεργήθηκε ισορροπία προσρόφησης-εκρόφησης (RhB dark), για την ίδια διάρκεια με τη φωτοκαταλυτική διαδικασία, χωρίς ακτινοβολία (σκοτεινή κατάσταση) και υπό συνεχή ανάδευση. Η ποσότητα της ροδαμίνης Β που αποικοδομήθηκε υπό ακτινοβολία ορατού φωτός υπολογίστηκε λιγότερο από 1% κατά την επιβολή ακτινοβολίας, επιβεβαιώνοντας ότι ο ρυθμός αποικοδόμησης της RhB που δεν συνοδεύεται από κάθε μελετημένη σκόνη είναι υπερβολικά μέτριος. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διαδικασία που έλαβε χώρα σε σκοτεινή κατάσταση, επαληθεύσαν τη σταθερότητα της βαφής [68]. Επιπλέον, τα φάσματα απορρόφησης Uv-Vis που καταγράφονται κάθε 15 λεπτά κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών δοκιμών, παρουσιάζονται στην εικόνα 4.18 (α-γ).



Εικόνα 4.18.: UV-visible φάσματα σε πραγματικό χρόνο που λαμβάνονται κάθε 15 λεπτά φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της Ροδαμίνης Β σε ορατή ακτινοβολία παρουσία: (α) Ν-ντοπαρισμένου TiO_2 , (β) Ν,S-ντοπαρισμένου TiO_2 και (γ) Ag@N-TiO_2 σε σκόνη

Γενικά, υπάρχουν δύο οδοί στις οποίες η RhB μπορεί να αποικοδομηθεί: (α) με Ν-απο-αιθυλίωση και (β) διαταραχή της συζευγμένης δομής της. Όταν λαμβάνει χώρα ο πρώτος μηχανισμός αποδόμησης, παρατηρείται μια μπλε μετατόπιση στη μέγιστη απορρόφηση, ενώ κατά τον δεύτερο μηχανισμό δεν παρατηρείται μπλε μετατόπιση στα μέγιστα απορρόφησης και αντί αυτού μειώνεται προοδευτικά με την πάροδο του χρόνου η ένταση τη ζώνης απορρόφησης [69]. Πιο συγκεκριμένα, κατά την προηγούμενη οδό αποδόμησης, το μέγιστο μετατοπίζεται από 554 (χαρακτηριστική κορυφή RhB) σε 498 nm (μετατόπιση μπλε), ωστόσο η πλειοψηφία της υπάρχουσας βιβλιογραφίας υποστηρίζει την ταυτόχρονη συμβολή και των δύο οδών στην αποικοδόμηση της RhB [70-71].

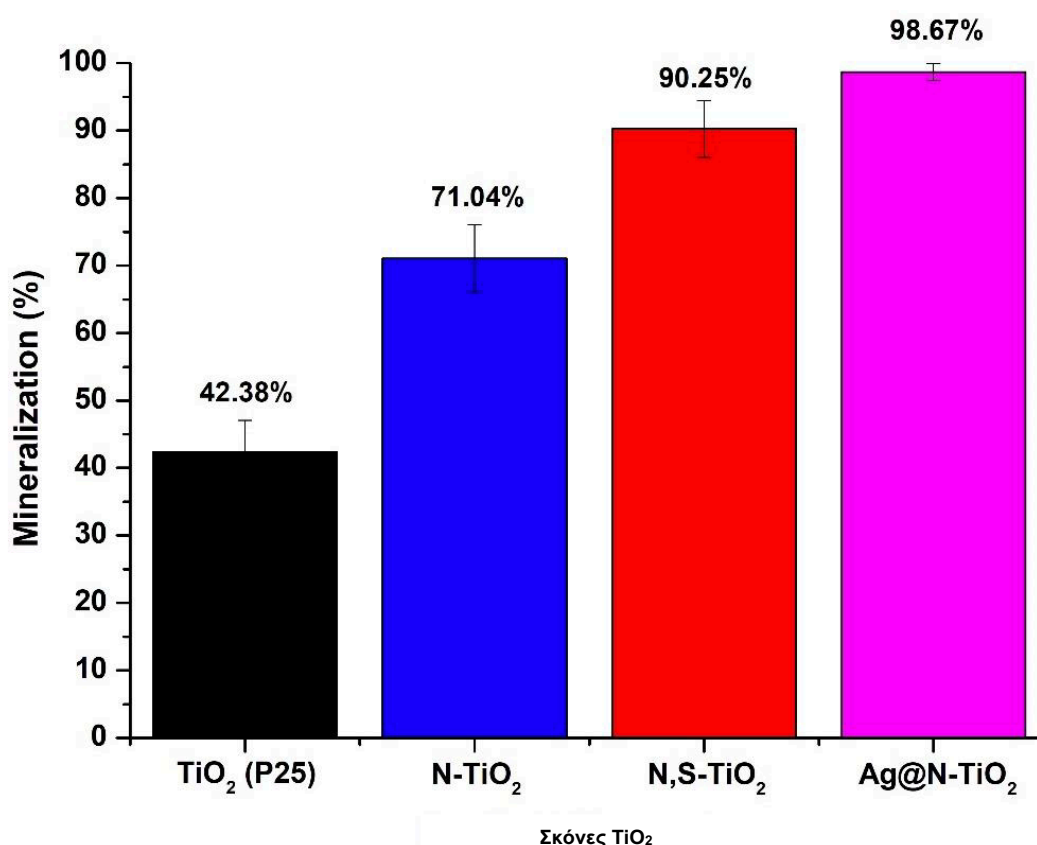
Κατά τη διάρκεια των δοκιμών, η σκόνη Ag@N-TiO_2 παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση μεταξύ όλων των μελετημένων χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2 , επιτυγχάνοντας συνολική αποικοδόμηση (100%) της χρωστικής RhB σε 240 λεπτά υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Σύμφωνα με τα δεδομένα (βλ. Εικόνα 4.17), οι χημικές τροποποιήσεις του TiO_2 έχουν ως αποτέλεσμα αυξημένη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της χρωστικής RhB, σε σύγκριση με την εμπορικά διαθέσιμη (χωρίς πρόσμιξη) σκόνη TiO_2 , η οποία έδειξε ποσοστό αποδόμησης ίσο με $48,28 \pm 1,04$ % εντός 240 λεπτών. Αυτό οφείλεται στο ότι η πρόσμιξη περιορίζει τον ανασυνδυασμό των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών [72-73]. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η σκόνη N,S- TiO_2 αποδόμησε τη χρωστική σε ποσοστό ίσο με $92,83 \pm 1,29$ % μετά από 240 λεπτά, ενώ το δείγμα TiO_2 με πρόσμιξη αζώτου πέτυχε αποικοδόμηση ίση με $74,76 \pm 1,58$ % ταυτόχρονα (240 λεπτά).

Προκειμένου να εξακριβωθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μελέτες αποδόμησης RhB, διεξήχθη επίσης ανάλυση TOC για την αξιολόγηση του ποσοστού ανοργανοποίησης της RhB κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων. Το ποσοστό ανοργανοποίησης RhB υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (4.8):

$$Mineralization = 1 - \frac{TOC_{final}}{TOC_{initial}} \times 100\% \quad (4.8)$$

όπου $TOC_{αρχική}$ είναι η συνολική συγκέντρωση οργανικού άνθρακα στο μέσο πριν από τη φωτοκαταλυτική μελέτη και TOC_{final} είναι η συνολική συγκέντρωση οργανικού άνθρακα στο μέσο μετά τη διεξαγωγή της φωτοκατάλυσης [74]. Τα προκύπτοντα δεδομένα παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.19.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση TOC, η σκόνη TiO_2 με N-ντοπαρισμένη με Ag φορτίο υποδεικνύει τον υψηλότερο ρυθμό ανοργανοποίησης RhB υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, επαληθεύοντας έτσι τις παρατηρήσεις που προέκυψαν από τις μελέτες αποικοδόμησης RhB.



Εικόνα 4.19.: Mineralization (%) κάθε μελετημένου χημικά τροποποιημένου δείγματος TiO_2 , που ελήφθη μέσω ανάλυσης TOC, μετά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.

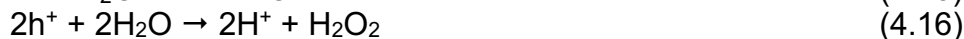
Η υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση της σκόνης Ag@N-TiO₂ σε σύγκριση με τις άλλες δύο σκόνες που εξετάστηκαν μπορεί να αποδοθεί στο μικρότερο μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη (1,80 nm), στη χαμηλότερη μέση υδροδυναμική διάμετρο (≈28 nm) και την καλύτερη κατανομή ως προς το μέγεθος, στην ενισχυμένη επιφάνεια BET (81 m²g⁻¹), καθώς και τη μικρότερη μέση διάμετρο πόρων, σε σύγκριση με τους άλλους δύο τύπους σκονών TiO₂. Η ενίσχυση της επιφάνειας οδηγεί σε σημαντική αύξηση της ικανότητας συγκομιδής φωτός, καθώς και σε ταχύτερους ρυθμούς μεταφοράς φορτίου διεπαφής, ενώ θα μπορούσε να δημιουργηθεί επαρκώς ενισχυμένη επιφάνεια επαφής μεταξύ των εξεταζόμενων σκονών και των μορίων της βαφής, οδηγώντας σε ένα μέγιστο προσροφητικό αποτέλεσμα. Αυτό θα μπορούσε να ευνοήσει τη διαθεσιμότητα ενός αυξημένου αριθμού ενεργών θέσεων για την αποτελεσματική αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων Ag@N-TiO₂ και RhB [75].

4.5.2. Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός

Η αυξημένη φωτοκαταλυτική απόδοση της σκόνης TiO₂ με N-ντοπαρισμένη με Ag φορτίο υπό ακτινοβολία ορατού φωτός (VL) μπορεί να αποδοθεί στην αμοιβαία επίδραση σωματιδίων αζώτου και αργύρου σε νανοκλίμακα. Η εναλλαγή αζώτου στο πλέγμα του TiO₂ περιλαμβάνει μια πιο αποτελεσματική στρατηγική για την επέκταση του άκρου απορρόφησης στην περιοχή του ορατού φωτός, λόγω της επαγόμενης κατάστασης N2p. Ταυτόχρονα, τα ενδιάμεσα ελαττώματα (ατέλειες), όπως τα κενά N και/ή O που εναλλάσσονται, ενισχύουν επίσης την ορατή απόκριση του TiO₂. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια Ag που υπάρχουν στο δείγμα σκόνης Ag@N-TiO₂ μπορούν να θέσουν σε κίνδυνο αποτελεσματικές παγίδες ηλεκτρονίων, καταστέλλοντας τον ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων-οπών [76]. Κατά την ακτινοβολία εντός της ορατής περιοχής του φάσματος, τα ηλεκτρόνια (e⁻) μεταπηδούν από το ενεργειακό επίπεδο αζώτου στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂ (CB). Αποτέλεσμα είναι να δεσμεύονται από τον Ag. Στη συνέχεια, μετακινούνται γρήγορα στο προσροφημένο O₂ στην επιφάνεια του TiO₂, οδηγώντας στην ανάπτυξη ριζών ανιόντων υπεροξειδίου (SAR) (•O₂⁻) που μπορούν να προωθήσουν περαιτέρω τη φωτοκαταλυτική αποσύνθεση του RhB. Ταυτόχρονα, οι φωτοδημιουργούμενες οπές (h⁺) της ζώνης σθένους (VB) αντιδρούν με OH⁻, παράγοντας εξαιρετικά ενεργά είδη οξυγόνου •OH. Τα παραγόμενα •OH και •O₂⁻ είναι υπεύθυνα για την αποικοδόμηση της RhB [66].

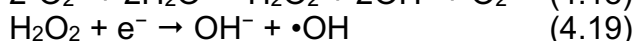
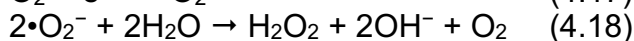
Στην περίπτωση της σκόνης TiO₂ με χημική τροποποίηση N,S, η εισαγωγή αζώτου και θείου στο πλέγμα του TiO₂, προάγει την ανάπτυξη ενεργειακών επιπέδων

μεσαίου χάσματος, όπως N2p και S2p μεταξύ του O2p της ζώνης VB και του Ti3d της ζώνης CB [77]. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργειακού διάκενου του TiO₂ και, στη συνέχεια, το e⁻ είναι πιο πιθανό να μεταπηδήσει από τη ζώνη VB του TiO₂ στη ζώνη αγωγιμότητας CB του υπό απορρόφηση φωτός, οδηγώντας στην ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του N,S- TiO₂. Επιπλέον, τα προαναφερθέντα φωτοδιεγερμένα e⁻ συσσωρεύονται στην επιφάνεια του καταλύτη που συντίθεται και περιορίζονται από διαλυμένο ή/και ατμοσφαιρικό οξυγόνο, αναπτύσσοντας εξαιρετικά οξειδωτικά είδη, όπως SAR και •OH. Οι προαναφερθείσες ρίζες ελέγχουν την αποικοδόμηση της RhB. Ωστόσο, το h⁺ που δημιουργείται εντός της ζώνης VB του καταλύτη συγκρατείται από ιόντα OH⁻, παράγοντας •OH που είναι επίσης υπεύθυνα για την αποικοδόμηση της RhB [78]. Συνοψίζοντας, ο μηχανισμός αποικοδόμησης της βαφής RhB μέσω της χρήσης N,S- TiO₂ μπορεί να περιγραφεί από τις ακόλουθες Εξισώσεις (4.9-4.16):



Όσον αφορά το N-ντοπαρισμένο TiO₂, υπό ακτινοβολία VL (ορατού φωτός) το e⁻ μπορεί να μεταπηδήσει από το επίπεδο ενέργειας N2p στη ζώνη CB, προωθώντας τη δημιουργία e⁻ και h⁺ σε κατάσταση CB και N2p, αντίστοιχα. Το φωτοεπαγόμενο h⁺ στην κατάσταση N2p μπορεί να οδηγήσει στην οξείδωση της προσροφημένης χρωστικής RhB στην επιφάνεια του καταλύτη. Ταυτόχρονα, το h⁺ μπορεί να χρησιμεύσει ως οξειδωτικό μέσο για τις υδροξυλομάδες που υπάρχουν στην επιφάνεια του καταλύτη, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ριζών •OH. Δεδομένου του γεγονότος ότι το •OH αποτελεί το κύριο οξειδωτικό κατά τις αντιδράσεις φωτο-οξείδωσης, έχει καθοριστική αποτελεσματικότητα στην οξείδωση του RhB. Ως αποτέλεσμα, η ύπαρξη περισσότερων •OH επιτυγχάνει βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση [79]. Τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια μπορούν να παγιδευτούν από το οξυγόνο που προσροφάται επιφανειακά στον καταλύτη, παράγοντας ρίζες ανιόντων υπεροξειδίου (•O₂⁻) που παίζουν ζωτικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική οξείδωση του RhB (βλ. Εξίσωση 4.17). Ωστόσο, αυτές οι ρίζες μπορούν να αντιδράσουν με το προσροφημένο νερό και

να προάγουν την παραγωγή H_2O_2 (βλ. Εξίσωση 4.18) και στη συνέχεια, την παραγωγή $\bullet\text{OH}$ (βλ. Εξίσωση 4.19) [80]. Είναι γενικά αποδεκτό ότι το SAR είναι λιγότερο ενεργό από το $\bullet\text{OH}$ για την οξειδωση των βαφών υπό ακτινοβολία ορατού [79]. Έτσι, η φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα του N-ντοπαρισμένου TiO_2 προς την οξειδωση της Ροδαμίνης Β εξαρτάται από τον ρυθμό παραγωγής $\bullet\text{OH}$. Η παρουσία οξυγόνου εκτός από την προώθηση της ανάπτυξης $\bullet\text{OH}$, οδηγεί επίσης στην πρόληψη του ανασυνδυασμού των φωτοπαραγόμενων φορτίων. Έτσι, προκαλώντας μια σημαντική αύξηση στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του N-doped TiO_2 καταλύτη.



4.5.2.1. Φωτοκαταλυτική μελέτη δέσμευσης ριζών υδροξυλίου

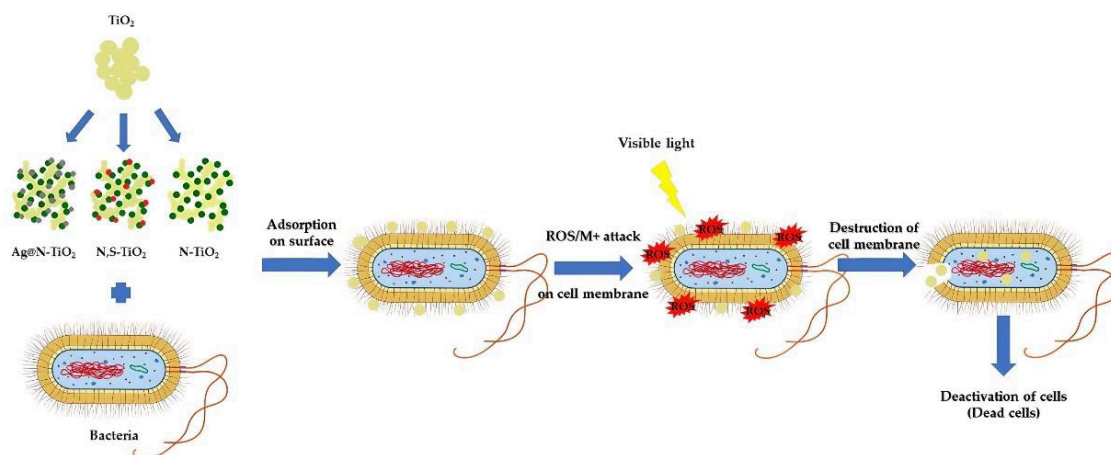
Με βάση την τρέχουσα βιβλιογραφία, μεταξύ των ROS που ευθύνονται για τη βακτηριοκτόνο δράση των φωτοκαταλυτών TiO_2 προς τα βακτήρια *E. coli*, οι ρίζες $\bullet\text{OH}$ αποτελούν το κυρίαρχο οξειδωτικό είδος [81-82].

Σύμφωνα με τον προαναφερθέντα φωτοκαταλυτικό μηχανισμό των συντιθέμενων χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2 , το H_2O_2 μπορεί να σχηματιστεί κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία (βλ. Εξίσωση 4.11) μέσω της αντίδρασης του με ηλεκτρόνια ζώνης αγωγιμότητας (e-δέκτης) και στη συνέχεια να αποικοδομηθεί σε ρίζες, συμπεριλαμβανομένου του $\bullet\text{OH}$ (βλ. Εξισώσεις 4.13 και 4.19).

Θα μπορούσε επίσης να πραγματοποιηθεί απευθείας φωτόλυση του παραγόμενου H_2O_2 , ενισχύοντας την απόδοση του $\bullet\text{OH}$ [83]. Παρόλα αυτά, ο ρυθμός παραγωγής ριζών $\bullet\text{OH}$ από μια τέτοια οδό είναι μάλλον μέτριος στην περιοχή του ορατού φωτός, στην οποία εξετάζεται η αδρανοποίηση των φωτοκαταλυτικών βακτηρίων στην παρούσα μελέτη [83].

Προηγούμενες αναφορές έχουν δείξει ότι το H_2O_2 και η ακτινοβολία φωτός μπορεί να λειτουργούν σε συνέργεια στην παρεμπόδιση των κυτταρικών μεμβρανών των βακτηρίων, καθιστώντας έτσι τα βακτήρια πιο επιρρεπή στην οξειδωτική αδρανοποίηση [84-85]. Είναι γενικά αποδεκτό ότι οι κυτταρικές μεμβράνες αποτελούν το αποφασιστικό μέρος των βακτηρίων που θα προσβληθούν για την αποτελεσματική αδρανοποίησή τους [83]. Έχει προταθεί ότι η κυτταρική μεμβράνη βλάπτεται αρχικά, η οποία προκύπτει από μια σταδιακή βλάβη της κυτταροπλασματικής μεμβράνης και των ενδοκυτταρικών συστατικών [86-87]. Οι παραγόμενες ρίζες $\bullet\text{OH}$ προσβάλλουν τα

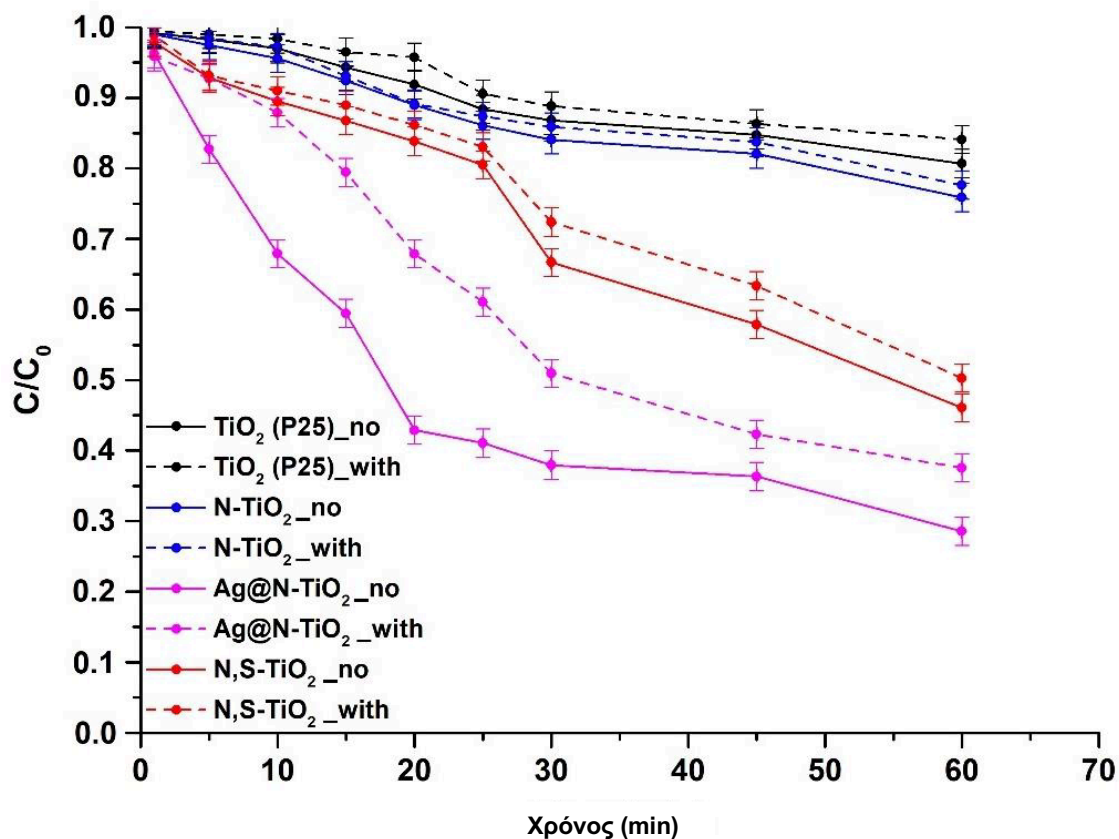
πολυακόρεστα φωσφολιπιδικά συστατικά της λιπιδικής μεμβράνης, προκαλώντας έτσι σημαντική διαταραχή στην κυτταρική μεμβράνη. Η οξειδωση της λιπιδικής μεμβράνης οδηγεί σε απώλεια βασικών κυτταρικών λειτουργιών, οι οποίες εξαρτώνται από τη συνοχή της κυτταρικής μεμβράνης, όπως η αναπνοή, προκαλώντας τελικά κυτταρικό θάνατο (Εικόνα 4.20) [83].



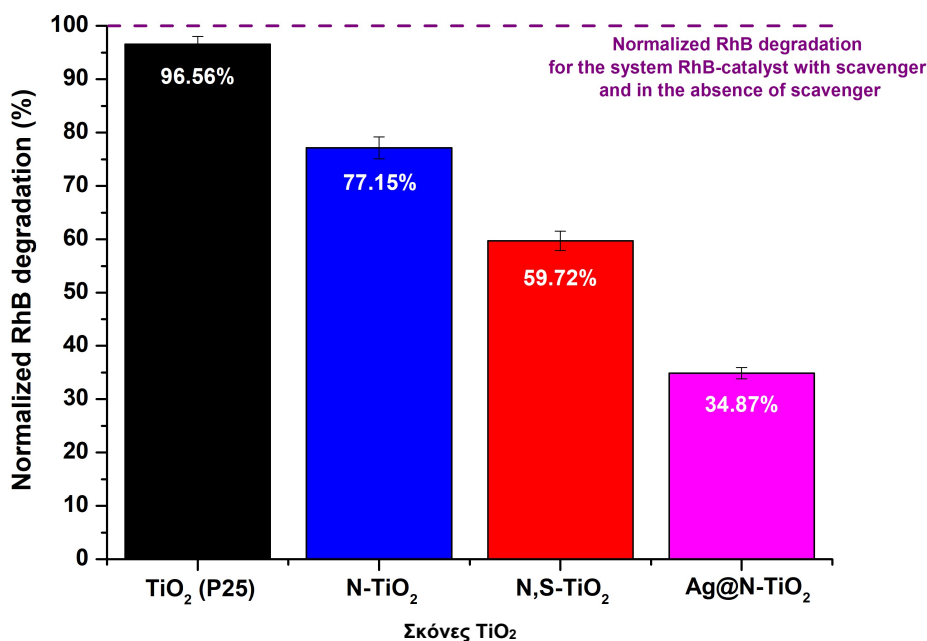
Εικόνα 4.20.: Σχηματική αναπαράσταση της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης των λυμάτων ΕΕΑΛ που περιέχουν βακτήρια χρησιμοποιώντας τις μελετημένες χημικά τροποποιημένες σκόνες TiO₂

Για την επιβεβαίωση της δημιουργίας ριζών $\bullet\text{OH}$ και, ως εκ τούτου, της παραγωγής H_2O_2 κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία, καθώς και της βακτηριοκτόνου αποτελεσματικότητας των ως συντιθέμενων σκονών TiO₂, μια αλκοόλη, και ιδιαίτερα η n-βουτανόλη, χρησιμοποιήθηκε ως παράγοντας σάρωσης. Η επιλογή της n-βουτανόλης βασίστηκε σε υπάρχοντα ερευνητικά ευρήματα, αποδεικνύοντας ότι η προτεινόμενη αλκοόλη παρουσιάζει ενισχυμένη δραστικότητα με ρίζες $\bullet\text{OH}$ και αμελητέα επίδραση στην εξέλιξη του H_2O_2 , διασφαλίζοντας ότι οι παραγόμενες ρίζες $\bullet\text{OH}$ και στη συνέχεια H_2O_2 , μπορούν να αποδοθούν στον προαναφερθέντα φωτοκαταλυτικό μηχανισμό [88].

Η εικόνα 4.21 παρουσιάζει την επίδραση του καθαριστή ριζών $\bullet\text{OH}$ στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση RhB των μελετημένων νανοσκονών TiO₂ σε σχέση με την αποικοδόμηση απουσία σαρωτής, μετά από 60 λεπτά ακτινοβολίας ορατού φωτός. Τα ποσοστά κανονικοποιημένης αποδόμησης της RhB παρουσιάζονται στο Εικόνα 4.22. Μια κανονικοποιημένη αποδόμηση της RhB με την παρουσία κάθε καταλύτη που μελετήθηκε και απουσία του σαρωτή, επομένως είναι πάντα ίση με 100% [89].



Εικόνα 4.21.: Μελέτη της φωτοκαταλυτικής ικανότητας TiO₂ (P25), N-doped TiO₂, N,S-codoped TiO₂ and Ag@N-doped TiO₂ για την αποικοδόμηση της RhB υπό ακτινοβολία ορατού φωτός (διακεκομμένη γραμμή) και ανευ ακτινοβολίας (συμπαγής γραμμή) της n-βουτανόλης •OH σαρωτής.

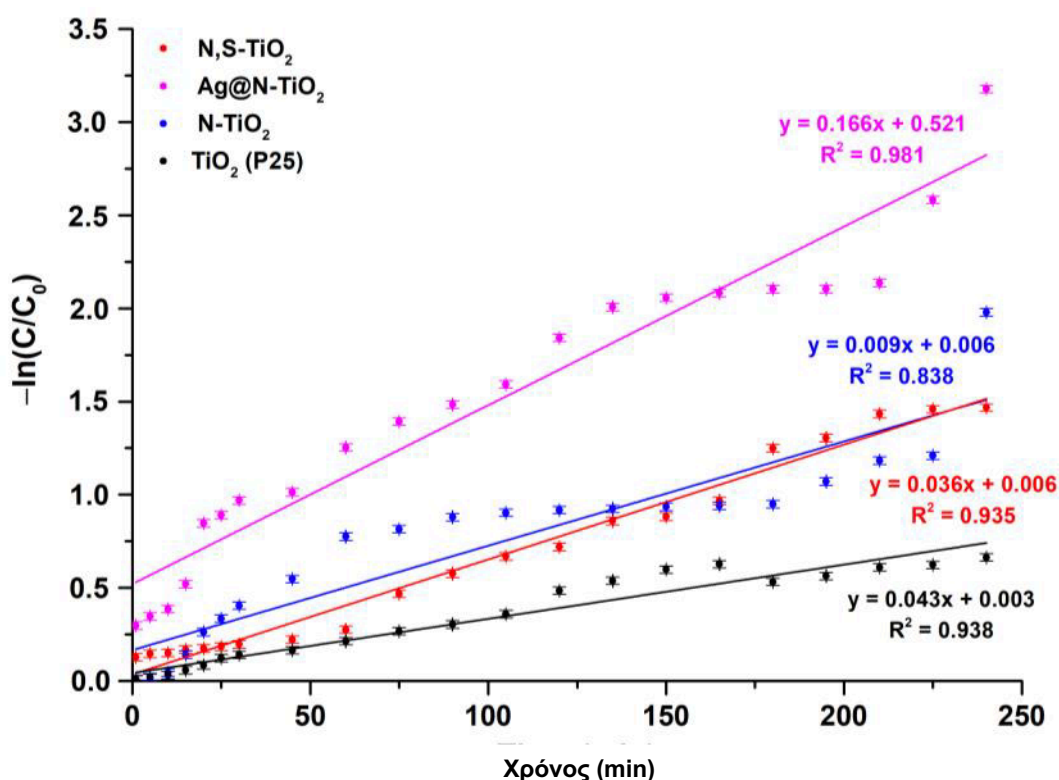


Εικόνα 4.22.:Κανονικοποιημένη αποικοδόμηση RhB σε εξετασθείσες σκόνες TiO₂

Για όλες τις χημικά τροποποιημένες σκόνες TiO_2 που μελετήθηκαν, παρατηρείται μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας μετά την προσθήκη η-βουτανόλης. Τα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν αποκαλύπτουν ότι οι ρίζες $\bullet\text{OH}$ παράγονται κατά τις δοκιμές φωτοκαταλυτικής μελέτης. Μεταξύ όλων των εξετασθέντων σκονών, το Ag@N-TiO_2 έδειξε τη μεγαλύτερη μείωση στη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα (Εικόνα 4.22), υποδηλώνοντας την πιο αυξημένη παραγωγή ρίζας $\bullet\text{OH}$ και ταυτόχρονα τη δημιουργία H_2O_2 κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων.

4.5.3. Μελέτη φωτοκαταλυτικού κινητικού μοντέλου

Η Εικόνα 4.23 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των μελετών κινητικών μοντέλων υπό ακτινοβολία ορατού, ως παραλλαγή $-\ln(C/C_0)$ σε σχέση με το χρόνο για τις εξεταζόμενες χημικά τροποποιημένες νανοσκόνες TiO_2 .



Εικόνα 4.23.: Κινητικές φωτοκατάλυσης για τις εξεταζόμενες σκόνες TiO_2 ακολουθώντας ένα μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης μετά από φωτοκατάλυση ακτινοβολίας ορατού φωτός

Ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αοδόμησης της RhB στην επιφάνεια της μελετημένης σκόνης είναι σχετικά ταχύτερος για την περίπτωση Ag@N-TiO_2 , με βάση

την κινητική ψευδο-πρώτης τάξης ($0,166 \text{ min}^{-1}$), σε σύγκριση με τα άλλα δύο δείγματα που περιγράφονται από την ακόλουθη εξίσωση (Εξίσωση 4.20) [68]:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (4.20)$$

όπου C_0 και C είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις και οι συγκεντρώσεις χρόνου αντίδρασης της χρωστικής RhB αντίστοιχα, το k αντιπροσωπεύει τη φαινομενική σταθερά ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης και το t αντιστοιχεί στον χρόνο ακτινοβολήσης. Η κλίση του γραμμικού προσαρμοσμένου διαγράμματος αντιστοιχεί στις φαινομενικές σταθερές ρυθμού των εξεταζόμενων χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2 (βλ. Πίνακα 4.6).

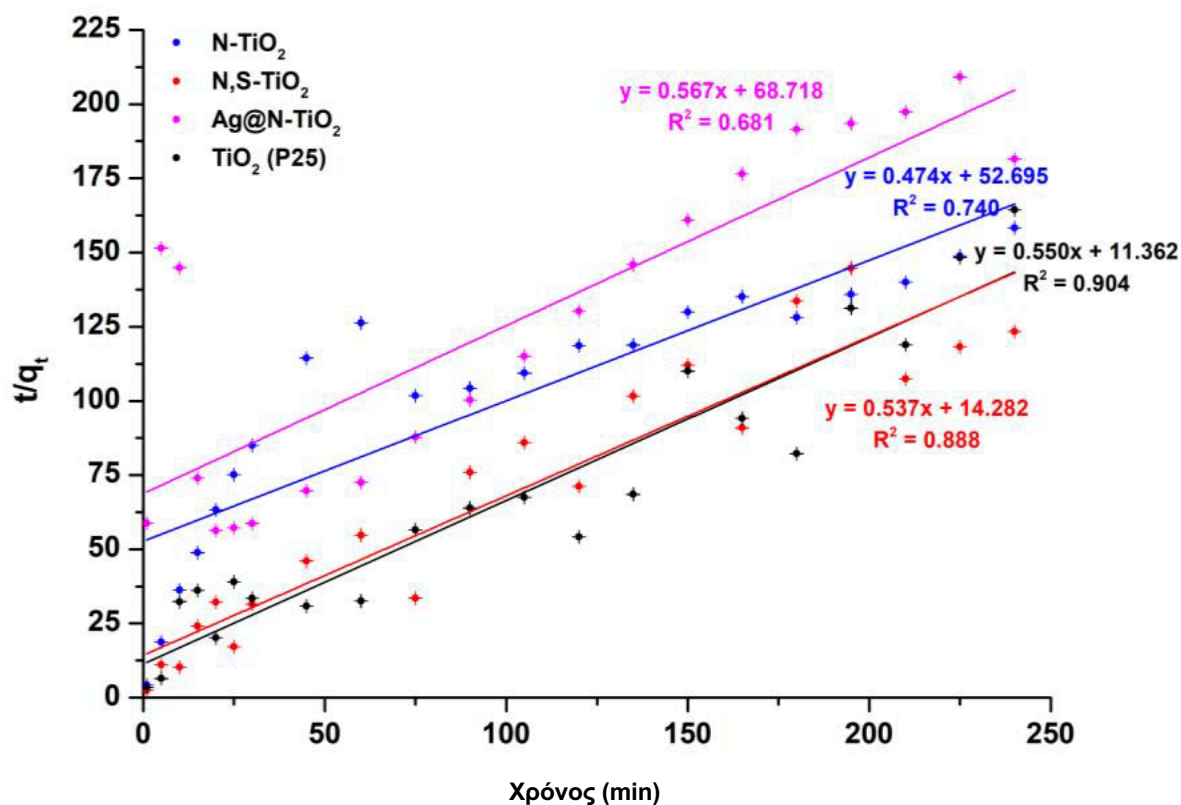
Η κινητική των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων μπορεί επίσης να αποδοθεί από την εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης που περιγράφεται παρακάτω (Εξίσωση 4.21) [68]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.21)$$

όπου το q_t και το q_e αντιστοιχούν στην ποσότητα ρύπου που απορροφάται τη στιγμή t και την ισορροπία, αντίστοιχα (mg/g), ενώ το k_2 είναι η σταθερά του ρυθμού ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Σε σύγκριση με την κινητική ψευδο-πρώτης τάξης (βλ. Εικόνα 4.23), οι τιμές R^2 της κινητικής μελέτης ψευδο-δεύτερης τάξης (Εικόνα 4.24) βρέθηκαν να είναι αρκετά φτωχές. Ο Πίνακας 4.6 παρουσιάζει τις κινητικές παραμέτρους των χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2 .

Πίνακας 4.6. Κινητικές παράμετροι των μελετηθέντων σκονών TiO_2 υπό φωτοκατάλυση ορατού φωτός

Δείγμα	Κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης		Κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης	
	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
N-doped TiO_2	0.009	0.838	0.474	0.740
N,S-codoped TiO_2	0.036	0.935	0.537	0.888
Ag@N-doped TiO_2	0.166	0.981	0.567	0.681



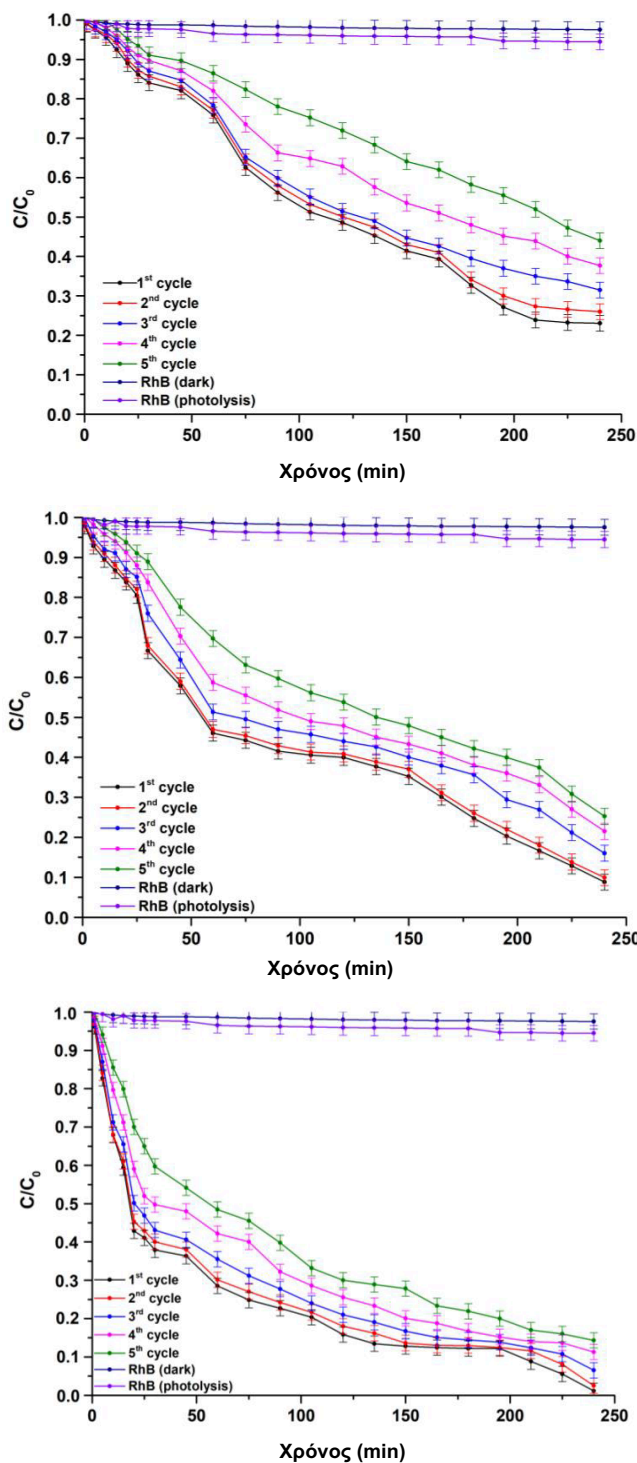
Εικόνα 4.24.: Μοντέλο κινητικής φωτοκατάλυσης για τις εξεταζόμενες σκόνες TiO_2 ακολουθώντας ένα μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης μετά από φωτοκατάλυση ακτινοβολίας ορατού φωτός.

Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές R^2 των κινητικών μελετών, η φωτοκαταλυτική οξειδωση της χρωστικής RhB υπό ακτινοβολία ορατού για όλα τα χημικά τροποποιημένα σωματίδια τιτανίας ακολουθεί μια κινητική αντίδραση ψευδο-πρώτης τάξης (Εικόνα 4.23).

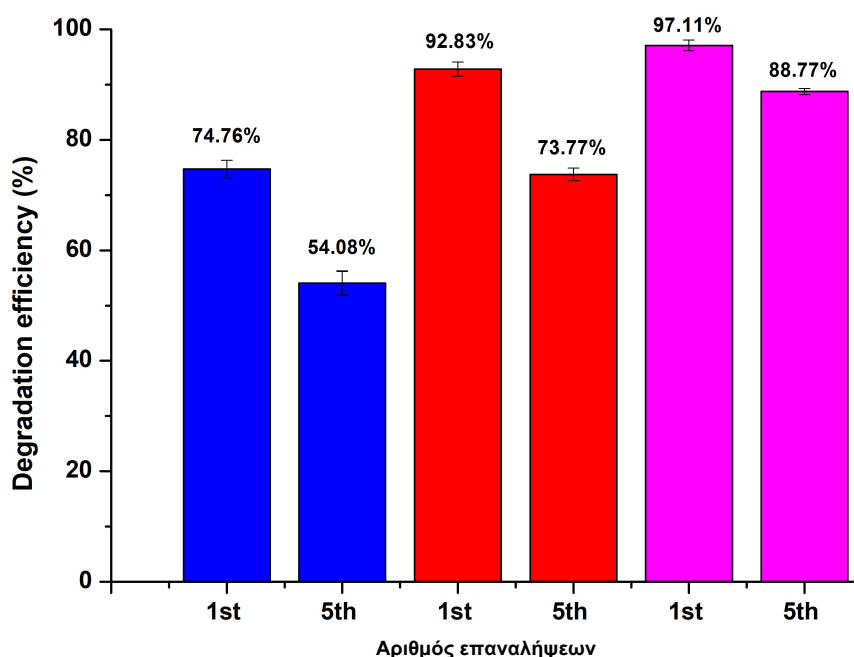
4.6. Μελέτες επαναχρησιμοποίησης φωτοκαταλυτών

Η φωτοσταθερότητα, καθώς και η διάρκεια ζωής του καταλύτη, διακυβεύουν κρίσιμες οικονομικές παραμέτρους στη φωτοκαταλυτική διαδικασία [90]. Τα πειράματα επαναχρησιμοποίησης πραγματοποιήθηκαν επίσης υπό ακτινοβολία ορατού, με φόρτωση καταλύτη ίση με 5 mg , $\text{pH} = 6,65 \pm 0,01$ και αρχική συγκέντρωση 10 mgL^{-1} RhB. Μετά από κάθε πειραματικό τρέξιμο (ακτινοβολία ορατού για 240 λεπτά) ο καταλύτης (κάθε εξεταζόμενος χημικά τροποποιημένη σκόνη TiO_2)-RhB φυγοκεντρήθηκε στις 9000 rpm για 10 λεπτά. Κάθε σκόνη που μελετήθηκε ξεπλύθηκε τρεις φορές με απεσταγμένο νερό, θερμάνθηκε στους 70°C για 24 ώρες, ανακτήθηκε και επαναχρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία [91]. Η διαδικασία

πραγματοποιήθηκε πέντε φορές (5 κύκλοι) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.25(α-γ) και στην Εικόνα 4.26.

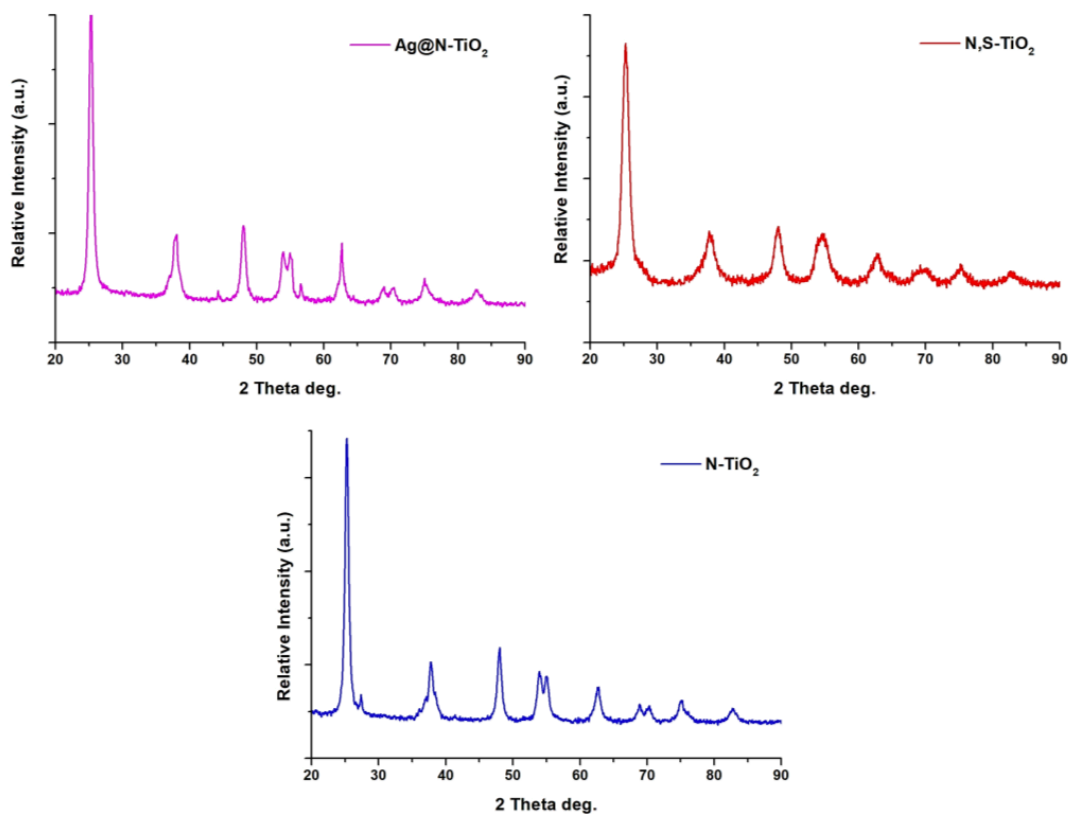


Εικόνα 4.25.: Μελέτη της φωτοκαταλυτικής σταθερότητας (α) N-doped TiO_2 , (β) N,S-doped TiO_2 και (γ) Ag@N-doped TiO_2 ως προς την αποικοδόμηση της RhB μετά από 5 κύκλους υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.



Εικόνα 4.26.: Φωτοκαταλυτική ικανότητα των μελετημένων χημικά τροποποιημένων σκονών TiO₂ μετά από 5 πειραματικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους (N-doped TiO₂ (μπλε), N,S-codoped TiO₂ (κόκκινο) και Ag@N-doped TiO₂ (μωβ)).

Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.26, η απόδοση αποικοδόμησης του δείγματος N-TiO₂ μειώθηκε από $74,76 \pm 1,58$ % στον πρώτο κύκλο σε $54,08 \pm 2,12$ % μετά από πέντε κύκλους. Στην περίπτωση του N,S-TiO₂, η αποτελεσματικότητα της αποικοδόμησης της RhB μειώθηκε από $92,83 \pm 1,29$ % σε $73,77 \pm 1,14$ % μετά από πέντε κύκλους. Η παρατηρούμενη μείωση του ρυθμού απόδοσης της αποικοδόμησης του N-ντοπαρισμένου καταλύτη TiO₂ μετά τους πέντε κύκλους αποικοδόμησης μπορεί να αποδοθεί στην προσρόφηση ατελώς φωτοαποικοδομημένων προϊόντων στην επιφάνειά του [92]. Από την άλλη πλευρά, το δείγμα TiO₂ με N-ντοπαρισμένο με Ag φορτίο δεν έδειξε σημαντική απώλεια απόδοσης $8,34\% \pm 0,55$ % μετά από πέντε κύκλους της διαδικασίας φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Επιπλέον, η σταθερότητα των χημικά τροποποιημένων σκονών TiO₂ επαληθεύτηκε μετά από τους πέντε κύκλους πειραματικοί κύκλοι με χρήση XRD (Εικόνα 4.27)



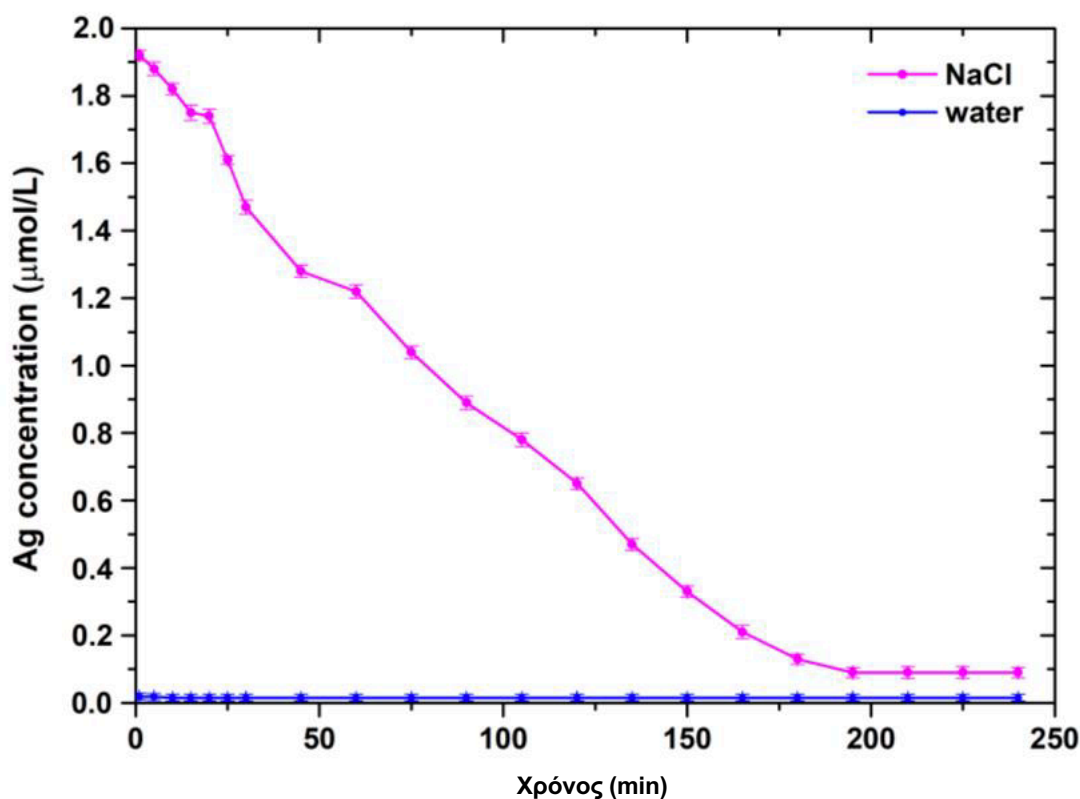
Εικόνα 4.27.: Φάσμα XRD των μελετημένων σκονών TiO₂ μετά από πέντε φωτοκαταλυτικούς κύκλους αποικοδόμησης RhB υπό ορατή ακτινοβολήση.

Παρατηρήθηκε ότι όλες οι σκόνες TiO₂ που μελετήθηκαν παρουσίασαν αμελητέες αλλοιώσεις κρυσταλλικής φάσης, με μικρή ενίσχυση στην ένταση των κορυφών. Αυτή η συμπεριφορά υποδηλώνει ότι δεν υπήρξε αλλαγή στη δομή των φωτοκαταλυτών μετά τα πειράματα αποικοδόμησης του ρύπου RhB ή με την έκθεση στον αέρα, υποδεικνύοντας έτσι την καλή φωτοχημική τους σταθερότητα, ενώ η ελαφρά αύξηση της έντασης θα μπορούσε ενδεχομένως να σχετίζεται με την ενίσχυση των διαστάσεων των κρυσταλλίτη, λόγω της διαδικασίας ενεργοποίησης φωτοακτινοβολίας [93].

4.7. Μελέτη διάλυσης αργύρου της σκόνης Ag@N-TiO₂

Η αλατότητα του νερού έχει αναφερθεί ότι οδηγεί σε σημαντική έκπλυση αργύρου [94]. Στην παρούσα μελέτη, προκειμένου να εκτιμηθεί η πιθανή έκπλυση αργύρου της σκόνης TiO₂ με N-ντοπαρισμένη με Ag, ορισμένη ποσότητα σκόνης Ag@N-TiO₂ προστέθηκε σε 0,09 M υδατικό διάλυμα NaCl. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν υπό σκοτεινή και συνεχή ανάδευση, σε θερμοκρασία δωματίου. Σε ορισμένα χρονικά σημεία (κάθε 15 λεπτά), η ποσότητα της σκόνης Ag@N-TiO₂

διαχωρίστηκε από το διάλυμα NaCl μέσω φυγοκέντρησης στις 9000 rpm για 10 λεπτά και η συγκέντρωση αργύρου στο διάλυμα μετρήθηκε με ICP-MS (Εικόνα 4.28).



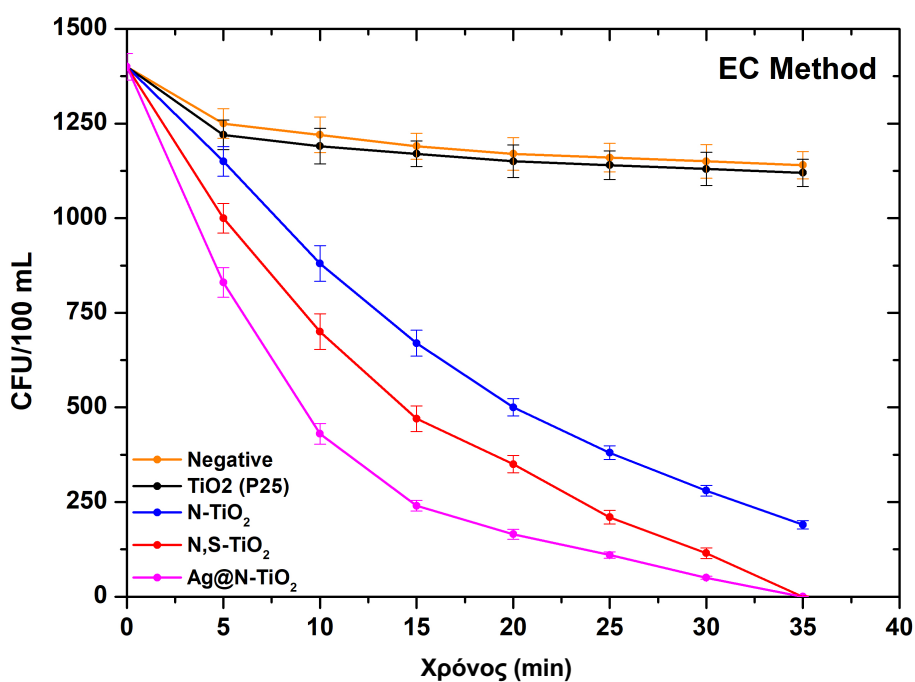
Εικόνα 4.28.: Μελέτη διάλυσης αργύρου για τη σκόνη TiO₂ με N-doped και με συναπόθεση Ag

Η εκχυλισμένη σκόνη ξεπλύθηκε με νερό, ξηράνθηκε και, στη συνέχεια, μεταφέρθηκε σε νέο διάλυμα. Σε απεσταγμένο νερό, η συγκέντρωση του Ag που προέρχεται από τη σκόνη Ag@N-TiO₂ ήταν <0,02 μmol/L, ενώ ένα ποσοστό μικρότερο από 0,17 % του Ag ξεπλύθηκε κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (240 λεπτά), επιβεβαιώνοντας την κακή απόδοση διάλυσης του αργύρου σε απεσταγμένο νερό [95].

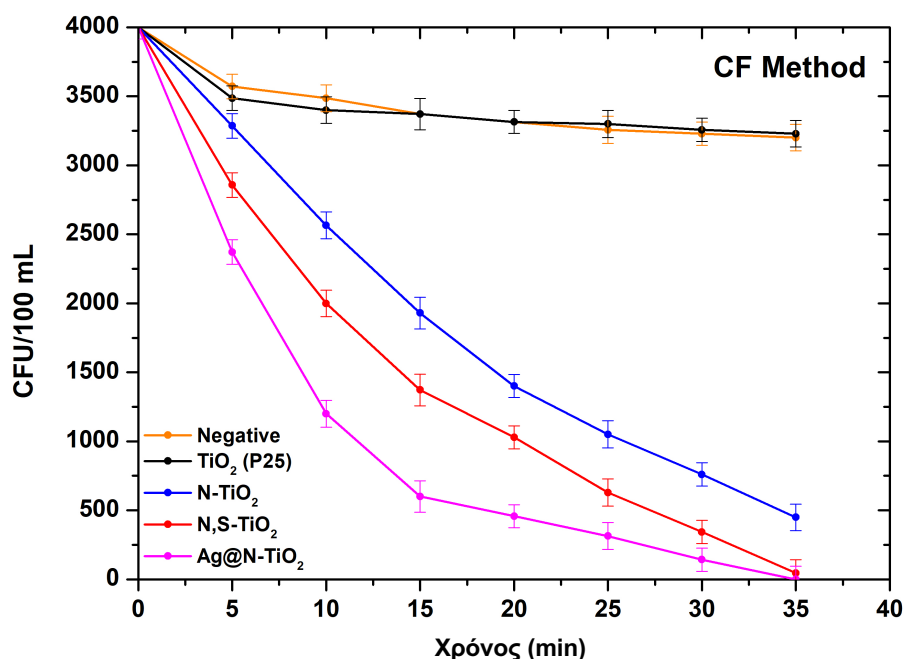
Η συγκέντρωση του ιόντος αργύρου που διαλύθηκε από τη σκόνη TiO₂ με N-ντοπαρισμένη με Ag μειώθηκε σχεδόν γραμμικά στα πρώτα 180 λεπτά, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.28. Στη συνέχεια, η συγκέντρωση αργύρου στο διάλυμα έδειξε σταθερή τιμή ≈0,09 μmol/L.

4.8. Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής απολύμανσης σε πραγματικά δείγματα ΕΕΑΛ

Δεδομένου ότι ο κύριος στόχος αυτής της μελέτης ήταν να εξεταστεί η ικανότητα του προτεινόμενου φωτοκαταλυτικού συστήματος να αντικαταστήσει το στάδιο χλωρίωσης/αποχλωρίωσης και να ξεπεράσει τα ανεπιθύμητα και επιβλαβή υποπροϊόντα του, τα λύματα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία μετά το Βήμα Δ. Τα λύματα προστέθηκαν εντός της φωτοκαταλυτικής δεξαμενής παρουσία σκόνης με N-doped TiO₂, N,S-Doped TiO₂, Ag@N-doped TiO₂ ή TiO₂ (P25) και η ακτινοβολία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε για 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 και 40 λεπτά, αντίστοιχα. Τα πειράματα EC και CF πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν και η συγκέντρωση των βακτηρίων στο επεξεργασμένο νερό, όπως συλλέχθηκε από τη δεξαμενή καθίζησης, προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας τις δοκιμές EC και CF. Η αρχική συγκέντρωση στα πειράματα EC και CF ήταν 14,1×10⁶ CFU/mL και 40×10⁶ CFU/mL, αντίστοιχα. Τα δείγματα των εκρών ακτινοβολήθηκαν επίσης με φως χωρίς την παρουσία των μελετημένων χημικά τροποποιημένων σκονών. Δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή στη συγκέντρωση βακτηριδίων στα λύματα. Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων φαίνονται στις Εικόνες 4.29 και 4.30.



Εικόνα 4.29.: Συγκέντρωση βακτηρίων E. Coli (CFU/100 mL) συναρτήσει της διάρκειας φωτοκατάλυσης (EC test)



Εικόνα 4.30.: Συγκέντρωση βακτηρίων facal (CFU/100 mL) συναρτήσει της διάρκειας φωτοκατάλυσης (CF test).

Οι φωτοκαταλυτικές δοκιμές έδειξαν ότι το TiO₂ με N,S και το N-ντοπαρισμένο TiO₂ με φορτίο Ag οδηγούν σε πλήρη αδρανοποίηση του βακτηριακού πληθυσμού σε λιγότερο από 35 λεπτά. Αυτή η μείωση σχετίζεται ίσως με τις αντιμικροβιακές ιδιότητες του Ag που υπάρχει στα σωματίδια TiO₂ με N-ντοπαρισμένο με Ag φορτίο.

Επιπλέον, αξιολογήθηκε η επαναχρησιμοποίηση των χημικά τροποποιημένων σκονών TiO₂ και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 4.7.

Table 4.7. Δοκιμές σταθεροότητας νανοσκόνων

Κύκλος	CFU μετά από 35 min φωτοκατάλυση					
	CFU for EC μέθοδο			CFU for FC μέθοδο		
	N-TiO ₂	N,S-TiO ₂	Ag@N-TiO ₂	N-TiO ₂	N,S-TiO ₂	Ag@N-TiO ₂
1st	70	10	0	150	10	0
2nd	85	8	0	155	20	0
3rd	90	15	0	165	17	1
4th	80	10	2	170	18	2
5th	85	7	0	170	15	0

Μέσω της αξιολόγησης των προαναφερθέντων πειραματικών αποτελεσμάτων, μπορεί να εξαχθεί ότι οι προτεινόμενες χημικά τροποποιημένες σκόνες TiO₂ δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτη απώλεια της δραστηριότητάς τους μετά πέντε διαδοχικούς κύκλους επαναχρησιμοποίησης, επιβεβαιώνοντας έτσι την επάρκειά τους

να χρησιμοποιηθούν για την προτεινόμενη εφαρμογή. Μεταξύ των σκονών που δοκιμάστηκαν, η σκόνη TiO_2 με N-ντοπαρισμένη με Ag, παρουσίασε τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα.

4.9. Συζήτηση και Συμπερασματικές Παρατηρήσεις

Η απολύμανση αποτελεί μια προκλητική πτυχή της επεξεργασίας των λυμάτων, λόγω της ταχείας αύξησης των προτύπων υγείας και των συνεχώς αυξανόμενων ανησυχιών για τους υδάτινους πόρους χωρίς ρύπους. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι απολύμανσης περιλαμβάνουν τη χρήση χαμηλού κόστους χημικών, όπως το χλώριο και τα προϊόντα του. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι περιγράφονται από έναν σημαντικό αριθμό σοβαρών μειονεκτημάτων, όπως η παραγωγή χλωριωμένων οργανικών προϊόντων, τα οποία είναι επικίνδυνα τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον γενικότερα, καθώς είναι επιβλαβή, καρκινογόνα, ακόμη και μεταλλαξιογόνα. Επιπλέον, δεν είναι πάντα σε θέση να αδρανοποιήσουν εντελώς όλους τους παθογόνους μικροοργανισμούς που δυνητικά υπάρχουν στα απόβλητα λυμάτων λόγω της μειωμένης οξειδωτικής τους δράσης. Δεδομένων των προαναφερθέντων μειονεκτημάτων, οι εναλλακτικές μέθοδοι για την απολύμανση των λυμάτων διερευνώνται επισταμένως. Μεταξύ αυτών των εναλλακτικών τεχνικών απολύμανσης βρίσκεται η φωτοκατάλυση χρησιμοποιώντας TiO_2 ως καταλύτη.

Η φωτοκατάλυση με βάση το TiO_2 φαίνεται να είναι μια αποτελεσματική μέθοδος απολύμανσης του νερού με το είδος της χημικής τροποποίησης του καταλύτη να παίζει ζωτικό ρόλο όσον αφορά τη φωτοκαταλυτική απόδοση και τη βακτηριακή απολύμανση. Στο πλαίσιο αυτής της μελέτης, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές προσμείξεις για τη χημική τροποποίηση του TiO_2 , καθώς και για τη διεύρυνση της φωτοκαταλυτικής ενεργοποίησής του εντός της περιοχής του ορατού φωτός, μέσω μιας εύκολης μεθόδου sol-gel, καταλήγοντας έτσι στη σύνθεση N-doped, N,S. - και Ag@N-ντοπαρισμένες σκόνης TiO_2 . Η επιτυχής χημική τροποποίηση του TiO_2 χρησιμοποιώντας στοιχεία N, S και Ag, επιβεβαιώθηκε από την ανάλυση XPS της επιφάνειας των σκονών. Η κυρίαρχη κρυσταλλική φάση των χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2 ήταν ο ανατάσης, με μειωμένες τιμές E_g σε σύγκριση με το εμπορικά διαθέσιμο TiO_2 (Evonik P25). Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών παρασκευασμένων κόνεων κυμαινόταν από 1,80 έως 2,13 nm.

Οι παραγόμενες σκόρες αρχικά εξετάστηκαν ως προς τη φωτοκαταλυτική τους αποτελεσματικότητα ως προς την αποικοδόμηση του υδατικού διαλύματος βαφής RhB υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.

Η σκόνη Ag@N-TiO₂ έδειξε την υψηλότερη αποτελεσματικότητα μεταξύ όλων των μελετημένων χημικά τροποποιημένων σκονών TiO₂, φτάνοντας σε συνολική αποικοδόμηση (100%) της RhB στα 240 λεπτά, η οποία επαληθεύτηκε επίσης μέσω των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την ανάλυση TOC. Προκειμένου να αξιολογηθεί η ανθεκτικότητα των συντιθέμενων σκονών, πραγματοποιήθηκαν πέντε δοκιμές ανακύκλωσης, οι οποίες έδειξαν ότι η απώλεια της φωτοκαταλυτικής απόδοσης ήταν ίση με 20,68%, 19,06% και 8,34% για το N-doped TiO₂, N,S-codoped TiO₂ και Ag loaded N -ντοπαρισμένη σκόνη TiO₂, αντίστοιχα.

Είναι γνωστό ότι τα αντιδραστικά είδη οξυγόνου (ROS) που παράγονται κατά τη φωτοκατάλυση TiO₂ είναι υπεύθυνα για τη δυνητικά παρατηρούμενη βακτηριοκτόνο δράση. Μεταξύ αυτών, το H₂O₂ έχει βρεθεί ότι οδηγεί σε εξασθένηση των κυτταρικών μεμβρανών και επακόλουθη βλάβη τόσο της κυτταροπλασματικής τους μεμβράνης όσο και των ενδοκυτταρικών συστατικών τους, καθιστώντας έτσι τα βακτήρια πιο επιρρεπή στην οξειδωτική αδρανοποίηση.

Στη βιβλιογραφία δεν αναφέρεται κάποια άμεση μέθοδος για τον έλεγχο της παραγωγής του H₂O₂ κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία και λαμβάνοντας υπόψη ότι το H₂O₂ αποτελεί πρόδρομο •OH, μια φωτοκαταλυτική διαδικασία δέσμευσης ριζών υδροξυλίου διεξήχθη επίσης για όλες τις συντιθέμενες σκόρες, χρησιμοποιώντας τη η-βουτανόλη. Με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία, οι αλκοόλες από μόνες τους είναι πολύ απίθανο να ευνοήσουν την παραγωγή H₂O₂, διασφαλίζοντας έτσι ότι η παρατηρούμενη παραγωγή •OH αποδόθηκε στον προτεινόμενο φωτοκαταλυτικό μηχανισμό TiO₂. Τα ληφθέντα αποτελέσματα έδειξαν ότι κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής μελέτης με χρήση η-βουτανόλης, το Ag@N-TiO₂ παρουσίασε την υψηλότερη παραγωγή •OH μεταξύ όλων των εξεταζόμενων σκονών. Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με εκείνα που προέκυψαν από τις δοκιμές φωτοκαταλυτικής απολύμανσης στα λύματα ΕΕΑΛ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός χρησιμοποιώντας δοκιμές EC και CF. Οι σκόρες N,S-TiO₂ και Ag@N-TiO₂ οδήγησαν σε πλήρη αδρανοποίηση των βακτηρίων σε λιγότερο από 35 λεπτά, ενώ οι επακόλουθες δοκιμές σταθερότητας έδειξαν ότι δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτη μείωση στην αποτελεσματικότητά τους απολύμανσης μετά από πέντε κύκλους επαναχρησιμοποίησης.

Ο απώτερος στόχος της μελέτης ήταν να προταθεί η σκόνη που παρουσιάζει τις βέλτιστες ιδιότητες για την αντικατάσταση του σταδίου χλωρίωσης/αποχλωρίωσης (Βήμα Ε) σε υφιστάμενη ΜΕΛ στην Αντίπαρο, η οποία χαρακτηρίζεται από αυξημένο όγκο εισερχόμενων λυμάτων, ειδικά κατά τη θερινή περίοδο, λόγω μεγάλος αριθμός τουριστών που επισκέπτονται το νησί.

Ως αποτέλεσμα, λαμβάνοντας υπόψη όλα τα ληφθέντα πειραματικά δεδομένα, η σκόνη με N-ντοπαρισμένο TiO_2 (Ag@N-TiO_2) με Ag, αποτελεί έναν πολλά υποσχόμενο υποψήφιο για χρήση ως βιώσιμη, φιλική προς το περιβάλλον προσέγγιση για την εφαρμογή απενεργοποίησης φωτοκαταλυτικών παθογόνων βακτηρίων, μια εναλλακτική λύση. προσέγγιση απολύμανσης για λύματα σταθμών επεξεργασίας αστικών λυμάτων με έντονες εποχιακές διακυμάνσεις. Ως εκ τούτου, η προσθήκη φωτοκαταλυτικών συστημάτων στην υπάρχουσα υποδομή ΕΕΑΛ θα μπορούσε να προβλέψει την αύξηση της χωρητικότητας κατά τη θερινή περίοδο για να ξεπεραστεί η ανάγκη κατασκευής ενός νέου οικισμού ΕΕΑΛ.

4.10. Βιβλιογραφία 4^{ου} Κεφαλαίου

1. Jones, E.R.; van Vliet, M.T.H.; Qadir, M.; Bierkens, M.F.P. Country-level and gridded estimates of wastewater production, collection, treatment and reuse. *Earth Syst. Sci. Data Discuss* (2021), 13(2), 237-254
2. Hube, S.; Wu, B. Mitigation of emerging pollutants and pathogens in decentralized wastewater treatment processes: A review. *Science of The Total Environment* (2021), 779, 146545
3. Esteban García, B.; Rivas, G.; Arzate, S.; Sánchez Pérez, J.A. Wild bacteria inactivation in WWTP secondary effluents by solar photo-fenton at neutral pH in raceway pond reactors. *Catal. Today* (2018), 313, 72-78
4. Symonds, E.M.; Breitbart, M. Affordable enteric virus detection techniques are needed to support changing paradigms in water quality management. *CLEAN – Soil, Air, Water* (2015), 43(8), 8-12
5. Jabbar, Z.H.; Ebrahim, S.E. Recent advances in nano-semiconductors photocatalysis for degrading organic contaminants and microbial disinfection in wastewater: A comprehensive review. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.* (2022), 17, 100666
6. Pasini, S.M.; Valério, A.; Yin, G.; Wang, J.; Guelli Ulson de Souza, S.M.A.; Hotza, D.; Ulson de Souza, A.A. An overview on nanostructured TiO_2 -

- containing fibers for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater treatment. *J. Water Process Eng.* (2021), 40, 101827
7. Rueda-Marquez, J.J.; Levchuk, I.; Fernández Ibañez, P.; Sillanpää, M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *J. Cleaner Prod.* (2020), 258, 120694
 8. Das, A.; Adak, M.K.; Mahata, N.; Biswas, B. Wastewater treatment with the advent of TiO₂ endowed photocatalysts and their reaction kinetics with scavenger effect. *J. Mol. Liq.* (2021), 338, 116479
 9. Burch, K.D.; Han, B.; Pichtel, J.; Zubkov, T. Removal efficiency of commonly prescribed antibiotics via tertiary wastewater treatment. *Environ Sci Pollut Res.* (2019), 26, 6301–6310
 10. Dimapilis, E.A.S.; Hsu, C.S.; Mendoza, R.M.O.; Lu, M.C. Zinc oxide nanoparticles for water disinfection. *Sustain. Environ. Res.* (2018), 28, 47–56
 11. Kozari, A.; Paloglou, A.; Voutsas, D. Formation potential of emerging disinfection by-products during ozonation and chlorination of sewage effluents. *Sci. Total Environ.* (2020), 700, 134449
 12. Collivignarelli, M.C.; Abbà, A.; Benigna, I.; Sorlini, S.; Torretta, V. Overview of the main disinfection processes for wastewater and drinking water treatment plants. *Sustainability* (2018), 10(1), 86
 13. Gomes, J.; Matos, A.; Gmurek, M.; Quinta-Ferreira, R.M.; Martins, R.C. Ozone and photocatalytic processes for pathogens removal from water: A review. *Catalysts* (2019), 9, 46
 14. Metcalf, L.; Eddy, H.P.; Tchobanoglous, G. *Wastewater Engineering Treatment Disposal and Reuse*; McGraw-Hill: New York, NY, USA, (1991)
 15. Huang, H.; Wu, Q.-Y.; Yang, Y.; Hu, H.-Y. Effect of chlorination on endotoxin activities in secondary sewage effluent and typical Gram-negative bacteria. *Water Res.* (2011), 45(16), 4751-4757
 16. Magaña-López, R.; Zaragoza-Sánchez, P.I.; Jiménez-Cisneros, B.E.; Chávez-Mejía, A.C. The Use of TiO₂ as a Disinfectant in Water Sanitation Applications. *Water* (2021), 13, 1641
 17. Hijnen, W.A.M.; Beerendonk, E.F.; Medema, G.J. Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review. *Water Res.* (2006), 40, 3–22

18. Iakovides, I.C.; Michael-Kordatou, I.; Moreira, N.F.F.; Ribeiro, A.R.; Fernandes, T.; Pereira, M.F.R.; Nunes, O.C.; Manaia, C.M.; Silva, A.M.T.; Fatta-Kassinos, D. Continuous ozonation of urban wastewater: Removal of antibiotics, antibiotic-resistant *Escherichia coli* and antibiotic resistance genes and phytotoxicity. *Water Res.* (2019), 159, 333-347
19. Bourgin, M.; Beck, B.; Boehler, M.; Borowska, E.; Fleiner, J.; Salhi, E.; Teichler, R.; von Gunten, U.; Siegrist, H.; McArdell, C.S. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Res.* (2018), 129, 486-498
20. EPA. Recreational Water Quality Criteria (2021)
21. Rojas-Valencia, M.N. Research on ozone application as disinfectant and action mechanisms on wastewater microorganisms. In *Science against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances*; Microbiology Book Series-Number 3; FORMATEX: Badajoz, Spain, (2011), 1, 263–271
22. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Carbon black, titanium dioxide and talc. *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum.* (2010), 93, 1–413.
23. Moser, V.C.; Phillips, P.M.; Levine, A.B.; McDaniel, K.L.; Sills, R.C.; Jortner, B.S.; Butt, M.T. Neurotoxicity produced by dibromoacetic acid in drinking water of rats. *Toxicol. Sci.* (2004), 79, 112–122
24. Guariglia, S.R.; Jenkins, E.C.; Chadman, K.K.; Wen, G.Y. Chlorination byproducts induce gender specific autistic-like behaviors in CD-1 mice. *Neurotoxicology* (2011), 32, 545–553
25. Manasfi, T.; Coulomb, B.; Boudenne, J.L. Occurrence, origin, and toxicity of disinfection byproducts in chlorinated swimming pools: An overview. *Int. J. Hyg. Environ. Health* (2017), 220, 591–603
26. Dong, G.; Chen, B.; Liu, B.; Hounjet, L.J.; Cao, Y.; Stoyanov, S.R.; Yang, M.; Zhang, B. Advanced oxidation processes in microreactors for water and wastewater treatment: Development, challenges, and opportunities. *Water Res.* (2022), 211, 118047
27. Starling, M.C.V.M.; de Mendonça Neto, R.P.; Pires, G.F.F.; Vilela, P.B.; Amorim, C.C. Combat of antimicrobial resistance in municipal wastewater

- treatment plant effluent via solar advanced oxidation processes: Achievements and perspectives. *Sci. Total Environ.* (2021), 786, 147448
28. Wang, J.; Wang, S. Toxicity changes of wastewater during various advanced oxidation processes treatment: An overview. *J. Cleaner Prod.* (2021), 315, 128202
 29. Jamshaid, M.; Khan, I.M.; Fernandez, J.; Shanableh, A.; Hussaine, T.; ur Rehman, A. Synthesis of Ti^{4+} doped $Ca-BiFO_3$ for the enhanced photodegradation of moxifloxacin. *New J. Chem.* (2022), 46, 19848-19856
 30. Jamshaid, M.; Khan, H.M.; Nazir, A.M.; Wattoo, A.M.; Shahzad, K.; Malik, M.; Rehman, U.A. A novel bentonite–cobalt doped bismuth ferrite nanoparticles with boosted visible light induced photodegradation of methyl orange: synthesis, characterization and analysis of physiochemical changes. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (2022)
 31. Jamshaid, M.; Nazir, A.M.; Najam, T.; Shah, A.S.S.; Khan, M.H.; ur Rehman, A. Facile synthesis of Yb^{3+} - Zn^{2+} substituted M type hexaferrites: Structural, electric and photocatalytic properties under visible light for methylene blue removal. *Chem. Phys. Lett.* (2022), 805, 139939
 32. Paumo, H.K.; Dalhatou, S.; Katata-Seru, K.M.; Kamdem, B.P.; Tijani, J.O.; Vishwanathan, V.; Kane, A.; Bahadur, I. TiO_2 assisted photocatalysts for degradation of emerging organic pollutants in water and wastewater. *J. Mol. Liq.* (2021), 331, 115458. Doi: 10.1016/j.molliq.2021.115458
 33. Özkal, C.B.; Venieri, D.; Gounaki, I.; Meric, S. Assessment of thin-film photocatalysis inactivation of different bacterial indicators and effect on their antibiotic resistance profile. *Appl. Catal., B* (2019), 244, 612-619
 34. Gomes, J.; Lincho, J.; Domingues, E.; Quinta-Ferreira, R.M.; Martins, R.C. N– TiO_2 photocatalysts: a review of their characteristics and capacity for emerging contaminants removal. *Water* (2019), 11, 373
 35. He, J.; Kumar, A.; Khan, M.; Lo, I.M.C. Critical review of photocatalytic disinfection of bacteria: from noble metals- and carbon nanomaterials- TiO_2 composites to challenges of water characteristics and strategic solutions. *Sci. Total Environ.* (2021), 758, 143953
 36. He, L.; Tan, T.; Gao, Z.; Fan, L. The shock effect of inorganic suspended solids in surface runoff on wastewater treatment plant performance. *Int. J. Environ. Res. Public Health* (2019), 16(3), 453

37. Kang, X.; Liu, S.; Dai, Z.; He, Y.; Song, X.; Tan, Z. Titanium dioxide: from engineering to applications. *Catalysts* (2019), 9(2), 191
38. Yi, H.; Huang, D.; Qin, L.; Zeng, G.; Lai, C.; Cheng, M.; Ye, S.; Song, B.; Ren, X.; Guo, X. Selective prepared carbon nanomaterials for advanced photocatalytic application in environmental pollutant treatment and hydrogen production. *Appl. Catal., B* (2018), 239, 408-424
39. He, J.; Zeng, X.; Lan, S.; Lo, I.M.C. Reusable magnetic Ag/Fe,N-TiO₂/Fe₃O₄@SiO₂ composite for simultaneous photocatalytic disinfection of E. coli and degradation of bisphenol A in sewage under visible light. *Chemosphere* (2019), 217, 869-878
40. Abdel-Raouf, N.; Al-Homaidan, A.A.; Ibraheem, I.B. Microalgae and wastewater treatment. *Saudi J. Biol. Sci.* (2012), 19(3), 257-275
41. Galata, E.; Georgakopoulou, E.A.; Kassalia, M.-E.; Papadopoulou-Fermeli, N.; Pavlatou, E.A. Development of smart composites based on doped-TiO₂ nanoparticles with visible light anticancer properties. *Mater.* (2019), 12(16), 2589
42. Kuliesiene, N.; Sakalauskaite, S.; Tuckute, S.; Urbonavicius, M.; Varnagiris, S.; Daugelavicius, R.; Lelis, M. TiO₂ application for the photocatalytical inactivation of S. enterica, E. coli and M. luteus bacteria mixtures. *Environ. Clim. Technol.* (2020), 24(3), 418-429
43. Tayade, R.J.; Surolia, P.K.; Kulkarni, R.G.; Jasra, R.V. Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO₂. *Sci. Technol. Adv. Mater.* (2007), 8(6), 455-462
44. Phromma, S.; Wutikhun, T.; Kasamechonchung, P.; Eksangsri, T.; Sapcharoenkun, C. Effect of calcination temperature on photocatalytic activity of synthesized TiO₂ nanoparticles via wet ball milling sol-gel method. *Appl. Sci.* (2020), 10, 993
45. Zhang, H.; Banfield, J.F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. *J. Phys. Chem. B* (2000), 104(15), 3481-3487
46. Delgado-Díaz, D.; Hernández-Ramírez, A.; Guzmán-Mar, J.L.; Villanueva-Rodríguez, M.; Maya-Treviño, L.; Hinojosa-Reyes, L. N-S co-doped TiO₂ synthesized by microwave precipitation method: Effective photocatalytic

- performance for the removal of organoarsenic compounds. *J. Environ. Chem. Eng.* (2021), 9(6), 106683
47. Meng, Y. A sustainable approach to fabricating Ag nanoparticles/PVA hybrid nanofiber and its catalytic activity. *Nanomaterials* (2015), 5, 1124-1135
 48. Limón-Rocha, I.; Guzmán-González, C.A.; Anaya-Esparza, L.M.; Romero-Toledo, R.; Rico, J.L.; González-Vargas, O.A.; Pérez-Larios, A. Effect of the precursor on the synthesis of ZnO and its photocatalytic activity. *Inorganics* (2022), 10, 16
 49. Levin, A.A.; Narykova, M.V.; Lihachev, A.I.; Kardashev, B.K.; Kadomtsev, A.G.; Brunkov, P.N.; Panfilov, A.G.; Prasolov, N.D.; Sultanov, M.M.; Kuryanov, V.N.; Tyshkevich, V.N. modification of the structural, microstructural, and elastoplastic properties of aluminum wires after operation. *Metals* (2021), 11, 1955
 50. Lu, X.; Lv, X.; Sun, Z.; Zheng, Y. Nanocomposites of poly(l-lactide) and surface-grafted TiO₂ nanoparticles: Synthesis and characterization. *Eur. Polym. J.* (2008), 44(8), 2476-2481. Doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.06.002
 51. Praveen, P.; Viruthagiri, G.; Mugundan, S.; Shanmugam, N. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles – Synthesized via sol–gel route. *Spectrochim. Acta, Part A* (2014), 117, 622-629
 52. Olurode, K.; Neelgund, G.M.; Oki, A.; Luo, Z. A facile hydrothermal approach for construction of carbon coating on TiO₂ nanoparticles. *Spectrochim. Acta, Part A* (2012), 89, 333-336
 53. Šcepanovi, M.; Aškračić, S.; Berec, V.; Golubović, A.; Dohčević-Mitrović, Z.; Kremenović, A.; Popović, Z.V. Characterization of La-doped TiO₂ nanopowders by Raman spectroscopy. *Acta Phys. Pol. A* (2009), 115(4), 771-774
 54. Al-Arjan, W.S. Zinc oxide nanoparticles and their application in adsorption of toxic dye from aqueous solution. *Polymers* (2022), 14, 3086
 55. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.; Olivier, J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* (2015), 87(9-10), 1051-1069
 56. Turcu, E.; Coromelci, C.G.; Harabagiu, V.; Ignat, M. Enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ for the degradation of congo red dye by adjusting

- the ultrasonication regime applied in its synthesis procedure. *Catalysts* (2023), 13, 345
57. Wang, X.; Pehkonen, O.S.; Rämö, J.; Väänänen, M.; Highfield, J.G.; Laasonen, K. Experimental and computational studies of nitrogen doped Degussa P25 TiO₂: application to visible-light driven photo-oxidation of As (III). *Catal. Sci. Technol.* (2012), 2, 784-793
58. Amorós-Pérez, A.; Cano-Casanova, L.; Castillo-Deltell, A.; Lillo-Ródenas, M.Á.; Román-Martínez, M.d.C. TiO₂ modification with transition metallic species (Cr, Co, Ni, and Cu) for photocatalytic abatement of acetic acid in liquid phase and propene in gas phase. *Materials* (2019), 12, 40
59. Zaky, A.A.; Christopoulos, E.; Gkini, K.; Arfanis, M.K.; Sygellou, L.; Kaltzoglou, A.; Stergiou, A.; Tagmatarchis, N.; Balis, N.; Falaras, P. Enhancing efficiency and decreasing photocatalytic degradation of perovskite solar cells using a hydrophobic copper-modified titania electron transport layer. *Appl. Catal., B* (2021), 284, 119714
60. Beraneka, R.; Kisch, H. Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified TiO₂. *Photochem. Photobiol. Sci.* (2008), 7, 40-48
61. Piątkowska, A.; Janus, M.; Szymański, K.; Mozia, S. C-,N- and S-doped TiO₂ photocatalysts: A review. *Catalysts* (2021), 11, 144
62. Kassalia, M.-E.; Nikolaou, Z.; Pavlatou, E.A. Photocatalytic testing protocol for N-doped TiO₂ nanostructured particles under visible light irradiation using the statistical Taguchi experimental design. *Appl. Sci.* (2023), 13, 774
63. Aspromonte, S.G.; Mizrahi, M.D.; Schneeberger, F.A.; Ramallo López, J.M.; Boix, A.V. Study of the nature and location of silver in Ag-exchanged mordenite catalysts. Characterization by spectroscopic techniques. *J. Phys. Chem. C* (2013), 117(48), 25433-25442
64. Henderson, A.; Briggs, D.; Vickerman, J. The XPS of polymers database. V1.0, *SurfaceSpectra Ltd.* (2000)
65. Cant, D.J.H.; Syres, K.L.; Lunt, P.J.B.; Radtke, H.; Treacy, J.; Thomas, P.J.; Lewis, E. A.; Haigh, S.J.; O'Brien, P.; Schulte, K.; Bondino, F.; Magnano, E.; Flavell, W.R. Surface properties of nanocrystalline PbS films deposited at the water–oil interface: A study of atmospheric aging. *Langmuir* (2015), 31(4), 1445-1453

66. Sun, M.; Fang, Y.; Sun, S.; Wang, Y. Surface co-modification of TiO₂ with N doping and Ag loading for enhanced visible-light photoactivity. *RSC Adv.* (2016), 6, 12272-12279
67. Motzkus, C.; Macé, T.; Vaslin-Reimann, S.; Ausset, P.; Maillé, M. Characterization of manufactured TiO₂ nanoparticles. *J. Phys. Conf. Ser.* (2013), 429, 012012
68. Gatou, M.-A.; Lagopati, N.; Vagena, I.-A.; Gazouli, M.; Pavlatou, E.A. ZnO nanoparticles from different precursors and their photocatalytic potential for biomedical use. *Nanomaterials* (2023), 13, 122
69. Fu, H.; Pan, Ch.; Yao, W.; Zhu, Y. Visible-light-induced degradation of Rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆. *J. Phys. Chem. B* (2005), 109 (47), 22432-22439
70. Hu, X.; Mohamood, T.; Ma, W.; Chen, C.; Zhao, J. Oxidative decomposition of Rhodamine B dye in the presence of VO²⁺ and/or Pt(IV) under visible light irradiation: N-deethylation, chromophore cleavage and mineralization. *J. Phys. Chem. B* (2006), 110, 51, 26012–26018
71. Liu, G.; Li, X.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N. Photooxidation pathway of sulforhodamine-B. Dependence on the adsorption mode on TiO₂ exposed to visible light radiation. *Environ. Sci. Technol.* (2000), 34, 18, 3982–3990
72. Ali, T.; Tripathi, P.; Azam, A.; Raza, W.; Ahmed, A.S.; Ahmed, A.; Muneer, M. Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation. *Mater. Res. Express.* (2017), 4, 12
73. Cong, Y.; Zhang, J.; Chen, F.; Anpo, M.; He, D. Preparation, photocatalytic activity, and mechanism of nano-TiO₂ co-doped with nitrogen and iron (III). *J. Phys. Chem. C.* (2007), 111, 10618-10623
74. Uribe-López, M.C.; Hidalgo-López, M.C.; López-González, R.; Frías-Márquez, D.M.; Núñez-Nogueira, G.; D. Hernández-Castillo, M.A. Alvarez-Lemus, Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties. *J. Photochem. Photobiol., A*, (2021), 404, 112866
75. Peter, I.J.; Praveen, E.; Vignesh, G.; Nithiananthi, P. ZnO nanostructures with different morphology for enhanced photocatalytic activity. *Mater. Res. Express* (2017), 4, 124003

76. Wen, Y.; Ding, H.; Shana, Y. Preparation and visible light photocatalytic activity of Ag/TiO₂/graphene nanocomposite. *Nanoscale* (2011), 3, 4411-4417
77. Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Tanaka, S.; Asai, K. Visible Light-induced degradation of Methylene Blue on S-doped TiO₂. *Chem. Lett.* (2003), 32(4), 330-331
78. Brindha, A.; Sivakumar, T. Visible active N, S co-doped TiO₂/graphene photocatalysts for the degradation of hazardous dyes. *J. Photochem. Photobiol., A* (2017), 340, 146-156
79. Zarrabi, M.; Entezari, M.H.; Goharshadic, E.K. Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene by C/TiO₂@MCM-41 nanoparticles under visible light and mild conditions. *RSC Adv.* (2015), 5, 34652-34662
80. Zhao, C.; Pelaez, M.; Dionysiou, D.D.; Pillai, S.C.; Byrne, J.A.; O'Shea, K.E. UV and visible light activated TiO₂ photocatalysis of 6-hydroxymethyl uracil, a model compound for the potent cyanotoxin cylindrospermopsin. *Catal. Today* (2014), 224, 70-76
81. Cho, M.; Chung, H.; Choi, W.; Yoon, J. Different inactivation behaviors of MS-2 phage and Escherichia coli in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Appl Environ Microbiol* (2005), 71(1), 270-275
82. Cho, M.; Chung, H.; Choi, W.; Yoon, J. Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Res.* (2004), 38(4), 1069-1077
83. Paleologou, A.; Marakas, H.; Xekoukoulotakis, N.P.; Moya, A.; Vergara, Y.; Kalogerakis, N.; Gikas, P.; Mantzavinos, D. Disinfection of water and wastewater by TiO₂ photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation. *Catal. Today* (2017), 129, 136-142
84. Rincón, A.-G.; Pulgarin, C. Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. *Appl. Catal. B* (2006), 63, 3-4, 222-231
85. Rincón, A.G.; Pulgarin, C. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: Implications in solar water disinfection. *Appl. Catal. B* (2004), 51, 4, 283-302
86. Sunada, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *J. Photochem. Photobiol. A* (2003), 156, 1-3, 227-233

87. Huang, Z.; Maness, P.-C.; Blake, D.M.; Wolfrum, E.J.; Smolinski, S.L.; Jacoby, W.A. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A* (2000), 130, 2–3, 163-170
88. Wang, L.; Li, B.; Dionysiou, D.D.; Chen, B.; Yang, J.; Li, J. Overlooked formation of H₂O₂ during the hydroxyl radical-scavenging process when using alcohols as scavengers. *Environ. Sci. Technol.* (2022), 56, 6, 3386–3396
89. Trenczek-Zajac, A.; Synowiec, M.; Zakrzewska, K.; Zazakowny, K.; Kowalski, K.; Dziedzic, A.; Radecka, M. Scavenger-supported photocatalytic evidence of an extended Type I electronic structure of the TiO₂@Fe₂O₃ interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2022), 14, 33, 38255–38269
90. Araña, J.; Tello Rendón, E.; Doña Rodríguez, J.M.; Herrera Melián, J.A.; González Diaz, O.; Pérez Peña, J. High concentrated phenol and 1,2-propylene glycol water solutions treatment by photocatalysis: Catalyst recovery and re-use. *Appl Catal B: Environ* (2001), 30, 1-10
91. Farhadian, N.; Akbarzadeh, R.; Pirsaeheb, M.; Jen, T.-C.; Fakhri, Y.; Asadi, A. Chitosan modified N, S-doped TiO₂ and N, S-doped ZnO for visible light photocatalytic degradation of tetracycline. *Int. J. Biol. Macromol.* (2019), 132, 360-373
92. Eslami, A.; Amini, M.M.; Yazdanbakhsh, A.R.; Mohseni-Bandpei, A.; Safari, A.A.; Asadi, A. N,S co-doped TiO₂ nanoparticles and nanosheets in simulated solar light for photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water: a comparative study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2016), 91(10), 2693-2704
93. Iskandar, F.; Nandiyanto, A.B.D.; Yun, K.M.; Hogan Jr., C.J.; Okuyama, K.; Biswas, P. Enhanced photocatalytic performance of brookite TiO₂ macroporous particles prepared by spray drying with colloidal templating. *Adv. Mater.* (2007), 19, 10, 1408-1412
94. Levard, C.; Mitra, S.; Yang, T.; Jew, A.D.; Badireddy, A.R.; Lowry, G.V.; Brown Jr, G.E. Effect of chloride on the dissolution rate of silver nanoparticles and toxicity to *E. coli*. *Environ. Sci. Technol.* (2013), 47(11), 5738-5745
95. Peng, S.; Chen, Y.; Jin, X.; Lu, W.; Gou, M.; Wei, X.; Xie, J. Polyimide with half encapsulated silver nanoparticles grafted ceramic composite membrane: Enhanced silver stability and lasting anti-biofouling performance. *J. Membr. Sci.* (2020), 611, 118340

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή συνθέσαμε νανοδομημένα υλικά με βάση το TiO_2 τα οποία μέσω των φωτοεπαγόμενων ιδιοτήτων τους είτε με ακινητοποίηση σε μεταλλικά υλικά με ηλεκτροχημική μέθοδο αποικοδόμησαν οργανικούς ρύπους, είτε με ακινητοποίηση σε ειδικά διαμορφωμένα γυάλινα σφαιρίδια αποικοδόμησαν αέριους οργανικούς ρύπους BTEX προερχόμενους από ξήρανση βιοαποβλήτων, είτε τέλος ως εναιώρημα λειτούργησαν ως αντιμικροβιακοί παράγοντες στη τριτοβάθμια επεξεργασία βιολογικού καθαρισμού αντικαθιστώντας τη χλωρίωση και αποχλωρίωση που πραγματοποιείται μέχρι σήμερα.

5.1. Σύνθεση σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Ni-P/ TiO_2

Τα πειραματικά αποτελέσματα των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/ TiO_2 έδειξαν πως υπάρχει εξάρτηση του ποσοστού συναπόθεσης νανοσωματιδίων TiO_2 από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση της ποσότητας της τιτανίας μέσα στο λουτρό (από 50 σε 100 g/L) και η επιβολή παλμικού ρεύματος και ιδιαίτερα υψηλών συχνοτήτων παλμών, για τις ίδιες τιμές duty cycle και ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, ευνοούν τη συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου TiO_2 . Το υψηλότερο ποσοστό συναπόθεσης νανοσωματιδίων τιτανίας ίσο με ~5 wt.%, παρατηρήθηκε σε συνθήκες $\nu=100$ Hz και 100g/L TiO_2 . Όσον αφορά στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/ TiO_2 , διαπιστώθηκε ότι η επιβολή παλμικού ρεύματος επιφέρει αύξησή της και στις δύο περιπτώσεις ποσότητας ενισχυτικού μέσου στο λουτρό, 50 και 100g/L. Η μήτρα Ni-P των σύνθετων επικαλύψεων χαρακτηρίζεται ως άμορφη πριν τη θερμική τους κατεργασία, ενώ μετά τη θερμική κατεργασία στους 400°C κρυσταλλώνεται στις φάσεις Ni και Ni_3P . Η μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P- TiO_2 , διαπιστώθηκε ότι αυξάνεται με την επιβολή παλμικού ρεύματος, τόσο για περιεκτικότητα 50g/L όσο και 100g/L ενισχυτικού μέσου στο λουτρό. Η θερμική κατεργασία ενλίσχυσε τη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων και στις δύο περιπτώσεις (50g/L και 100g/L TiO_2), με αποτέλεσμα η μικροσκληρότητα να λαμβάνει μέγιστη τιμή ~10.49 GPa στην

περίπτωση των 50g/L TiO_2 στο λουτρό και ~10.00 GPa για περιεκτικότητα TiO_2 στο λουτρό ίση με 100g/L.

Σχετικά με τον συντελεστή τριβής ολίσθησης των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P- TiO_2 , παρουσίασε μείωση στην περίπτωση επιβολής παλμικού ρεύματος και θερμικής κατεργασίας, σε αντίθεση με την περίπτωση εφαρμογής συνεχούς ρεύματος κατά την ηλεκτροαπόθεση, τόσο για 50g/L όσο και για 100g/L TiO_2 στο λουτρό. Συγκρίνοντας επικαλύψεις μήτρας Ni, απλές ηλεκτρολυτικές επικάλυψης Ni-P και σύνθετες Ni-P- TiO_2 επικαλύψεις, προκύπτει ότι οι επικαλύψεις Ni-P- TiO_2 που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος και με περιεκτικότητα διοξειδίου του τιτανίου ίση με 50g/L στο λουτρό, παρουσίασαν τη μεγαλύτερη αντίσταση σε φθορά εκτριβής. Οι μηχανισμοί φθοράς λόγω τριβής ολίσθησης, που παρατηρούνται πριν τη θερμική κατεργασία των σύνθετων επικαλύψεων είναι οι: (α) εκτριβής, (β) πρόσφυσης και (γ) οξείδωσης. Έπειτα από την ανόπτηση των σύνθετων επικαλύψεων στους 400°C, ο κυρίαρχος μηχανισμός φθοράς είναι αυτός της άροσης.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων αξιολογήθηκε μέσω χρήσης τους στην αποδόμηση του ρύπου πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (methyl orange-MO). Οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν μέσω εφαρμογής παλμικού ρεύματος σε $\nu=100\text{Hz}$ και υπέστησαν θερμική κατεργασία, εμφάνισαν την πλέον βελτιωμένη δραστηριότητα στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του εξεταζόμενου ρύπου.

Συνολικά διαφαίνεται ότι είναι εφικτή η ακινητοποίηση νανοσωματίδων τιτανίας σε κραματική μεταλλική μήτρα Ni-P με ηλεκτροχημική απόθεση παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, με ποσοστό ενσωμάτωσης τέτοιο που μπορεί να εμφανίσει αυτοκαθαριζόμενη ιδιότητα σε επιφάνεια που ακτινοβολείται χωρίς να υποβαθμίζονται οι μηχανικές της. Ιδιότητες.

Μετά τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης εργασίας γίνεται φανερό πως υπάρχει αρκετός χώρος για προέκταση της τόσο ενδιαφέρουσας αυτής έρευνας στην περιοχή της σύγχρονης νανοτεχνολογίας. Σ συγκεκριμένα ενδείκνυται η μελέτη της αντοχής σε διάβρωση των σύνθετων επικαλύψεων καθώς και σε συνθήκες διάβρωσης με ταυτόχρονη μηχανική καταπόνηση (tribocorrosion). Επιπλέον προτείνεται η μελέτη του αυτοαποστειρούμενου και αντιμικροβιακού χαρακτήρα των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας Ni-P με ενίσχυση νανοσωματιδίων TiO_2 , έτσι ώστε οι

επικαλύψεις αυτές να μπορούν να βρουν εφαρμογή στην κατασκευή χειρουργικών εργαλείων και άλλων αποστειρωμένων επιφανειών. Στις σύνθετες αυτές επικαλύψεις εξαιρετικό ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η μελέτη της συνδυασμένης επίδρασης δύο διαφορετικών ειδών νανοσωματιδίων στα δομικά χαρακτηριστικά τους με τις μετρούμενες ιδιότητες (ενισχυμένες μηχανικές και από τα δύο είδη SiC/TiO₂ αλλά & τις φωτοεπαγόμενες από τα νανοσωματίδια TiO₂). Τέλος, ενδιαφέρον θα παρουσίαζε και η μελέτη της συμπεριφοράς του εγκλεισμού των νανοσωματιδίων TiO₂ και σε άλλες μήτρες, όπως για παράδειγμα σε Al καθώς και διεύρυνση των εφαρμογών που μπορούν να έχουν σύνθετες οι μεταλλικές επικαλύψεις σε σύγχρονες χαμηλού βάρους κατασκευές, όπου απαιτείται αυξημένη αντοχή στη διάβρωση.

5.2. Σύνθεση φωτοκαταλυτικού υλικού TiO₂ για την αποικοδόμηση αέριων ρύπων προερχόμενων από τη ξήρανση βιοαποβλήτων

Στην εργασία αυτή το ενδιαφέρον στράφηκε τόσο στην προσδιορισμό των απαερίων της ξήρανσης βιοαποβλήτων όσο και στην αποικοδόμησή τους με τη χρήση φωτοεπαγόμενων νανοδομημένων υλικών με βάση το TiO₂. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων κατά τη διεργασία της ξήρανσης βιοαποβλήτων, καθώς επίσης και η φωτοκαταλυτική τους αποικοδόμηση με τη χρήση φωτοεπαγόμενων νανοδομημένων υλικών τιτανίας. Παρασκευάστηκε κατάλληλη πάστα διοξειδίου του τιτανίου και εναποτέθηκε με τη μέθοδο εμβάπτισης πάνω σε γυάλινα σφαιρίδια κατάλληλης διαμέτρου. Εν συνεχεία τα γυάλινα σφαιρίδια τοποθετήθηκαν σε κατάλληλο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα που κατασκευάστηκε για τις ανάγκες του συγκεκριμένου πειράματος και μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση VOCs, τα οποία προέρχονται από την ξήρανση των βιοαποβλήτων.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις των πτητικών οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται κατά τη διεργασία της ξήρανσης βιοαποβλήτων είναι κάτω από τις κατευθυντήριες γραμμές της Ε.Ε. για τον αέρα του χώρου εργασίας. Επιπλέον, η συγκέντρωση των VOCs μειώνεται με το πέρας της ώρας κατά τη διεργασία της ξήρανσης.

Η δραστηριότητα του φωτοκαταλυτικού υλικού, που παρασκευάστηκε για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης, έναντι των οργανικών αερίων ρύπων (BTEX) απέδειξε πως ένα απλό και ευρέως διαθέσιμο οξείδιο μετάλλου, όπως είναι το TiO₂, μπορεί με σχετικά απλές χημικές διεργασίες που ρυθμίζουν τα επιφανειακά του χαρακτηριστικά

να γίνει ένα ισχυρό εργαλείο πρακτικών φωτοκαταλυτικών εφαρμογών. Ο υπολογισμός των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων $\eta\%$ και τ επιβεβαίωσε την ικανότητα του υλικού να φωτοκαταλύει τα VOCs ακόμη και κάτω από μεγάλες συγκεντρώσεις ρύπου, καταδεικνύοντας για μια φορά ακόμη τις απεριόριστες δυνατότητες των φωτοκαταλυτικών υλικών.

Το χαμηλό κόστος παρασκευής του υλικού αυτού σε συνδυασμό με την υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση, φανερώνουν το πρόσφορο έδαφος για την άμεση και ευρεία εφαρμογή όχι μόνο στη διαχείριση των απαερίων της ξήρανσης, αλλά και στον τομέα της αποκατάστασης της ποιότητας του αέρα και σε άλλες εφαρμογές σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δείχνουν ότι η πρακτική εφαρμογή του εν λόγω συστήματος αποτελεί μια ελπιδοφόρα εναλλακτική προσέγγιση στα πλαίσια της προσπάθειας που έχει ξεκινήσει με στόχο την αντιμετώπιση της αέριας ρύπανσης.

5.3. Σύνθεση χημικά τροποποιημένου φωτοκαταλύτη TiO_2 για χρήση του σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων ως αντικαταστάτη της μεθόδου χλωρίωσης

Η φωτοκατάλυση με βάση το TiO_2 φαίνεται να είναι μια αποτελεσματική μέθοδος απολύμανσης του νερού με τον καταλύτη να παίζει ζωτικό ρόλο όσον αφορά τη φωτοκαταλυτική απόδοση και τη βακτηριακή απολύμανση. Στο πλαίσιο αυτής της μελέτης, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές χημικές τροποποιήσεις του TiO_2 , καθώς και για τη διεύρυνση της φωτοκαταλυτικής ενεργοποίησής του εντός της περιοχής του ορατού φωτός, μέσω της μεθόδου sol-gel, καταλήγοντας έτσι στη σύνθεση N-doped, N,S. - και Ag@N -ντοπαρισμένες σκόνες TiO_2 .

Οι παραγόμενες σκόνες αρχικά εξετάστηκαν ως προς τη φωτοκαταλυτική τους αποτελεσματικότητα ως προς την αποικοδόμηση του υδατικού διαλύματος βαφής RhB υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.

Η σκόνη Ag@N-TiO_2 έδειξε την υψηλότερη αποτελεσματικότητα μεταξύ όλων των μελετημένων χημικά τροποποιημένων σκονών TiO_2 , φτάνοντας σε συνολική αποικοδόμηση (100%) της RhB στα 240 λεπτά, η οποία επαληθεύτηκε επίσης μέσω των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την ανάλυση TOC.

Στόχος ήταν να προταθεί η σκόνη που να παρουσιάζει τις βέλτιστες ιδιότητες για την αντικατάσταση του σταδίου χλωρίωσης/αποχλωρίωσης σε υφιστάμενη ΜΕΛ

στην Αντίπαρο, η οποία χαρακτηρίζεται από αυξημένο όγκο εισερχόμενων λυμάτων, ειδικά κατά τη θερινή περίοδο, λόγω του μεγάλου αριθμού τουριστών που επισκέπτονται το νησί.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα πειραματικά δεδομένα, η σκόνη Ag@N-TiO_2 , αποτελεί έναν πολλά υποσχόμενο φωτοκαταλύτη για αντιμικροβιακή δράση με τη χρήση ορατής ακτινοβολίας στην τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων αντικαθιστώντας την υπάρχουσα μέθοδο χλωρίωσης/αποχλωρίωσης. Ως εκ τούτου, η προσθήκη φωτοκαταλυτικών συστημάτων σε ΕΕΑΛ περιοχών που έχουν μεγάλες πληθυσμιακές αυξομειώσεις θα μπορούσε να αποτελέσει μια πολλά υποσχόμενη λύση χαμηλού κόστους χωρίς να χρειάζεται η επέκταση ή η δημιουργία νέου ΕΕΑΛ.