



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗΣ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

**ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ  
ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΑΠΟ  
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΥ  
ΖΩΗΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΛΕΝΗ ΜΑΡΙΑ ΕΡΩΤΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ  
ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ ΛΥΜΠΕΡΑΤΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2023

## **Ευχαριστίες**

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια ολοκλήρωσης των σπουδών μου, στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Γεράσιμο Λυμπεράτο, καθηγητή Ε.Μ.Π για την πολύτιμη και ουσιαστική βοήθεια που μου παρείχε καθώς και για την καθοδήγησή του καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα Χάρη Παυλόπουλο για την πολύτιμη βοήθεια του, χωρίς την οποία η εκπόνηση της παρούσας εργασίας δε θα μπορούσε να έρθει εις πέρας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους από το Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας για την άψογη συνεργασία και υποστήριξη καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης των πειραματικών διαδικασιών.

## Περίληψη

Η εξέλιξη της τεχνολογίας στον τομέα των φωτοβολταϊκών συστημάτων, τόσο στον τομέα της παραγωγής όσο και της απόδοσης τους καθώς και η ταυτόχρονη πτώση του κόστους παραγωγής, έχουν συνδράμει στην ραγδαία ανάπτυξη της εμπορικής εφαρμογής τους, ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες. Μέσο προσδόκιμο ζωής των φωτοβολταϊκών πάνελ είναι τα 20-25 έτη. Συνεπώς, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη για αξιοποίηση των υλικών που τα απαρτίζουν μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους ,μέσω διαδικασιών φιλικών προς το περιβάλλον (πράσινη τεχνολογία) και στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας.

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται τρόπους αξιοποίησης του σημαντικότερου συστατικού ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου το οποίο είναι το πυριτίο. Η σημαντικότητα του πυριτίου στη δομή των φωτοβολταϊκών πάνελ έγκειται τόσο στις ιδιότητες του ως ημιαγωγός αλλά και στο υψηλό κόστος του, το οποίο προκύπτει από τις διεργασίες τροποποίησης του ώστε να είναι κατάλληλο για χρήση σε τεχνολογίες ηλεκτρονικών.

Στο πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός των υλικών του φωτοβολταϊκού πάνελ, με την μέθοδο της έψησης στους 550 °C για 30 λεπτά. Στα μικρά κομμάτια πυριτίου ακανόνιστου σχήματος έγινε καθαρισμός με οξέα HNO<sub>3</sub> και HF. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η δυνατότητα παρασκευής φωτοκαταλύτη πυριτίου ο οποίος χρησιμοποιείται σε διεργασία διάσπασης ρύπων, υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας και ακτινοβολίας UV.

Ακολούθησε η εφαρμογή της μεθόδου της επιφανειακής προσβολής ενός κύριου σταδίου υποβοηθούμενη από άργυρο Ag καθώς και η εναπόθεση χαλκού (Cu) στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι διεργασίες αυτές ήταν απαραίτητες ώστε να δημιουργηθούν νανοδομές στην επιφάνεια του καταλύτη και ουσιαστικά να αυξηθεί η προσροφητική ικανότητα του υλικού.

Ο προς διάσπαση ρύπος που χρησιμοποιήθηκε είναι το εξασθενές χρώμιο Cr (VI). Σκοπός των πειραματικών διαδικασιών που ακολουθήθηκαν ήταν η αναγωγή του σε τρισθενές χρώμιο Cr (III) το οποίο είναι λιγότερο τοξικό και υδατοδιαλυτό σε αντίθεση με το εξασθενές.

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν κατά την εκπόνηση της πειραματικής διαδικασίας ήταν η παρουσία ή μη ηλιακής ακτινοβολίας , η έκθεση σε ακτινοβολία UV, η επίδραση οξέων όπως το κιτρικό οξύ και το PH.

Οι δοκιμές που διεξήχθησαν στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα έδειξαν πως η αποδοτικότερη απομάκρυνση ρύπου έγινε με την εξασφάλιση επαρκούς ποσότητας κιτρικού οξέος στο διάλυμα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η αναγωγή του ρύπου πραγματοποιείται σε ικανοποιητικά ποσοστά ακόμα και σε συνθήκες απουσίας ηλιακής ακτινοβολίας. Ενδεικτικά, η αποτελεσματικότερη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, η οποία ήταν περίπου 99%, παρατηρήθηκε σε διάστημα μόλις 10 λεπτών σε συνθήκες επίδρασης ηλιακής ακτινοβολίας (solar), με συγκέντρωση κιτρικού οξέος 50mM, αρχική συγκέντρωση ρύπου 15mg/L και παρουσία καταλύτη πυριτίου. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι για τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης, απουσία ηλιακής ακτινοβολίας (dark), η αναγωγή επιτεύχθηκε κατά 95% στο ίδιο διάστημα των

10 λεπτών, γεγονός που καταδεικνύει τον καθοριστικό ρόλο του κιτρικού οξέος και του καταλύτη στην διαδικασία της καταλυτικής αναγωγής του Cr(VI).

Συμπερασματικά, φαίνεται πως το πυρίτιο από φωτοβολταϊκά τέλους ζωής μπορεί μετά από κατάλληλες τροποποιήσεις να χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτης σε εφαρμογές απορρύπανσης υδάτων.

## Abstract

The development of technology in the field of photovoltaic systems, both in terms of production and efficiency, as well as the simultaneous drop in production costs, have contributed to the rapid development of their commercial application, especially in recent decades. Average life expectancy of photovoltaic panels is 20-25 years. Therefore, the need to utilize the materials that make them up after the end of their life cycle, through environmentally friendly processes (green technology) and in the context of circular economy, is deemed imperative.

This thesis deals with ways of utilizing the most important component of a photovoltaic panel, *silicon*. The importance of silicon in the structure of photovoltaic panels lies both in its properties as a semiconductor but also in its high cost, which results from its modification processes so that it is suitable for use in electronics technologies.

In the first stage of the experimental process, a separation of the photovoltaic panel materials was carried out in a furnace conditioned at 550 °C for 30 minutes. The small pieces of irregularly shaped silicon were cleaned with HNO<sub>3</sub> and HF acids. Then, the possibility of preparing a silicon photocatalyst which is used in a pollutant decomposition process, under the influence of solar radiation and UV radiation, was studied.

This was followed by the application of Metal Assisted Chemical Etching (MACE) as well as copper (Cu) deposition on the catalyst surface. These processes were necessary to create nanostructures on the surface of the catalyst and essentially increase the adsorption capacity of the material.

The pollutant that is being used is hexavalent chromium Cr (VI). The purpose of the experimental procedures followed was the reduction to trivalent chromium Cr (III), which is less toxic and water-soluble in contrast to hexavalent.

The parameters examined during the development of the experimental procedure were the presence or absence of solar radiation, the exposure to UV radiation, the effect of acids such as citric acid and the PH.

The tests carried out in the photocatalytic reactor showed that the most efficient pollutant removal was achieved by ensuring a sufficient amount of citric acid in the solution. It is noteworthy that the reduction of the pollutant takes place at satisfactory rates even in conditions of absence of solar radiation. Indicatively, the most effective reduction of hexavalent chromium, which was approximately 99%, was observed in just 10 minutes under solar radiation conditions, with a citric acid concentration of 50mM, an initial pollutant concentration of 15mg/L and the presence of the silicon catalyst. At this point it is worth noting that for the same reaction conditions, in the absence of solar radiation (dark), the reduction was reached by 95% at the same point of 10 minutes, which demonstrates the decisive role of citric acid and the catalyst in the catalytic reduction process of Cr(VI).

In conclusion, it seems that silicon from end-of-life photovoltaics can, after appropriate modifications, be used as a photocatalyst in water decontamination applications.

# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	2
Περίληψη.....	3
Abstract .....	5
Εισαγωγή.....	9
Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος .....	11
1.1 Πυρίτιο .....	11
1.1.2 Ιδιότητες Πυριτίου.....	11
1.3 Εφαρμογές – Χρήσεις Πυριτίου .....	12
Το πυρίτιο στα φωτοβολταϊκά στοιχεία .....	13
1.2 Φωτοβολταϊκά.....	14
1.2.1 Αγορά φωτοβολταϊκών συστημάτων σήμερα .....	15
1.2.2 Φωτοβολταϊκή ενέργεια .....	15
1.2.3 Τρόπος λειτουργίας φωτοβολταϊκών συστημάτων .....	16
1.2.4 Δομή φωτοβολταϊκών πάνελ.....	18
1.2.5 Γενιές φωτοβολταϊκών πάνελ.....	20
1.2.6 Τύποι φωτοβολταϊκών πάνελ .....	21
1.2.7 Περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις των φωτοβολταϊκών συστημάτων και διαχείριση αποβλήτων.....	23
1.3 Ενεργειακές ζώνες κρυσταλλικών υλικών .....	24
1.3.1 Σημαντικά στοιχεία για τις ενεργειακές ζώνες των υλικών .....	24
1.3.2. Επίπεδο Fermi .....	26
1.3.3 Ημιαγωγοί προσμίξεων .....	27
1.3.4 Φωτοδιέγερση ημιαγωγών.....	28
1.4 Χρώμιο .....	29
1.4.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες χρωμίου .....	30
1.4.2 Εφαρμογές και χρήσεις του χρωμίου .....	31
1.4.3 Επιπτώσεις χρωμίου στο περιβάλλον.....	33
1.4.4 Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία .....	33
1.4.5 Μέτρα προστασίας .....	35
1.5 Φωτοκατάλυση.....	35
1.5.1 Κατάλυση και Φωτοκατάλυση.....	35
1.5.2 Ετερογενής φωτοκατάλυση.....	36
1.5.3 Φωτοκαταλύτες .....	37
1.5.4 Εφαρμογές Φωτοκατάλυσης .....	38
1.5.5 Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης.....	38
1.5.6 Ρόλος θυσιαστικού παράγοντα ως δότη ηλεκτρονίων.....	40

1.5.7 Παρεμπόδιση της καταλυτικής δράσης από το προϊόν Cr(III).....	41
1.5.8 Παράμετροι που επηρεάζουν την φωτοκατάλυση.....	41
1.5.9 Βελτιστοποίηση Φωτοκαταλυτών .....	43
Κεφάλαιο 2: Πειραματική διαδικασία.....	46
2.1 Ανάκτηση υλικών.....	46
2.1.1 Τεμαχισμός δείγματος .....	46
2.1.2 Έψηση δείγματος.....	47
2.1.3 Διαλογή επιμέρους υλικών – Κοσκίνισμα.....	47
2.2 Καθαρισμός δειγμάτων .....	47
2.2.1 Καθαρισμός με Νιτρικό οξύ.....	47
2.2.2 Καθαρισμός με Υδροφθόριο .....	47
2.3 Διεργασίες τροποποίησης.....	48
2.3.1 Επιφανειακή Προσβολή με Άργυρο – Etching.....	48
2.3.2 Εμπλουτισμός με Μέταλλα (Doping).....	48
2.4 Κονιορτιοποίηση δείγματος .....	49
2.5 Προετοιμασία διαλύματος Χρωμίου .....	49
2.6 Προετοιμασία διαλύματος 1,5-διφαινυλοκαρβαζιδίου.....	49
2.7 Προετοιμασία διαλύματος Κιτρικού οξέος .....	49
2.8 Φωτοκατάλυση.....	49
2.8.1 Διάταξη αντιδραστήρα .....	49
2.8.2 Φάσμα μήκους κύματος πηγής ακτινοβολίας.....	50
2.8.3 Εκτέλεση πειραματικής διαδικασίας.....	51
2.9 Κατάλυση .....	52
2.10 Διάγραμμα Ροής Πειραματικής Διαδικασίας .....	52
Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	54
3.1 Ανάκτηση υλικών.....	54
3.2 Καθαρισμός δειγμάτων .....	54
3.3 Διεργασίες τροποποίησης.....	55
3.4 Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου.....	56
3.5 Μηχανισμός αντίδρασης .....	61
3.6 Χρήση διαφορετικών οργανικών οξέων στην φωτοκαταλυτική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου .....	63
3.6.1 Τα α-υδρόξυ-οξέα.....	63
3.6.2 Ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα.....	63
3.6.3 Ομογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα .....	64
3.6.4 Καρβοξυλικές ομάδες και ομάδες α-OH σε οργανικά οξέα.....	66
3.6.5 Επιλογή οξέων.....	66
3.6.6 Πειραματικά αποτελέσματα χρήσης διαφορετικών οργανικών οξέων .....	67

Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα - Προτάσεις .....	71
4.1 Συμπεράσματα.....	71
4.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	71
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	73



## Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες, το πρόβλημα της υπερθέρμανσης του πλανήτη καθώς και άλλα προβλήματα σχετικά με την ενέργεια, όπως η ορθολογική χρήση των πόρων, οι επιπτώσεις στο περιβάλλον λόγω της εκπομπής ρύπων και η κατανάλωση των μη ανανεώσιμων πόρων, γίνονται όλο και πιο σημαντικά. Είναι γεγονός ότι η μεγάλη ανάπτυξη της παγκόσμιας οικονομίας τις τελευταίες δεκαετίες προέρχεται σε μεγάλο βαθμό από την καύση ορυκτών καυσίμων. Συνεπώς, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη για παραγωγή ενέργειας από την αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών με στόχο την άμβλυνση του προβλήματος της ενεργειακής και περιβαλλοντολογικής κρίσης που αντιμετωπίζει σήμερα ο πλανήτης.

Η ηλιακή ενέργεια είναι η φωτεινή ακτινοβολία και θερμότητα που προέρχεται από τον ήλιο και η οποία αξιοποιείται με τη χρήση μιας σειράς συνεχώς εξελισσόμενων τεχνολογιών, όπως είναι η ηλιακή θέρμανση, τα φωτοβολταϊκά συστήματα, η ηλιακή θερμική ενέργεια, η παθητική ηλιακή αρχιτεκτονική, οι εγκαταστάσεις παραγωγής τετηγμένου αλατιού και η τεχνητή φωτοσύνθεση. Η ηλιακή ενέργεια αποτελεί σημαντική πηγή βιώσιμης ενέργειας και ανανεώσιμης ενέργειας και οι τεχνολογίες της χαρακτηρίζονται ευρέως είτε ως παθητική ηλιακή είτε ως ενεργητική ηλιακή ενέργεια, ανάλογα με το πώς αυτές συλλαμβάνουν και διανέμουν την ηλιακή ενέργεια ή την μετατρέπουν σε ηλιακή ισχύ. Μια κύρια εφαρμογή των ενεργητικών ηλιακών συστημάτων είναι τα φωτοβολταϊκά.

Η Γη λαμβάνει 174 PW εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας στην ανώτερη ατμόσφαιρα. Περίπου το 30% αντανακλάται πίσω στο διάστημα, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό απορροφάται από τα σύννεφα, τους ωκεανούς και τη γη. Το μεγαλύτερο μέρος του παγκόσμιου πληθυσμού ζει σε περιοχές που παρουσιάζουν ηλιασμό, δηλαδή εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία σε επίπεδα 150-300 Watt/ τ.μ., ή 3,5-7,0 kWh / τ.μ. την ημέρα [1].

Στην Ελλάδα, η προοπτική ανάπτυξης και εφαρμογής των φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι τεράστια, λόγω του ιδιαίτερα υψηλού δυναμικού ηλιακής ενέργειας. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μεγάλο πλεονέκτημα της ηλεκτροπαραγωγής μέσω των φωτοβολταϊκών είναι ότι η μέγιστη ισχύς αποδίδεται κατά την διάρκεια της ημέρας όπου παρουσιάζεται η μέγιστη ζήτηση [2].

Η αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας αυξάνεται ραγδαία και η εξέλιξη της τεχνολογίας στον τομέα των φωτοβολταϊκών συστημάτων, τόσο στον τομέα της παραγωγής όσο και της απόδοσης τους καθώς και η ταυτόχρονη πτώση του κόστους παραγωγής τους, έχουν συνδράμει στην ραγδαία ανάπτυξη της εμπορικής εφαρμογής τους ιδιαίτερα την τελευταία δεκαετία. Ωστόσο, ενώ η ενέργεια είναι ανανεώσιμη, κάθε ηλιακός συλλέκτης κατασκευάζεται σε μεγάλο βαθμό με χρήση μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Επιπλέον, αυτά τα ενεργειακά συστήματα έχουν περιορισμένη διάρκεια ζωής (20-25 έτη) και στο τέλος αυτής απαιτούν εξειδικευμένη διαχείριση ανακύκλωσης για να αποφευχθεί η δημιουργία ρύπων καλωδίων και πυριτίου.

Πρόσφατα διαθέσιμα δεδομένα δείχνουν ότι η συνολική εγκατεστημένη ισχύς των φωτοβολταϊκών αυξάνεται με πιο γρήγορους ρυθμούς σε σχέση με το αναμενόμενο

ενώ το δυναμικό των αποβλήτων από τα φωτοβολταϊκά πάνελ φαίνεται να έχει υποτιμηθεί αντιστοίχως. Ο μεγάλος χρόνος προσδόκιμου ζωής των φωτοβολταϊκών, που δύναται να φτάσει ακόμη και τα 30 έτη, θεωρητικά δημιουργεί μια καθυστέρηση στην εμφάνιση των προϊόντων του τέλους ζωής τους. Ωστόσο, υπάρχει σημαντικός όγκος αποβλήτων που προκύπτουν από ελαττωματικά πλαίσια ή καταστροφή από άλλους εξωγενείς παράγοντες. Καθώς η ανάγκη για την αντιμετώπιση των αποβλήτων από φωτοβολταϊκά πλαίσια δεν φαινόταν επιτακτική μέχρι σήμερα, τόσο η νομοθεσία όσο και οι τεχνολογίες διαχείρισης τους βρίσκονται ακόμα σε πρώιμο στάδιο.

Ταυτόχρονα, οι διαθέσιμες εγκαταστάσεις που επικεντρώνονται μόνο στην διαχείριση των φωτοβολταϊκών πλαισίων μετά το τέλος της ζωής τους μέσω κυρίως της ανακύκλωσης των επιμέρους στοιχείων τους είναι ελάχιστες και οριακά βιώσιμες σε οικονομικό επίπεδο. Ως αποτέλεσμα, μεγάλος όγκος μη λειτουργικών πάνελ καταλήγει σε χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ) αποτελώντας μια σημαντική απολεσθείσα ευκαιρία ανάκτησης πολύτιμων υλικών και ανακύκλωσης πρώτων υλών [3].

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται τρόπους αξιοποίησης των υλικών ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου και ιδιαίτερα του πυριτίου, που αποτελεί από οικονομικής σκοπιάς το σημαντικότερο συστατικό. Το πυρίτιο είναι ένας ημιαγωγός, του οποίου το διάκενο ζώνης εκτελεί την αποτελεσματική μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια. Εξετάζεται η χρήση του πυριτίου με σκοπό την διάσπαση ανόργανων ρύπων, όπως είναι τα μέταλλα και συγκεκριμένα το χρώμιο.

Το χρώμιο υπάρχει στο νερό κυρίως σε δύο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις: το εξασθενές Cr (VI) και το τρισθενές Cr (III). Το εξασθενές χρώμιο Cr (VI) αποτελεί σημαντικό πρόβλημα παγκοσμίως λόγω της τοξικότητάς του και της μόλυνσης του εδάφους και των υπόγειων υδάτων που προκαλεί. Συναντάται σπάνια στη φύση και είναι κυρίως αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας και βιομηχανικής ρύπανσης. Χρησιμοποιείται σε μια σειρά βιομηχανικών διεργασιών καθώς και για τη παραγωγή ανοξειδώτου χάλυβα, τη βυρσοδεψία δέρματος, την παραγωγή τσιμέντου και την παραγωγή χρωστικών. Το εξασθενές χρώμιο είναι τοξικό στους ανθρώπους, στα φυτά και στους μικροοργανισμούς και προκαλεί διάφορα προβλήματα υγείας, όπως ηπατική βλάβη και πνευμονική συμφόρηση. Αντίθετα, σε πολύ μικρές ποσότητες, το τρισθενές χρώμιο Cr(III) είναι απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τον ανθρώπινο οργανισμό και πολύ χρήσιμο στον μεταβολισμό των ζώων, συμβάλλοντας στη ρύθμιση των επιπέδων γλυκόζης και στην αύξηση της αποτελεσματικότητας της ινσουλίνης. Συνεπώς, είναι εμφανές ότι η αναγωγή του Cr (VI) σε Cr (III) είναι πολύ σημαντική για την αποκατάσταση περιβαλλοντικών περιοχών που έχουν μολυνθεί από χρώμιο [4].

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιοποίηση του πυριτίου μετά την ανάκτηση του από τα φωτοβολταϊκά πάνελ τέλους κύκλου ζωής. Μελετάται η δυνατότητα δημιουργίας καταλύτη, ο οποίος βρίσκει εφαρμογή στην τεχνική της φωτοκατάλυσης με στόχο την αναγωγή ανόργανου ρύπου. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η δυνατότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο με τη χρήση του καταλύτη πυριτίου.

## Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος

### 1.1 Πυρίτιο

Το Πυρίτιο (Si) είναι τετρασθενές μεταλλοειδές και αποτελεί το δεύτερο μέλος της Ομάδας IVA του περιοδικού πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό 14 και ατομική μάζα 28,0855 amu. Έχει 4 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα και είναι ηλεκτροθετικότερο από τον άνθρακα. Αποτελεί το 25,7% του φλοιού της Γης κατά βάρος και είναι το δεύτερο πιο άφθονο στοιχείο στη φύση μετά το οξυγόνο. Δεν εμφανίζεται ποτέ ελεύθερο στη φύση, αλλά ενωμένο σε ενώσεις που περιέχουν δεσμούς Si-O σχηματίζοντας οξείδια και πυριτικά άλατα.

Το πυρίτιο υπάρχει σε αρκετά στοιχεία του ηλιακού μας συστήματος και είναι ένα κύριο συστατικό μιας κατηγορίας μετεωριτών γνωστών ως αερολιτών. Βρίσκεται σε μεγάλο βαθμό ως οξείδια του πυριτίου όπως ο χαλαζίας, ο αμέθυστος, ο αχάτης, ο πυριτόλιθος και ο οπάλιος. Το πυρίτιο βρίσκεται επίσης σε αργιλοπυριτικά ορυκτά όπως ο αμιάντος, οι άστριοι, η άργιλος και ο μαρμαρυγίας [5].

Το πυρίτιο αποσπάται από τα ορυκτά, διαλύεται στο νερό και καταλήγει στη θάλασσα. Είναι πολύ σημαντικό στη ζωή των φυτών και των ζώων καθώς πολλοί οργανισμοί το χρησιμοποιούν για την κάλυψη των αναπτυξιακών αναγκών τους. Τα διάτομα τόσο στο γλυκό όσο και στο θαλασσινό νερό δεσμεύουν καθαρό διοξείδιο του πυριτίου για τη χρήση του ως συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων τους. Μετά τον θάνατο αυτών των μικροοργανισμών οι σκελετοί τους συσσωρεύονται στον πυθμένα της θάλασσας, σχηματίζοντας ιζηματογενή πυριτικά ορυκτά.



Εικόνα 1. Κομμάτι πυριτίου (Si) [8].

### 1.1.2 Ιδιότητες Πυριτίου

Το πυρίτιο είναι κρυσταλλικό στερεό, σκούρου φαιού χρώματος με εμφάνιση μετάλλου. Λόγω της μικρής ηλεκτρικής του αγωγιμότητας δεν θεωρείται μεταλλικό στοιχείο. Το στερεό πυρίτιο είναι χημικά αδρανές καθώς δεν αντιδρά με το νερό, το οξυγόνο ή τα υδατικά διαλύματα. Κάτι τέτοιο δεν ισχύει στην κατάσταση τήξης όπου αντιδρά με τα περισσότερα μέταλλα και ανάγει τα περισσότερα οξείδια των μετάλλων.

Το πυρίτιο, όπως και ο άνθρακας, είναι σχετικά ανενεργό σε συνηθισμένες θερμοκρασίες, αλλά όταν θερμαίνεται αντιδρά έντονα με τα αλογόνα (φθόριο, χλώριο, βρώμιο και ιώδιο) για να σχηματίσει αλογονίδια και με ορισμένα μέταλλα για να

σχηματίζει πυριτικά. Όπως συμβαίνει με τον άνθρακα, οι δεσμοί στο στοιχειακό πυρίτιο είναι αρκετά ισχυροί ώστε να απαιτούν υψηλά ποσά ενέργειας για την ενεργοποίηση ή την προώθηση της αντίδρασης σε ένα όξινο μέσο, επομένως δεν επηρεάζεται από οξέα εκτός από το υδροφθορικό .

Το στοιχειακό πυρίτιο και οι περισσότερες ενώσεις που περιέχουν πυρίτιο είναι μη τοξικά. Πράγματι, ο ανθρώπινος ιστός περιέχει συχνά 6 έως 90 χιλιοστόγραμμα πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) ανά 100 γραμμάρια ξηρού βάρους, και πολλά φυτά και κατώτερες μορφές ζωής αφομοιώνουν το πυρίτιο και το χρησιμοποιούν στις δομές τους. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι οι εργαζόμενοι σε περιβάλλοντα όπου αναπνέεται πυριτική σκόνη μπορεί να αναπτύξουν μια σοβαρή πνευμονοπάθεια γνωστή ως *πυριτίαση* [6].

Πίνακας 1: Ιδιότητες πυριτίου [7], [8].

Σύμβολο	Si
Ατομικός αριθμός	14
Ατομική μάζα	28.0855 g
Σημείο τήξης	1414°C
Σημείο βρασμού	3265°C
Ενθαλπία εξάτμισης	359 kJ/mol
Πυκνότητα	2.57 g/ml
Σκληρότητα	6.5 Mohs
Κρυσταλλική δομή	Τετραεδρική δομή (ανάλογη αυτής του διαμαντιού)
Οξειδωτικές καταστάσεις	4, 3, 2, 1, -1, -2, -3, -4
Ηλεκτραρνητικότητα	1.90 (κλίμακα Pauling)
Band gap energy	1.12 eV (στους 300 K)

### 1.3 Εφαρμογές – Χρήσεις Πυριτίου

Η ετήσια παραγωγή του πυριτίου είναι περίπου 0,5 εκατομμύρια τόνοι και η κύρια χρήση του στη κατασκευή κραμάτων. Το πυρίτιο είναι το κύριο συστατικό του γυαλιού, του τσιμέντου, των κεραμικών, των περισσότερων συσκευών ημιαγωγών και της σιλικόνης. Το πυρίτιο είναι επίσης σημαντικό συστατικό του χάλυβα και των τούβλων καθώς όταν προστίθεται σε αυτά βελτιώνει τις μηχανικές τους ιδιότητες και κυρίως την αντοχή τους στην οξείδωση. Τέλος, από τις κυριότερες εφαρμογές του είναι στην κατασκευή ημιαγωγών για τις ανάγκες της βιομηχανίας ηλεκτρονικών και ηλιακών κυψελίδων.

Το στοιχειώδες ακατέργαστο πυρίτιο και οι διαμεταλλικές ενώσεις του χρησιμοποιούνται ως κράματα για να παρέχουν μεγαλύτερη αντοχή στο αλουμίνιο, το μαγνήσιο, τον χαλκό και σε άλλα μέταλλα. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία χρησιμοποιούν λεπτές κομμένες φέτες απλών κρυστάλλων πυριτίου για την άμεση μετατροπή της ηλιακής ενέργειας. Η λιωμένη χαλαζιακή άμμος μετατρέπεται σε κρυστάλλους πυριτίου που χρησιμοποιούνται σε εργαστήρια και χημικά εργοστάσια, καθώς και σε ηλεκτρικούς μονωτές. Μια κολλοειδής διασπορά πυριτίου στο νερό χρησιμοποιείται ως παράγοντας επικάλυψης και ως συστατικό για ορισμένα σμάλτα.

Σε μικρή κλίμακα, το πυρίτιο μπορεί να ληφθεί από το οξείδιο του πυριτίου μέσω αναγωγής με αλουμίνιο ή αργίλιο . Σχεδόν καθαρό πυρίτιο λαμβάνεται με την αναγωγή τετραχλωριούχου πυριτίου ή τριχλωροσιλανίου [6], [7].

Το πυρίτιο στη στοιχειακή του μορφή μεταδίδει περισσότερο από το 95% όλων των μηκών κύματος του υπέρυθρου και έχει χρησιμοποιηθεί σε λέιζερ για την παραγωγή συνεκτικού φωτός στα 456 nm.

### **Το πυρίτιο στα φωτοβολταϊκά στοιχεία**

Η ατομική δομή του πυριτίου το καθιστά έναν εξαιρετικά σημαντικό ημιαγωγό που κατέχει κυρίαρχη θέση στον τομέα των ηλεκτρονικών και της τεχνολογίας. Η προσθήκη του βορίου το οποίο μπορεί να αντικαταστήσει ένα άτομο πυριτίου στην κρυσταλλική δομή και λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων, επιτρέπει την ροή ηλεκτρονίων προς αυτό, δημιουργώντας θετικές οπές δημιουργώντας ροή σε ημιαγωγό τύπου (p). Η προσθήκη του αρσενικού ή του φωσφόρου, το οποίο και αυτό με τη σειρά του μπορεί να αντικαταστήσει ένα άτομο πυριτίου στον κρύσταλλο, λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων, επιτρέποντας ημιαγωγιμότητα (n) τύπου. Η διαφορά δυναμικού που δημιουργείται επιτρέπει την ροή ηλεκτρονίων και συνεπώς την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Το πυρίτιο υψηλής καθαρότητας, εμποτισμένο με στοιχεία όπως το βόριο, ο φώσφορος και το αρσενικό, είναι κοινώς γνωστό ως γκοφρέτα πυριτίου και είναι το βασικό υλικό που χρησιμοποιείται σε τσιπ υπολογιστών, ολοκληρωμένα κυκλώματα, τρανζίστορ, διόδους πυριτίου, οθόνες υγρών κρυστάλλων και διάφορες άλλες ηλεκτρονικές συσκευές. Εάν οι γκοφρέτες p-πυριτίου και n-πυριτίου ενωθούν, με τρόπο που ονομάζεται διασταύρωση p-n, και τοποθετηθούν στο ηλιακό φως, η απορροφούμενη ενέργεια αναγκάζει τα ηλεκτρόνια να κινηθούν κατά μήκος της διασταύρωσης και το ηλεκτρικό ρεύμα να ρέει σε ένα εξωτερικό κύκλωμα που συνδέει τα δύο γκοφρέτες. Ένα τέτοιο ηλιακό στοιχείο είναι πηγή ενέργειας και βρίσκεται σε συστοιχίες ηλιακής ενέργειας ως πηγή ανανεώσιμης ενέργειας

Το πυρίτιο χρησιμοποιείται στα φωτοβολταϊκά (PV) ως πρώτη ύλη για μονοκρυσταλλικές και πολυκρυσταλλικές γκοφρέτες καθώς και για μοντέλα πυριτίου λεπτής μεμβράνης. Περισσότερο από το 90% της ετήσιας παραγωγής ηλιακών κυττάρων βασίζεται σε γκοφρέτες κρυσταλλικού πυριτίου. Επομένως, το πυρίτιο είναι το πιο σημαντικό υλικό για τα φωτοβολταϊκά σήμερα. Η πρόκληση που αντιμετωπίζει αυτή τη στιγμή η βιομηχανία φωτοβολταϊκών είναι να μειώσει το κόστος κατασκευής ανά Wp ετησίως κατά 5%.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η καθαρότητα του πυριτίου για τις ανάγκες της βιομηχανίας ηλεκτρονικών πρέπει να είναι εξαιρετικά υψηλή. Η παρουσία προσμίξεων όπως φωσφόρου σε ποσότητα 1ppb ( $10^{-7}\%$ ) οδηγεί στην μείωση της ειδικής αντίστασης του πυριτίου από 150 σε 0,1 kW cm. Επομένως, είναι φανερό ότι η διαδικασία καθαρισμού αυξάνει σε μεγάλο ποσοστό το κόστος παραγωγής. Δεδομένου ότι περίπου το 70% του κόστους για τις ηλιακές κυψελίδες προέρχεται από το κόστος της γκοφρέτας πυριτίου, υπάρχουν δύο βασικοί τρόποι για να επιτευχθεί η μείωση του κόστους. Ένας τρόπος είναι η ανάπτυξη φθηνής πρώτης ύλης ηλιακής ποιότητας Si, ενώ ο άλλος είναι η ανάπτυξη μιας φθηνής διαδικασίας κατασκευής πλινθωμάτων για πολυκρυσταλλικές γκοφρέτες πυριτίου. Επομένως, κύριος στόχος της βιομηχανίας φωτοβολταϊκών είναι να παράγει επαρκώς καθαρό πυρίτιο για τη χρησιμοποίησή του στις ηλιακές κυψελίδες με μικρό κόστος παραγωγής [8], [9].

## 1.2 Φωτοβολταϊκά

Τα φωτοβολταϊκά είναι διατάξεις που μετατρέπουν την προσπίπτουσα σε αυτά ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική μέσω του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Αποτελούν μια τεχνολογία που παράγει συνεχές ρεύμα (DC) (μέτρηση σε Watt(W) ή kiloWatts (kW)). Αξίζει να σημειωθεί ότι καθ' όλη τη διάρκεια που τα ηλιακά κύτταρα προσλαμβάνουν ηλιακή ακτινοβολία τη μετατρέπουν σε ηλεκτρικό ρεύμα και δεν χρειάζονται ποτέ επαναφόρτιση όπως μια μπαταρία. Ορισμένα βρίσκονται σε συνεχή εξωτερική λειτουργία στη Γη είτε στο διάστημα για πάνω από 30 χρόνια.

Τα φωτοβολταϊκά χρησιμοποιούνται για την άμεση μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια χωρίς να παρεμβάλλεται κάποια θερμική μηχανή. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα είναι απλά στο σχεδιασμό και απαιτούν πολύ λίγη συντήρηση, ενώ το μεγαλύτερο πλεονέκτημά τους είναι ότι λειτουργούν ως αυτόνομα συστήματα για απόδοση από μικροβάτ έως μεγαβάτ. Ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται ως πηγή ενέργειας έχοντας εφαρμογές σε ηλιακά οικιακά συστήματα, δορυφόρους και διαστημικά οχήματα, μονάδες αντίστροφης ώσμωσης, ακόμη και σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής κλίμακας μεγαβάτ. Με μια τόσο μεγάλη γκάμα εφαρμογών, η ζήτηση στην αγορά φωτοβολταϊκών αυξάνεται κάθε χρόνο.

Στον παρακάτω πίνακα 2 παρουσιάζονται τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των φωτοβολταϊκών συστημάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα στοιχεία που αναφέρονται αφορούν τόσο τεχνικά όσο και μη τεχνικά χαρακτηριστικά. Σε όλα τα φωτοβολταϊκά συναντάται η δυνατότητα επέκτασης ανάλογα με τις ανάγκες και απαιτείται ελάχιστη συντήρηση. Σημαντικά είναι τα οφέλη για το περιβάλλον και την κοινωνία καθώς, επίσης, για τον καταναλωτή, για τις αγορές ενέργειας και για τη βιώσιμη ανάπτυξη. Συχνά, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των φωτοβολταϊκών είναι σχεδόν εντελώς αντίθετα από αυτά που προκύπτουν από τη χρησιμοποίηση συμβατικών μορφών ενέργειας όπως είναι τα ορυκτά καύσιμα. Για παράδειγμα, μειονεκτήματα της καύσης ορυκτών καυσίμων αποτελούν οι επικίνδυνες εκπομπές ρύπων προς το περιβάλλον, η φθορά των εξαρτημάτων, τα συνεχώς αυξανόμενα κόστη της πρώτης ύλης και η δυσανεμία των ανθρώπων της τοπικής κοινωνίας που διαμένουν σε περιοχή κοντά σε εργοστάσιο ηλεκτροπαραγωγής. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα δεν έχουν τέτοια μειονεκτήματα. Τα δύο κοινά χαρακτηριστικά είναι ότι τόσο οι φωτοβολταϊκοί όσο και οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής με ορυκτά καύσιμα είναι πολύ αξιόπιστες λύσεις αλλά δεν διαθέτουν το πλεονέκτημα της αποθήκευσης [10] ,[11].

Πίνακας 2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φωτοβολταϊκών συστημάτων [10].

<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
Η ενεργειακή πηγή είναι ανεξάντλητη (ηλιακή ενέργεια)	Προβλήματα στην αποθήκευση
Απουσία ρύπων και εκπομπών κατά τη διάρκεια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (απουσία διαδικασίας καύσης)	Υψηλό κόστος παραγωγής και εγκατάστασης
Χαμηλό κόστος λειτουργίας	Η πηγή καυσίμου είναι διάχυτη (το ηλιακό φως είναι σχετικά χαμηλής πυκνότητας ενέργεια) – χαμηλής αξιοπιστίας πηγή

Μη κινούμενα μέρη	Μη βοηθητικός κρατικός μηχανισμός
Αξιοπιστία και μεγάλη διάρκεια ζωής (>20 έτη)	Απαιτείται μεγάλη περιοχή εγκατάστασης- η απόδοση εξαρτάται από την τοποθεσία και τις καιρικές συνθήκες
Δυνατότητα ενσωμάτωσης σε ήδη υπάρχοντα κτήρια	
Υψηλά ποσοστά ασφαλείας	
Υψηλή αποδοχή του κοινού	

Το κόστος των φωτοβολταϊκών πλαισίων αποτελεί το μεγαλύτερο μειονέκτημα για την ευρεία εξάπλωση της συγκεκριμένης τεχνολογίας. Παρ' όλ' αυτά σε περιοχές όπου το κόστος παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας είναι υψηλό, τα φωτοβολταϊκά αποτελούν την πιο αξιόπιστη και οικονομική λύση [11], [12].

### 1.2.1 Αγορά φωτοβολταϊκών συστημάτων σήμερα

Τα δεδομένα της παγκόσμιας παραγωγής ηλιακών κυψελών το 2010 κυμαίνονται μεταξύ 18 GW και 27 GW. Από το 2000 η συνολική παραγωγή φωτοβολταϊκών αυξήθηκε σχεδόν κατά δύο τάξεις μεγέθους, με ετήσια αύξηση σε ποσοστά μεταξύ 40% και 90%. Αξίζει να σημειωθεί ότι, από το 2008 έως το 2011 παρατηρήθηκε μείωση της τάξης του 40% στις τιμές ρεύματος από φωτοβολταϊκά στοιχεία ενώ έχει αναφερθεί ότι η παγκόσμια κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας θα γνωρίσει αύξηση κατά 2,4% ετησίως έως το 2030. Είναι φανερό ότι όσο η τεχνολογία φωτοβολταϊκών συστημάτων αναπτύσσεται, τόσο η χρήση ηλιακής ενέργειας αυξάνεται κάθε χρόνο. Η τεχνολογία υλικών πυριτίου και μονοκρυσταλλικού πυριτίου καλύπτει το 80% της αγοράς παραγωγής φωτοβολταϊκών ενώ ταχεία ανάπτυξη βρίσκει η τεχνολογία λεπτής μεμβράνης (thin film technology). Εκτός αυτού, νέες τεχνολογίες πολυμερικού/ οργανικού και υβριδικού ηλιακού κελιού βρίσκονται ακόμα σε πρώιμο στάδιο.

Η Κίνα είναι ο ηγέτης στην παραγωγή ηλιακών κυψελών. Ωστόσο, οι ευρωπαϊκές χώρες πρωτοστατούν στην εγκατάσταση φωτοβολταϊκών συστημάτων με αποδιδόμενη ισχύ 39 GW έως το τέλος του 2011. Σε Γερμανία, Ισπανία και Γαλλία η εγκατάσταση φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι 7.4 GW, 3.9 GW και 1.05 GW αντίστοιχα. Παράλληλα, αναπτυσσόμενες χώρες από την περιοχή της Ασίας και του Ειρηνικού όπως η Ινδία, η Μαλαισία, η Ταϊβάν, η Κορέα και η Ταϊλάνδη παρουσιάζουν πρόοδο στην εγκατάσταση φωτοβολταϊκών καθώς οι κυβερνήσεις τους παρέχουν πλήρη στήριξη με τη μορφή οικονομικών κινήτρων για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η Ινδία στοχεύει να κυριαρχήσει στην αγορά ηλιακής ηλεκτρικής ενέργειας και άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με τη δημιουργία ενός εθνικού προγράμματος επενδύσεων με σκοπό την παραγωγή 500 GW μέσω ηλιακής ενέργειας μέχρι το 2030 [13].

### 1.2.2 Φωτοβολταϊκή ενέργεια

Η ηλιακή ενέργεια αποτελεί μία ανεξάντλητη μορφή ενέργειας. Έτσι όταν υλοποιηθεί ένα σύστημα εκμετάλλευσης της για την παραγωγή χρήσιμης ενέργειας (ηλεκτρική ή θερμική), η πρώτη ύλη-καύσιμο είναι δωρεάν και δεν υποβάλλεται ποτέ στις διακυμάνσεις των αγορών ενέργειας. Επιπλέον, η ηλιακή ενέργεια αντιπροσωπεύει μία

«καθαρή» μορφή ενέργειας σε σχέση με την ενέργεια που προέρχεται από ορυκτά καύσιμα, οι ρύποι από τη χρήση της οποίας συμβάλλουν στην ανάπτυξη ανεπιθύμητων περιβαλλοντολογικών προβλημάτων. Έτσι η ηλιακή ενέργεια αποτελεί μία σημαντική μορφή ενέργειας προς εκμετάλλευση [14].

Η πρώτη επαφή με την φωτοβολταϊκή ενέργεια έγινε το 1839, όταν ο Γάλλος φυσικός Edmund Becquerel ανακάλυψε ότι ορισμένα υλικά μπορούσαν να παράγουν σπινθήρες ηλεκτρισμού όταν υποβάλλονταν σε ηλιακή ακτινοβολία. Το 1876 ο Willoughby Smith με τον μαθητή του Williams Adams παρατηρεί ένα ακόμη φαινόμενο, παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, μετά την έκθεση σεληνίου (Se) στον ήλιο. Η ανακάλυψη αυτή ήταν πολύ σημαντική αφού πλέον είχε αποδειχθεί ότι ένα στοιχείο μπορούσε να μετατρέψει το φως σε ηλεκτρική ενέργεια χωρίς θέρμανση και χωρίς κινούμενα μέρη. Αυτό το φαινόμενο, γνωστό και ως φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, χρησιμοποιήθηκε σε «πρωτόγονα» ηλιακά κελιά από σεληνίο στα τέλη του 18ου αιώνα. Κάποια χρόνια αργότερα, επιστήμονες στη Bell Telephone Laboratories αναπροσάρμοσαν την τεχνολογία και, χρησιμοποιώντας ως βάση το πυρίτιο, κατασκεύασαν ηλιακά κελιά τα οποία μπορούσαν να μετατρέψουν ποσοστό περίπου 4% της ηλιακής ενέργειας απευθείας σε ηλεκτρική .

Η τεχνολογία αυτή, βρήκε εφαρμογή αρχικά στην τροφοδότηση διαστημικών δορυφόρων. Τα φωτοβολταϊκά ξεκίνησαν να κάνουν την εμφάνισή τους αλλά λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής η εφαρμογή τους ήταν δυνατή μόνο σε ειδικές περιπτώσεις αυτόνομων συστημάτων. Ύστερα από αρκετά χρόνια έρευνας η απόδοση των φωτοβολταϊκών συστημάτων αυξήθηκε σημαντικά και έτσι κυριότερος πελάτης τις δεκαετίες που ακολούθησαν ήταν η NASA. Οι υψηλές τιμές στα φωτοβολταϊκά ήταν ο σημαντικότερος λόγος που δεν υπήρχε περισσότερο ενθουσιώδης αποδοχή από την αγορά. Σήμερα η Γερμανία, η Κίνα και η Ιαπωνία κυριαρχούν στην κατασκευή φωτοβολταϊκών πλαισίων και πλέον σε όλες τις αναπτυγμένες χώρες γίνεται ευρύτερη εκμετάλλευση της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας, είτε με τη κατασκευή φωτοβολταϊκών εγκαταστάσεων είτε με τη παραγωγή εξοπλισμού [15].

### **1.2.3 Τρόπος λειτουργίας φωτοβολταϊκών συστημάτων**

Όλα τα ηλιακά κύτταρα απαιτούν ένα υλικό που απορροφά το φως το οποίο υπάρχει μέσα στη δομή του ηλιακού κυττάρου ώστε μέσω της απορρόφησης των φωτονίων να δημιουργήσει ελεύθερα ηλεκτρόνια (φωτοβολταϊκό φαινόμενο) . Το φωτοβολταϊκό (PV) φαινόμενο είναι η βάση της μετατροπής του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια στα φωτοβολταϊκά, ή ηλιακά κύτταρα. Το ηλιακό φως, το οποίο είναι καθαρή ενέργεια, όταν απορροφάται σε ένα φωτοβολταϊκό κύτταρο, μεταδίδει αρκετή ενέργεια σε ορισμένα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειάς τους και την μεταπήδηση σε μεγαλύτερο ενεργειακό επίπεδο. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια αυτά απελευθερώνονται και κινούνται ελεύθερα μέσα στον ημιαγωγό. Ένα ενσωματωμένο φράγμα δυναμικού στην κυψέλη δρα σε αυτά τα ηλεκτρόνια για να παράγει μια τάση, η οποία με τη σειρά της χρησιμοποιείται για την παραγωγή ρεύματος μέσω του κυκλώματος. Η ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας που προσπίπτει καθορίζει την ηλεκτρική ισχύ που αναπτύσσεται από κάθε ηλιακό κύτταρο.

Τα σημαντικότερα στοιχεία ενός ηλιακού κελιού είναι δύο στρώματα ημιαγωγικού υλικού τα οποία αποτελούνται από κρυστάλλους πυριτίου. Η επιλογή του πυριτίου



είναι αδιαμφισβήτητα η πιο αποδοτική λόγω της αφθονίας του στη φύση, της μη τοξικότητάς του και του χαμηλού κόστους αγοράς του. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι ηλεκτρικές ιδιότητες του πυριτίου μπορούν να διατηρηθούν μέχρι και στους  $-125\text{ }^{\circ}\text{C}$  κάτι που επιτρέπει την χρήση του σε ιδιαίτερα δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες. Αυτός είναι και ο λόγος που τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου ανταπεξέρχονται σε όλες τις δύσκολες καιρικές συνθήκες.

Όταν διοχετεύεται ενέργεια στο *κρυσταλλικό* πυρίτιο, μερικά ηλεκτρόνια διεγείρονται και σπάζουν τους δεσμούς τους σχηματίζοντας θετικά φορτισμένες οπές στο άτομο. Με την διαδικασία αυτή δημιουργείται ροή ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του υλικού, όμως, ο αριθμός των ηλεκτρονίων που είναι ικανά να κινηθούν είναι αρκετά περιορισμένος. Συνεπώς, δεν υπάρχει επαρκές πλήθος ηλεκτρονίων για την παραγωγή ηλεκτρισμού.

Το κρυσταλλικό πυρίτιο, αυτό καθ' αυτό είναι κακός αγωγός του ηλεκτρισμού, καθώς δεν υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα, αφού αυτά είναι κλειδωμένα στην κρυσταλλική δομή του. Με την προσθήκη προσμίξεων σε κρυσταλλικό πυρίτιο υψηλής καθαρότητας, δημιουργούνται οι προϋποθέσεις για την παραγωγή ηλεκτρισμού [15].

Στο κάτω στρώμα του ηλιακού κελιού προστίθεται βόριο, το οποίο δημιουργεί δεσμούς με το πυρίτιο οδηγώντας στην ανάπτυξη θετικού φορτίου – *πυρίτιο P τύπου*. Σε κάθε άτομο απαιτούνται οκτώ ηλεκτρόνια ώστε να μπορέσει να συμπληρωθεί η εξωτερική του στιβάδα, στην αντίστοιχη του βορίου υπάρχουν 2 ελεύθερες θέσεις ηλεκτρονίων που είναι διαθέσιμες με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν αντίστοιχες θετικά φορτισμένες οπές. Η κάλυψη αυτή των οπών από πλήθος ηλεκτρονίων των γειτονικών ατόμων είναι στην ουσία η διαδικασία της μεταφοράς των θετικών φορτίων στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού.

Στο πάνω μέρος του ηλιακού κελιού προστίθεται συνήθως φώσφορος, με αποτέλεσμα τη δημιουργία δεσμών με το πυρίτιο οδηγώντας στην ανάπτυξη αρνητικού φορτίου – *πυρίτιο N τύπου*. Ο φώσφορος έχει πέντε ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα, εκ των οποίων τα τέσσερα συνδέονται με τα ηλεκτρόνια του πυριτίου και το πέμπτο δε σχηματίζει δεσμό με κάποιο άλλο. Όταν το πυρίτιο τροποποιείται με άτομα φωσφόρου χρειάζεται λιγότερη ενέργεια για να ελευθερωθεί το επιπλέον ηλεκτρόνιο καθώς αυτό δεν σχηματίζει δεσμό με άλλο. Συνεπώς, το πλήθος των ηλεκτρονίων που είναι ικανά να κινηθούν και να γίνουν φορείς ηλεκτρικού ρεύματος είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό του κρυσταλλικού πυριτίου [12].

Η επιφάνεια μεταξύ των ημιαγωγών τύπου P και τύπου N ονομάζεται p-n επαφή και έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία του ηλεκτρικού πεδίου.

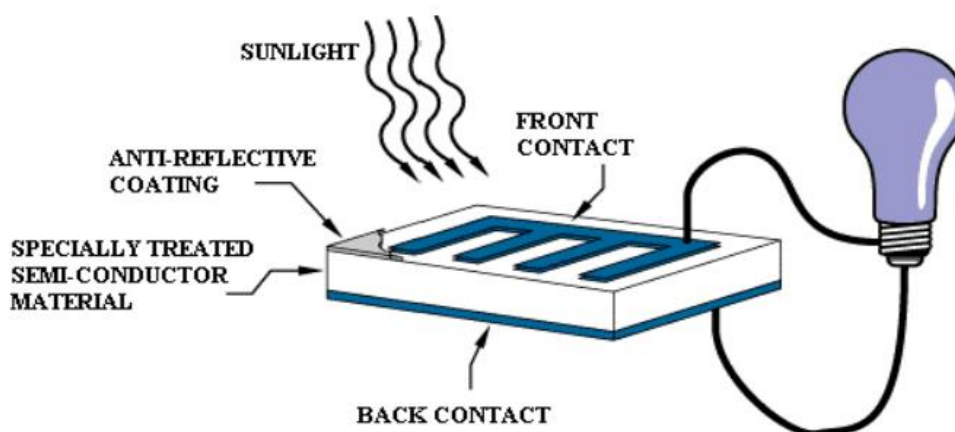
Όταν η πλάκα τύπου n δεχτεί ηλιακή ακτινοβολία, τότε τα φωτόνια που διαπερνούν τον ημιαγωγό ενεργοποιούν ορισμένο αριθμό ηλεκτρονίων, τα οποία συσσωρεύονται κοντά στην επιφάνεια επαφής των δύο πλακών. Λόγω των απωστικών δυνάμεων μεταξύ ομώνυμων φορτίων εκκενώνονται επιπλέον θέσεις ηλεκτρονίων της πλάκας (τύπου P), οπότε και δημιουργούνται επιπλέον κενές θέσεις δηλαδή οπές. Στην περίπτωση αυτή δημιουργείται διαφορά τάσεως μεταξύ των δύο πλευρών, που ονομάζεται τάση ανοικτού κυκλώματος «UOC». Η τιμή της τάσης «UOC» είναι

χαμηλή για μικρής έντασης ηλιακή ακτινοβολία, αλλά παραμένει σχεδόν σταθερή για τιμές της ηλιακής ακτινοβολίας που υπερβαίνουν ένα προκαθορισμένο όριο. Το όριο αυτό εξαρτάται από το υλικό κατασκευής των φωτοβολταϊκών κυψελών.

Όταν το ηλιακό φως εισέρχεται στο κελί, η ενέργεια του ελευθερώνει ηλεκτρόνια και στα δύο στρώματα. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, προσπαθούν, λόγω των διαφορετικών φορτίσεων των δύο στρωμάτων, να μετακινηθούν από το στρώμα τύπου N στο στρώμα τύπου P, αλλά εμποδίζονται από το ηλεκτρικό πεδίο στην επαφή p-n.

Κατά τη διάρκεια έκθεσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου στην ηλιακή ακτινοβολία, ενώνοντας με κατάλληλο αγωγό τις δύο πλάκες του στοιχείου (p-n) δημιουργείται κλειστό κύκλωμα, που οδηγεί στην ανάπτυξη κυκλοφορίας των ηλεκτρονίων διαμέσου της επιφάνειας επαφής τους. Στο κλειστό αυτό κύκλωμα (πρακτικά χωρίς φορτίο) η ένταση του ρεύματος είναι σταθερή και ονομάζεται ένταση βραχυκυκλώσεως. Η ένταση βραχυκυκλώσεως μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά με την ένταση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας. Η εκδήλωση της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στους δύο ακροδέκτες, η οποία αντιστοιχεί σε ορθή πόλωση της διόδου, ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Στην πρακτική εκμετάλλευση αυτού του φαινομένου στηρίζεται η λειτουργία του συνόλου των φωτοβολταϊκών διατάξεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [16].

Εξαιρετικά λεπτά καλώδια κατά μήκος του στρώματος τύπου N επιτρέπουν τη διέλευση ηλεκτρονίων και η κίνηση αυτή των ηλεκτρονίων προκαλεί τη δημιουργία ρεύματος [15].



Εικόνα 2. Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας μιας βασικής φωτοβολταϊκής κυψέλης [16].

#### 1.2.4 Δομή φωτοβολταϊκών πάνελ

Κάθε φωτοβολταϊκό στοιχείο αποτελείται από ένα στρώμα κυψελών πυριτίου, ένα μεταλλικό πλαίσιο, ένα γυάλινο περίβλημα και διάφορες καλωδιώσεις που επιτρέπουν την ροή ρεύματος. Ένα τυπικό φωτοβολταϊκό πλαίσιο πυριτίου αποτελείται από 36 ηλιακά κύτταρα σε σειρά, έχει έξοδο με συνεχές ρεύμα και συνεχή τάση και συνήθως τροφοδοτεί συσσωρευτή τάσης 12V.

Η επιφάνεια που εκτίθεται στην ηλιακή ακτινοβολία περιβάλλεται από ένα γυάλινο κάλυμμα που είναι ανθεκτικό στις καιρικές συνθήκες και στην υπεριώδη ακτινοβολία,

προφυλάσσει τα κύτταρα και τις ηλεκτρικές επαφές από την βροχή, το χαλάζι και το χιόνι που μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση. Συνεπώς, προσφέρει αντοχή και προστασία στο ημιαγωγικό υλικό. Κάτω από το εξωτερικό γυαλί, ο πίνακας διαθέτει ένα στρώμα για μόνωση και ένα προστατευτικό φύλλο, το οποίο προστατεύει από τη διαρροή θερμότητας και την υγρασία μέσα στο πλαίσιο. Η μόνωση είναι πολύ σημαντική καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της απόδοσης [11], [17].

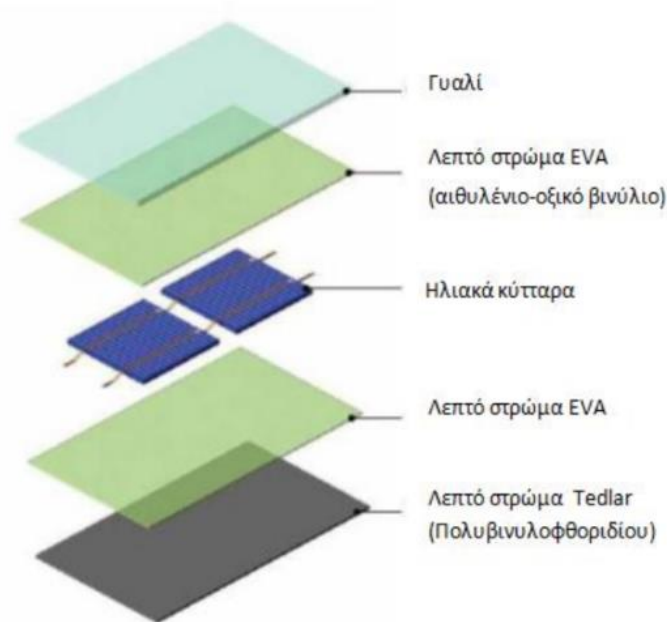
Το γυάλινο κάλυμμα τοποθετείται πάνω σε υμένα πολυμερούς EVA (ethylene vinyl acetate), για την ενθυλάκωση των στοιχείων. Το EVA τήκεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πλαστικοποίησης (κενόν διαδικασία πλαστικοποίησης) και περιβάλλει τα ηλιακά κύτταρα σε όλες τις πλευρές. Το EVA μεγάλη στεγανότητα στην μπροστινή πλευρά και για αυτό τοποθετείται εξωτερικά του το ηλιακό γυαλί.

Πάνω και κάτω από την επιφάνεια του πυριτίου υπάρχουν ηλεκτρικές επαφές από υλικό μικρής θερμικής αντίστασης που το συνδέουν με το εξωτερικό κύκλωμα. Το Tedlar είναι φιλμ πολυβινυλοφθοριδίου, ένα συγκολλημένο σύνθετο φύλλο υποστήριξης του μοντούλ και χρησιμοποιείται ως πίσω κάλυμμα. Τέλος, το φωτοβολταϊκό πλαίσιο ασφαλιζεται μέσα σε μια μεταλλική θήκη αλουμινίου [11].

Οι ηλιακοί συλλέκτες έχουν αντανακλαστική επίστρωση που αυξάνει την απορρόφηση του ηλιακού φωτός και επιτρέπει στα κύτταρα πυριτίου να λαμβάνουν τη μέγιστη έκθεση στον ήλιο [17].

Επιγραμματικά κάθε φωτοβολταϊκό σύστημα αποτελείται από τα εξής μέρη:

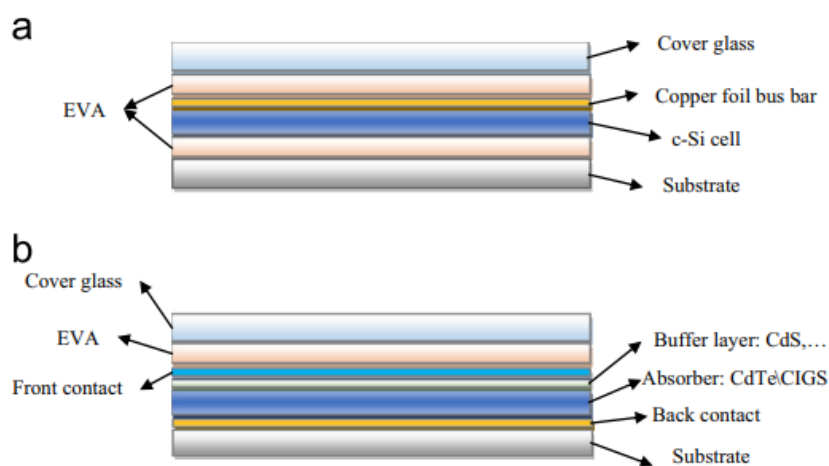
1. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία
2. Υλικό EVA για την ενθυλάκωση των ΦΒ στοιχείων
3. Ειδικό γυαλί στο εμπρόσθιο μέρος
4. Ειδικό φύλλο προστασίας στο πίσω μέρος (συνήθως TPT tedlar)
5. Πλαίσιο αλουμινίου
6. Κουτί σύνδεσης



Εικόνα 3. Δομή τυπικού φωτοβολταϊκού στοιχείου πυριτίου [11].

### 1.2.5 Γενιές φωτοβολταϊκών πάνελ

Οι φωτοβολταϊκές μονάδες κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τον τύπο των χρησιμοποιούμενων υλικών που απορροφούν το φως. Επίσης, άλλο ένα κριτήριο κατηγοριοποίησης είναι οι τεχνολογίες κατασκευής τους. Γενικά, οι φωτοβολταϊκές μονάδες μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες, τις συμβατικές «1st γενιάς» μονάδες κρυσταλλικού πυριτίου (c-Si), της «2<sup>ης</sup> γενιάς» μονάδες λεπτής μεμβράνης (thin film) και της «3<sup>ης</sup> γενιάς» του φωτοβολταϊκού στοιχείου συμπυκνωτή [16] , [18].



Εικόνα 4. (a) Δομή πάνελ c-Si (b) Δομή πάνελ λεπτού υμενίου [18].

Τεχνολογία κρυσταλλικού πυριτίου (c-Si): Τα συγκεκριμένα αποτελούν το μεγαλύτερο αριθμό σε πωλήσεις παγκοσμίως με ποσοστό 90%. Μέχρι σήμερα, διατίθενται δύο διαφορετικοί τύποι στοιχείων, το στοιχείο μονοκρυσταλλικού (mono c-Si) και το

στοιχείο πολυκρυσταλλικού (poly c-Si) πυριτίου αντίστοιχα. Για την κατασκευή τους, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία κρυσταλλικού πυριτίου συνδέονται σε σειρά και παράλληλες διαμορφώσεις [16].

### 1.2.6 Τύποι φωτοβολταϊκών πάνελ

Φωτοβολταϊκό στοιχείο μονοκρυσταλλικού πυριτίου (sc-Si): Αποτελείται από μεγάλους κρυστάλλους που το πάχος τους είναι μικρότερο από 0,3mm. Είναι ιδιαίτερα δημοφιλής για το χρώμα τους (σκούρο μπλε ή μαύρο) όπου οφείλεται στην αντανακλαστική επίστρωση που διαθέτουν. Τα μονοκρυσταλλικά στοιχεία έχουν απόδοση έως και 20% αλλά για εμπορευματοποίηση, ο ισχυρισμός απόδοσης από τον κατασκευαστή κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 15% και 18% ανά επιφάνεια. Γι' αυτό το λόγο έχουν υψηλό κόστος κατασκευής σε σύγκριση με τα πολυκρυσταλλικά πάνελ. Βασικές τεχνολογίες παραγωγής τους είναι η μέθοδος CZ (Czochralski) και η μέθοδος FZ (float zone), οι οποίες βασίζονται στην ανάπτυξη ράβδου πυριτίου. Στη διαδικασία CZ πυρίτιο υψηλής καθαρότητας τήκεται σε χωνευτήριο, συνήθως από χαλαζία, όπου στη συνέχεια προστίθενται άτομα προσμίξεων όπως το βόριο και ο φώσφορος σε ακριβείς ποσότητες, μετατρέποντάς το έτσι σε πυρίτιο τύπου N ή τύπου P [13], [16].

Φωτοβολταϊκό στοιχείο πολυκρυσταλλικού πυριτίου (mc-Si): Το φωτοβολταϊκό πάνελ αυτής της κατηγορίας έχουν χαμηλότερο κόστος παραγωγής σε σχέση με αυτά του μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Όπως το μονοκρυσταλλικό έτσι και το πολυκρυσταλλικό στοιχείο αποτελείται από κρυστάλλους πάχους μικρότερου από 0,3mm. Ένα από τα χαρακτηριστικά του είναι ότι όσο μεγαλύτερη είναι η έκταση σε πολυκρυσταλλικές περιοχές, τόσο μεγαλύτερη είναι και η απόδοση. Επίσης, το χρώμα τους είναι και σε αυτήν την περίπτωση μπλε με μαύρο λόγω της αντανακλαστικής τους επίστρωσης. Σε εργαστηριακές εφαρμογές έχουν αναπτυχθεί αποδόσεις έως και 20%, ενώ στο εμπόριο τα πολυκρυσταλλικά στοιχεία διατίθενται με αποδόσεις από 13 έως 15% [16], [17]. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα των στοιχείων πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι ότι είναι λιγότερο ελαττωματικά όσον αφορά την επιμόλυνση των μετάλλων και την κρυσταλλική δομή σε σχέση με τα μονοκρυσταλλικά [13].



Εικόνα 5. Φωτοβολταϊκό πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου (αριστερά)- πολυκρυσταλλικού πυριτίου (δεξιά)[11].

Τεχνολογία λεπτού υμενίου (thin film): Ένα φωτοβολταϊκό πάνελ λεπτού υμενίου αποτελείται από πολλά φωτοβολταϊκά στοιχεία συνδεδεμένα μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, αποτελείται από τον ημιαγωγό ο οποίος βρίσκεται ανάμεσα σε δύο διαφάνειες γυαλιού και σφραγίζεται με βιομηχανικό έλασμα. Σε σύγκριση με τα ηλιακά κύτταρα που βασίζονται σε κρυσταλλικό πυρίτιο, η τεχνολογία λεπτού υμενίου είναι λιγότερο δαπανηρή καθώς χρησιμοποιούνται λιγότερα υλικά και η διαδικασία παραγωγής είναι μικρότερη [13].

Τα συγκεκριμένα πάνελ χρησιμοποιούν πολλά λεπτά στρώματα απορρόφησης, τα οποία είναι 300 φορές λιγότερα από αυτά της τεχνολογίας κρυσταλλικού πυριτίου. Επιπλέον, χρησιμοποιείται μια αντανάκλαστική επίστρωση για τη μείωση της ανάκλασης του φωτός από την επιφάνεια των πάνελ. Τα πάνελ λεπτού υμενίου διακρίνονται από χαμηλότερη ισχύ και αντοχή συγκριτικά με αυτά της πρώτης γενιάς, δηλαδή σε σχέση με αυτά που είναι κατασκευασμένα από κρυσταλλικό πυρίτιο.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι πάνελ λεπτού υμενίου, βασικότεροι από τους οποίους είναι οι παρακάτω:

- Τελλουριούχο κάδμιο (CdTe): Επιτυγχάνει υψηλή απορρόφηση φωτός (99% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ) λόγω του ενεργειακού διακένου του (1,45 eV) και για τον λόγο αυτό θεωρείται μια από τις κορυφαίες τεχνολογίες πάνελ λεπτού υμενίου. Η υψηλότερη καταγεγραμμένη απόδοση για τα πάνελ CdTe είναι το ποσοστό  $18\pm 0,5\%$  το 2015. Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα του είναι η τοξικότητα του καδμίου το οποίο είναι καρκινογόνο. Σημαντικότερη χρήση του είναι η ενθυλάκωση του στο γυαλί ως δομικό υλικό.
- Δισεληνοϊνδιούχος χαλκός με προσθήκη γαλλίου (CIS, CIGS): Η κρυσταλλική δομή του συγκεκριμένου πάνελ είναι από χαλκοπυρίτη και πολυκρυσταλλικό εναλλάξιμο υλικό. Το κόστος παραγωγής είναι χαμηλότερο ενώ επιτυγχάνεται απόδοση γύρω στο 21%. Μειονέκτημα αποτελεί ότι το γάλλιο δεν υπάρχει σε αφθονία στη φύση γεγονός που αυξάνει συγκριτικά το κόστος παραγωγής λόγω του κόστους της πρώτης ύλης.
- Άμορφο πυρίτιο: Στην τεχνολογία λεπτού υμενίου, το άμορφο πυρίτιο είναι πολύ δημοφιλές σε σύγκριση με τα CIS/CIGS και CdTe λόγω της αποτελεσματικότητάς του. Αποτελεί τη μη κρυσταλλική μορφή του πυριτίου η οποία βρίσκεται σε διαταραγμένη δομή και έχει 40 φορές υψηλότερο ποσοστό απορροφητικότητας φωτός σε σύγκριση με το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο. Το πλεονέκτημα της τυχαίας δομής του είναι ότι δίνει υψηλό ενεργειακό διάκενο ίσο με 1,70 eV [13]. Ένα από τα πλεονεκτήματα της είναι το κόστος της, καθώς χρησιμοποιεί ανακυκλωμένα υλικά και μικρή ποσότητα πυριτίου για την κατασκευή του. Επίσης, η τεχνολογία αυτή δεν επηρεάζεται από υψηλές θερμοκρασίες. Στα μειονεκτήματα περιλαμβάνονται η ευαισθησία στην υψηλή ηλιακή ακτινοβολία και η χαμηλή ενεργειακή απόδοση ανά επιφάνεια, σε ποσοστό 9.8% , που σημαίνει ότι για να παράγουμε την ίδια ενέργεια χρειαζόμαστε σχεδόν διπλάσια επιφάνεια σε σχέση με τα κρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία [16] , [17].



Εικόνα 6. Φωτοβολταϊκό πλαίσιο λεπτού υμενίου (thin film) [11].

### 1.2.7 Περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις των φωτοβολταϊκών συστημάτων και διαχείριση αποβλήτων

Τα οφέλη που υπάρχουν από την αύξηση της παραγωγής ηλιακής ενέργειας τα τελευταία χρόνια είναι τεράστια. Παρόλα αυτά, τα ηλιακά πάνελ στο τέλος του κύκλου ζωής τους μπορεί να γίνουν πηγή επικίνδυνων αποβλήτων. Η παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύς φωτοβολταϊκών έφτασε τα 400 GW περίπου στο τέλος του 2017 και αναμένεται να αυξηθεί περαιτέρω στα 4500 GW έως το 2050. Λαμβάνοντας υπόψη μια μέση διάρκεια ζωής πάνελ τα 25 χρόνια, τα παγκόσμια ηλιακά φωτοβολταϊκά απόβλητα αναμένεται να φτάσουν μεταξύ του 4%-14% της συνολικής παραγωγικής ικανότητας το 2030. Το ποσοστό αυτό αναμένεται να ανέλθει σε πάνω από 80% (περίπου 78 εκατομμύρια τόνοι) έως το 2050. Ως εκ τούτου, η διάθεση των φωτοβολταϊκών πάνελ αποτελεί ένα πολύ σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα [19], [20].

Οι ηλιακοί συλλέκτες μπορεί να προκαλέσουν μόλυνση στο περιβάλλον αν δεν ανακτηθούν και δεν ανακυκλωθούν σωστά. Πρόσφατα, η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) συμπεριέλαβε τα απόβλητα φωτοβολταϊκών στη νέα οδηγία για τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ). Στόχος είναι ο περιορισμός της αρνητικής επίδρασης της αύξησης του όγκου αποβλήτων φωτοβολταϊκών πλαισίων και η εφαρμογή της ανακύκλωσης ηλιακών μονάδων. Αυτή η οδηγία (2012/19/ΕΕ) εφαρμόζεται πλέον στη διαχείριση αποβλήτων ηλιακής ενέργειας στην Ευρώπη. Οι φυσικοί πόροι και οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ηλιακών φωτοβολταϊκών πλαισίων χαρακτηρίζονται ως βοηθητικά ακατέργαστα υλικά σύμφωνα με τους ισχύοντες κανονισμούς. Επίσης, σε ευρωπαϊκό πλαίσιο η εξαγωγή απορριμμάτων είναι απαγορευμένη και προωθείται η ανακύκλωση ηλιακών φωτοβολταϊκών εξαρτημάτων.

Σήμερα, δύο βασικοί τύποι τεχνολογίας ανακύκλωσης φωτοβολταϊκών διατίθενται στο εμπόριο ενώ άλλες τεχνολογίες βρίσκονται επίσης υπό έρευνα. Τα φωτοβολταϊκά πάνελ που κατασκευάζονται με τη χρήση της τεχνολογίας c-Si καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς ενώ ακολουθεί η τεχνολογία λεπτού υμενίου (CdTe ή CIGS).



Οι διαδικασίες ανακύκλωσης για πάνελ κατασκευασμένα από c-Si διαφέρουν από αυτές που εφαρμόζονται σε φωτοβολταϊκά πάνελ λεπτού υμενίου λόγω της διαφορετικής δομής τους. Μια σημαντική διάκριση είναι ότι ο στόχος της απόρριψης του ενθυλακωμένου υλικού από τη δομή των φωτοβολταϊκών μονάδων είναι η ανάκτηση του καπιτονέ γυαλιού και του γυαλιού που περιέχει το στρώμα ημιαγωγού. Επομένως, ο σκοπός της ανακύκλωσης των φωτοβολταϊκών πλαισίων με βάση το c-Si είναι ο διαχωρισμός του c-Si από το γυαλί και η ανάκτηση του Si και άλλων σημαντικών μετάλλων.

Η μέθοδος που ενσωματώνεται στην ανακύκλωση αυτού του τύπου ηλιακών πλαισίων είναι για τον διαχωρισμό των στρωμάτων. Κάτι τέτοιο απαιτεί την αφαίρεση το ενθυλακωμένου υλικού από το πάνελ και τα κύτταρα πυριτίου για την ανάκτηση των μετάλλων. Η αφαίρεση του ενθυλακωμένου υλικού από την πολυστρωματική δομή δεν είναι απλή και υπάρχουν πολλές πιθανές προσεγγίσεις, συμπεριλαμβανομένων των θερμικών, μηχανικών και χημικών διαδικασιών. Οι χημικές μέθοδοι ανακτούν και δεσμεύουν μέταλλα από κύτταρα πυριτίου, για παράδειγμα, με τη διεργασία etching [19].

### **1.3 Ενεργειακές ζώνες κρυσταλλικών υλικών**

#### **1.3.1 Σημαντικά στοιχεία για τις ενεργειακές ζώνες των υλικών**

Για δύο ίδια άτομα όταν είναι μακριά, οι επιτρεπτές ενεργειακές στάθμες αποτελούνται μόνο από μια διπλά αναπαραγόμενη ενεργειακή στάθμη, δηλαδή κάθε άτομο έχει ακριβώς την ίδια ενέργεια με το γειτονικό του. Καθώς τα δύο άτομα πλησιάζουν μεταξύ τους, αυτή η ενεργειακή στάθμη θα σπάσει σε δύο ενεργειακές στάθμες που ισαπέχουν κατά μια ελάχιστη  $+\delta E$  από την αρχική στάθμη (φαινόμενο Zeeman). Καθώς μειώνεται η ενδοατομική απόσταση, το κάθε διακριτό ενεργειακό επίπεδο διαμορφώνεται σε ενεργειακή ζώνη.

Ανάλογα με το αν η τελευταία κατειλημμένη στάθμη των ατόμων που σχηματίζουν το στερεό είναι πλήρως κατειλημμένη ή μη πλήρως, η τελευταία ενεργειακή ζώνη θα είναι επίσης πλήρως ή μη πλήρως κατειλημμένη. Αν μια ζώνη είναι πλήρως κατειλημμένη τα ηλεκτρόνια της δεν μπορούν να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού. Έτσι, η αγωγιμότητα του κάθε υλικού (ηλεκτρική και θερμική) οφείλεται μόνο στα ηλεκτρόνια της τελευταίας ζώνης, αν αυτή δεν είναι πλήρως κατειλημμένη. Η τελευταία αυτή μη πλήρως κατειλημμένη ζώνη λέγεται ζώνη αγωγιμότητας. Η αμέσως χαμηλότερη, πλήρως κατειλημμένη ζώνη, λέγεται ζώνη σθένους.

Η ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους χωρίζονται από μια ενεργειακή περιοχή που είναι απαγορευμένη για τα ηλεκτρόνια και όπου τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να υπάρχουν. Αυτή η ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ενεργειακό χάσμα ή ενεργειακό διάκενο  $E_g$  [21].

Τα στερεά υλικά ανάλογα με τη σχετική θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας χωρίζονται σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές. Στους αγωγούς η τελευταία ζώνη δεν είναι πλήρως κατειλημμένη κι έτσι τα ηλεκτρόνια της, ειδικά αυτά που βρίσκονται κοντά στην ενέργεια Fermi, με μια πολύ μικρή θερμοκρασιακή διέγερση ή εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, μπορούν να κινηθούν, έχοντας ως αποτέλεσμα το υλικό να είναι



αγώγιμο. Οι αγωγοί έχουν ειδικές αντιστάσεις της τάξης των  $10^{-4} - 10^{-8} \Omega cm$  και αγωγιμότητες της τάξης των  $10^4 - 10^8 S cm$ . Χαρακτηριστικοί ημιαγωγοί είναι το πυρίτιο (Si), το γερμάνιο (Ge) και σύνθετα υλικά όπως τα GaAs, GaP [22].

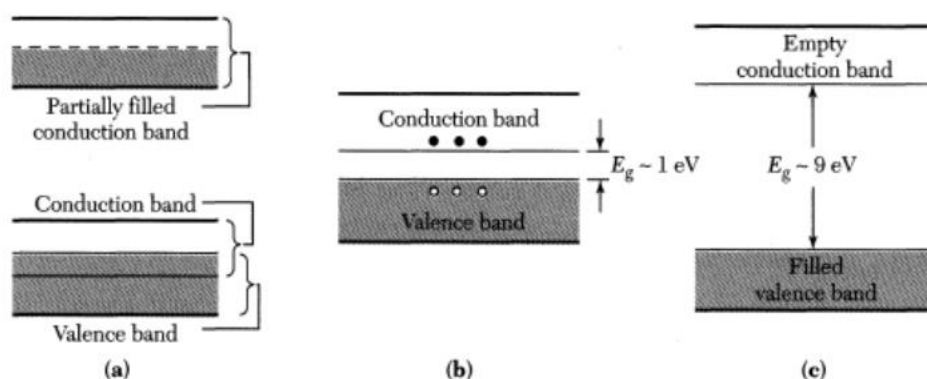
Στους μονωτές δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη και με μεγάλη απόσταση από τη ζώνη αγωγιμότητας (της τάξης των 10 eV). Συνεπώς, είναι δύσκολο με θερμική διέγερση να μεταφερθούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι, τα υλικά αυτά συμπεριφέρονται ως κακοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Οι μονωτές, όπως το γυαλί έχουν ειδικές αντιστάσεις της τάξης των  $10^8 - 10^{15} \Omega cm$  ή αγωγιμότητες της τάξης των  $10^{-8} - 10^{-15} S cm$  [21], [22].

Οι ημιαγωγοί έχουν ειδικές αντιστάσεις και αγωγιμότητες μεταξύ των δύο αυτών οικογενειών. Η αγωγιμότητα ενός ημιαγωγού εξαρτάται από την θερμοκρασία, τον φωτισμό, το μαγνητικό πεδίο και τις προσμίξεις του. Η ευαισθησία των ημιαγωγών σ' αυτές τις παραμέτρους τους καθιστά ένα από τα πιο σημαντικά υλικά στις ηλεκτρονικές εφαρμογές. Η ηλεκτρονική διάταξη των ημιαγωγών είναι όμοια με εκείνη των μονωτών, με διαφορά ότι το χάσμα εδώ είναι πολύ μικρότερο (0.5-3 eV). Έτσι, ενώ σε  $T=0 K$  οι ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες αρκετά ηλεκτρόνια μεταφέρονται στη ζώνη αγωγιμότητας και το υλικό καθίσταται αγώγιμο.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα ηλεκτρόνια σθένους είναι δεσμευμένα στους πυρήνες τους και κατά συνέπεια δεν μπορούν να προσφέρουν αγωγιμότητα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι θερμικές διεγέρσεις μπορεί να σπάσουν αυτούς τους ομοιοπολικούς δεσμούς. Όταν ένας τέτοιος δεσμός σπάει, δημιουργείται ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο που μπορεί να συμμετάσχει στην αγωγή ρεύματος. Έτσι, στον ομοιοπολικό δεσμό υπολείπεται μια ηλεκτρονιακή ατέλεια (=απουσία ηλεκτρονίου). Αυτή η ατέλεια μπορεί να γεμίσει από γειτονικά ηλεκτρόνια σθένους, που οδηγεί στην μετατόπιση της θέσης της ατέλειας. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να θεωρήσουμε την ατέλεια αυτή σαν σωματίδιο παρόμοιο με το ηλεκτρόνιο. Αυτό το φανταστικό σωματίδιο ονομάζεται οπή. Έχει θετικό φορτίο και κινείται στην αντίθετη διεύθυνση από αυτή του ηλεκτρονίου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στους ημιαγωγούς η δημιουργία οπών, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, συνεισφέρει στην αγωγιμότητα του υλικού καθώς υπάρχει αγωγιμότητα και στη ζώνη σθένους. Οι οπές αλληλεπιδρούν με το εξωτερικό πεδίο σαν να ήταν θετικά φορτισμένα ηλεκτρόνια. Συνεπώς, στους ημιαγωγούς υπάρχουν δύο είδη φορέων αγωγιμότητας: Ελεύθερα ηλεκτρόνια (στη ζώνη αγωγιμότητας) και οπές (στη ζώνη σθένους).

Στη παρακάτω *εικόνα 7* φαίνεται ότι το ενεργειακό διάκενο στον ημιαγωγό είναι αρκετά μικρότερο από ότι σε έναν μονωτή (για παράδειγμα στο Si είναι 1.12 eV). Κατά συνέπεια, κάποια ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα να μετακινηθούν από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας οπές στην ζώνη σθένους. Όταν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο, τότε και τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας και οι οπές της ζώνης σθένους κερδίζουν κινητική ενέργεια και άγουν ηλεκτρισμό.



*Εικόνα 7. Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών για αγωγό (a), ημιαγωγό (b) και μονωτή (c) [22].*

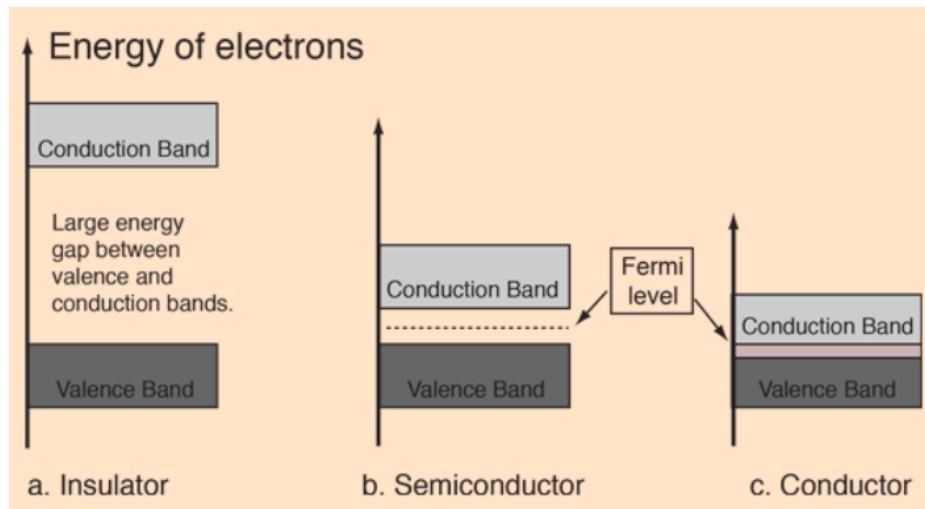
Η ενέργεια  $E_c$  είναι η ελάχιστη τιμή της ζώνης αγωγιμότητας και αντιστοιχεί στην δυναμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε συνθήκες ηρεμίας. Παρομοίως, ορίζεται η  $E_v$  ως η μέγιστη τιμή της ζώνης σθένους η οποία αντιστοιχεί στην δυναμική ενέργεια μιας οπής. Η κινητική ενέργεια μιας οπής μετριέται για τιμές κάτω από την  $E_v$  ενώ η κινητική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου για τιμές άνω της  $E_c$  [21], [22].

### 1.3.2. Επίπεδο Fermi

Το επίπεδο Fermi χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη συμπεριφορά των ημιαγωγών και συμβολίζεται ως  $E_F$ . Σε ένα στερεό τα ηλεκτρόνια κατανέμονται στις διαθέσιμες ενεργειακές στάθμες σύμφωνα με τη συνάρτηση κατανομής Fermi – Dirac. Η συνάρτηση αυτή περιγράφει τη πιθανότητα ένα ορισμένο διαθέσιμο ενεργειακό επίπεδο σε ορισμένη θερμοκρασία να είναι πλήρως κατειλημμένο από ηλεκτρόνια. Συνεπώς, το επίπεδο Fermi ορίζεται ως το ενεργειακό επίπεδο, στο οποίο η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο είναι ίση με 1/2.

Τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια και σύμφωνα με την αρχή του Pauli δεν μπορούν να υπάρχουν σε πανομοιότυπες ενεργειακές καταστάσεις. Στο απόλυτο μηδέν συσσωρεύονται στις χαμηλότερες διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις και δημιουργούν μια συσσώρευση ενεργειακών καταστάσεων ηλεκτρονίων. Το επίπεδο Fermi είναι η επιφάνεια αυτών των ενεργειακών καταστάσεων στο απόλυτο μηδέν όπου κανένα ηλεκτρόνιο δεν έχει αρκετή ενέργεια για να ανέβει πάνω από την επιφάνεια και να μεταπηδήσει σε άλλη ενεργειακή ζώνη [23]. Ουσιαστικά το επίπεδο Fermi αποτελεί ένα δείκτη ύπαρξης συγκεντρώσεων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους [24].

Όπως φαίνεται και στη παρακάτω *Εικόνα 8*, σε ένα μονωτή η στάθμη Fermi συναντάται στη ζώνη σθένους, ενώ σε έναν αγωγό βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας. Στους ημιαγωγούς η ενέργεια Fermi βρίσκεται μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας.



Εικόνα 8. Ενεργειακό διάγραμμα για μονωτές, ημιαγωγούς και αγωγούς [23].

### 1.3.3 Ημιαγωγοί προσμίξεων

Σε έναν ημιαγωγό χωρίς προσμίξεις ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των οπών. Ο μηχανισμός επανασύνδεσης, που είναι ανάλογος των συγκεντρώσεων τους, οδηγεί σε μια κατάσταση ισορροπίας όπου οι ρυθμοί γένεσης και επανασύνδεσης εξισώνονται. Για το λόγο αυτό οι εφαρμογές τους είναι περιορισμένες και η αντίσταση τους μεταβάλλεται πολύ έντονα όταν αλλάζει η θερμοκρασία ή όταν φωτίζονται. Τέτοιου είδους στοιχεία ονομάζονται ενδογενείς ημιαγωγοί [22]. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς το επίπεδο Fermi βρίσκεται στο μέσο μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας.

Όταν σε έναν ημιαγωγό προστίθενται προσμίξεις, τότε καθίσταται εξωγενής ημιαγωγός. Ένα άτομο πυριτίου (Si) αντικαθίσταται από ένα άτομο αρσενικού (As) ή ένα άτομο φωσφόρου (P), το οποίο έχει 5 ηλεκτρόνια σθένους και κάνει ομοιοπολικούς δεσμούς με τα γειτονικά του άτομα Si μέσα στο πλέγμα. Το πέμπτο ηλεκτρόνιο γίνεται ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας και μεταπηδά στην ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι, το Si γίνεται ημιαγωγός τύπου n διότι προστέθηκε ένας φορέας αρνητικού προσήμου και το As ή P ονομάζεται «δότης». Ομοίως, όταν ένα άτομο βορίου (B) με 3 ηλεκτρόνια σθένους αντικαθιστά ένα άτομο Si, ένα ηλεκτρόνιο είναι φιλοξενούμενο για να δημιουργήσει τους 4 ομοιοπολικούς δεσμούς με τα 4 γειτονικά άτομα Si γύρω από το B και έτσι δημιουργείται μια θετικά φορτισμένη οπή στην ζώνη σθένους. Αυτός είναι ένας ημιαγωγός τύπου p και το B ονομάζεται «αποδέκτης». Τυπικά παραδείγματα εξωγενών ημιαγωγών είναι το ZnO, το TiO<sub>2</sub> (n τύπου) και το NiO (p τύπου).

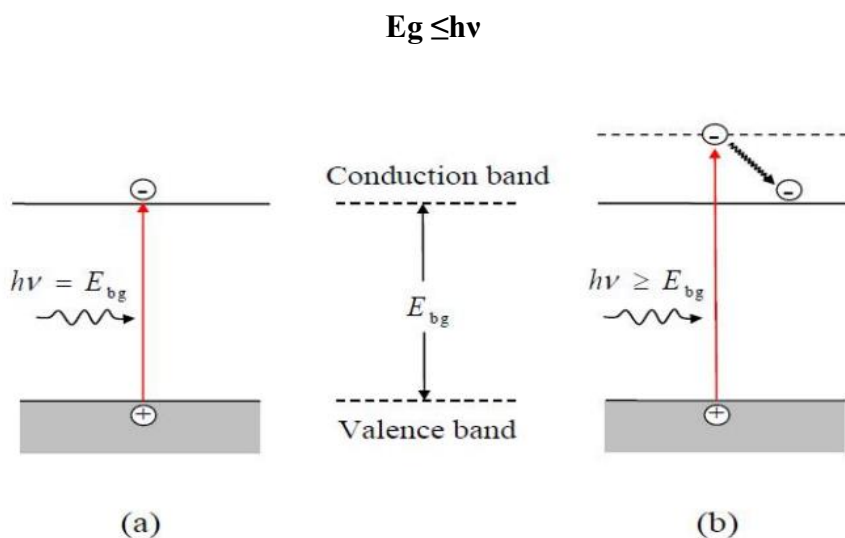
Από τις εξισώσεις της ενέργειας Fermi στους ημιαγωγούς προσμίξεων δοτών φαίνεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση στοιχείων δοτών, τόσο μικρότερη είναι η ενεργειακή διαφορά ( $E_C - E_F$ ), που σημαίνει ότι το επίπεδο Fermi θα μετακινείται πλησιέστερα προς την ζώνη αγωγιμότητας. Ομοίως, η μεγαλύτερη συγκέντρωση στοιχείων που λειτουργούν ως αποδέκτες μετακινεί το επίπεδο Fermi προς την ζώνη σθένους [21].

Όταν ένας ημιαγωγός τύπου p έρθει σε επαφή με έναν ημιαγωγό τύπου n η διάταξη που προκύπτει λέγεται επαφή p-n. Το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της διάταξης είναι ότι είναι αγωγή μόνο κατά τη μία κατεύθυνση, άρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως

ανορθωτής εναλλασσόμενου ρεύματος [22]. Τέτοιες διατάξεις χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον σε φωτοβολταϊκά συστήματα.

### 1.3.4 Φωτοδιέγερση ημιαγωγών

Στη φωτοδιέγερση, τα φωτόνια που προσπίπτουν στον ημιαγωγό πρέπει να έχουν μια ελάχιστη τιμή ενέργειας ίση με αυτή του ενεργειακού χάσματος. Με αυτό το τρόπο είναι εφικτό ένα ηλεκτρόνιο, που βρίσκεται στη ζώνη σθένους να απορροφήσει το φωτόνιο κατάλληλης ενέργειας και στη συνέχεια να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας. Απαραίτητη προϋπόθεση για να γίνει αυτό είναι η ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου να υπερβαίνει το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού [24].



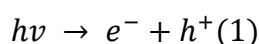
Εικόνα 9. Δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής κατά την διαδικασία φωτοδιέγερσης του ημιαγωγού για α) ενέργεια ακτινοβολίας ίση με αυτή του ενεργειακού χάσματος, β) ενέργεια ακτινοβολίας μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος [25].

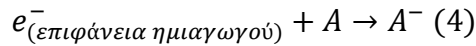
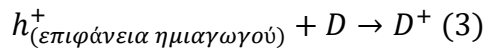
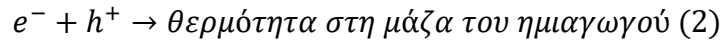
Η εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος και του μήκους κύματος των φωτονίων κατά την φωτοδιέγερση ημιαγωγών φαίνεται στην ακόλουθη σχέση [25]:

$$\lambda_g (nm) = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g (eV)}$$

Όταν ο ημιαγωγός απορροφά ένα φωτόνιο κατάλληλης ακτινοβολίας, δημιουργούνται ζεύγη οπών και ηλεκτρονίων. Ένα μέρος αυτών των ζευγών είναι πιθανό να επανασυνδεθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού, εκλύοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας, ενώ παρόμοιο φαινόμενο επανασύνδεσης μπορεί να συμβεί και στη μάζα του ημιαγωγού.

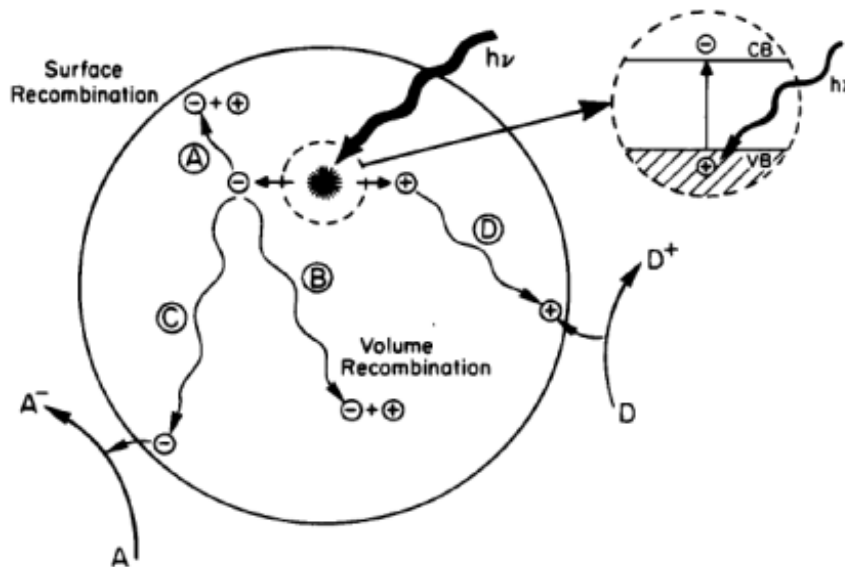
Όσα ζεύγη δεν επανασυνδέονται αντιδρούν με προσροφημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι οπές θα αντιδράσουν με μόρια που μπορούν να προσφέρουν ένα ηλεκτρόνιο προκαλώντας την οξείδωσή τους, ενώ τα ηλεκτρόνια θα αντιδράσουν με μόρια που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια προκαλώντας την αναγωγή τους. Μετά την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τον ημιαγωγό, οι αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι οι παρακάτω:





Όπου D το στοιχείο που λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων και A το στοιχείο που λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι εξαιτίας της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και οπών η δραστηριότητα του ημιαγωγού ελαττώνεται. Για το λόγο αυτό επιδιώκεται η παρουσία κατάλληλων υλικών, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύσουν τα ηλεκτρόνια ή τις οπές και να εμποδίσουν την επανασύνδεσή τους [24].



Εικόνα 10. Σχηματική αναπαράσταση φωτοδιέγερσης ημιαγωγού [24].

## 1.4 Χρώμιο

Οι αποικοδομούμενες ουσίες που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς ως «θυσιαστικές ενώσεις» στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι διάφορες οργανικές ή ανόργανες ενώσεις. Μερικές από τις ουσίες που έχουν μελετηθεί είναι διάφορες χρωστικές όπως MethyleneBlue, AcidOrange 7. Μια από τις ανόργανες ουσίες που έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων τα τελευταία χρόνια λόγω της αφθονίας του στα βιομηχανικά απόβλητα, είναι το εξασθενές χρώμιο [12].

Μεταξύ των ρύπων που προκαλούνται από βαρέα μέταλλα, το χρώμιο (Cr) θεωρείται τοξικό και ένα από τα κύρια επιβλαβή στοιχεία. Το χρώμιο χρησιμοποιείται ευρέως σε φάσμα βιομηχανικών διεργασιών. Η εντατική βιομηχανική εφαρμογή χρωμίου και η απελευθέρωση σχετικών αποβλήτων έχουν προκαλέσει σημαντική μόλυνση του εδάφους και του υδροφόρου ορίζοντα. Το χρώμιο υπάρχει σε πολλές καταστάσεις οξείδωσης, από -2 έως +6. Ωστόσο, στο περιβάλλον οι περισσότερες σταθερές και

κοινές μορφές είναι το τρισθενές Cr(III) και το εξασθενές Cr(VI). Η μορφή του εξασθενούς είναι πιο επιβλαβής και παίρνει μέρος σε περισσότερες αντιδράσεις από αυτή του τρισθενούς που είναι, συγκριτικά, λιγότερο τοξικό, λιγότερο διαλυτό και δεν διαχέεται εύκολα [26].

#### 1.4.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες χρωμίου

Το χρώμιο (Cr) είναι το χημικό στοιχείο που ανήκει στην πρώτη περίοδο της 6ης ομάδας του περιοδικού πίνακα και έχει ατομικό αριθμό 24. Βρίσκεται ανάμεσα στο βανάδιο και στο μαγγάνιο και έχει μέσο ατομικό βάρος 52. Το χρώμιο είναι ένα γυαλιστερό, εύθραυστο, σκληρό μέταλλο χρώματος ασημί-γκρι. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ευθραυστότητά του πιθανώς οφείλεται σε προσμείξεις. Όταν εκτίθεται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες δεν οξειδώνεται, είναι ανθεκτικό στη διάβρωση και όταν θερμαίνεται σχηματίζει το πράσινο χρωμικό οξείδιο. Το χρώμιο είναι ένα σχετικά άφθονο στοιχείο στον φλοιό της Γης, όμως δεν βρίσκεται ποτέ στη φύση ως ελεύθερο μέταλλο. Αυτό συμβαίνει καθώς είναι ασταθές στο οξυγόνο αφού όταν εκτεθεί σε αυτό, παράγει αμέσως ένα λεπτό στρώμα οξειδίου που είναι αδιαπέραστο από το οξυγόνο και προστατεύει την επιφάνεια του μετάλλου [27].

Οι ενώσεις του χρωμίου είναι τοξικές. Το χρώμιο στη φύση απαντάται ως μέταλλευμα χρωμίτη. Ο κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας (κροκοΐτης,  $\text{PrCrO}_4$ ) είναι ένα μέταλλευμα χρωμίου που χρησιμοποιείται ως κόκκινη χρωστική ουσία για λαδομπογιές. Το σμαράγδι είναι μια μορφή βηρυλλίου (πυριτικό αλουμίνιο βηρυλλίου) που είναι πράσινο λόγω της συμπερίληψης λίγου χρωμίου στο κρυσταλλικό πλέγμα βηρυλλίου στη θέση ορισμένων από τα ιόντα αλουμινίου. Ομοίως, ίχνη χρωμίου που ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του κορουνδίου (κρυσταλλικό οξείδιο του αλουμινίου,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ως αντικατάσταση μερικών από τα ιόντα  $\text{Al}^{3+}$  έχουν ως αποτέλεσμα έναν άλλο πολύτιμο λίθο, σε αυτήν την περίπτωση το κόκκινο ρουμπίνι [28].

Τα περισσότερα μεταλλεύματα αποτελούνται από το ορυκτό χρωμίτη, η φόρμουλα του οποίου είναι το  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Είναι ευρέως διασκορπισμένο σε φυσικές αποθέσεις, οι οποίες είναι συνήθως επιμολυσμένες με οξυγόνο, μαγνήσιο, αλουμίνιο και πυρίτιο. Η περιεκτικότητά τους σε χρώμιο κυμαίνεται από 42 έως 56 τοις εκατό.

Μία από τις κύριες χρήσεις του χρωμίου είναι στα σιδηρούχα κράματα, για τα οποία δεν απαιτείται το καθαρό μέταλλο. Κατά συνέπεια, ο χρωμίτης συχνά ανάγεται με άνθρακα σε κλίβανο, παράγοντας το κράμα σιδηροχρωμίου, το οποίο περιέχει σίδηρο και χρώμιο σε αναλογία ατόμων περίπου 1 προς 2.

Το χρώμιο προστίθεται στο σίδηρο και το νικέλιο με τη μορφή σιδηροχρωμίου για την παραγωγή κραμάτων που χαρακτηρίζονται από την υψηλή αντοχή τους στη διάβρωση και την οξείδωση. Επίσης, όταν χρησιμοποιείται σε μικρές ποσότητες το χρώμιο σκληραίνει τον χάλυβα. Οι ανοξειδωτοί χάλυβες είναι κράματα χρωμίου και σιδήρου στα οποία η περιεκτικότητα σε χρώμιο κυμαίνεται από 10 έως 26 τοις εκατό.

Σε υψηλές θερμοκρασίες το χρώμιο δημιουργεί ενώσεις με τα περισσότερα αλογόνα καθώς επίσης και με το θείο, το πυρίτιο, το βόριο, το άζωτο, τον άνθρακα ή το οξυγόνο. Το φυσικό χρώμιο αποτελείται από ένα μείγμα τεσσάρων σταθερών ισοτόπων: χρώμιο-52 (83,76 %), χρώμιο-53 (9,55 %), χρώμιο-50 (4,31 %) και χρώμιο-54 (2,38 %) [29].

Το χρώμιο, επίσης, είναι το μόνο στερεό στοιχείο το οποίο όταν βρίσκεται σε στοιχειακή μορφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, δεν έλκεται μαγνητικά. Σε θερμοκρασία όμως μεγαλύτερη των 37,3 °C εμφανίζει παραμαγνητικές ιδιότητες, δηλαδή έλκεται ασθενώς από έναν μαγνήτη [12].

Η κύρια οξειδωτική κατάσταση στην οποία βρίσκεται το χρώμιο στο περιβάλλον είναι το τρισθενές χρώμιο, το οποίο ακόμα και όταν δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερό παίρνει μέρος σε ελάχιστες αντιδράσεις. Άλλες μορφές χρωμίου τείνουν να μετατρέπονται σε Cr(III) όταν έρθουν σε επαφή με το φυσικό περιβάλλον.

Στον παρακάτω πίνακα 3 παρουσιάζονται οι κυριότερες ιδιότητες του χρωμίου.

Πίνακας 3. Ιδιότητες χρωμίου [12], [27].

Σύμβολο	Cr
Ατομικός αριθμός	24
Μαζικός αριθμός	52
Ατομικό βάρος	51,9961 g/mol
Αριθμός ισοτόπων	6
Κατανομή e <sup>-</sup>	[ Ar ] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
<b>Φυσικές Ιδιότητες</b>	
Πυκνότητα	7,19 g/cm <sup>3</sup> (στους 20 °C)
Σκληρότητα	8,5 Mohs
Κρυσταλλική δομή	Κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα (bcc)
Ατομική ακτίνα	0,185 nm
<b>Ηλεκτρικές Ιδιότητες</b>	
Ηλεκτρική αντίσταση	125 nΩ*m (στους 20°C)
Ηλεκτραρνητικότητα(κλίμακα Pauling)	1,60
<b>Θερμικές Ιδιότητες</b>	
Σημείο τήξης	1907 °C
Σημείο βρασμού	2671 °C
Ενθαλπία εξάτμισης	339 kJ/mol

#### 1.4.2 Εφαρμογές και χρήσεις του χρωμίου

Σε παγκόσμια βάση, περίπου το 80% του εξορυσσόμενου χρωμίου χρησιμοποιείται σε μεταλλουργικές εφαρμογές και συγκεκριμένα στην κατασκευή ανοξειδωτού χάλυβα. Το 15% χρησιμοποιείται για την παρασκευή χημικών χρωμίου και το υπόλοιπο σε πυρίμαχες εφαρμογές. Για όλες σχεδόν αυτές τις χρήσεις, οι χημικές ιδιότητες του χρωμίου αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της αποτελεσματικότητάς του. Σε μεταλλουργικές εφαρμογές, οι φυσικές ιδιότητες που προσδίδει το χρώμιο στα κράματα είναι σημαντικές, αλλά στην ουσία είναι οι χημικές ιδιότητες που προέρχονται από αυτό που το καθιστούν απαραίτητο για αυτές τις εφαρμογές. Το χρώμιο, αν και δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερό στην περιοχή σταθερότητας του νερού, μπορεί να παραμείνει φωτεινό και γυαλιστερό και να μην οξειδώνεται εύκολα. Στην πραγματικότητα, το μέταλλο παραμένει ανέπαφο επειδή, όπως και σε πολλά άλλα μέταλλα, σχηματίζεται ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου στην επιφάνειά του. Αυτό το λεπτό, αόρατο φιλμ τρισθενούς οξειδίου του χρωμίου είναι τόσο αδιαπέραστο και



δεν παίρνει μέρος σε αντιδράσεις που στις περισσότερες συνθήκες προστατεύει το υποκείμενο μέταλλο που εκτίθεται στο περιβάλλον με αποτέλεσμα να μην διαβρώνεται γρήγορα. Έτσι, είναι πραγματικά η χημική ένωση του οξειδίου του χρωμίου που έρχεται σε επαφή με το περιβάλλον.

Πράγματι, ένας πολύ παρόμοιος μηχανισμός δίνει στον ανοξειδωτο χάλυβα τον ανοξειδωτο χαρακτήρα του, πολλές από τις χρήσεις του οποίου εξαρτώνται από τις φυσικές ιδιότητες που του προσδίδει το χρώμιο, όπως σκληρότητα, αντοχή και υψηλή αντοχή στη θερμοκρασία. Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτου χάλυβα. Με προσθήκη χρωμίου (σε ποσοστό 13% μέχρι 30%) οι χρωμοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του.

Τέλος, σε πυρίμαχες εφαρμογές, η αδρανής φύση του τρισθενούς οξειδίου του χρωμίου, είτε από μόνο του είτε σε συνδυασμό με άλλα πυρίμαχα οξείδια, όπως αυτά του σιδήρου, του αλουμινίου και του μαγνησίου, είναι ο λόγος που χρησιμοποιείται στα πιο διαβρωτικά περιβάλλοντα [30],[31].

Όσον αφορά τις βιομηχανικές χρήσεις, οι μεταλλοβιομηχανίες χρησιμοποιούν πολλές ενώσεις του Cr(VI) ως επιστρώσεις προστασίας μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση (anti-corrosion and conversion coatings) παρόμοια με την διεργασία παραγωγής ανοξειδωτου χάλυβα. Συγκεκριμένα, τμήμα της μεταλλικής επιφάνειας μετατρέπεται με χημικό ή ηλεκτροχημικό τρόπο σε αδρανή επίστρωση. Τυπική είναι η διεργασία Cronak για επιφάνειες ψευδαργύρου ή καδμίου κατά την οποία το αντικείμενο εμβαπτίζεται για 5-10 s σε διάλυμα  $182 \text{ g Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O/L}$  και  $6 \text{ mL}$  πυκνού  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$ .

Ακόμη, σε πολλές εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας το χρώμιο χρησιμοποιείται ως αντιδιαβρωτικός παράγοντας για τις σωληνώσεις και τις εγκαταστάσεις του νερού ψύξης με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του χρωμίου στα απόβλητα των εργοστασίων αυτών να είναι υψηλή και να ρυπαίνει τον υδροφόρο ορίζοντα.

Από τις πιο γνωστές χρήσεις του χρωμίου είναι η επιχρωμίωση. Πολλά χρωμικά και διχρωμικά άλατα χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης (corrosion inhibitors), αλλά η υψηλή τους τοξικότητα έχει οδηγήσει τη βιομηχανία στην σταδιακή αντικατάστασή τους. Η διεργασία επίστρωσης με χρωμικά (chromate conversion coating, CCC) εφαρμόζεται για την παθητικοποίηση μεταλλικών επιφανειών αλουμινίου, ψευδαργύρου, καδμίου, χαλκού, άργυρου, μαγνησίου, κασσιτέρου και κραμάτων τους και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διάρκειας ζωής τους. Τα κυριότερα χρωμικά άλατα που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διεργασία είναι το χρωμικό ασβέστιο, το χρωμικό στρόντιο και ο χρωμικός ψευδάργυρος. Για την ίδια διεργασία χρησιμοποιούνται διαλύματα χρωμικού οξέος και το τριοξείδιο του χρωμίου.

Επιπρόσθετα, τα χρωμικά συχνά χρησιμοποιούνται ως χρωστικές στη φωτογραφία. Ο χρωμικός μόλυβδος ( $\text{PbCrO}_4$ ), γνωστός ως κίτρινο του χρωμίου είναι μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική και χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, του



ελαστικού και του χαρτιού, αλλά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του η χρήση του πλέον αποθαρρύνεται.

Επίσης οι ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται σε βαφές υφασμάτων και δέρματος. Εκτεταμένη χρήση των αλάτων του Cr(VI) (κυρίως του χρωμικού νατρίου και αμμωνίου) γίνεται στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων. Η δέψη με χρωμικά είναι ταχύτερη από τη δέψη με φυτικές ταννίνες και τα δέρματα που παράγονται με αυτόν τον τρόπο έχουν μεγαλύτερη αντοχή στην τάση και είναι ιδανικά για δερμάτινες τσάντες και ρούχα.

Ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ξύλου. Το 1996, το 52% της παραγωγής των ενώσεων Cr στις ΗΠΑ χρησιμοποιούνταν στην παρασκευή ενός συντηρητικού ξύλου, του χρωμιωμένου αρσενικού χαλκού (chromated copper arsenate, CCA). Το CCA είναι μίγμα χρωμικών αλάτων, οξειδίου του χαλκού και οξειδίου του αρσενικού ( $As_2O_5$ ). Τα χρωμικά δρουν ως χημικά στερεωτικά μέσα του χαλκού και αρσενικού, τα οποία δρουν ως μυκητοκτόνα/βακτηριοκτόνα και ως εντομοκτόνα, αντίστοιχα [31].

#### **1.4.3 Επιπτώσεις χρωμίου στο περιβάλλον**

Το χρώμιο εισέρχεται στον αέρα, το νερό και το έδαφος σε δύο κύριες οξειδωτικές καταστάσεις το Cr(VI) και το Cr(III) μέσω φυσικών διεργασιών και ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Οι κύριες ανθρώπινες δραστηριότητες που αυξάνουν τις συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου είναι κάποιες χημικές διεργασίες, η κατασκευή δέρματος και κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και άλλες εφαρμογές χρωμίου (VI) στη βιομηχανία. Οι εφαρμογές αυτές συμβάλλουν κυρίως στην αύξηση των συγκεντρώσεων χρωμίου στο νερό. Επίσης, μέσω της καύσης άνθρακα το χρώμιο καταλήγει στην ατμόσφαιρα και μέσω της διάθεσης απορριμμάτων στα εδάφη. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου που υπάρχει στην ατμόσφαιρα κατακαθίζει σε νερά ή εδάφη μέσω της βροχής. Τέλος, το Cr(VI) ελευθερώνεται όταν αποτεφρώνονται τα δημοτικά απορρίμματα και όταν διατίθενται η ιλύς και τα απόβλητα λυμάτων από τις διεργασίες ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης και εξευγενισμού του ορυκτού χρωμίτη. Η στερεή μορφή του εξασθενούς χρωμίου είναι εξίσου επικίνδυνη καθώς είναι πολύ υδατοδιαλυτή.

Το χρώμιο δεν συσσωρεύεται στα σώματα των ψαριών, αλλά οι υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, λόγω της απόρριψης μεταλλικών προϊόντων στα επιφανειακά ύδατα, μπορούν να βλάψουν τα βράγχια των ψαριών που κολυμπούν κοντά στο σημείο απόρριψης. Στα ζώα το χρώμιο μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικά προβλήματα, χαμηλότερη ικανότητα καταπολέμησης ασθενειών, γενετικές ανωμαλίες, στειρότητα και σχηματισμό όγκων [27].

#### **1.4.4 Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία**

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν. Οι εργαζόμενοι μπορούν να εισπνεύσουν εξασθενές χρώμιο σε μορφή σκόνης ή καπνού σε εργασίες παραγωγής χρωμικών χρωστικών, χρωμικού οξέος, καταλυτών χρωμίου και βαφών. Επίσης, διεργασίες όπου γίνεται έκθεση των εργαζομένων σε Cr(VI) είναι η επιχρωμιωμένη επιμετάλλωση και η συγκόλληση και κατεργασία θερμού ανοξειδωτού χάλυβα ή μετάλλων με επικάλυψη χρωμίου [32].

Οι κίνδυνοι που αφορούν την υγεία σχετίζονται με την οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου στην οποία εκτίθεται ο εκάστοτε οργανισμός.

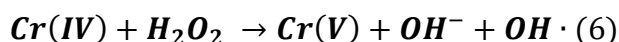
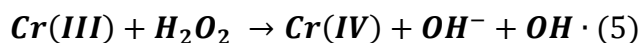
Επιδημιολογικές μελέτες σε εργάτες παραγωγής χρωμικών, πιγμέντων και μεταλλικών επιστρώσεων χρωμίου έδειξαν ότι εισπνοή σκόνης που περιέχει Cr(VI) προκαλεί ερεθισμό και βλάβες στα σημεία της αναπνευστικής οδού ακόμη και καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας. Ακόμη, ενώσεις του Cr(VI) καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις. Επίσης, εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει έλκος, αιμορραγία και κνησμό. Κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό. Τέλος, δερματική έκθεση σε ενώσεις του Cr(VI) προκαλεί δερματικά έλκη και δριμείες αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με Cr(VI) [31], [32].

Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης GTF, ο οποίος μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα. Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50 μg Cr(III) ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200 μg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας [27], [31].

#### *Καρκινογόνος δράση χρωμίου*

Οι ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας τους (οκταεδρική δομή) δεν διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη. Αντίθετα, το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες και ανάγεται σε Cr(III) το οποίο αποτελεί τον πραγματικό κίνδυνο. Η πορεία αναγωγής Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA.

Επίσης, το χρώμιο σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις (Cr(V), Cr(IV) και Cr(III)) όταν εισέλθει στο κυτταρόπλασμα αντιδρά με το υπεροξείδιο του υδρογόνου H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, που υπάρχει φυσιολογικά στο εσωτερικό του κυττάρου μέσω άλλων βιοχημικών διαδικασιών, και παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες ROS (δραστικά οξυγονούχα σωματίδια). Ιδιαίτερα σημαντική είναι η ρίζα υδροξυλίου, OH· η οποία προκύπτει μέσω αντιδράσεων τύπου Fenton όπως:



Οι ρίζες OH· προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και συγκεκριμένα παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυδεοξυ-γουανοσίνη (8-OHdG). Οι οξειδωτικές βλάβες σε λιποειδή και πρωτεΐνες και βλάβες μικρής κλίμακας στο DNA, οδηγούν σε γονιδιακή αστάθεια, μεταλλάξεις και τελικά στον καρκίνο.

Ανάλογη δράση έχει το τελικό προϊόν αναγωγής, το Cr(III), το οποίο μπορεί να συνδεθεί με το DNA προκαλώντας διάνοιξη και θραύση των κλώνων του [31].

#### **1.4.5 Μέτρα προστασίας**

Ο OSHA (Occupational Safety & Health Administration) ορίζει το ανώτατο επιτρεπτό όριο έκθεσης (PEL) των εργαζομένων στο εξασθενές χρώμιο εντός εργασιακών χώρων στα 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  αέρα για μέση σταθμισμένη 8ωρη εργασία. Το επίπεδο δράσης ορίζεται στα 2,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  αέρα για μέση σταθμισμένη 8ωρη εργασία.

Τα πρότυπα που έχουν οριστεί από τον OSHA απαιτούν από τους εργοδότες να χρησιμοποιούν ελέγχους μηχανικής και πρακτικής εργασίας για να μειώσουν και να διατηρήσουν την έκθεση των εργαζομένων κάτω από το επιτρεπόμενο όριο έκθεσης (PEL). Επίσης, ο εργοδότης είναι υποχρεωμένος να παρέχει στους εργαζομένους κατάλληλα μέτρα αναπνευστικής προστασίας. Ακόμη, γενικά στη βιομηχανία είναι απαραίτητο να ελαχιστοποιηθεί η πρόσβαση σε χώρους όπου υπάρχει κίνδυνος έκθεσης σε χρώμιο πάνω από τα επιτρεπτά όρια. Άλλα μέτρα για την προστασία από την έκθεση σε εξασθενές χρώμιο περιλαμβάνουν μεθόδους καθαριότητας και καθαρισμού, ιατρικής επιτήρησης και ενημέρωσης και εκπαίδευσης των εργαζομένων [32].

### **1.5 Φωτοκατάλυση**

#### **1.5.1 Κατάλυση και Φωτοκατάλυση**

Η κατάλυση αναφέρεται σε μια διαδικασία κατά την οποία μια ουσία (καταλύτης) επιταχύνει μια κατά τα άλλα θερμοδυναμικά ευνοούμενη αλλά κινητικά αργή αντίδραση και ο καταλύτης αναγεννάται πλήρως στο τέλος κάθε καταλυτικού κύκλου. Όταν τα φωτόνια εμπλέκονται στη διαδικασία, η φωτοκατάλυση ορίζεται χωρίς τη χρήση κάποιου συγκεκριμένου κινητικού μοντέλου ή μηχανισμού.

Ο καταλύτης μπορεί να επιταχύνει τη φωτοαντίδραση μέσω αλληλεπίδρασης με ένα υπόστρωμα είτε όταν βρίσκεται στη βασική είτε στη διεγερμένη του κατάσταση, ανάλογα με τον μηχανισμό της αντίδρασης. Επομένως, ο γενικός όρος φωτοκατάλυση υποδεικνύει ότι το φως και κάποια ουσία που λειτουργεί ως καταλύτης είναι απαραίτητες οντότητες για να επηρεάσουν μια αντίδραση [33].

Η φωτοκατάλυση περιλαμβάνει αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα με τη χρήση φωτός και ημιαγωγού. Κατά την διαδικασία αυτή δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων-οπών κατά την έκθεση ενός ημιαγωγικού υλικού στο φως. Το υπόστρωμα που απορροφά το φως και δρα ως καταλύτης για χημικές αντιδράσεις είναι γνωστό ως φωτοκαταλύτης. Τα περισσότερα υλικά που δρουν ως φωτοκαταλύτες είναι ημιαγωγοί.

Η φωτοκατάλυση είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο πεδίο της πράσινης χημείας καθώς χρησιμοποιεί φως, το οποίο διατίθεται ελεύθερα και δεν μολύνει την ατμόσφαιρα. Είναι γεγονός ότι πολλές χημικές και φυσικές διεργασίες χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία λυμάτων, αλλά η φωτοκαταλυτική επεξεργασία οργανικών ρύπων σε υδατικά απόβλητα έχει αποδειχθεί μια από τις πιο αποτελεσματικές και φιλικές προς το περιβάλλον τεχνικές. Άλλες μέθοδοι είτε παράγουν δευτερογενείς ρύπους είτε απελευθερώνουν επιβλαβείς ενώσεις στο

περιβάλλον, ενώ η φωτοκαταλυτική αποκατάσταση των λυμάτων αποτελεί μέρος της καθαρής – πράσινης χημείας (clean chemistry) και είναι μια από τις πιο σημαντικές προηγμένες διαδικασίες οξειδοαναγωγής.

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο τύπους με βάση την φυσική κατάσταση στην οποία εμφανίζονται τα αντιδρώντα.

- Ομοιογενής φωτοκατάλυση: Όταν τόσο ο ημιαγωγός όσο και το αντιδρών βρίσκονται στην ίδια φάση (αέριο, στερεό ή υγρό).
- Ετερογενής φωτοκατάλυση: Όταν ο ημιαγωγός και το αντιδρών βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις.

Οι ημιαγωγοί είναι ικανοί για παραγωγή ηλεκτρισμού ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου και παρουσία φωτός και ως εκ τούτου λειτουργούν ως φωτοκαταλύτες. Όταν ένας φωτοκαταλύτης εκτίθεται σε φως του επιθυμητού μήκους κύματος, δηλαδή όταν απορροφά κατάλληλο ποσό ενέργειας, η ενέργεια των φωτονίων απορροφάται από ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους το οποίο διεγείρεται στη ζώνη αγωγιμότητας. Σε αυτή τη διαδικασία δημιουργείται μια οπή στη ζώνη σθένους, με αποτέλεσμα αυτή να οδηγεί στο σχηματισμό κατάστασης φωτοδιέγερσης και τελικά στη δημιουργία ζεύγους  $e^-$  και  $h^+$ . Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο χρησιμοποιείται για αναγωγή ενός δέκτη ηλεκτρονίων και η οπή που δημιουργήθηκε χρησιμοποιείται για την οξείδωση των μορίων του δότη ηλεκτρονίων.

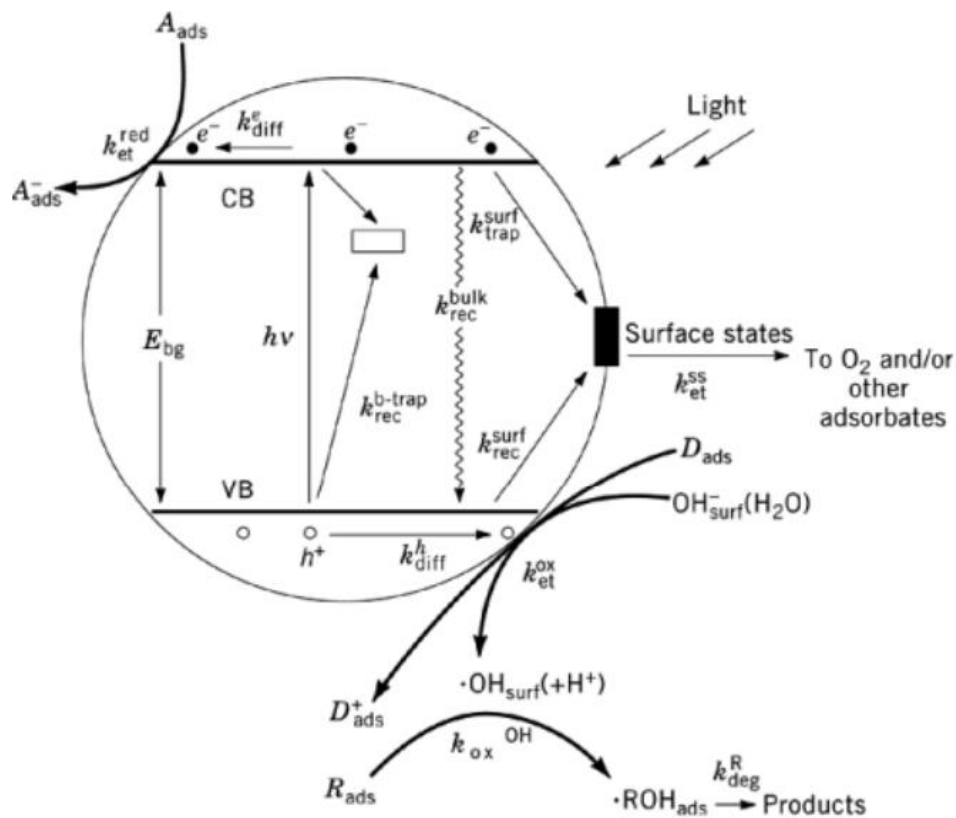
Η σημαντικότητα της φωτοκατάλυσης έγκειται στο γεγονός ότι ο φωτοκαταλύτης έχει τη δυνατότητα να παρέχει τόσο αναγωγικό όσο και οξειδωτικό περιβάλλον ακόμα και ταυτόχρονα.

Η τύχη του διεγερμένου ηλεκτρονίου και της οπής αποφασίζεται από τις σχετικές θέσεις των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους του ημιαγωγού και τα επίπεδα οξειδοαναγωγής του υποστρώματος [34].

### 1.5.2 Ετερογενής φωτοκατάλυση

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μια τεχνολογία που βασίζεται στην εφαρμογή ακτινοβολίας σε έναν ημιαγωγό που λειτουργεί ως φωτοκαταλύτης. Στην διαδικασία αυτή οι αντιδρώντες ουσίες του συστήματος βρίσκονται σε διαφορετικές φυσικές καταστάσεις, δηλαδή ο φωτοκαταλύτης είναι σε στερεή μορφή. Παραδείγματα τέτοιου είδους φωτοκαταλυτών είναι το διοξείδιο του τιτανίου  $TiO_2$ , το οξείδιο του ψευδαργύρου  $ZnO$  και το θειούχο κάδμιο  $CdS$ . Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η κύρια ιδιότητα των ημιαγωγών που αξιοποιείται είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία προκύπτει από το σχετικά μικρό ενεργειακό χάσμα τους (band gap energy).

Ένας αριθμός ηλεκτρονικών και φωτοχημικών διεργασιών συμβαίνουν μετά την φωτοδιέγερση του ημιαγωγού. Η απορρόφηση ποσού φωτεινής ενέργειας μεγαλύτερου ή ίσου με το διάκενο ζώνης ( $E_g$ ) του ημιαγωγού έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους (VB) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) και τη δημιουργία οπών ( $h^+$ ) στη ζώνη σθένους.



Εικόνα 11. Φωτοχημικές αντιδράσεις και αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια σωματιδίου ημιαγωγού κατά την διαδικασία της φωτοκατάλυσης.

Στην παραπάνω εικόνα 11 απεικονίζεται μια ακολουθία φωτοχημικών γεγονότων και οι πιθανές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που μπορεί να εμφανιστούν στην επιφάνεια του σωματιδίου του ημιαγωγού σε επαφή με ένα διάλυμα. Τα  $A_{ads}$  και  $D_{ads}$  αντιπροσωπεύουν χημικά είδη, προσροφημένα στην επιφάνεια του σωματιδίου ημιαγωγού, τα οποία είναι ικανά να υποστούν αναγωγή ( $A_{ads}$ ) και οξείδωση ( $D_{ads}$ ) σε ρυθμούς  $k_{et}^{red}$  και  $k_{et}^{ox}$  αντίστοιχα. Οι δείκτες diff, deg, ox, rec, surf και trap αναφέρονται στις διαδικασίες διάχυσης, αποδόμησης, οξείδωσης, ανασυνδυασμού, επιφάνειας και παγίδευσης, αντίστοιχα [33].

### 1.5.3 Φωτοκαταλύτες

Οι ουσίες που λειτουργούν ως φωτοκαταλύτες είναι στερεά τα οποία μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και η μάζα τους δεν καταναλώνεται κατά την διαδικασία αυτή. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι περισσότεροι φωτοκαταλύτες είναι ημιαγωγοί των οποίων οι φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητες αποτελούν παραμέτρους οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στην λειτουργικότητα του συστήματος [35].

Ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης θα πρέπει να διαθέτει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Φωτοκαταλυτικά ενεργός
- Δυνατότητα αξιοποίησης του φωτός στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- Βιολογικά και χημικά αδρανής

- Σταθερότητα στη φωτοδιάβρωση και στη χημική διάβρωση
- Χαμηλό κόστος
- Μη τοξικός
- Ευρέως διαθέσιμος

#### 1.5.4 Εφαρμογές Φωτοκατάλυσης

Η τεχνολογία της φωτοκατάλυσης χρησιμοποιείται ευρέως σε διαδικασίες απομάκρυνσης ρύπων και μολυσματικών ουσιών από τον αέρα, το πόσιμο νερό και τα λύματα, δίνοντας λύση σε πολλά περιβαλλοντολογικά προβλήματα. Κύριες εφαρμογές της αποτελούν η απολύμανση παθογόνων μικροοργανισμών, η οξείδωση και καταστροφή οργανικών ρύπων και η οξείδωση ή αναγωγή ανόργανων ρύπων και η μετατροπή τους σε αβλαβή προϊόντα.

Μια εφαρμογή ιδιαίτερης σημασίας είναι η απολύμανση των βακτηρίων καθώς παραδοσιακές μέθοδοι όπως η χλωρίωση παρουσιάζουν πολλά μειονεκτήματα. Για παράδειγμα, σε εφαρμογές επεξεργασίας νερού, το χλώριο που χρησιμοποιείται για την απολύμανση μπορεί να αντιδράσει με οργανικό υλικό και να δημιουργήσει χλωρό-οργανικές ενώσεις οι οποίες είναι εξαιρετικά καρκινογόνες. Επιπλέον, ορισμένοι παθογόνοι μικροοργανισμοί όπως οι ιοί, ορισμένα βακτήρια (*Legionella*) και πρωτόζωα (κύστες *Cryptosporidium* και *Giardia lamblia*) είναι γνωστό ότι είναι ανθεκτικά στην μέθοδο απολύμανσης με χλώριο. Άλλες εναλλακτικές λύσεις απολύμανσης, όπως ο οζονισμός και η ακτινοβολήση με τη χρήση μικροβιοκτόνων λαμπτήρων (254 nm) παρουσιάζουν προβλήματα και περιορισμούς, όπως η δημιουργία παραλλαγών μικρών αποικιών και η παραγωγή τοξικών υποπροϊόντων απολύμανσης.

Ο ημιαγωγός που χρησιμοποιείται συνήθως σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι μη τοξικός, χημικά σταθερός, διαθέσιμος σε λογικό κόστος και ικανός για επαναλαμβανόμενη χρήση χωρίς σημαντική απώλεια της καταλυτικής ικανότητας. Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μια ασφαλής, μη επικίνδυνη και φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία που δεν παράγει επιβλαβή υποπροϊόντα [36].

#### 1.5.5 Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης

Η πορεία μιας καταλυτικής αντίδρασης αποτελείται από επτά ανεξάρτητα στάδια:

1. Μεταφορά μάζας (διάχυση) του αντιδρώντος/ων από την κύρια μάζα του ρευστού στην εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου
2. Διάχυση του αντιδρώντος από την είσοδο του πόρου μέσω των πόρων του καταλύτη προς την αμέσως πλησιέστερη εσωτερική επιφάνεια του καταλύτη
3. Προσρόφηση του αντιδρώντος πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη
4. Αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη
5. Εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια
6. Εσωτερική διάχυση των προϊόντων από το εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου προς την έξοδο του πόρου στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη
7. Μεταφορά μάζας των προϊόντων από την εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου προς την κύρια μάζα του ρευστού.

Η αντίδραση πραγματοποιείται πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη και τα χημικά είδη που συμμετέχουν στην αντίδραση πρέπει να κινηθούν προς και από την επιφάνεια.

Ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης ισούται με τον ρυθμό του βραδύτερου σταδίου. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι τα στάδια 1,2,6 και 7 είναι πολύ γρήγορα συγκρινόμενα με τα στάδια της αντίδρασης (3,4,5), οι συγκεντρώσεις των εμπλεκόμενων χημικών ειδών στην αντίδραση, στην ευρύτερη περιοχή των ενεργών κέντρων είναι περίπου ίσες με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στη κύρια μάζα του ρευστού. Κάτι τέτοιο είναι εφικτό σε περιπτώσεις πολύ μικρών σωματιδίων καταλύτη, όπου ο χρόνος που απαιτείται για την διάχυση προς και από το εσωτερικό του σωματιδίου είναι πολύ μικρός και έτσι η διάχυση παύει να θεωρείται ότι περιορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης. Στην περίπτωση αυτή, τα στάδια της μεταφοράς ή της διάχυσης δεν επηρεάζουν το συνολικό ρυθμό της αντίδρασης.

Όσον αφορά τα στάδια 3,4,5 αυτά αποτελούν τα στάδια της προσρόφησης, της επιφανειακής αντίδρασης και της εκρόφησης αντίστοιχα, ενώ ένα από αυτά αποτελεί το βραδύ στάδιο της αντίδρασης και καθορίζει τον ρυθμό. Συνεπώς, η φωτοκαταλυτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στο στάδιο 4.

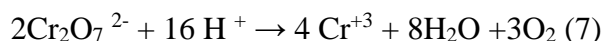
Τα στάδια 1,2,6 και 7 δεν σχετίζονται άμεσα με την φύση και τον μηχανισμό της διεργασίας της φωτοκατάλυσης, όμως είναι κομβικά για μια αποτελεσματική αντίδραση και περιγράφονται ικανοποιητικά από την εξίσωση Langmuir [37].

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής αναγωγής βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο. Πιο συγκεκριμένα, η ενέργεια που απαιτείται για την πραγματοποίηση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης παρέχεται από την ενέργεια των κβάντων υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας που απορροφάται από τον φωτοκαταλύτη. Όταν ο φωτοκαταλύτης διεγείρεται με ακτινοβολία ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης του ενεργειακού του χάσματος, δημιουργούνται ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων. Ένα μέρος των δημιουργούμενων ζευγών φορτίου επανασυνδέονται χωρίς να συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις, χάνοντας τη φωτεινή ενέργεια σε θερμότητα [12], [33].

#### **1.5.5.1 Μηχανισμός καταλύομενης αναγωγής χρωμίου**

Η αντίδραση της αναγωγής του Cr(VI) πραγματοποιείται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη και τα χημικά είδη που συμμετέχουν κινούνται προς και από την επιφάνεια του.

Γενικά, η αντίδραση αναγωγής του χρωμίου σε όξινο υδατικό διάλυμα δίνεται από τη σχέση:



και σε ουδέτερο pH από τη σχέση:



Η αναγωγή του Cr (VI) είναι πιο αποτελεσματική σε χαμηλό pH καθώς η αντίδραση απαιτεί την παρουσία πρωτονίων. Ωστόσο, το πλεονέκτημα που παρατηρείται σε ουδέτερο ή βασικό περιβάλλον είναι ότι η καθίζηση ευνοείται και η ακινητοποίηση του

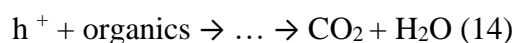
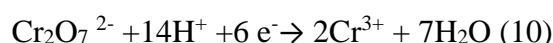
τρισθενούς χρωμίου Cr (III) είναι πιο εύκολη. Συνεπώς, ο διαχωρισμός του ιζήματος από την επιφάνεια του καταλύτη ευνοείται με τη χρήση ισχυρών βάσεων.

#### 1.5.5.2 Μηχανισμός Φωτοκαταλυόμενης Αναγωγικής Αντίδρασης

Η φωτοκατάλυση σε ημιαγωγούς περιλαμβάνει τρία βασικά βήματα:

- i. την απορρόφηση φωτονίων με υψηλότερη ενέργεια από τη ζώνη χάσματος του ημιαγωγού (band gap), που οδηγεί στη δημιουργία ζευγών οπών ηλεκτρονίων ( $e^-$ ) ( $h^+$ ) στον ημιαγωγό
- ii. το διαχωρισμό φόρτισης ακολουθούμενο από μετανάστευση αυτών των φωτοδιεγερμένων φορέων στον ημιαγωγό
- iii. τις επιφανειακές χημικές αντιδράσεις μεταξύ αυτών των φορέων με διάφορες ενώσεις.

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή είναι αποτελεσματική στην επιφάνεια ημιαγωγών όπως νανοδομές πυριτίου (SiNWs). Ένας πιθανός μηχανισμός για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr (VI) έναντι των φωτοκαταλυτών SiNWs υπό ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να συνοψιστεί ως εξής:



Αρχικά, ένα ζεύγος ηλεκτρονίων/οπών δημιουργείται κατά τη διέγερση του υποστρώματος των SiNWs κατά την απορρόφηση φωτονίων ενέργειας ίσης ή ανώτερης του band gap (1,12 eV) (αντίδραση 9).

Έπειτα, τα  $e^-$  μπορούν να δεσμευτούν από το Cr(VI) που στη συνέχεια ανάγεται σε Cr(III) (Αντίδραση 10). Ταυτόχρονα, παράγονται ρίζες υδροξυλίου  $\text{OH}\bullet$  από την αντίδραση του φωτοδιεγερμένου καταλύτη με το νερό (Αντίδραση 11). Σε περίπτωση όμως, που υπάρξει γρήγορος ανασυνδυασμός ηλεκτρονίων/οπών, το τρισθενές χρώμιο μπορεί να αντιδράσει με οπές ή με ρίζες υδροξυλίου με αποτέλεσμα την επανοξειδωση του χρωμίου σε εξασθενές (Αντίδραση 12).

Τέλος, με την παρουσία οργανικών ενώσεων οι οπές μπορούν να παράγουν ρίζες υδροξυλίου που στη συνέχεια να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις σε  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ .

Οι ρίζες υδροξυλίου είναι ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες. Το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο των ριζών υδροξυλίου είναι συνήθως εξαιρετικά ανταλλάξιμο, γεγονός που αποτελεί τη χημική και τη φυσική αιτία για τη δραστηριότητα και την αστάθεια των περισσοτέρων ελευθέρων ριζών [12].

#### 1.5.6 Ρόλος θυσιαστικού παράγοντα ως δότη ηλεκτρονίων

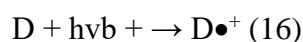
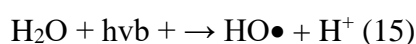
Οι φωτοδιεγερμένες οπές που δημιουργούνται είναι σε θέση να οξειδώσουν το  $\text{H}_2\text{O}$  και να οξειδώσουν εκ νέου το Cr (III) σε Cr (VI), Cr (V) και Cr (IV). Αυτή η εκ νέου



οξειδωση μειώνει τη συνολική απόδοση της διαδικασίας αναγωγής του Cr (VI). Επομένως, η παρουσία μιας ένωσης -ενός θυσιαστικού παράγοντα- η οποία είναι ευκολότερη να οξειδωθεί σε σχέση με το H<sub>2</sub>O, αποτρέπει την επανα-οξειδωση του προϊόντος αναγωγής Cr (III) καθώς και μειώνει την εμφάνιση ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων και οπών. Συνεπώς, η παρουσία της ένωσης αυτής οδηγεί στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας ένωσης είναι το κιτρικό οξύ με το οποίο οι οπές του καταλύτη (π.χ. TiO<sub>2</sub>) μπορούν να οξειδωθούν εύκολα. Επίσης, παρουσία τέτοιας ένωσης δημιουργούνται σύμπλοκα Cr(V)-CA (CA: κιτρικό οξύ) που είναι φωτοκαταλυτικά ενεργά, εμποδίζοντας έτσι τη δράση άλλης ένωσης ως καταλύτη [38], [39].

Ελλείψει κιτρικού οξέος ή γενικά οξέος που λειτουργεί σαν θυσιαστικός παράγοντας η φωτοκαταλυτική αντίδραση αναγωγής σχεδόν σταματά, κυρίως λόγω της επανοξειδωσης των ειδών χρωμίου με τις οπές ή τις ρίζες υδροξυλίου [40].



Έτσι, ο ρόλος του κιτρικού οξέος είναι πολύ σημαντικός καθώς αφενός ρίχνει το pH και αφετέρου συμπεριφέρεται ως δότης ηλεκτρονίων.

### 1.5.7 Παρεμπόδιση της καταλυτικής δράσης από το προϊόν Cr(III)

Η καταλυτική αναγωγή συμβαίνει μόνο στα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του καταλύτη. Είναι γεγονός ότι ακόμα και με παρουσία κιτρικού οξέος (ή άλλου θυσιαστικού παράγοντα) μπορεί να συμβεί μερική ή πλήρη απορρόφηση του Cr(III) στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα την κατάληψη των ενεργών κέντρων και συνεπώς την παρεμπόδιση της καταλυτικής δράσης. Γενικά, η απορρόφηση του Cr σε όλες τις περιπτώσεις οδηγεί σε αλλαγή της δομής του καταλύτη. Ο νέος καταλύτης που προκύπτει συνεχίζει να μορφοποιείται όσο προχωρά η αντίδραση [38],[39].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η χρήση του κιτρικού οξέος ως θυσιαστικού παράγοντα βελτιώνει τον ρυθμό και την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του Cr (VI) καθώς και τη σταθερότητα του φωτοκαταλύτη αποτρέποντας την εναπόθεση Cr (III), λόγω του σχηματισμού διαλυτών συμπλοκών Cr (III)[39].

### 1.5.8 Παράμετροι που επηρεάζουν την φωτοκατάλυση

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία της φωτοκαταλυτικής αναγωγής αναφέρονται παρακάτω:

1. Αρχική συγκέντρωση υποστρώματος: Έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου (ουσία-στόχος) μέχρι ένα βαθμό ευνοεί το ρυθμό αποδόμησής του, ενώ πέραν αυτού του σημείου ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός αποδόμησης σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού OH• στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των OH• με τον ρύπο. Όσο η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης μεταξύ ρίζας και ρύπου [12], [41].

2. pH: Το pH είναι από τις πιο σημαντικές παραμέτρους στην διαδικασία της φωτοκαταλυτικής αναγωγής. Η επίδραση του pH στη μείωση του Cr (VI) βασίζεται στην ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του καταλύτη και του χρωμικού ιόντος. Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός της αποδόμησης θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο του καταλύτη. Σε όξινο pH, η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του χρωμικού ιόντος αυξάνεται, γεγονός που οδηγεί σε ενισχυμένη μείωση του Cr (VI) [41], [42].
3. Οξυγόνο: Η παρουσία του οξυγόνου παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια. Ταυτόχρονα βοηθάει στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος.
4. Θερμοκρασία: Συνήθως τα συστήματα φωτοκατάλυσης λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου. Είναι γεγονός ότι η διαδικασία επανασύνδεσης των οπών με τα ηλεκτρόνια προκαλεί έκλυση ενέργειας και συνεπώς αύξηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της διάταξης του αντιδραστήρα. Στο θερμοκρασιακό εύρος 20–80 °C, η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής.
5. Ποσότητα και είδος του φωτοκαταλύτη: Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη μέχρι μια βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση της δραστηριότητάς της διεργασίας της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας ενεργών κέντρων. Ωστόσο, όταν η βέλτιστη αυτή συγκέντρωση ξεπεραστεί, η περίσσεια καταλύτη αρχικά δεν μεταβάλλει και στη συνέχεια μειώνει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας που αυτά προκαλούν. Έχει επίσης παρατηρηθεί και καθίζηση του φωτοκαταλύτη σε περίπτωση υπερβολικής φόρτισης. Η βέλτιστη τιμή εξαρτάται από τον τύπο και τη συγκέντρωση του ρύπου, καθώς επίσης και από τον ρυθμό σχηματισμού ριζών υδροξυλίου [43].
6. Μήκος κύματος και ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας: Το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση ενός φωτοκαταλύτη αντιστοιχεί στο ενεργειακό κενό (band gap) μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και εξαρτάται από τον τύπο του εκάστοτε φωτοκαταλύτη. Η επίδραση της έντασης της φωτεινής ακτινοβολίας στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες διαφέρει σε περιοχές χαμηλής, μέσης και υψηλής έντασης φωτός. Σε περιοχές χαμηλής έντασης φωτός, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι ανάλογη με την αύξηση της έντασης του φωτός, ενώ σε περιοχές υψηλής έντασης φωτεινής ακτινοβολίας η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι ανεξάρτητη από την ένταση της ακτινοβολίας. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το σχηματισμό ζεύγους θετικής οπής – ηλεκτρονίου κυριαρχούν, ενώ ο επανασυνδυασμός τους είναι αμελητέος. Ωστόσο, καθώς η ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, οι δύο αυτές δράσεις λειτουργούν ανταγωνιστικά προκαλώντας έτσι την μείωση του ρυθμού αποδόμησης του ρύπου [42].
7. Τύπος αντιδραστήρα: Συνήθως ο τύπος του αντιδραστήρα είναι τέτοιος που να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολία του συνόλου του καταλύτη, ακόμα

και στην περίπτωση που αυτή δεν είναι έντονη. Το παραπάνω αποτελεί σημαντικό τεχνολογικό πρόβλημα κυρίως σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας.

8. Παρουσία ιόντων: Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία αποδόμησης μέσω προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας [43].

### 1.5.9 Βελτιστοποίηση Φωτοκαταλυτών

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω στον μηχανισμό φωτοκαταλυόμενης αναγωγικής δράσης, η φωτοκαταλυτική αναγωγή είναι αποτελεσματική στην επιφάνεια ημιαγωγών όπως νανοδομές πυριτίου (SiNWs). Γενικά, για την ανάπτυξη νέων ιδιοτήτων στους καταλύτες ή τη βελτίωση των ήδη υπάρχουσών, ακολουθούνται διάφορες τεχνικές που τροποποιούν κάποια από τα βασικά χαρακτηριστικά τους, όπως είναι η δομή τους.

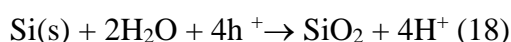
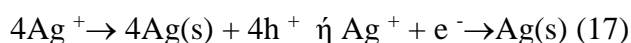
Πολλές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την κατασκευή νανοδομών Si με στόχο τον έλεγχο κάποιων βασικών παραμέτρων του υλικού. Κάποιες από αυτές είναι: Reactive ion etching (RIE), electrochemical etching, metal assisted chemical etching.

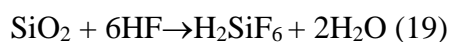
#### 1.5.9.1 Επιφανειακή Προσβολή 1 κυρίου σταδίου

Η Επιφανειακή Προσβολή (Metal Assisted Chemical Etching - MACE) είναι μια διεργασία δημιουργίας νανοδομών στους ημιαγωγούς, όπως το Si. Είναι μια απλή και οικονομική μέθοδος και πραγματοποιείται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και με την εφαρμογή της είναι δυνατός ο έλεγχος των χαρακτηριστικών του υλικού όπως η διάμετρος, η διατομή, το σχήμα, το μήκος και ο προσανατολισμός. Σχεδόν όλες οι διαδικασίες μπορούν να πραγματοποιηθούν σε ένα χημικό εργαστήριο χωρίς ακριβό εξοπλισμό.

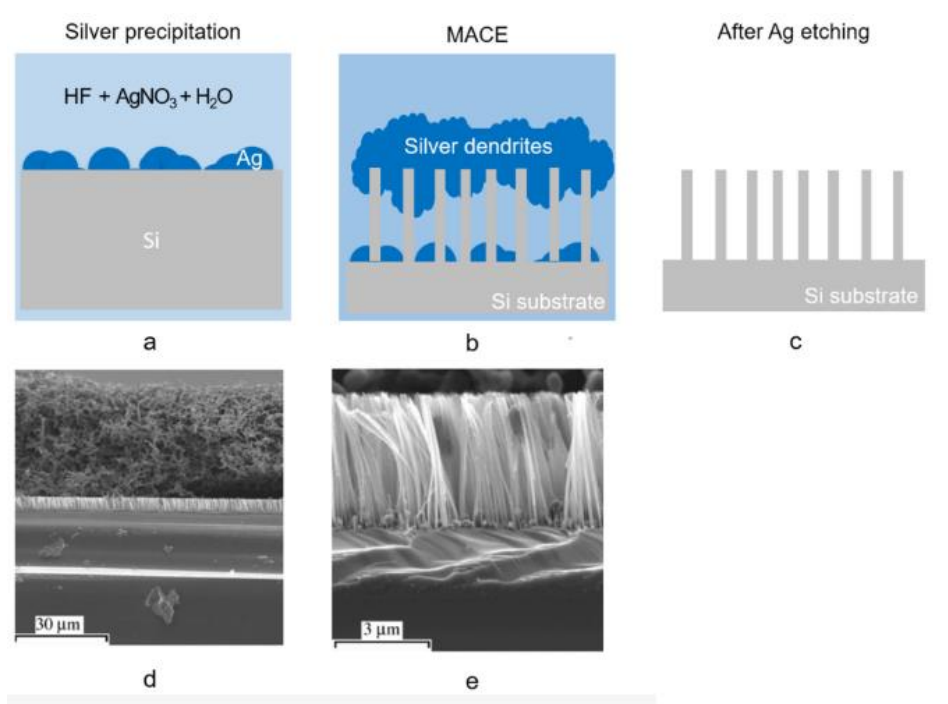
Η μέθοδος αυτή επιδρά στη δομή του υλικού, σχηματίζοντας νανοδομές στη μάζα του Si και διανοίγοντας πόρους, συμβάλλοντας έτσι στην αύξηση της προσροφητικής του ικανότητας και συνεπώς στην καταλυτική του ενεργότητα [44].

Η διεργασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε 1 είτε σε 2 κύρια στάδια. Στην επιφανειακή προσβολή ενός σταδίου, κομμάτια Si εμβαπτίζονται σε κατάλληλο διάλυμα HF/ AgNO<sub>3</sub> προκειμένου να γίνει εναπόθεση μετάλλου στην επιφάνεια τους. Όταν τα κομμάτια Si βυθίζονται σε διάλυμα HF/AgNO<sub>3</sub> τα ιόντα Ag<sup>+</sup> καταλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του πυριτίου και λειτουργώντας ως καταλύτες διανοίγοντας αυλούς στο υλικό. Πιο συγκεκριμένα, τα κατιόντα Ag<sup>+</sup> έλκουν τα e<sup>-</sup> από την επαφή τους ή γύρω από τις θέσεις Si, καθώς έχουν μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα και σχηματίζουν πυρήνες Ag στην επιφάνεια του Si, ενώ ταυτόχρονα διεισδύουν μέσα στο υπόστρωμα. Το Si οξειδώνεται σε οξείδια του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) και παράλληλα το HF διαλύει τα σχηματιζόμενα SiO<sub>2</sub> αφήνοντας οπές στην επιφάνεια του υλικού. Με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης αυξάνεται το βάθος των πόρων, όμως προκαλείται ανομοιογένεια στην επιφάνεια. Η εναλλαγή φορτίων συμβαίνει κυρίως στη διεπιφάνεια, όπου βρίσκονται το HF και το παραπροϊόν H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Ένας πιθανός μηχανισμός είναι ο ακόλουθος [45]:





Η συνολική αντίδραση περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:



Εικόνα 12. Σχήμα σύνθεσης Si NWs, μέθοδος επιφανειακής προσβολής ενός κυρίου σταδίου υποβοηθούμενη από Ag. : (α) Κατακρήμνιση Ag από το διάλυμα HF/AgNO<sub>3</sub> στην επιφάνεια του Si, (β) Δενδρίτες Ag και σχηματισμός Si NWs, (γ) Απομάκρυνση δενδριτών Ag με νιτρικό οξύ, (δ) κατά τον σχηματισμό δενδριτών Ag και (ε) μετά την απομάκρυνσή τους [45].

### 1.5.9.2 Εναπόθεση Μετάλλων (Doping)

Η εναπόθεση μετάλλων (doping) είναι ο εμπλουτισμός των νανοσωματιδίων του καταλύτη με μέταλλα με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων του.

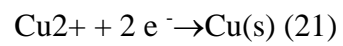
Η ύπαρξη του εκάστοτε επιλεγμένου μετάλλου στην επιφάνεια του καταλύτη ενισχύει την ροή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο με αποτέλεσμα την αύξηση της απορρόφησης της φωτεινής ακτινοβολίας.

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται πιο συχνά γι' αυτό το σκοπό είναι ο λευκόχρυσος (Pt), το παλλάδιο (Pd), το ρόδιο (Rh), ο χαλκός (Cu), ο χρυσός (Au) και ο άργυρος (Ag).

Ανάμεσα στον ημιαγωγό και το μέταλλο σχηματίζεται φράγμα Schottky, το οποίο συμπεριφέρεται σαν μια παγίδα ηλεκτρονίων παρεμποδίζοντας την επανασύνδεση των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών. Το doping αναστέλλει την επανασύνδεση των φορέων (ηλεκτρονίων-οπών), καθώς τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια μετακινούνται προς τη ζώνη αγωγιμότητας των μετάλλων, ενώ αντίθετα οι οπές αφήνονται ελεύθερες για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετάται η εναπόθεση χαλκού (Cu) πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Η διαδικασία πραγματοποιείται εντός υδατικού διαλύματος

HF που περιέχει το αντίστοιχο άλας του μετάλλου. Η καθοδική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής [46], [47]:



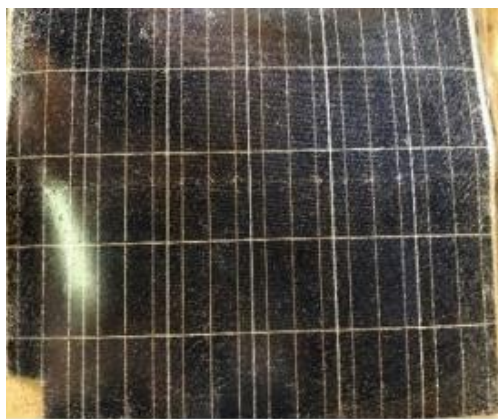
## Κεφάλαιο 2: Πειραματική διαδικασία

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται είναι το πυρίτιο που ανακτάται από φωτοβολταϊκά πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Σε πρώτο στάδιο παραλαμβάνονται τα πάνελ από τα φωτοβολταϊκά πάρκα, τα οποία βρίσκονται στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Τα κύρια στοιχεία που τα αποτελούν είναι: γυαλί, κόλλα, αντί-ανακλαστική επιφάνεια, φύλλο αλουμινίου, οπισθόφυλλο Tedlar, ηλεκτρόδια χαλκού και πλακίδια πυριτίου.

### 2.1 Ανάκτηση υλικών

#### 2.1.1 Τεμαχισμός δείγματος

Σε πρώτο στάδιο, πραγματοποιείται τεμαχισμός του φωτοβολταϊκού πάνελ με στόχο την ευκολότερη διαχείριση του πυριτίου και τον ικανοποιητικό διαχωρισμό των επιμέρους υλικών. Συγκεκριμένα, το φωτοβολταϊκό πάνελ κόβεται σε μικρά παραλληλόγραμμα τμήματα, μεγέθους περίπου 2 cm x 3 cm με την βοήθεια ψαλιδιού λαμαρίνας. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ο τεμαχισμός δεν επεμβαίνει στη δομή της πρώτης ύλης, παρόλο που το γυαλί καθώς και τα πλακίδια πυριτίου παρουσιάζουν ακανόνιστη θραύση. Αυτό συμβαίνει λόγω της διαχείρισης που έχουν υποστεί τα πάνελ τέλους ζωής κατά την αποσυναρμολόγηση και μεταφορά τους.



Εικόνα 13. Φωτοβολταϊκό πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου.

Στην παρακάτω εικόνα 14 παρουσιάζονται τα κομμάτια του φωτοβολταϊκού πάνελ αφού έχουν υποστεί τεμαχισμό.



Εικόνα 14. Κομμάτια φωτοβολταϊκού πάνελ ύστερα από τεμαχισμό.

### 2.1.2 Έψηση δείγματος

Τα κομμάτια του πάνελ, που έχουν υποστεί τεμαχισμό, τοποθετούνται σε πορσελάνινες κάβες και μεταφέρονται σε φούρνο για θερμική κατεργασία. Πραγματοποιείται έψηση σε θερμοκρασία 550 °C και διάρκεια 30 λεπτών. Έτσι, γίνεται εφικτή η απομάκρυνση της υγρασίας και των πτητικών και οργανικών στοιχείων, συμπεριλαμβανομένης και της κόλλας. Το μίγμα που προκύπτει αποτελείται από κομμάτια γυαλιού, πυριτίου, ηλεκτροδίων και στάχτης.

### 2.1.3 Διαλογή επιμέρους υλικών – Κοσκίνισμα

Στη συνέχεια γίνεται η επιμέρους διαλογή των υλικών η οποία πραγματοποιείται με τη βοήθεια περιστρεφόμενου κυλινδρικού κόσκινου Trommel. Γίνεται μηχανική διαλογή των μεγάλων γυάλινων κομματιών και των ηλεκτροδίων και στο τέλος ανακτώνται κομμάτια πυριτίου.



Εικόνα 15. Περιστρεφόμενο κυλινδρικό κόσκινο Trommel.

## 2.2 Καθαρισμός δειγμάτων

### 2.2.1 Καθαρισμός με Νιτρικό οξύ

Αρχικά, τα κομμάτια του πυριτίου ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και ακετόνη για την απομάκρυνση υπολειμμάτων στάχτης από την καύση του πάνελ.

Έπειτα, τα κομμάτια πυριτίου ξεπλένονται με νιτρικό οξύ για την απομάκρυνση του αργύρου και του χαλκού των ηλεκτροδίων στην επιφάνεια του, καθώς και υπολείμματα άλλων μετάλλων. Συγκεκριμένα, 5 g στερεού πυριτίου ανά 100 mL διαλύματος  $\text{HNO}_3$  4 N αναδεύονται σε shaker στα 200 rpm για 24 ώρες. Το δείγμα στη συνέχεια, ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και παραμένει σε φούρνο σε θερμοκρασία 105 °C για 1 ημέρα για την απομάκρυνση της υγρασίας.

### 2.2.2 Καθαρισμός με Υδροφθόριο

Ο καθαρισμός με υδροφθόριο πραγματοποιείται προκειμένου να απομακρυνθούν η αντί-ανακλαστική επιφάνεια στην μπροστινή όψη του πυριτίου, η λεπτή στρώση αλουμινίου στην πίσω, αλλά και οι κόκκοι γυαλιού που συμπαρασύρονται κατά τη συλλογή των κομματιών πυριτίου στο τελευταίο στάδιο της ανάκτησης. Στο δείγμα εισάγεται διάλυμα υδροφθορίου HF 10% w/w, σε αναλογία 100 ml διαλύματος ανά 5



g δείγματος για 3 ώρες. Το δείγμα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και παραμένει σε φούρνο σε θερμοκρασία 105 °C για 1 ημέρα για την απομάκρυνση της υγρασίας.

### 2.3 Διεργασίες τροποποίησης

Όλες οι διαδικασίες που περιγράφονται παρακάτω πραγματοποιήθηκαν με τις κατάλληλες αραιώσεις και αναμίξεις των αντιδραστηρίων:

- 48% HF
- 68% HNO<sub>3</sub>
- 99,5% AgNO<sub>3</sub>
- 99% CuSO<sub>4</sub> \*5H<sub>2</sub>O

Με την χρήση των παραπάνω αντιδραστηρίων παρασκευάζονται τα stock διαλύματα που θα χρησιμοποιηθούν στις διεργασίες τροποποίησης. Αυτά είναι:

- Διάλυμα HF (1,38M): αραιώση 2 mL πυκνού υδροφθορίου σε απιονισμένο νερό.
- Διάλυμα AgNO<sub>3</sub> (0,14M): αραιώση 0,2378 g AgNO<sub>3</sub> σε απιονισμένο νερό σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL (χρησιμοποιείται στην επιφανειακή προσβολή ενός σταδίου)
- Διάλυμα ένυδρου θεικού χαλκού CuSO<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O (0,28M): Ζύγιση 17,476 g CuSO<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O και αραιώση σε 250 mL H<sub>2</sub>O.

#### 2.3.1 Επιφανειακή Προσβολή με Άργυρο – Etching

Σκοπός της επιφανειακής προσβολής (MACE) είναι η κατασκευή δομών Si-NanoWires (Si-NWs). Η επιφανειακή προσβολή υποβοηθούμενη από Ag, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διεργασία 1 ή 2 κύριων σταδίων. Η κυριότερη διαφορά των δυο μεθόδων είναι ότι η επιφανειακή προσβολή 1 σταδίου πραγματοποιείται χωρίς την προσθήκη οξειδωτικού μέσου και σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε μόνο επιφανειακή προσβολή ενός σταδίου.

#### Επιφανειακή προσβολή ενός κύριου σταδίου

Για την επιφανειακή προσβολή ενός σταδίου χρησιμοποιείται αναλογία 40 mL διαλύματος / 1g Si. Παρασκευάζεται διάλυμα HF/ AgNO<sub>3</sub> 5M / 0,035M σε ποτήρι ζέσεως από PTFE. Για όγκο διαλύματος 40 mL απαιτούνται 7,25mL HF, 10 mL διαλύματος AgNO<sub>3</sub> (stock) και προστίθενται 22,75 mL H<sub>2</sub>O. Τα κομμάτια Si , που έχουν υποστεί καθαρισμό, προστίθεται στο παραπάνω διάλυμα και παραμένουν για 30 min στους 55 °C, θερμοκρασία που επιτυγχάνεται με την χρήση υδατόλουτρου. Στη συνέχεια, το δείγμα ξεπλένεται με HF και με άφθονο απιονισμένο νερό. Τέλος, πραγματοποιείται ξήρανση στους 105 °C για μια μέρα.

#### 2.3.2 Εμπλουτισμός με Μέταλλα (Doping)

Το doping πραγματοποιείται με χημική εναπόθεση κατά την εμβάπτιση των δειγμάτων πυριτίου σε υδατικό διάλυμα υδροφθορίου που περιέχει άλατα μετάλλων. Το μέταλλο που χρησιμοποιείται είναι ο χαλκός (Cu). Για 40 mL διαλύματος απαιτούνται 2 mL HF, 5 mL CuSO<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O και 33 mL H<sub>2</sub>O. Τα Si-NWs (κομμάτια πυριτίου μετά την



επιφανειακή προσβολή ενός σταδίου) εμβαπτίζονται στο διάλυμα για 2 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με αναλογία 40mL / g Si. Τέλος, τα δείγματα ξεπλένονται με άφθονο απιονισμένο νερό και ξηραίνονται στους 105 °C για μια μέρα.

#### **2.4 Κονιορτιοποίηση δείγματος**

Το δείγμα τοποθετείται σε γουδί, ώστε να γίνει η κατάλληλη κονιορτιοποίηση. Μέσω της διαδικασίας αυτής επιτυγχάνεται σχεδόν ίδια κοκκομετρία σε όλη τη ποσότητα του δείγματος και αυξάνεται η ειδική επιφάνεια του καταλύτη. Έτσι, εξασφαλίζεται η αποδοτικότερη δράση του καταλύτη, ώστε αυτός να χρησιμοποιηθεί στην καταλυτική διεργασία.

#### **2.5 Προετοιμασία διαλύματος Χρωμίου**

Ο προς διάσπαση ρύπος που χρησιμοποιείται είναι το εξασθενές χρώμιο Cr (VI). Παρασκευάζεται διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 150 mg/L διαλύοντας 0,4245g σκόνης  $K_2Cr_2O_7$  σε 1L απιονισμένο νερό. Το διάλυμα που παρασκευάζεται φυλάσσεται στη σκιά γιατί παρουσιάζει ευαισθησία στην ηλιακή ακτινοβολία. Η συγκέντρωση του διαλύματος ελέγχεται πριν τις φωτοκαταλυτικές μετρήσεις και το διάλυμα ανανεώνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

#### **2.6 Προετοιμασία διαλύματος 1,5-διφαινυλοκαρβαζιδίου**

Το 1,5-διφαινυλοκαρβαζίδιο (1,5-diphenylcarbazide) χρησιμοποιείται ως δείκτης οξειδοαναγωγής και για τον φωτομετρικό προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου. Η αντίδρασή του με το χρώμιο παράγει διφαινυλκαρβαζόνη, η οποία σχηματίζει ερυθρού-ιώδους χρώματος σύμπλοκα με τις ενώσεις εξασθενούς χρωμίου. Το διάλυμα παρασκευάζεται διαλύοντας 0,125g σκόνης 1,5-diphenylcarbazide σε 25 mL καθαρής ακετόνης. Το διάλυμα αναδεύεται για 5 λεπτά και φυλάσσεται σε ψυγείο. Μετά το πέρας 4 ημερών από την παρασκευή του πρέπει να παραχθεί εκ νέου.

#### **2.7 Προετοιμασία διαλύματος Κιτρικού οξέος**

Παρασκευάζεται διάλυμα κιτρικού οξέος 0,1M διαλύοντας 5,258g κιτρικού οξέος (Monohydrate)  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  σε 250 mL  $H_2O$ . Το κιτρικό οξύ συμπεριφέρεται ως δότης ηλεκτρονίων (θυσιαζόμενη ένωση) και μειώνει το pH. Με κατάλληλες αραιώσεις στο τελικό διάλυμα επιτυγχάνονται

#### **2.8 Φωτοκατάλυση**

##### **2.8.1 Διάταξη αντιδραστήρα**

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται είναι διαλείπωντος έργου (batch συνθήκες). Το κύριο μέρος του είναι ένα κυλινδρικό δοχείο (Reactor Vessel), κατασκευασμένο από borosilicate glass το οποίο επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με μήκος κύματος >300nm. Σε διάφορα σημεία κατά μήκος του, υπάρχουν κατάλληλες οπές για την πλήρωση, το άδειασμα και την λήψη δείγματος από τον αντιδραστήρα.

Χρησιμοποιείται μια πηγή ακτινοβολίας ορατού φωτός (Xenon - Arc), με έκαστη ισχύ στα 150W, η οποία τοποθετείται εντός ενός μικρότερου κυλινδρικού δοχείου (immersing tube) που τη προστατεύει από το να έρθει σε άμεση επαφή με οποιοδήποτε ξένο σώμα. Το σύστημα λάμπα-immersing tube τοποθετείται εντός σωλήνα ψύξης (cooling tube), συνδεδεμένου με εναλλάκτη θερμότητας νερού/αέρα ισχύος 100 W, για αποφυγή της υπερθέρμανσης του συστήματος. Τόσο ο σωλήνας ψύξης όσο και το

immersing tube είναι κατασκευασμένα από ειδικό γυαλί quartz το οποίο επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας.

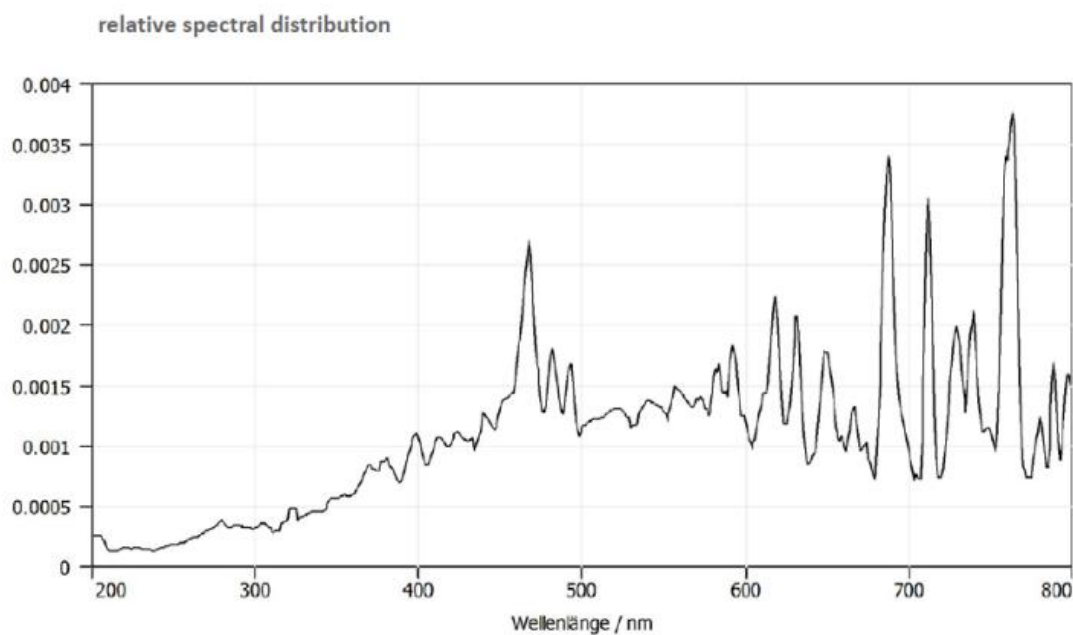
Η φωτοκαταλυτική διάταξη αγοράστηκε από την εταιρία KarlBrieden - Peschl Ultraviolet. Το όλο σύστημα βρίσκεται εντός ειδικής μεταλλικής κατασκευής τόσο για στήριξη και προστασία των εξαρτημάτων όσο και για την αποφυγή της έκθεσης στην ακτινοβολία.



Εικόνα 16. Διάταξη συστήματος αντιδραστήρα.

### 2.8.2 Φάσμα μήκους κύματος πηγής ακτινοβολίας

Η λάμπα ορατού φάσματος που χρησιμοποιείται είναι μάρκας KARLBRIEDEN , μοντέλο novaLIGHTTXE150, ισχύος 150 W, η οποία εκπέμπει στο παρακάτω εύρος ακτινοβολίας :



Εικόνα 17. Φάσμα εκπομπής λάμπας ηλιακής ακτινοβολίας.

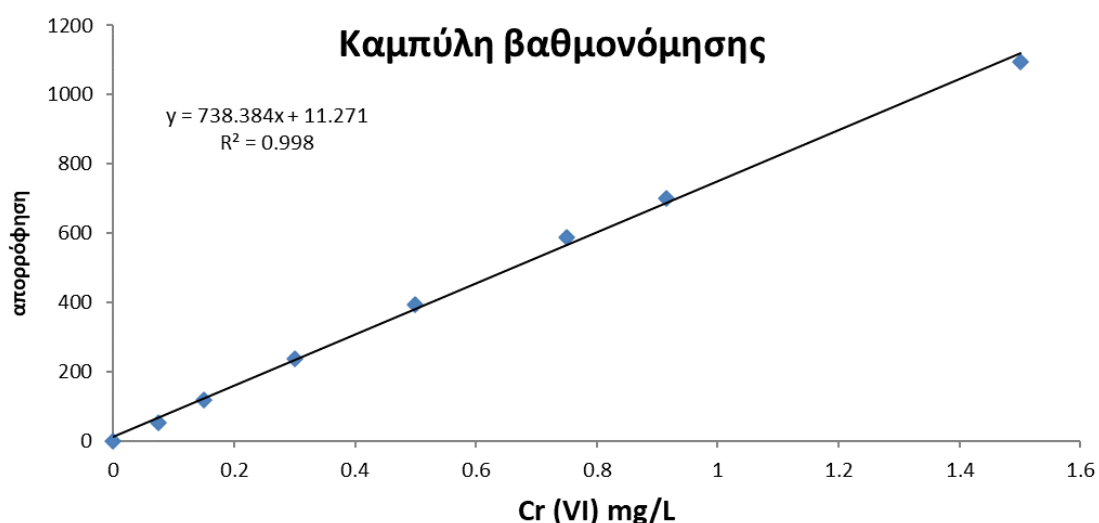
### 2.8.3 Εκτέλεση πειραματικής διαδικασίας

Ο αντιδραστήρας πληρώνεται με κατάλληλης συγκέντρωσης διάλυμα εξασθενούς χρωμίου και τοποθετείται πάνω σε μαγνητική πλάκα όπου τίθεται σε λειτουργία ο μαγνητικός αναδευτήρας. Λαμβάνεται κάθε φορά η απαιτούμενη ποσότητα διαλύματος  $K_2Cr_2O_7$  από το stock η οποία στη συνέχεια αραιώνεται σε  $H_2O$ . Ακολουθεί η προσθήκη κατάλληλης ποσότητας κιτρικού οξέος του stock διαλύματος. Ο τελικός όγκος του διαλύματος που προκύπτει είναι 600 ml και το διάλυμα τοποθετείται στον αντιδραστήρα.

Στη συνέχεια, προστίθεται στο διάλυμα ποσότητα καταλύτη πυριτίου (0,72g SiNWs) και αρχίζει η ανάδευση του διαλύματος. Γίνεται η παραδοχή ότι υπάρχει πλήρης ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης των ενώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη. Έτσι, με την θεώρηση μόνιμων συνθηκών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, το αιώρημα φωτοβολείται. Το σημείο αυτό λαμβάνεται ως ο χρόνος εκκίνησης ( $t=0$ ) του πειράματος και ενεργοποιείται η πηγή της ακτινοβολίας (λάμπα). Η τελική συγκέντρωση του καταλύτη στο διάλυμα είναι 1,2 g/L.

Λαμβάνεται δείγμα το οποίο οδηγείται προς ανάλυση σε χρόνους 0-60 min έως να μην υπάρχει ουσιαστική μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου στο διάλυμα. Μετά το πέρας της διαδικασίας, το δοχείο του αντιδραστήρα αδειάζεται και καθαρίζεται με απιονισμένο νερό και ακετόνη.

Πιο συγκεκριμένα, λαμβάνεται δείγμα 2,5 mL και διηθείται με φίλτρο 0.22  $\mu m$  PVDF, για να μην παρασύρονται σωματίδια καταλύτη που θα επηρεάσουν τη φωτομετρική μέθοδο. Στο διήθημα, μετά από κατάλληλη αραιώση προστίθεται 0,5ml διαλύματος 1,5-diphenylcarbazide ανά 50 mL μετρούμενου διαλύματος και μερικές σταγόνες πυκνό θειικό οξύ για να μειωθεί το pH. Το διάλυμα αυτό αναδεύεται για 4 λεπτά και φωτομετράται αμέσως στα 540 nm σε UV-VIS φωτόμετρο HACHLANGEDR6000. Η φωτομέτρηση για κάθε δείγμα επαναλαμβάνεται εις τριπλούν και λαμβάνεται ο μέσος όρος των τιμών για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης του οργάνου. Για λόγους σύγκρισης η διαδικασία εκτελέστηκε και με διοξείδιο του τιτανίου ( $TiO_2$  P25).



Εικόνα 18. Καμπύλη βαθμονόμησης για εξασθενές χρώμιο Cr(VI).

Τα όρια ανίχνευσης του UV-VIS φωτόμετρου HACHLANGEDR6000 που χρησιμοποιείται κυμαίνονται από 100 µg/ L έως 2 mg/L.

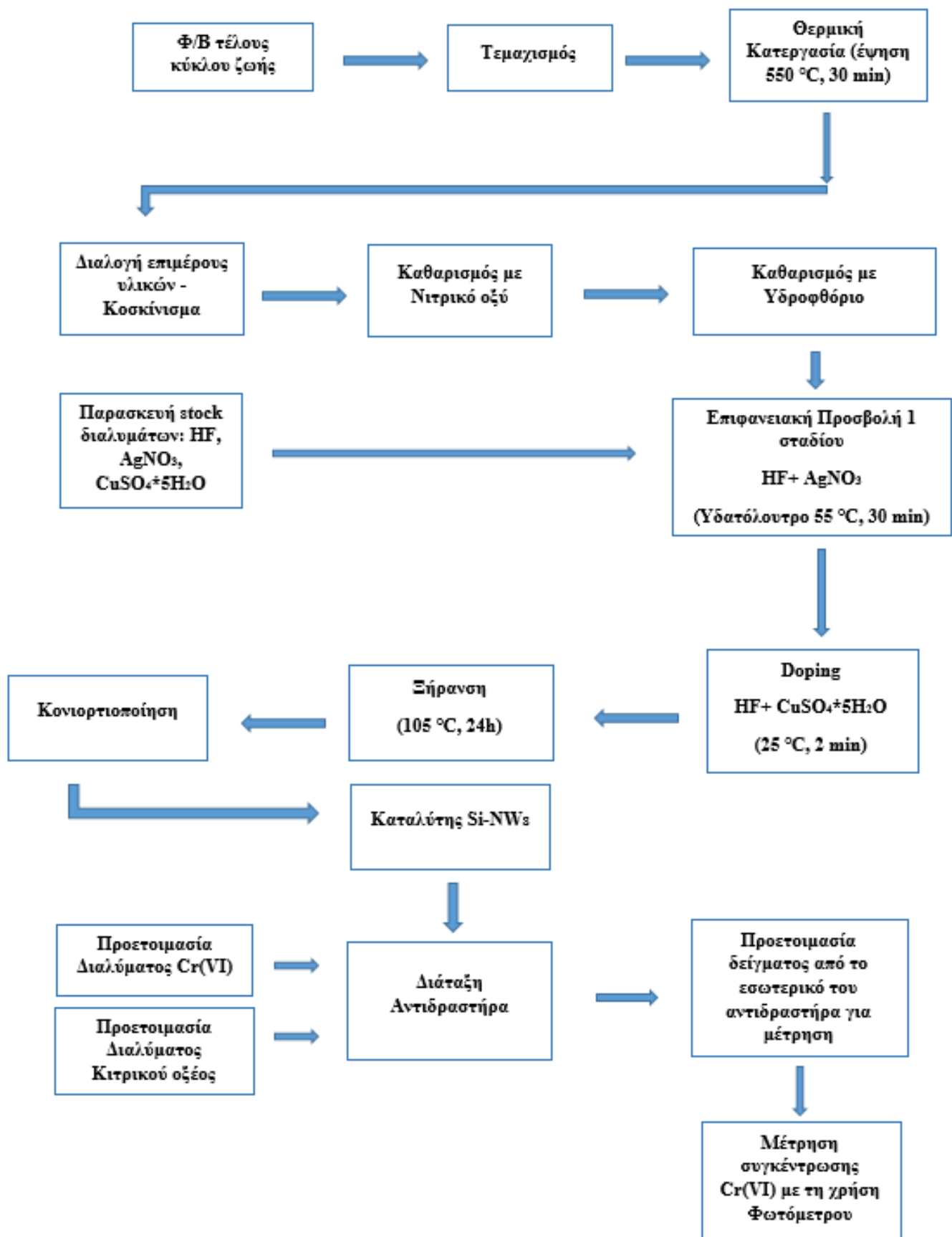
Ως ταχύτητα της αντίδρασης ορίζεται ο ρυθμός αποχρωματισμού του διαλύματος μέσω της καταγραφής της απορρόφησης του χρώματος με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους.

## **2.9 Κατάλυση**

Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία απουσία ηλιακής ακτινοβολίας (dark συνθήκες). Πιο συγκεκριμένα, προζυγισμένη ποσότητα καταλύτη (0,72 g) προστίθεται σε συνολικό όγκο διαλύματος 600 mL το οποίο βρίσκεται εντός κωνικής φιάλης και αποτελείται από τις κατάλληλες ποσότητες διαλύματος εξασθενούς χρωμίου, κιτρικού οξέος και νερού. Η κωνική φιάλη αναδεύεται στο σκοτάδι ώστε να επέλθει η πλήρης ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης των ενώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα έχουν θεωρηθεί μόνιμες συνθήκες. Χρόνος εκκίνησης ( $t=0$ ) του πειράματος θεωρείται ο χρόνος προσθήκης του καταλύτη στο διάλυμα. Στη συνέχεια, ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία προετοιμασίας δείγματος που λαμβάνεται από το εσωτερικό της κωνικής φιάλης και η λήψη των τιμών μέτρησης από το φωτόμετρο.

## **2.10 Διάγραμμα Ροής Πειραματικής Διαδικασίας**

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας παρουσιάζεται συνοπτικά στο παρακάτω διάγραμμα ροής:



## Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα και σχολιασμός

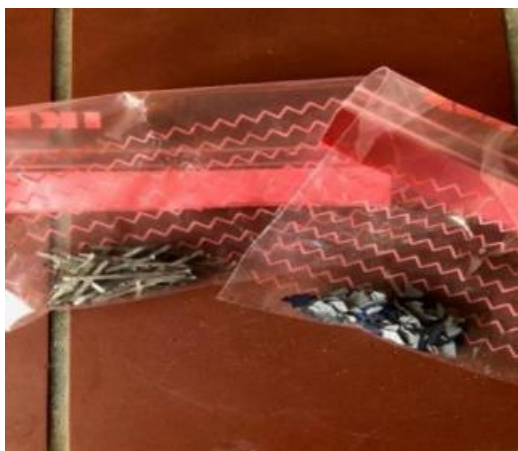
### 3.1 Ανάκτηση υλικών

Ύστερα από την έψηση, πραγματοποιήθηκε ικανοποιητικός διαχωρισμός των επιμέρους τμημάτων του φωτοβολταϊκού πάνελ και λήφθηκε το πυρίτιο σπασμένο σε κομμάτια ακανόνιστου σχήματος.



Εικόνα 19. Κομμάτι φωτοβολταϊκού πάνελ ύστερα από έψηση στους 550°C για 30 min.

Τα δείγματα που προκύπτουν από την καύση του πάνελ διαχωρίζονται με τη βοήθεια περιστρεφόμενου κόσκινου. Μετά τη διαλογή το γυαλί έχει απομακρυνθεί και λαμβάνονται τα πολύτιμα μέρη (ηλεκτρόδια - πυρίτιο) όπως φαίνονται στην Εικόνα 20. Τα κομμάτια πυριτίου οδηγούνται προς καθαρισμό.



Εικόνα 20. Ηλεκτρόδια και κομμάτια πυριτίου.

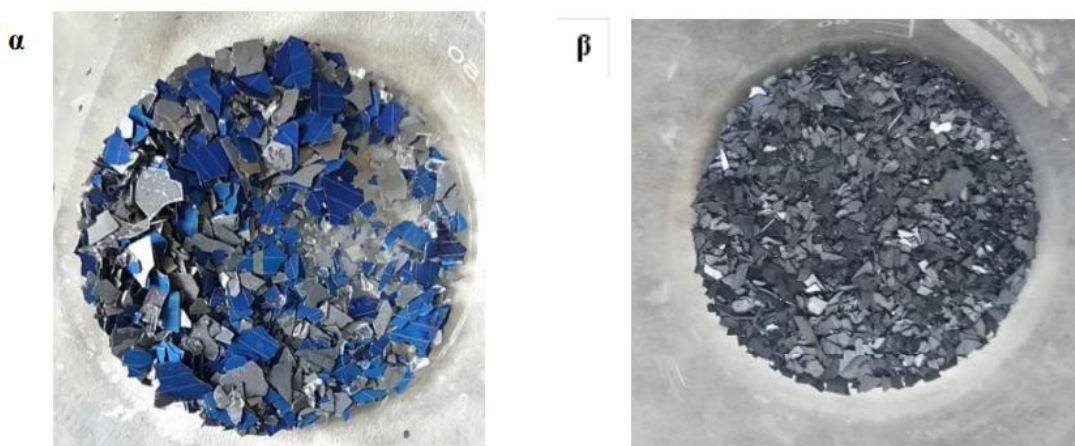
### 3.2 Καθαρισμός δειγμάτων

Πρώτο βήμα της διεργασίας καθαρισμού είναι η έκπλυση των κομματιών πυριτίου με νερό και ακετόνη για την απομάκρυνση στάχτης.



Εικόνα 21. Κομμάτια πυριτίου μετά την έκλυση με νερό και ακετόνη.

Έπειτα, ακολουθεί ο καθαρισμός του πυριτίου με νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) και υδροφθόριο ( $\text{HF}$ ) προκειμένου να επιτευχθεί απομάκρυνση μετάλλων και υπολειμμάτων από το πλαίσιο του φωτοβολταϊκού πάνελ. Ο άργυρος και ο χαλκός που απαντώνται στα ηλεκτρόδια απομακρύνθηκαν, ύστερα από κατεργασία με  $\text{HNO}_3$ . Η επεξεργασία με  $\text{HF}$  απομάκρυνε αποτελεσματικά τόσο την αντί-ανακλαστική επικάλυψη από την μπροστινή πλευρά όσο και την επικάλυψη αλουμινίου από την πίσω πλευρά των κομματιών Si. Τέλος, απομακρύνθηκαν πλήρως τυχόν υπολείμματα γυαλιού.

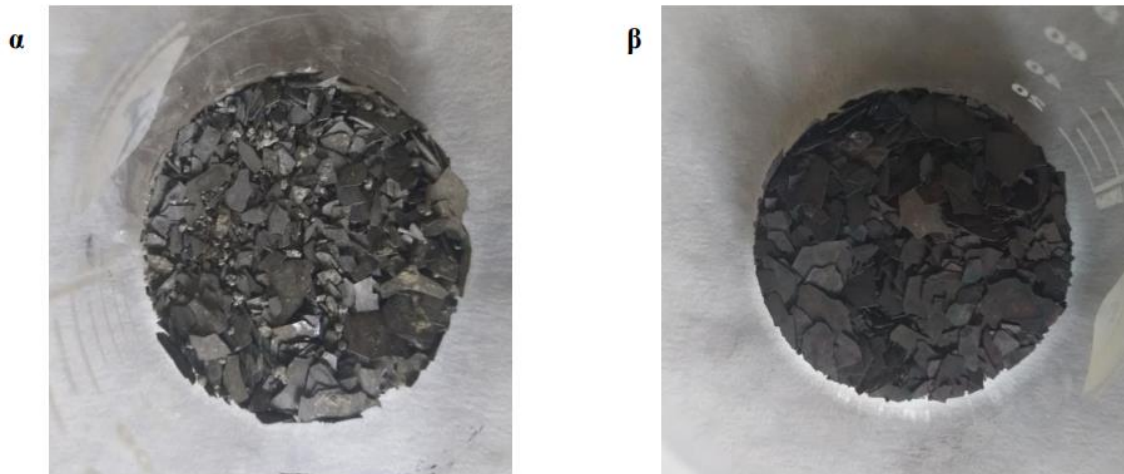


Εικόνα 22. Κομμάτια πυριτίου α) ύστερα από καθαρισμό με νιτρικό οξύ β) ύστερα από καθαρισμό με υδροφθόριο.

### 3.3 Διεργασίες τροποποίησης

Κατά την πειραματική διαδικασία της τροποποίησης με την μέθοδο MACE, παρατηρείται έκλυση αερίου. Παράλληλα, κατά την εναπόθεση του Cu (doping) παρατηρούμε την αναγωγική δράση κατά την οποία το χαρακτηριστικό μπλε χρώμα του δισθενή χαλκού μετατρέπεται σε καφέ-κόκκινο, επιβεβαιώνοντας την θεωρία, με οπτική παρατήρηση.





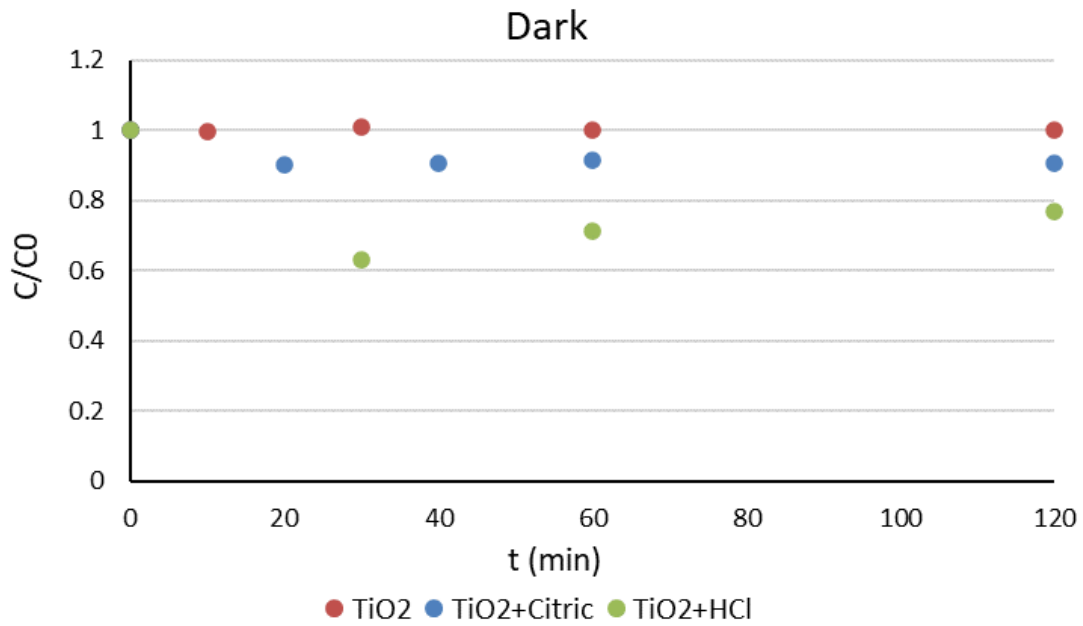
Εικόνα 23. (α) Κομμάτια πυριτίου ύστερα από Etching (β) Κομμάτια πυριτίου ύστερα από Etching και doping.

### 3.4 Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου

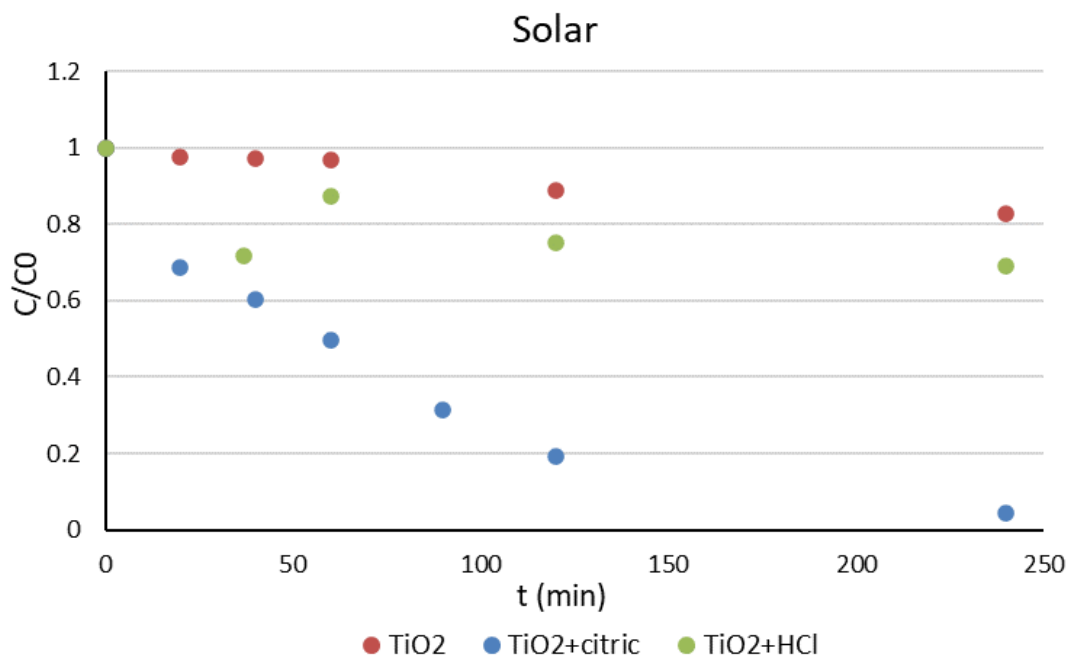
Σε προηγούμενη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο φάνηκε πως ο καταλύτης πυριτίου αυτός καθαυτός αλλά και το κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 5mM μεμονωμένα δεν είναι ικανά για αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Ωστόσο, ο συνδυασμός καταλύτη και κιτρικού οξέος οδηγεί σε ικανοποιητικά αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αναγωγής, ενώ ο καταλύτης εμφανίζει μεγάλη ενεργότητα ακόμα και χωρίς ακτινοβολία [12] αντίθετα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [48]. Για την περαιτέρω διερεύνηση του φαινομένου αυτού γίνεται σε πρώτη φάση σύγκριση της συμπεριφοράς του κιτρικού οξέος με άλλο καταλύτη ( $\text{TiO}_2$  P25) και με χρήση ισχυρού οξέος (HCl) αντί για κιτρικό.

Η συμπεριφορά του διοξειδίου του τιτανίου σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 15mg/L παρουσία 5mM κιτρικού οξέος (CA) ή 3mM HCl παρουσιάζεται απουσία ακτινοβολίας στο Διάγραμμα 1 και με προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας στο Διάγραμμα 2.





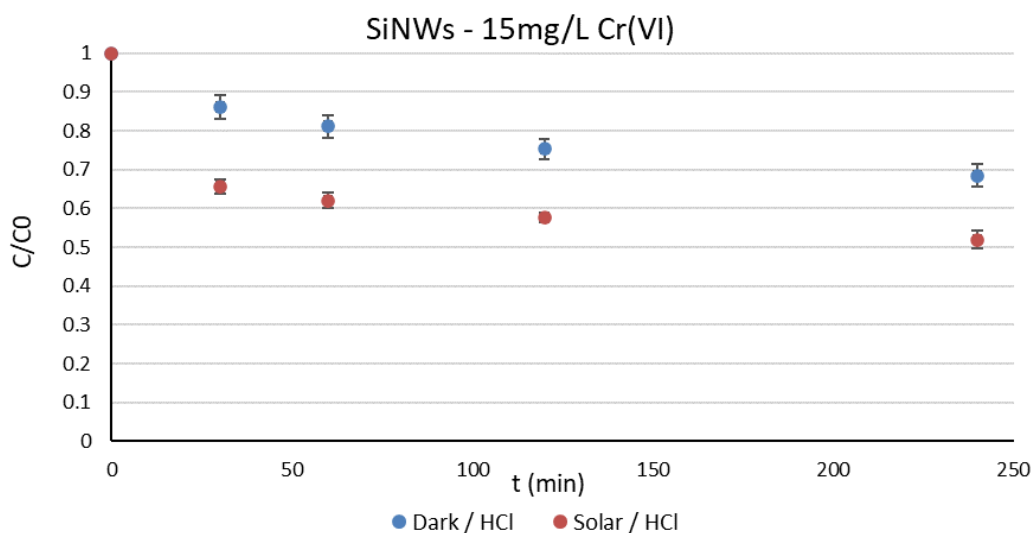
Διάγραμμα 1. Συμπεριφορά διοξειδίου του τιτανίου σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 15mg/L και παρουσία 5mM κιτρικό οξύ (CA) ή 3mM HCl ι απουσία ακτινοβολίας.



Διάγραμμα 2. Συμπεριφορά διοξειδίου του τιτανίου σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 15mg/L και παρουσία 5mM κιτρικό οξύ (CA) ή 3mM HCl με προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας.

Παρατηρείται πως απουσία ακτινοβολίας δεν υπάρχει ουσιαστική μείωση στη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου (10-20%) και αυτή η μικρή μεταβολή σε όξινες συνθήκες (pH 3) μπορεί να αποδοθεί στην προσρόφηση [49]. Ωστόσο, όταν το διάλυμα ακτινοβολείται με προσομοίωση ηλιακού φωτός, βλέπουμε ότι υπάρχει σχεδόν πλήρης αναγωγή μετά τα 240 λεπτά στην περίπτωση χρήσης του κιτρικού, ενώ αισθητά μικρότερη είναι η μείωση στην περίπτωση του υδροχλωρικού οξέος. Αντίστοιχη

συμπεριφορά παρουσιάζει και ο καταλύτης πυριτίου *Διάγραμμα 3* στις ίδιες συνθήκες. Επομένως η συνθήκη του χαμηλού pH, η οποία ευνοεί την αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές, δεν είναι ο μόνος παράγοντας που καθιστά σημαντική την παρουσία του κιτρικού οξέος. Έχει ήδη αναφερθεί πως το κιτρικό οξύ δρα ως δότης ηλεκτρονίων ευνοώντας έτσι την φωτοκαταλυτική δράση, όπως επικυρώνουν και τα αποτελέσματα (*Διάγραμμα 2*).

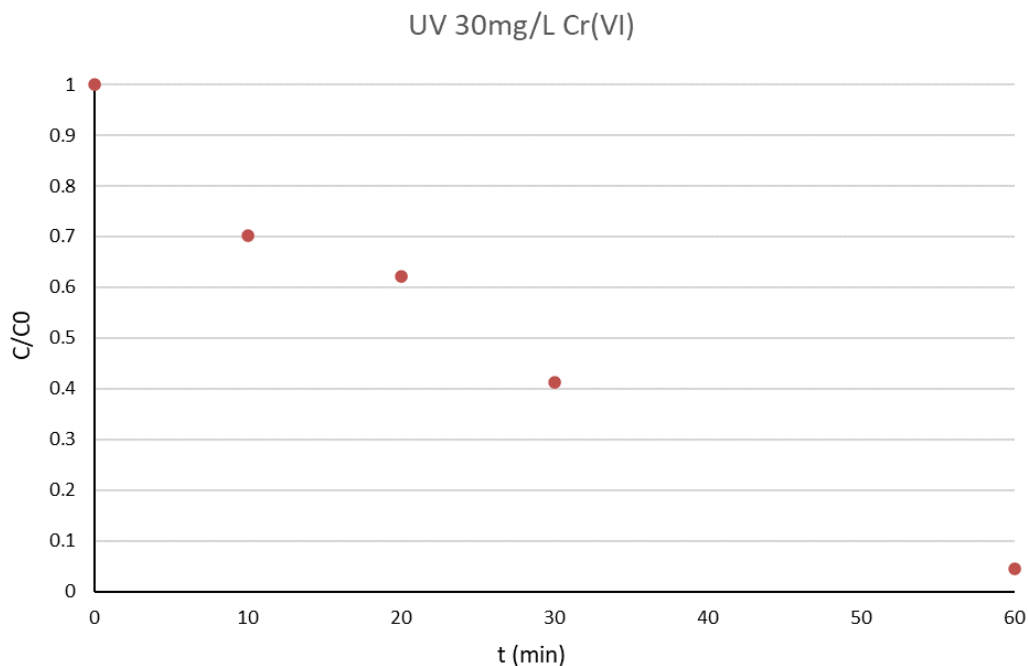


*Διάγραμμα 3. Συμπεριφορά καταλύτη πυριτίου (SiNWs Ag/Cu) σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 15mg/L παρουσία 3mM HCl με και χωρίς προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας.*

Όπως προαναφέρεται, κατά την προηγούμενη μελέτη, σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 15mg/L Cr(VI), 5mM CA, 1.2g/L SiNWs, φαίνεται πως η παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας δημιουργεί παρεμπόδιση, καθώς αναπτύχθηκαν χαμηλότεροι ρυθμοί αναγωγής σε σχέση με απουσία ακτινοβολίας.

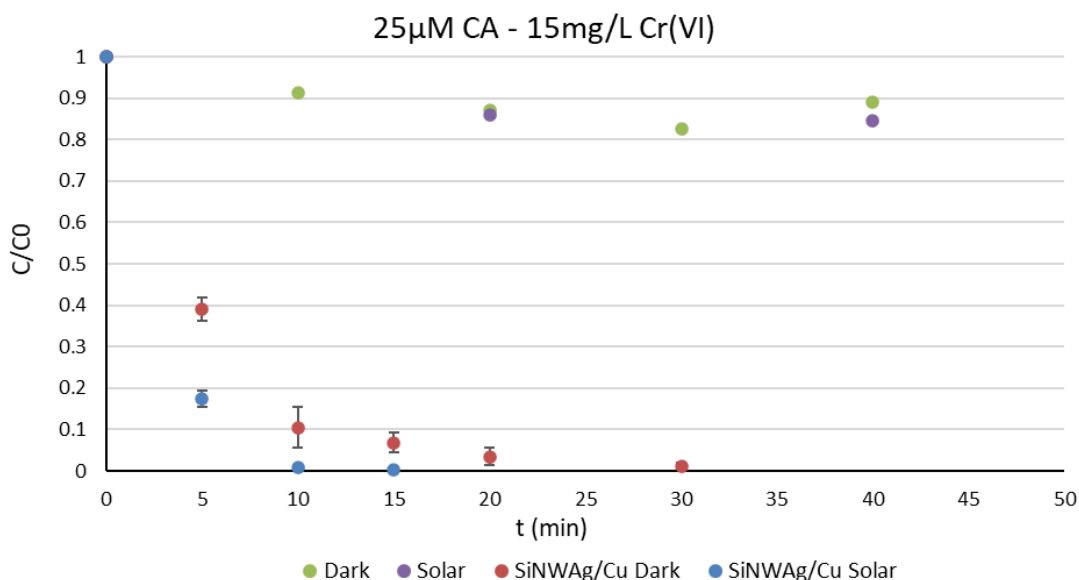
Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του κιτρικού και του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με την παρεχόμενη ακτινοβολία. Επομένως, στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναγωγής εξασθενούς χρωμίου ( $C_0$  15, 30 και 120 mg/L Cr(VI)) παρουσία κιτρικού οξέος (25, 50 mM CA) με χρήση καταλύτη πυριτίου (1.2g/L SiNWs) που παρασκευάζεται από ανακτημένο πυρίτιο φωτοβολταϊκών τέλους ζωής. Τα πειράματα εκτελέστηκαν με ακτινοβολία UV, προσομοίωση ηλιακού φάσματος (solar) και με απουσία ακτινοβολίας (dark).

Στην περίπτωση της ακτινοβολίας με υπεριώδη ακτινοβολία (UV) οι ρυθμοί αναγωγής που αναπτύσσονται σε κάθε περίπτωση αρχικών συγκεντρώσεων είναι αρκετά υψηλοί, καθώς φαίνεται πως η αναγωγή πραγματοποιείται και χωρίς τη βοήθεια του καταλύτη, όπως παρουσιάζεται στο *Διάγραμμα 4*. Επομένως, η αποτελεσματικότητα του καταλύτη και η επίδραση του κιτρικού οξέος δεν μπορούν να γίνουν εύκολα διακριτά και εξετάζονται στις περιπτώσεις προσομοίωσης ηλιακής και απουσίας ακτινοβολίας.



Διάγραμμα 4. Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης 30mg/L, απουσία καταλύτη και κιτρικού οξέος υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.

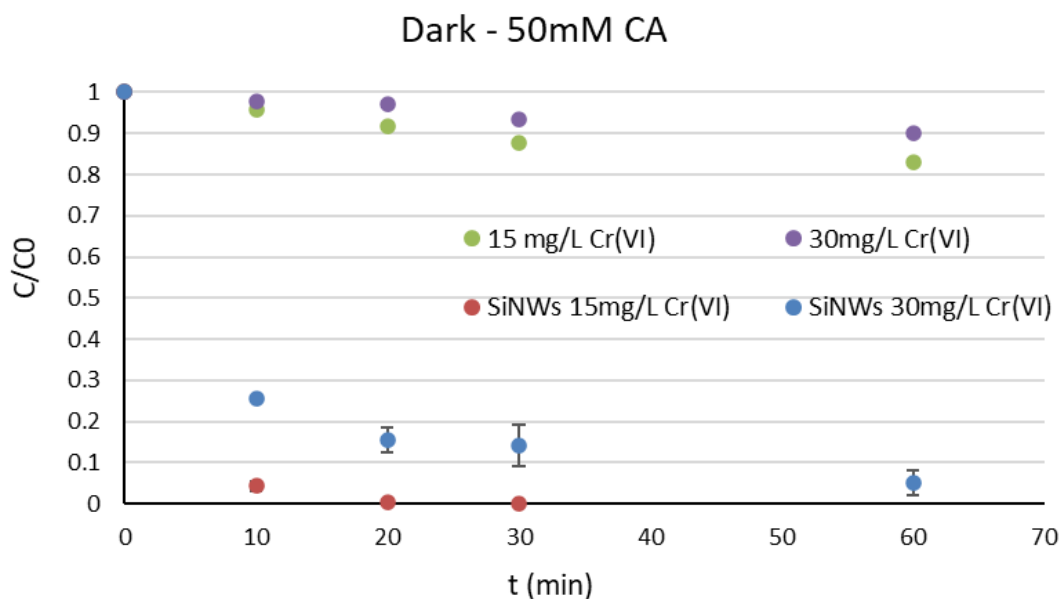
Αύξηση του κιτρικού οξέος από τα 5 στα 25mM παρουσιάζει και σημαντική αύξηση του ρυθμού αναγωγής τόσο στο σκοτάδι όσο και παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας, όπου δεν εμφανίζεται παρεμπόδιση και έχει επιταχυνθεί η αντίδραση (Διάγραμμα 5).



Διάγραμμα 5. Συμπεριφορά διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 15mg/L, παρουσία 25mM CA με και χωρίς καταλύτη πυριτίου(SiNWs Ag/Cu), με και χωρίς προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας (Solar/Dark).

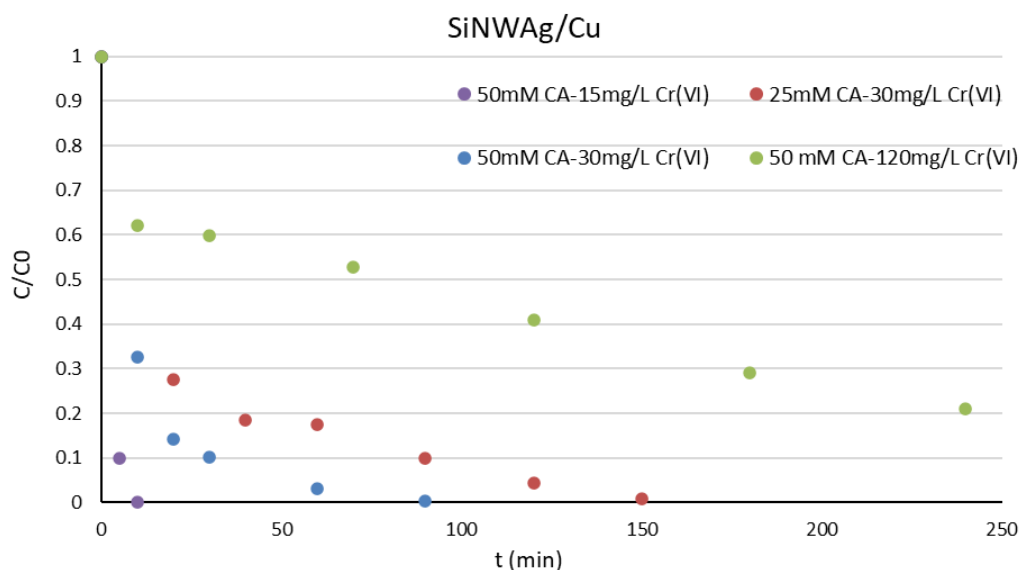
Στη συνέχεια, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6, με περαιτέρω αύξηση του κιτρικού στα 50mM η ταχύτητα της αντίδρασης απουσία ακτινοβολίας σημειώνει μικρή αύξηση ενώ με ταυτόχρονη αύξηση του χρωμίου στα 30mg/L μειώνεται. Να σημειωθεί πως

όπως και στο προηγούμενο διάγραμμα δεν παρατηρείται σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου απουσία του καταλύτη πυριτίου.



Διάγραμμα 6. Συμπεριφορά διαλύματος 15 ή 30 mg/L αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου, παρουσία 50mM CA, με και χωρίς καταλύτη πυριτίου(SiNWs Ag/Cu), απουσία ακτινοβολίας.

Τέλος, στο Διάγραμμα 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αναγωγής παρουσία καταλύτη και προσομοίωσης ηλιακής ακτινοβολίας. Σε αυτή την περίπτωση γίνεται πιο ξεκάθαρο πως όσο μειώνεται ο λόγος των συγκεντρώσεων CA/Cr(VI) μειώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης και πέρα από μια τιμή εμφανίζεται ξανά φαινόμενο παρεμπόδισης.



Διάγραμμα 7. Συμπεριφορά διαλύματος 15, 30 και 120 mg/L αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου, παρουσία 25 και 50mM CA, με 1.2g/L καταλύτη πυριτίου(SiNWs Ag/Cu), με προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας.

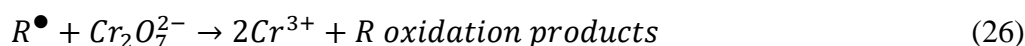
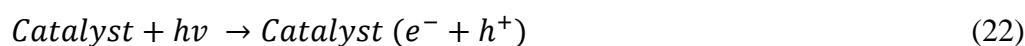
### 3.5 Μηχανισμός αντίδρασης

Καθώς η αντίδραση θεωρείται ψευδοπρώτης τάξης [50] κατασκευάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα  $\ln(C_0/C)$  ως προς το χρόνο για να υπολογιστεί ο ρυθμός  $k$  σε κάθε περίπτωση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Οι χαμηλότεροι ρυθμοί σημειώθηκαν στις περιπτώσεις που εμφανίστηκε παρεμπόδιση με παροχή ακτινοβολίας, εκεί δηλαδή που ο λόγος CA/Cr(VI) ήταν χαμηλός (<1). Οι υψηλότεροι ρυθμοί επίσης εμφανίστηκαν σε πειράματα με παροχή ακτινοβολίας όπου ο αντίστοιχος λόγος συγκεντρώσεων είναι υψηλός.

Πίνακας 4. Ρυθμός  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) και τα αντίστοιχα  $R^2$  (%) για τις περιπτώσεις καταλυτών και συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν. Οι ρυθμοί που σημειώνονται με \* έχουν υπολογιστεί από πειραματικά δεδομένα που έχουν παρουσιαστεί σε προηγούμενη εργασία [12].

Καταλύτης	Light source	Cr(VI) (mg/L)	Citric Acid (mM)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$ (%)
TiO <sub>2</sub>		15	5	0.013	99.8
SiNWsAg/Cu	150W Solar	15	5	0.008*	94.0
		15	25	0.443	99.3
		15	50	0.581	99
		30	25	0.029	97.5
		30	50	0.062	98
		120	50	0.007	94.8
		none	15	5	0.012*
	15		25	0.169	98.7
	15		50	0.246	98.7
	30		50	0.066	94.7

Γίνεται αντιληπτό επομένως από τα παραπάνω πως ο λόγος αυτός των συγκεντρώσεων πρέπει να έχει μια επαρκή τιμή ώστε να μην εμφανίζεται παρεμπόδιση. Παρατηρώντας τον προτεινόμενο μηχανισμό αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί από τη μη αναστρέψιμη οξείδωση του οργανικού οξέος που συμβαίνει λόγω των ριζών υδροξυλίου που αναπτύχθηκαν από το διαχωρισμό ηλεκτρονίων/οπών στην επιφάνεια του καταλύτη υπό ακτινοβολία, όπως προτείνεται και στη βιβλιογραφία [51]. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η διαθέσιμη συγκέντρωση κιτρικού οξέος για τη μείωση του εξασθενούς χρωμίου, όπως περιγράφεται στην εξίσωση 24, όπου:  $R = C_6H_8O_7$  στην περίπτωση του κιτρικού οξέος.



Η αιτία της παρεμπόδισης παρουσιάζεται να είναι η φύση του προϊόντος Cr(III). Καθώς σχηματίζεται το ίζημα Cr(III), εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη,

καταλαμβάνοντας ενεργές θέσεις [39], αναστέλλοντας έτσι την αντίδραση αναγωγής τόσο σε συνθήκες σκότους όσο και σε ηλιακές συνθήκες. Το κιτρικό οξύ όμως είναι ικανό να σχηματίζει διαλυτά σύμπλοκα με το Cr(III) [38], [52] αποτρέποντας την εναπόθεση στην επιφάνεια του καταλύτη.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, το κιτρικό οξύ:

1. Μειώνει το pH αυξάνοντας τη διαλυτότητα του Cr(VI)/Cr(III).
2. Σχηματίζει ένα διαλυτό σύμπλοκο με το Cr(III), αποτρέποντας την ενεργό κατάληψη της θέσης στον καταλύτη.
3. Υπό ακτινοβολία δρα ως θυσιαζόμενη ένωση.

Στα φωτοκαταλυτικά πειράματα, παρόλο που το κιτρικό οξύ δρα ως δότης ηλεκτρονίων για να αποτρέψει τον ανασυνδυασμό ζευγών ηλεκτρονίων/οπών ώστε να αυξηθεί ο ρυθμός αναγωγής, η δική του οξειδωση οδηγεί σε ταχύτερη εναπόθεση Cr(III) στην επιφάνεια του καταλύτη και πιο αργή αντίδραση, αφού η συγκέντρωσή του είναι μειωμένη.

Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 οι ρυθμοί φωτοκαταλυτικής αναγωγής εξασθενούς χρωμίου που αναφέρονται στη βιβλιογραφία με διάφορους καταλύτες, πηγές ακτινοβολίας και αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου.

Από τις τιμές που προκύπτουν βλέπουμε πως σε συγκεκριμένες αναλογίες, όπου δεν εμφανίζεται παρεμπόδιση για το πυρίτιο, ο ρυθμός που επιτυγχάνεται με την ταυτόχρονη παρουσία κιτρικού οξέος και καταλύτη πυριτίου είναι αρκετά υψηλός σε σχέση με τις αναφορές σε αντίστοιχες αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου.

*Πίνακας 5. Ρυθμοί  $k(\text{min}^{-1})$  από υπάρχουσα βιβλιογραφία σε σχέση με διαφορετικούς καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί, τη συγκέντρωσή τους, τις πηγές ακτινοβολίας, τον ενεργό όγκο του διαλύματος αναγωγής και της αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου.*

Catalyst	Catalyst Concentration (g/L)	Light Source	Volume (mL)	Cr(VI) $C_0$ (mg/L)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Ref.
TiO <sub>2</sub>	1	3x6W Black Light	50	10	0.0049	53
TiO <sub>2</sub> /Cu					0.0093	
CdS	1	300W Xe	50	50	0.0245	54
ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>					0.0562	
ZnInS/Cds-0.33					0.1790	
ZnWO <sub>4</sub>	1	400W metal halide	50	20	0.0085	55
ZnWO <sub>4</sub> /MB					0.0769	
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /DE	1.67	400W metal halide	30	20	0.0016	56
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /DE/Ag/AgCl					0.0740	

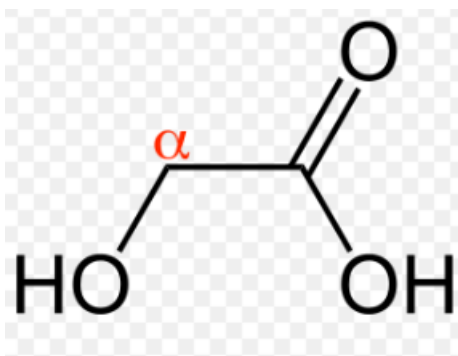
### 3.6 Χρήση διαφορετικών οργανικών οξέων στην φωτοκαταλυτική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου

#### 3.6.1 Τα $\alpha$ -υδροξύ-οξέα

Για την περαιτέρω διερεύνηση και μελέτη του μηχανισμού της διεργασίας φωτοκατάλυσης του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) με χρήση καταλύτη πυριτίου και κιτρικού οξέος ήταν αναγκαίο να πραγματοποιηθούν πειράματα φωτοκατάλυσης του Cr(VI) με χρήση διαφορετικού οργανικού οξέος. Στόχος της σειράς πειραμάτων που ακολούθησαν ήταν η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων των διάφορων οργανικών οξέων με αυτά που προέκυψαν από το κιτρικό οξύ ώστε να φανεί το ποσοστό συνεισφοράς του στην αντίδραση της φωτοκατάλυσης.

Είναι ευρέως γνωστό ότι οργανικές ενώσεις χρησιμοποιούνται για την αποτελεσματικότερη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε τρισθενές χρώμιο Cr(III). Οι καρβοξυλικές ομάδες καθώς και οι ομάδες υδροξυλίου είναι δύο από τις πιο άφθονες λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στη φυσική οργανική ύλη [57].

Τα  $\alpha$ -υδροξυοξέα (aHAs) είναι μια κατηγορία χημικών ενώσεων που αποτελούνται από ένα καρβοξυλικό οξύ με έναν υποκαταστάτη της ομάδας υδροξυλίου στον παρακείμενο ( $\alpha$ ) άνθρακα. Αν και αυτές οι ενώσεις σχετίζονται με τα συνηθισμένα καρβοξυλικά οξέα, η χημική τους δομή επιτρέπει το σχηματισμό ενός εσωτερικού δεσμού υδρογόνου μεταξύ του υδρογόνου στην ομάδα υδροξυλίου και ενός από τα άτομα οξυγόνου της καρβοξυλικής ομάδας. Η πιο συνηθισμένη εφαρμογή των aHAs είναι στον τομέα της κοσμητολογίας. Το πιο απλό  $\alpha$ -υδροξυοξύ είναι το γλυκολικό οξύ, ενώ στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται επίσης το κιτρικό οξύ, τρυγικό οξύ, αμυγδαλικό οξύ, μηλικό οξύ και γαλακτικό οξύ [58].



Εικόνα 24. Αναπαράσταση δομής ομάδας  $\alpha$ -υδροξυοξέος [58].

Προκειμένου να καταλήξουμε στην επιλογή των οργανικών οξέων που θα χρησιμοποιηθούν στα πειράματα, ήταν αναγκαίο να γίνει μια βιβλιογραφική έρευνα σχετικά με τα φωτοκαταλυτικά συστήματα με χρήση οργανικών οξέων και διαφορετικών καταλυτών τόσο σε ομογενή όσο και σε ετερογενή φάση. Ένας από τους βασικούς παράγοντες που διερευνήθηκαν ήταν η δομή του οργανικού οξέος και συγκεκριμένα ο αριθμός των καρβοξυλικών ομάδων στο μόριο καθώς και η ύπαρξη ή μη ομάδας  $\alpha$ -OH.

#### 3.6.2 Ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα

Μια ταχεία απομάκρυνση του Cr(VI) από οργανικές ενώσεις με διαφορετικό αριθμό καρβοξυλικών ομάδων παρατηρήθηκε σε αιώρημα TiO<sub>2</sub>. Ο ρυθμός αναγωγής του

Cr(VI) αυξήθηκε με τον αριθμό των καρβοξυλικών ομάδων. Συγκεκριμένα, οι ρυθμοί αναγωγής του Cr(VI) με τέσσερις διαφορετικές οργανικές ενώσεις έχουν τη σειρά: αιθυλοδιαμινοτετραοξικό οξύ EDTA (με 4 καρβοξυλομάδες) > νιτριλοτριοξικό οξύ (με 3 καρβοξυλικές ομάδες) > ιμινοδιοξικό οξύ (με 2 καρβοξυλομάδες) > γλυκίνη (με 1 καρβοξυλομάδα).

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι ο αριθμός των καρβοξυλικών ομάδων παίζει βασικό ρόλο στη δράση του οργανικού οξέος σε διεργασία φωτοκατάλυσης καθώς όσο αυτός αυξάνεται η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι πιο γρήγορη [59].

Όσον αφορά τα α-υδροξυ-οξέα, η προσρόφηση του Cr(VI) στο TiO<sub>2</sub> ήταν με αύξουσα σειρά: αμυγδαλικό < γαλακτικό < γλυκολικό < τρυγικό οξύ. Στην περίπτωση αυτή, ο επιφανειακά καταλύομενος ρυθμός αναγωγής του Cr(VI) εξαρτιόταν σημαντικά από την αντιδραστικότητα διαφορετικών αναγωγικών τμημάτων με διάφορες λειτουργικές ομάδες. Για παράδειγμα, ο ρυθμός αναγωγής του Cr(VI) παρουσία τρυγικού οξέος ήταν 2,25 και 1,77 φορές ταχύτερος σε σύγκριση με εκείνον παρουσία γλυκολικού και γαλακτικού οξέος. Τα α-υδροξυ-οξέα προτάθηκαν ως λειτουργική ομάδα για την αναγωγή του Cr(VI) καθώς πειράματα παρουσία τρυγικού οξέος (με δύο ομάδες α-OH στο μόριο) έδειξαν υψηλότερη αναγωγική συμπεριφορά από το γλυκολικό οξύ και το γαλακτικό οξύ τα οποία έχουν μία ομάδα α-OH στο οργανικό μόριο [60].

### 3.6.3 Ομογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα

Τα ιόντα μετάλλων όπως το Mn (II) και ο Fe (III) καταλύουν σημαντικά την αναγωγή του Cr (VI) από α-υδροξυ-οξέα. Συνήθως, η προσθήκη Mn (II) μπορεί να αυξήσει τον ρυθμό αντίδρασης του μετασχηματισμού του Cr(VI) σε Cr(III). Σε έρευνες έχει αποδειχθεί ότι για το κιτρικό οξύ, η σταθερά του ρυθμού της αναγωγής του Cr(VI) με την παρουσία του Mn (II) αυξάνεται κατά 102 φορές σε σύγκριση με την απουσία Mn(II). Τέτοια μεγάλη αύξηση του ρυθμού αναγωγής προέκυψε κυρίως από το σχηματιζόμενο σύμπλεγμα μεταξύ Mn (II) και α-υδροξυοξέος που βελτίωσε τη δραστηριότητα του οξέος. Επίσης, το Al (III) είναι άφθονο στο έδαφος και μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκα με οργανικές ενώσεις. Με βάση την καταλυτική επίδραση του Mn (II)–οργανικό σύμπλεγμα οξέος, γίνεται η υπόθεση ότι το Al (III) μπορεί επίσης να καταλύσει την αναγωγή του Cr (VI) από οργανικά οξέα με α-υδροξυλομάδες.

Σε βιβλιογραφική αναφορά τρία οργανικά οξέα, κιτρικό οξύ, τρυγικό οξύ και μηλικό οξύ επιλέχθηκαν για να πραγματοποιήσουν πειράματα κινητικής σε ομοιογενές σύστημα παρουσία καταλύτη Al (III). Με την παρουσία ποσότητας Al (III), το Cr(VI) ανήχθη πλήρως με τρυγικό οξύ μέσα σε λιγότερο από 10 ώρες. Το Cr(VI) ανήχθη σε μικρό ποσοστό από μηλικό οξύ όπου περίπου το 22% του αρχικού Cr (VI) μετατράπηκε σε Cr(III). Όσον αφορά το κιτρικό οξύ δεν παρατηρήθηκε καμία αναγωγική συμπεριφορά με παρουσία καταλύτη Al(III).

Σε αντίθεση με αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω για την επίδραση του αριθμού των καρβοξυλικών ομάδων στην αναγωγή σε ετερογενές σύστημα, η καταλυτική αναγωγή του Cr(VI) με Al(III) δεν έδειξε καλή γραμμική συσχέτιση με τον αριθμό των καρβοξυλικών ομάδων στα οργανικά οξέα. Οι ρυθμοί μετατροπής του Cr (VI) σε Cr (III) παρουσία του Al (III) χωρίς ακτινοβολία ήταν με φθίνουσα σειρά τρυγικό οξύ (με 2 καρβοξυλικές ομάδες) > μηλικό οξύ (με 2 καρβοξυλικές ομάδες) > κιτρικό οξύ (με 3 καρβοξυλικές ομάδες).



Η καταλυτική επίδραση του Al (III) στο τρυγικό οξύ ήταν πιο αποτελεσματική από ότι στο μηλικό και στο κιτρικό οξύ, υποδηλώνοντας ότι η ύπαρξη των δύο α-υδροξυλομάδων στο τρυγικό οξύ και η ειδική διαμόρφωση του στο χώρο θα μπορούσε να είναι υπεύθυνη για την επιτάχυνση του ρυθμού αναγωγής του Cr(VI) [57].

Επιπρόσθετα, έχει αποδειχθεί ότι το Fe(III) καταλύει τη φωτοχημική αναγωγή του Cr(VI) με οξαλικό οξύ καθώς και με κιτρικό οξύ. Η αναγωγή του Cr(VI) παρουσία αυτών των δύο οργανικών οξέων καθώς και του Fe(III) είναι εξαιρετικά γρήγορη, αφού περισσότερο από το 95% του αρχικού Cr(VI) έχει αναχθεί σε χρόνο 20–40 λεπτών.

Με βάση τη διαφορά δραστηριότητας στη φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) με χρήση Fe(III), τα οργανικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο ομάδες,

- i. χαμηλή φωτοκαταλυτική αναγωγή όπως το σουκινικό οξύ (succinic acid) και
- ii. υψηλή φωτοκαταλυτική αναγωγή όπως το τρυγικό οξύ (tartaric acid) και το κιτρικό οξύ (citric acid).

Σε βιβλιογραφική αναφορά τέσσερα οργανικά οξέα, κιτρικό οξύ, τρυγικό οξύ, μηλικό οξύ και n-βουτυρικό οξύ, επιλέχθηκαν για να πραγματοποιήσουν πειράματα κινητικής σε ομοιογενές σύστημα.

Σε συνθήκες απουσίας ακτινοβολίας η αναγωγή του Cr(VI) από το τρυγικό οξύ (tartaric acid) είναι η ταχύτερη μεταξύ των τεσσάρων οργανικών οξέων που δοκιμάστηκαν, με περισσότερο από το 30% του αρχικού Cr(VI) να ανάγεται σε Cr(III) κατά τη διάρκεια μιας περιόδου αντίδρασης περίπου 35 ωρών. Το κιτρικό οξύ (citric acid) και το μηλικό οξύ (malic acid) έχουν σχεδόν την ίδια ικανότητα αναγωγής του Cr(VI). Αντίθετα, σχεδόν καμία αναγωγή του Cr(VI) δεν εμφανίζεται για το n-βουτυρικό οξύ (n-butyric acid) κατά την ίδια περίοδο αντίδρασης.

Σε συνθήκες παρουσίας ηλιακής ακτινοβολίας παρατηρείται ότι για όλα τα άλλα οργανικά οξέα εκτός από το n-βουτυρικό οξύ η αναγωγή του Cr(VI) είναι εξαιρετικά γρήγορη. Παρουσία n-βουτυρικού οξέος, μόνο περίπου το 20% του αρχικού Cr(VI) ανάγεται σε Cr(III) στα πρώτα 30 λεπτά ενώ δεν εμφανίζεται περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στο διάλυμα, κάνοντας αντιληπτό ότι η αναγωγή έχει σταματήσει. Όπως και απουσία ακτινοβολίας το κιτρικό οξύ και το μηλικό οξύ εμφανίζουν παρόμοια ικανότητα φωτοαναγωγής του Cr(VI) παρουσία του καταλύτη. Για τα δύο αυτά οξέα σε 80 λεπτά το Cr(VI) ανάγεται σχεδόν πλήρως. Η ταχύτερη φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) παρατηρείται με τη χρήση τρυγικού οξέος όπου η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο διάλυμα έχει μηδενιστεί σε μόλις 18 λεπτά [59].

Οι πληροφορίες για την κινητική και τους μηχανισμούς του φωτοκαταλυτικού συστήματος αναγωγής του Cr(VI) με τη χρήση μετάλλων όπως Fe(III), Al(III), Mn(II) και άλλων οργανικών οξέων χαμηλού μοριακού βάρους είναι περιορισμένες. Ερώτημα αποτελεί τι πραγματικά προκαλεί την έντονη διαφορά στους ρυθμούς αντίδρασης; Ως εκ τούτου, αξίζει να διερευνηθεί κατά πόσο ο αριθμός των καρβοξυλικών ομάδων και των ομάδων α-OH στα οργανικά οξέα επηρεάζει την φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI).

### 3.6.4 Καρβοξυλικές ομάδες και ομάδες α-OH σε οργανικά οξέα

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες σχετικά με την επίδραση της πυκνότητας των καρβοξυλικών ομάδων σε οργανικά οξέα σχετικά με τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI).

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) με Fe(III) δεν παρουσιάζει καλή γραμμική συσχέτιση με τον αριθμό των καρβοξυλικών ομάδων σε ένα μόριο, σε αντίθεση με την περίπτωση του ετερογενούς συστήματος παρουσία αιωρήματος TiO<sub>2</sub>. Κάτι τέτοιο παρατηρείται στους ρυθμούς αναγωγής του Cr(VI) παρουσία Fe(III) και ακτινοβολίας οι οποίοι έχουν τη σειρά: τρυγικό οξύ (με 2 καρβοξυλομάδες) > κιτρικό οξύ (με 3 καρβοξυλικές ομάδες) ≈ μηλικό οξύ (με 2 καρβοξυλικές ομάδες) > ν-βουτυρικό οξύ (με 1 καρβοξυλική ομάδα). Επίσης, η χρήση του succinic acid (2 καρβοξυλικές ομάδες) δεν έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή του Cr(VI) ακόμη και με την παρουσία Fe(III) και ακτινοβολίας.

Επιπλέον, βρέθηκε ότι η αναγωγή του Cr(VI) με κιτρικό οξύ και τρυγικό οξύ ενισχύεται πολύ όταν εισάγεται Mn(II) στο σύστημα αντίδρασης. Ωστόσο, το Mn(II) δεν καταλύει την αναγωγή του Cr(VI) με succinic acid. Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η ομάδα α-OH σε ένα το οργανικό οξύ θα μπορούσε να είναι ένας βασικός παράγοντας στην αναγωγή του Cr(VI). Ο σχηματισμός μιας δομής δακτυλίου μεταξύ του Mn(II) και του οργανικού οξέος αυξάνει τη δραστηριότητα του -OH έχοντας ως αποτέλεσμα το σχηματισμό συμπλόκου Cr(VI)-οργανικού οξέος-Mn(II). Έτσι, η αναγωγή είναι ταχύτερη.

Για τον ίδιο λόγο προτείνεται ότι η παρουσία της ομάδας α-OH θα μπορούσε να είναι ένας βασικός παράγοντας συμβολής στη φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) από οργανικά οξέα. Λόγω της ύπαρξης δύο ομάδων α-OH στο μόριο, το τρυγικό οξύ παρουσία Fe(III) ή Al(III) παρουσιάζει υψηλότερη φωτοκαταλυτική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου από το κιτρικό οξύ ή το μηλικό οξύ, τα οποία έχουν μόνο μία ομάδα α-OH ανά μόριο. Επειδή το n-βουτυρικό οξύ, όπως και το οξικό οξύ και το σουκινικό οξύ, δεν έχει ομάδα -OH, εμφανίζει τη μικρότερη φωτοαναγωγική συμπεριφορά [60].

### 3.6.5 Επιλογή οξέων

Συνοψίζοντας, η αναγωγή του Cr(VI) από οργανικά οξέα με ομάδα α-OH σε φωτοκαταλυτικό σύστημα με Fe(III) είναι εξαιρετικά γρήγορη. Οι σταθερές ρυθμού που περιλαμβάνουν τα τέσσερα οξέα βρίσκονται σε σειρά : tartaric acid (με 2 καρβοξυλικές ομάδες και 2 ομάδες -OH) > citric acid (με 3 καρβοξυλικές ομάδες και 1 -OH ομάδα) ≈ malic acid (με 2 καρβοξυλικές ομάδες και 1 -OH ομάδα) > n-butyric acid (με 1 καρβοξυλική ομάδα και καμία ομάδα -OH). Ο αριθμός των ομάδων α-OH ανά οργανικό μόριο εμφανίζει θετική γραμμική συσχέτιση με τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) με χρήση Fe(III) από το τέσσερα οργανικά οξέα. Ως εκ τούτου, η ομάδα α-OH σε οργανικό οξύ θεωρείται σημαντικός παράγοντας για την ταχεία φωτοκαταλυτική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.

Από τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι ο αριθμός των ομάδων α -OH και όχι ο αριθμός των καρβοξυλικών ομάδων είναι ο σημαντικός καθοριστικός παράγοντας της κινητικής για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) με χρήση μετάλλων Fe(III), Al(III), Mn(II) στην υγρή φάση (ομογενές σύστημα) από οργανικά οξέα.

Για την περίπτωση του φωτοκαταλυτικού συστήματος που μελετάμε, δηλαδή ετερογενές σύστημα φωτοκαταλυτικής αναγωγής του Cr(VI) με χρήση στερεού καταλύτη πυριτίου Si-NWs και οργανικού οξέος, δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα για την δραστηριότητα των ομάδων καρβοξυλίου και των ομάδων α-OH. Κάτι τέτοιο αξίζει να διερευνηθεί, για αυτό προχωράμε στην κατάλληλη επιλογή διαφορετικών οργανικών οξέων για την εκπόνηση των πειραμάτων μας.

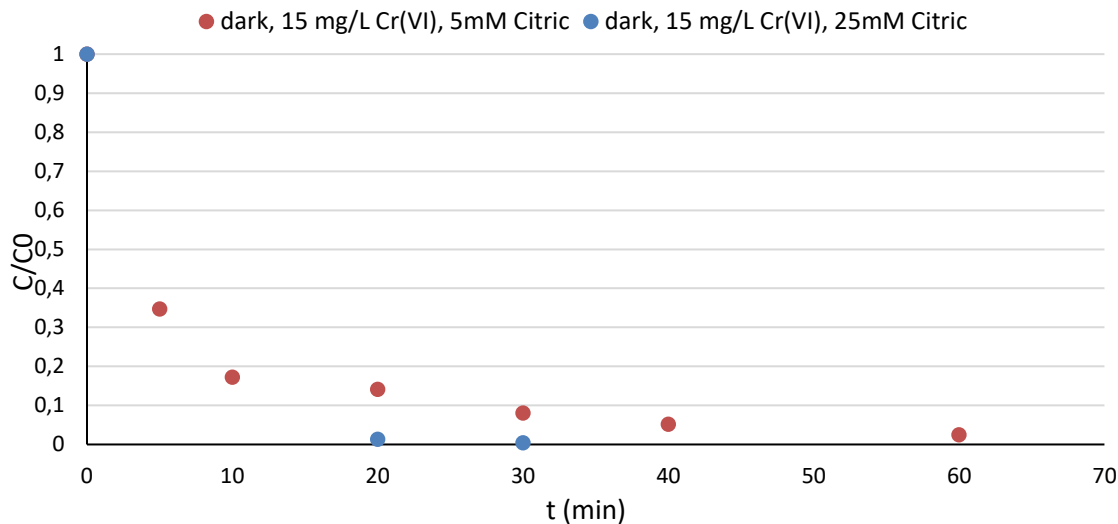
Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω καταλήξαμε στην επιλογή τεσσάρων οργανικών οξέων για την πραγματοποίηση σειράς πειραμάτων για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) με χρήση καταλύτη πυριτίου. Τα οργανικά οξέα που επιλέχθηκαν είναι: το τρυγικό οξύ (tartaric acid) με 2 καρβοξυλικές ομάδες και 2 ομάδες α-OH, το μηλικό οξύ (malic acid) με 2 καρβοξυλικές ομάδες και 1 ομάδα α-OH και το σουκινικό οξύ (succinic acid) με 2 καρβοξυλικές ομάδες και χωρίς ομάδα α-OH. Με την επιλογή των συγκεκριμένων οξέων είναι δυνατή η διερεύνηση της επίδρασης τόσο του αριθμού των ομάδων α-OH όσο και των καρβοξυλικών ομάδων στο οργανικό μόριο.

### **3.6.6 Πειραματικά αποτελέσματα χρήσης διαφορετικών οργανικών οξέων**

Ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία προετοιμασίας των αντιδρώντων ουσιών του συστήματος όπως αναφέρθηκε παραπάνω (Κεφάλαιο 2). Η μόνη διαφορά είναι η χρήση του εκάστοτε οργανικού οξέος.

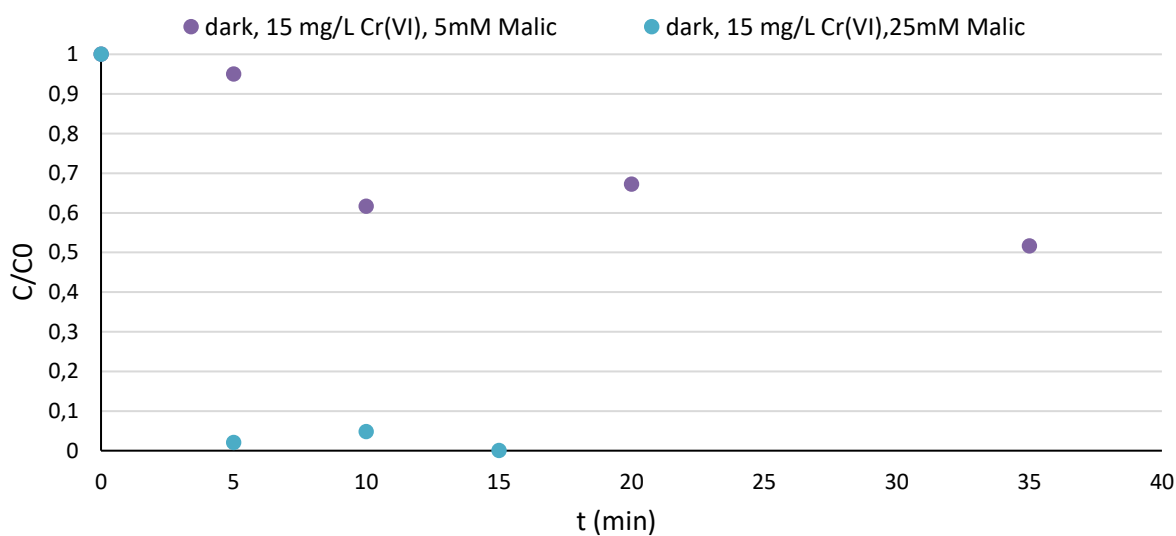
Για την εκπόνηση των πειραμάτων με διαφορετικό οργανικό οξύ επιλέγονται οι συνθήκες 15mg/L Cr(VI) και 25mM CA καθώς τότε παρατηρείται μεγάλη τιμή λόγου κιτρικού οξέος/ Cr(VI) καθώς και υψηλή τιμή σταθεράς  $k$  καταδεικνύοντας ότι η αναγωγική συμπεριφορά του συστήματος είναι ικανοποιητική. Για σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων επιλέχθηκε και μικρότερη συγκέντρωση για το οργανικό οξύ (5mM).

Η συμπεριφορά του κιτρικού οξέος σε συνθήκες απουσίας ηλιακής ακτινοβολίας (dark) σε συγκεντρώσεις 5mM και 25mM αντίστοιχα παρουσιάζεται στο παρακάτω *Διάγραμμα 8*.



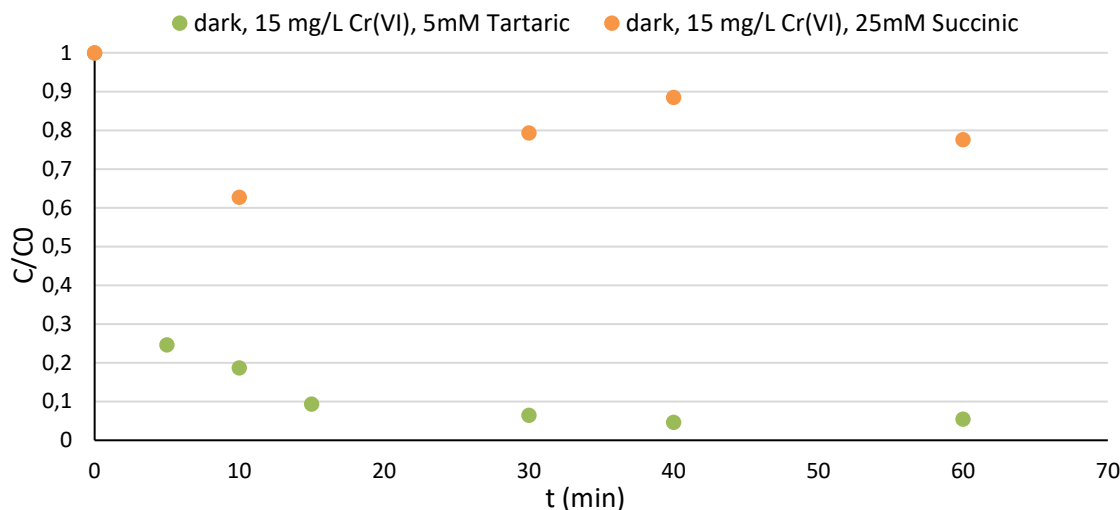
Διάγραμμα 8. Καταλυτική αναγωγή Cr(VI) με χρήση κιτρικού οξέος σε χαμηλή και υψηλή συγκέντρωση υπό συνθήκες απουσίας ακτινοβολίας.

Στο παρακάτω Διάγραμμα 9 παρουσιάζεται η συμπεριφορά του μηλικού οξέος (malic acid) σε συνθήκες απουσίας ηλιακής ακτινοβολίας (dark) σε συγκεντρώσεις 5mM και 25mM αντίστοιχα .



Διάγραμμα 9. Καταλυτική αναγωγή Cr(VI) με χρήση μηλικού οξέος σε χαμηλή και υψηλή συγκέντρωση υπό συνθήκες απουσίας ακτινοβολίας.

Τέλος, στο παρακάτω Διάγραμμα 10 παρουσιάζεται η συμπεριφορά του τρυγικού οξέος (tartaric acid) στην χαμηλή συγκέντρωση 5mM και η συμπεριφορά του σουκινικού οξέος (succinic acid) στην υψηλή συγκέντρωση 25mM σε συνθήκες απουσίας ηλιακής ακτινοβολίας (dark).



Διάγραμμα 10. Καταλυτική αναγωγή Cr(VI) με χρήση τρυγικού και σουκινικού οξέος υπό συνθήκες απουσίας ακτινοβολίας.

Η πειραματική διαδικασία για την υψηλή συγκέντρωση του τρυγικού οξέος (25mM) και για την χαμηλή συγκέντρωση του σουκινικού οξέος (5mM) δεν παρουσιάζονται. Στην πρώτη περίπτωση, η αύξηση της συγκέντρωσης του τρυγικού οξέος οδήγησε σε ταχύτερη αναγωγή, με αποτέλεσμα την αδυναμία καταγραφής των αποτελεσμάτων σε πραγματικό χρόνο και την αναπαράσταση τους σε διάγραμμα. Στην δεύτερη περίπτωση της μικρής συγκέντρωσης του σουκινικού οξέος δεν παρατηρείται αναγωγική δράση του οξέος.

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθηκαν από την χρήση των τεσσάρων οργανικών οξέων στην καταλυτική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με χρήση καταλύτη πυριτίου μπορούν να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση των καρβοξυλικών ομάδων στο μόριο καθώς και των ομάδων α-OH.

Το κιτρικό οξύ, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως βασικό συστατικό του συστήματος φωτοκαταλυτικής αναγωγής του Cr(VI) για την μελέτη της συμπεριφοράς του καταλύτη πυριτίου, διαθέτει τρεις ομάδες καρβοξυλίου στο μόριο και μία ομάδα α-υδροξύ-οξέος (3CA, 1 α-OH). Παρατηρήθηκε ότι τόσο στην χαμηλή όσο και στην υψηλή συγκέντρωση η αναγωγή πραγματοποιήθηκε. Στην υψηλή συγκέντρωση η αναγωγή ήταν πιο αποτελεσματική καθώς η διαδικασία ολοκληρώθηκε στο μισό χρόνο σε σχέση με την χαμηλή συγκέντρωση του κιτρικού οξέος ( $t_{\text{τερμ}}=30 \text{ min}$ ).

Όσον αφορά την συμπεριφορά του μηλικού οξέος, παρατηρείται ότι η αναγωγή είναι πιο αποτελεσματική στην υψηλή συγκέντρωση καθώς η διαδικασία περατώνεται σε διάρκεια 15 min. Στην χαμηλή συγκέντρωση πραγματοποιείται μείωση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου αλλά όχι μηδενισμός της. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι το μηλικό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διαδικασία της καταλυτικής αναγωγής αλλά έχει μειωμένη δραστηριότητα στη μικρή συγκέντρωση.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με αυτά που προέκυψαν από τη χρήση κιτρικού οξέος είναι εμφανές ότι το κιτρικό οξύ συγκριτικά με το μηλικό έχει καλύτερη αναγωγική συμπεριφορά στην χαμηλή συγκέντρωση (5mM), όπου η διακριτική ικανότητα είναι καλύτερη. Όσον αφορά την υψηλή συγκέντρωση (25 mM), και τα δύο

οξέα παρουσιάζουν πολύ καλή αναγωγική δράση. Εδώ παρατηρείται ότι σε διάρκεια 15 min το μηλικό οξύ έχει μηδενίσει την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, ενώ στον ίδιο χρόνο με το κιτρικό έχει επιτευχθεί αναγωγή περίπου 90%. Συνεπώς, μπορεί να θεωρηθεί ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος μειώνεται η διαφορά της καταλυτικής δράσης μεταξύ του κιτρικού οξέος και του μηλικού.

Αξιολογώντας τα δομικά χαρακτηριστικά των δύο οξέων παρατηρείται ότι και τα δύο διαθέτουν από μία ομάδα α-OH στο μόριο ενώ η διαφορά τους βρίσκεται στον αριθμό των καρβοξυλομάδων (citric: 3 CA, 1 α-OH malic: 2 CA, 1 α-OH). Από τα δεδομένα αυτά φαίνεται ότι κύριο ρόλο στην καταλυτική αναγωγή έχει ο αριθμός των καρβοξυλικών ομάδων στο μόριο κι έτσι μπορεί να θεωρηθεί ότι ο αριθμός των καρβοξυλομάδων ανά οργανικό μόριο παρουσιάζει θετική γραμμική συσχέτιση με τη καταλυτική αναγωγή του Cr(VI).

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τη χρήση του τρυγικού οξέος είναι εμφανές ότι η καταλυτική αναγωγή είναι αποτελεσματική, αφού η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου μηδενίζεται σε διάρκεια 60 min. Αντίθετα, το σουκινικό οξύ δεν εμφανίζει καθόλου καλή αναγωγική συμπεριφορά, αφού στην ίδια διάρκεια των 60 min η αναγωγή έχει πραγματοποιηθεί σε ποσοστό μόλις 20%. Τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από αυτά τα πειραματικά δεδομένα είναι αξιοσημείωτα αν αξιολογηθεί η δομική διαφοροποίηση των δύο αυτών οξέων. Τόσο το τρυγικό όσο και το σουκινικό οξύ διαθέτουν δύο καρβοξυλικές ομάδες στο μόριο τους, ενώ η βασική διαφορά τους έγκειται στον αριθμό των ομάδων α-OH, όπου το τρυγικό έχει δύο ενώ το σουκινικό καμία (tartaric: 2 CA, 2 α-OH succinic: 2 CA, 0 α-OH). Το γεγονός αυτό δείχνει ότι ο καθοριστικός παράγοντας για την καταλυτική αναγωγή στην περίπτωση αυτή είναι ο αριθμός των ομάδων α-OH. Από τα παραπάνω μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ο αριθμός των ομάδων α-OH ανά οργανικό μόριο εμφανίζει θετική γραμμική συσχέτιση με τη καταλυτική αναγωγή του Cr(VI) γεγονός που συμβαδίζει με τα βιβλιογραφικά στοιχεία που αναφέρθηκαν παραπάνω.

## Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα - Προτάσεις

### 4.1 Συμπεράσματα

Αξιολογώντας τις επιδόσεις του ανακτημένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά τέλους ζωής ως καταλύτη στην καταλυτική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου παρουσία κιτρικού οξέος εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- Η φωτοκαταλυτική αντίδραση παρεμποδίζεται από το προϊόν της Cr(III), το οποίο σχηματίζει ίζημα στην επιφάνεια του καταλύτη αδρανοποιώντας τον.
- Στις περιπτώσεις αύξησης της αναλογίας κιτρικού οξέος/εξασθενούς χρωμίου σε τιμές  $>1$  μπορεί να αποτραπεί η εμφάνιση της παρεμπόδισης.

Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην πολλαπλή λειτουργία του κιτρικού οξέος κατά την φωτοκαταλυτική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Καθώς αυτό:

- I. βοηθά στη ρύθμιση του pH για την αύξηση της διαλυτότητας του Cr(VI)/Cr(III)
- II. σχηματίζει διαλυτό σύμπλοκο με το προϊόν Cr(III) και
- III. ταυτόχρονα δρα και ως δότης ηλεκτρονίων για την αύξηση της ενεργότητας του φωτοκαταλύτη

Επομένως, με την εξασφάλιση επαρκούς ποσότητας κιτρικού οξέος στο διάλυμα, ο φωτοκαταλύτης που παρασκευάστηκε εμφανίζει υψηλούς ρυθμούς αναγωγής εξασθενούς χρωμίου σε σύγκριση με πειράματα που εκτελέστηκαν απουσία καταλύτη ή χρησιμοποιώντας  $\text{TiO}_2$  και  $\text{HCl}$  αντί για κιτρικό οξύ, καθώς και συγκριτικά με την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Αξίζει να αναφερθεί ωστόσο πως η μορφή αιωρήματος του καταλύτη στο διάλυμα ενδέχεται να δυσχεράνει την απομάκρυνση του μετά το τέλος της αντίδρασης για πιθανό καθαρισμό και επαναξιοποίησή του.

Επίσης, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χρήση διαφορετικών οργανικών οξέων στη διαδικασία της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Το τρυγικό και το μηλικό οξύ συμβάλλουν σημαντικά στη φωτοκαταλυτική αναγωγή σε αντίθεση με το σουκινικό που παρουσιάζει πολύ μικρή αναγωγική ικανότητα. Ο αριθμός των ομάδων  $\alpha\text{-OH}$  στο μόριο καθώς και ο αριθμός των καρβοξυλομάδων φαίνεται να παρουσιάζουν θετική γραμμική συσχέτιση με την ικανότητα αναγωγής του Cr(VI).

Εν κατακλείδι, φαίνεται πως όντως το πυρίτιο Si από φωτοβολταϊκά τέλους κύκλου ζωής μπορεί μετά από κατάλληλες τροποποιήσεις να χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτης σε εφαρμογές απορρύπανσης υδάτων, έχοντας δείξει υποσχόμενα αποτελέσματα.

### 4.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Ως συνέχεια της παρούσας διπλωματικής παρατίθενται κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

- Έλεγχος της δράσης άλλων πολυπρωτικών οργανικών οξέων στην φωτοκαταλυτική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου.
- Αδρανοποίηση της επιφάνειας του καταλύτη ώστε να διατηρεί την ενεργότητά του για περισσότερους κύκλους αναγωγής.
- Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση πυριτίου από φωτοβολταϊκά τέλους ζωής.
- Έλεγχος αποτελεσματικότητας του καταλύτη για τη διάσπαση άλλων ανόργανων ρύπων και βαρέων μετάλλων, καθώς και οργανικών ρύπων.
- Διερεύνηση κατασκευής
- Μελέτη της κινητικής της αντίδρασης με τη χρήση του λογισμικού Aquasim.
- Μελέτη της αντίδρασης σε πραγματικές συνθήκες έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία αντί για προσομοίωσή της σε ελεγχόμενες συνθήκες

\



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Wielgopolan, A. (2019) Ηλιακή ενέργεια, Polarpedia. Polarpedia. Available at: <https://polarpedia.eu/el/%CE%B7%CE%BB%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CE%AE-%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1/> (Accessed: November 27, 2022).
- [2] Ηλιακή/ φωτοβολταϊκά (2020) ΥΠΕΝ Αρχική -. Available at: <https://ypen.gov.gr/energeia/ape/technologies/iliaki-fotovoltaiika/> (Accessed: November 27, 2022).
- [3] Τσομπάνογλου, «Εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων των φωτοβολταϊκών πλαισίων στο τέλος του κύκλου ζωής τους», Αθήνα, 2019.
- [4] What is hexavalent chromium (or Chromium-6)? Encyclopedia Britannica. Encyclopedia Britannica, Inc. Available at: <https://www.britannica.com/story/what-is-hexavalent-chromium-or-chromium-6> (Accessed: November 27, 2022).
- [5] Mark Winter, U.of S.and W.E.L. Silicon: The essentials, Web Elements Periodic Table "Silicon" the essentials. Available at: <https://www.webelements.com/silicon/> (Accessed: November 1, 2022).
- [6] Σ. Λιοδάκης, Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία, Αθήνα: Παρισσιανού Α.Ε, 2003, pp. 810- 814.
- [7] *Water treatment solutions, Lenntech Water treatment & purification*. Available at: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/si.htm> (Accessed: November 27, 2022).
- [8] *Silicon Uses, Encyclopedia Britannica*. Encyclopedia Britannica, inc. Available at: <https://www.britannica.com/science/silicon/Uses> (Accessed: November 27, 2022).
- [9] Müller, A. et al. (2006) “Silicon for photovoltaic applications,” *Materials Science and Engineering: B*, 134(2-3), pp. 257–262.
- [10] *Handbook of Photovoltaic Science*, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003, pp. 3-5, 154-156.
- [11] Πηλίδης, «Μέθοδοι Επεξεργασίας Και Ανακύκλωσης Φωτοβολταϊκών Πλαισίων», Θεσσαλονίκη, 2013.
- [12] Κυριακοπούλου Β., «Μελέτη Φωτοκαταλυτικών Διεργασιών από Φωτοβολταϊκά Πάνελ Τέλους Κύκλου Ζωής», Αθήνα, 2020.
- [13] Tyagi, V.V. et al. (2013) “Progress in solar PV technology: Research and achievement,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, pp. 443–461. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.028>.

- [14] Parida, B., Iniyan, S. and Goic, R. (2011) “A review of solar photovoltaic technologies,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), pp. 1625–1636.
- [15] Μόνιμη Επιτροπή Ενέργειας , «Οδηγός Μελέτης και Υλοποίησης Φωτοβολταϊκών Έργων,» Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας/Τμήμα Κεντρικής Μακεδονίας , Θεσσαλονίκη , 2011.
- [16] Παπαδημητρίου, «Διαχείριση Αποβλήτων από Φωτοβολταϊκά Πάνελ: Τεχνολογίες Ανακύκλωσης και Επιστημονομετρική Ανάλυση», Θεσσαλονίκη, 2022.
- [17] Κανάκης, «Περιγραφή Φωτοβολταϊκού Πάνελ », Αθήνα, 2021.
- [18] Tao, J. and Yu, S. (2015) “Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 141, pp. 108–124. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.05.005>.
- [19] Chowdhury, M.S. et al. (2020) “An overview of solar photovoltaic panels’ end-of-life material recycling,” *Energy Strategy Reviews*, 27, p. 100431. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.100431>.
- [20] I. D’ Adamo, M. Miliacca, P. Rosa, Economic Feasibility for Recycling of Waste Crystalline Silicon Photovoltaic Modules, *Int. J. Photoenergy* (2017), 2017.
- [21] [http://mycourses.ntua.gr/courses/ECE1388/document/%D3%E7%EC%E5%E9%FE%F3%E5%E9%F2/EH\\_-\\_CA%E5%F6%DC%EB%E1%E9%EF\\_1.pdf](http://mycourses.ntua.gr/courses/ECE1388/document/%D3%E7%EC%E5%E9%FE%F3%E5%E9%F2/EH_-_CA%E5%F6%DC%EB%E1%E9%EF_1.pdf),» [Ηλεκτρονικό]. [Πρόσβαση Δεκέμβριος 2022].
- [22] Solids. Available at: [http://esperia.iesl.forth.gr/~kafesaki/Modern-Physics/lectures/modern\\_physics8.html](http://esperia.iesl.forth.gr/~kafesaki/Modern-Physics/lectures/modern_physics8.html) (Accessed: January 5, 2023).
- [23] Fermi Level. Available at: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/Fermi.html#c2>(Accessed: January 7, 2023).
- [24] Γαλανοπούλου, «Μελέτη Διατάξεων Φωτοκατάλυσης Για Διάσπαση Ρύπων» , Πάτρα, 2013.
- [25] Ζώης, «Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Υγρών Και Αέριων Ρύπων Με Νέα Έξυπνα Υλικά » , Πάτρα, 2018.
- [26] He, Z. *et al.* (2014) “Characterization of Five Chromium-Removing Bacteria Isolated from Chromium-Contaminated Soil,” *Water Air Soil Pollut*, 225:1904. Available at: <https://doi.org/DOI 10.1007/s11270-014-1904-2>.
- [27] *Water treatment solutions. Lenntech Water treatment & purification*. Available at: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/cr.htm> (Accessed: December 1, 2022).
- [28] Winter, M. Chromium: The essentials, *WebElements Periodic Table "Chromium " the essentials*. Available at: <https://www.webelements.com/chromium/> (Accessed: December 1, 2022).

- [29] Chromium. Encyclopedia Britannica. Encyclopedia Britannica, Inc. Available at: <https://www.britannica.com/science/chromium> (Accessed: December 1, 2022).
- [30] Joel Barnhart (1997) Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity, *Soil and Sediment Contamination*, 6:6, 561-568, DOI:10.1080/15320389709383589
- [31] Η χημική ένωση του μίνα: Εξασθενές χρώμιο (2007). Available at: [http://195.134.76.37/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://195.134.76.37/chemicals/chem_cr6.htm) (Accessed: December 1, 2022).
- [32] OSHA: (α) "Health effects of hexavalent chromium"
- [33] Serpone, N. (2000). Photocatalysis. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (Ed.). <https://doi.org/10.1002/0471238961.1608152019051816.a01>
- [34] Ameta, S.C. and Ameta, R. (2018) "Chapter 6 - Photocatalysis," in *Advanced oxidation processes for waste water treatment*. London: Academic Press, pp. 135–175.
- [35] Παναγιώτου, «Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Του Οιστρογόνου 17α-αιθινυλοιστραδιόλη (EE2) Σε Υδατικά Διαλύματα», Χανιά, 2014.
- [36] Joanne Gamage, Zisheng Zhang, "Applications of Photocatalytic Disinfection", *International Journal of Photoenergy*, vol. 2010, Article ID 764870, 11 pages, 2010. <https://doi.org/10.1155/2010/764870>
- [37] Fogler, Μηχανική Χημικών Αντιδράσεων και Σχεδιασμός Αντιδραστήρων, Τζιόλα, 2018, pp. 523-549.
- [38] Montesinos, V., Salou, C., Meichtry, J., Colbeau-Justin, C. and Litter, M., 2016. Role of Cr(iii) deposition during the photocatalytic transformation of hexavalent chromium and citric acid over commercial TiO<sub>2</sub> samples. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 15(2), pp.228-234.
- [39] Ngo, A., Nguyen, H. and Hollmann, D., 2018. Critical Assessment of the Photocatalytic Reduction of Cr(VI) over Au/TiO<sub>2</sub>. *Catalysts*, 8(12), p.606.
- [40] Marinho, B., Lopez, J., Boaventura, R. and Vilar, V., 2017. Solar Photocatalytic Reduction of Cr(VI) over TiO<sub>2</sub> or Fe(III) in the Presence of Citric or Oxalic Acid using a Lab CPC Photoreactor. *conference paper*.
- [41] Sane, P. *et al.* (2018) 'Photocatalytic reduction of chromium (VI) using combustion synthesized tio<sub>2</sub>', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), pp. 68–73. doi:10.1016/j.jece.2017.11.060.
- [42] Mohammad A. Behnajady , Nafiseh Mansoriieh , Nasser Modirshahla & Mohammad Shokri (2012) Influence of operational parameters and kinetics analysis on the photocatalytic reduction of Cr(VI) by immobilized ZnO, *Environmental Technology*, 33:3, 265-271, DOI: 10.1080/09593330.2011.569957

- [43] Μ. Τσίμας , «Ταυτόχρονη Επεξεργασία As (III) και χουμικών ενώσεων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης,» Χανιά, 2007
- [44] Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., de Boor, J. and Gösele, U. (2011), Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review. *Adv. Mater.*, 23: 285-308. <https://doi.org/10.1002/adma.201001784>
- [45] Leonardi AA, Faro MJL, Irrera A. Silicon Nanowires Synthesis by Metal-Assisted Chemical Etching: A Review. *Nanomaterials*. 2021; 11(2):383. <https://doi.org/10.3390/nano11020383>
- [46] Fukata, N. (2009), Impurity Doping in Silicon Nanowires. *Adv. Mater.*, 21: 2829-2832. <https://doi.org/10.1002/adma.200900376>
- [47] Cui, Y. *et al.* (2000a) ‘Doping and electrical transport in Silicon Nanowires’, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(22), pp. 5213–5216. doi:10.1021/jp0009305.
- [48] Fellahi, O.; Barras, A.; Pan, G; Coffinier, Y.; Hadjersi, T.; Maamache, M.; Szunerits, S.; Boukherroub, R. Reduction of Cr(VI) to Cr(III) using silicon nanowire arrays under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater* 2016, 304, 441-447.
- [49] Tamirat Dula,<sup>1</sup>Khalid Siraj,<sup>1</sup>and Shimeles Addisu Kite, Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Chemically Activated Carbon Prepared from Locally Available Waste of Bamboo (*Oxytenanthera abyssinica*), 2014, International Scholarly Research Notices.
- [50] HANG ZHOU, PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF HEXAVALENT CHROMIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS BY TiO<sub>2</sub>/PAN NANOFIBERS, thesis, 2013.
- [51] Hongbo, H.; Zhuangzhu, L.; Changlin, Y. Water-soluble natural organic acid for highly efficient photoreduction of hexavalent chromium. *Chem. Sci. J.* 2020, 132, 113. <https://doi.org/10.1007/s12039-020-01810-4>
- [52] Remoundaki, E.; Hatzikioseyan, A.; Tsezos, M. A systematic study of chromium solubility in the presence of organic matter: consequences for the treatment of chromium-containing wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2007, 82: 802-808. <https://doi.org/10.1002/jctb.1742>
- [53] Ran, Y.; Li, L.; Yingying, X.; Yuening, Y.; Alok, D. B.; Chii, S. Enhanced photocatalytic reduction of chromium (VI) by Cu-doped TiO<sub>2</sub> under UV-A irradiation. *Sep. Purif. Technol.* 2018, Volume 190, Pages 53-59, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.042>.
- [54] Guping, Z.; Dongyun, C.; Najun, L.; Qingfeng, X.; Hua, L.; Jinghui, H.; Jianmei, L. Preparation of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanosheet-coated CdS nanorod heterostructures for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI). *Appl. Catal. B* 2018, Volume 232, Pages 164-174, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.017>.

- [55] Hongbo, H.; Zhuangzhu, L.; Zhen-Yu, T.; Changlin, Y. Controllable construction of ZnWO<sub>4</sub> nanostructure with enhanced performance for photosensitized Cr(VI) reduction. *Appl. Surf. Sci.* 2019, Volume 490, Pages 460-468, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.260>.
- [56] Hongbo, H.; Jiade, L.; Changlin, Y.; Zhuangzhu, L. Surface decoration of microdisk-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/diatomite with Ag/AgCl nanoparticles for application in Cr(VI) reduction. *SM&T* 2019, Volume 22, e00127, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00127>.
- [57] Chen, N. *et al.* (2013) "Reduction of Cr (VI) by organic acids in the presence of Al (III)," *Journal of Hazardous Materials*, 260, pp. 150–156. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.010>.
- [58] Andrija Kornhauser, Sergio G Coelho & Vincent J Hearing (2010) Applications of hydroxy acids: classification, mechanisms, and photoactivity, *Clinical, Cosmetic and Investigational Dermatology*, 3:, 135-142, DOI: [10.2147/CCID.S9042](https://doi.org/10.2147/CCID.S9042)
- [59] Sun, J. *et al.* (2009) "Fe(III) photocatalytic reduction of Cr(VI) by low-molecular-weight organic acids with  $\alpha$ -OH," *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), pp. 1569–1574. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.049>.
- [60] Jiang, B. *et al.* (2019) "The reduction of Cr(VI) to Cr(III) mediated by environmentally relevant carboxylic acids: State-of-the-art and Perspectives," *Journal of Hazardous Materials*, 365, pp. 205–226. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.070>.