

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΑΝΤΙΓΟΝΗ Β. ΚΑΤΣΑΝΑΚΗ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ

ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΕ ΠΡΟΤΥΠΟΥΣ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΘΗΝΑ 2012

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Ε.Παυλάτου, *Επ.Καθηγήτρια ΕΜΠ* (επιβλέπουσα)
Ζ. Λοΐζος, *Αν.Καθηγητής ΕΜΠ*
Π. Φαλάρας, *Ερευνητής Α΄, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»*

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Ε.Παυλάτου, *Επ.Καθηγήτρια ΕΜΠ*, Σχολή Χημικών Μηχανικών (επιβλέπουσα)
Ζ. Λοΐζος, *Αν.Καθηγητής ΕΜΠ*, Σχολή Χημικών Μηχανικών
Π. Φαλάρας, *Ερευνητής Α΄, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»*
Α. Μπουντουβής, *Καθηγητής ΕΜΠ*, Σχολή Χημικών Μηχανικών
Α. Μουτσάτσου, *Καθηγήτρια ΕΜΠ*, Σχολή Χημικών Μηχανικών
Κ. Φιλιππόπουλος, *Καθηγητής ΕΜΠ*, Σχολή Χημικών Μηχανικών
Α.-Ι. Χαραλάμπους, *Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ*, Σχολή Χημικών Μηχανικών

.....
Η ΕΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΩΤΑΤΗ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΥ Ε.Μ.ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΔΕΝ ΥΠΟΔΗΛΩΝΕΙ ΑΠΟΔΟΧΗ ΤΩΝ ΓΝΩΜΩΝ ΤΟΥ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ (Ν. 5343/1932, ΑΡΘΡΟ 202).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή με τίτλο «Φωτοκαταλυτική Δράση Νανοδομημένων Οξειδίων του Τιτανίου σε Πρότυπους Αντιδραστήρες Αερίων Ρύπων» πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την ακαδημαϊκή επίβλεψη της κα. Ε.Παυλάτου, επίκουρης καθηγήτριας στη σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Το ερευνητικό κομμάτι εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Φωτοοξειδοαναγωγικής Μετατροπής και Αποθήκευσης της Ηλιακής Ενέργειας» του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» υπό την καθοδήγηση του Δρ.Π.Φαλάρα. Μέρος της πειραματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο «Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών» του Ινστιτούτου Πυρηνικών και Ραδιολογικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Ενέργειας και Ασφάλειας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» (Δρ.Θ.Μάγγου).

Η επιλογή του θέματος της παρούσας διδακτορικής διατριβής εντάσσεται στο γενικότερο πλαίσιο της ερευνητικής προσπάθειας που έχει ξεκινήσει τις τελευταίες δεκαετίες στον τομέα των περιβαλλοντικών εφαρμογών με στόχο τη μελέτη και την εφαρμογή των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης (*Advanced Oxidation Processes, AOPs*), και ειδικότερα των τεχνολογιών οξειδωσης υπό την επίδραση του φωτός (*Φωτοκατάλυση*), για την ανάπτυξη αποτελεσματικών και παράλληλα φιλικών προς το περιβάλλον συστημάτων αντιρύπανσης, απορρύπανσης και γενικότερα για την περιβαλλοντική αποκατάσταση του αέρα στο δομημένο αστικό περιβάλλον. Σε επίπεδο εφαρμογών η παρούσα ερευνητική προσπάθεια υπογραμμίζει την αξία της συνδυαστικής χρήσης της ενέργειας του φωτός και της νανοτεχνολογίας, θεμελιώνοντας πιθανές μελλοντικές εφαρμογές αφενός μεν γιατί η ενέργεια αυτή αποτελεί σήμερα ίσως την περισσότερο υποσχόμενη λύση στο πρόβλημα της εύρεσης ενεργειακών πόρων, αφετέρου δε γιατί η ανάπτυξη νέων φωτοκαταλυτικών συστημάτων αποτελεί μια προσπάθεια εξεύρεσης εναλλακτικών λύσεων για την αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής ρύπανσης σε σχέση με τα κλασσικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται εδώ και χρόνια στην αγορά.

Καθοριστικός παράγοντας για την επιτυχή διεξαγωγή της ερευνητικής αυτής προσπάθειας υπήρξε η καθοδήγηση και αμέριστη συμπαράσταση τόσο σε επιστημονικό όσο και σε προσωπικό επίπεδο όλων εκείνων που συνέβαλαν άμεσα ή έμμεσα στην πραγματοποίηση και ολοκλήρωση του παρόντος ερευνητικού έργου. Θα ήθελα, λοιπόν, αρχικά, να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιστημονικό υπεύθυνο Δρ. Πολύκαρπο Φαλάρα για την ανάθεση του θέματος, τη συνεχή καθοδήγηση που προσέφερε καθ' όλη την διάρκεια εκτέλεσης της εργασίας αυτής και κυρίως για τον τρόπο με τον οποίο δημιούργησε ένα κλίμα συνεργασίας, καλλιεργώντας και ενισχύοντας έτσι την επιστημονική

αυτοτέλεια και πρωτοβουλία. Τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες θα ήθελα επίσης να εκφράσω και προς τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής μου, την επίκουρη καθηγήτρια του τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, κα. Ευαγγελία Παυλάτου, επιβλέπουσα της διδακτορικής μου διατριβής, καθώς και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Ζαφείριο Λοΐζο, για τη δυνατότητα που μου έδωσαν να ασχοληθώ με το θέμα αυτό, επιδεικνύοντας ιδιαίτερη προθυμία στην εφαρμογή νέων φωτοκαταλυτικών τεχνικών, αλλά και για την άψογη συνεργασία τους στην πορεία εξέλιξης και ολοκλήρωσης της διατριβής αυτής. Θα ήταν παράλειψη να μην αναφέρω και τον αείμνηστο καθηγητή Ν.Σπυρέλλη, ο οποίος αποτέλεσε σημαντικό παράγοντα για την πραγματοποίηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Δρ. Θωμά Μάγγο για την άψογη συνεργασία του και την καθοριστική συμβολή του σε κρίσιμα στάδια της πορείας εξέλιξης και ολοκλήρωσης της διατριβής αυτής. Οι συζητήσεις και ανταλλαγές επιστημονικών απόψεων αποτέλεσαν πηγές γόνιμου προβληματισμού και έμπνευσης. Τον ευχαριστώ επίσης θερμά για την προθυμία μετά της οποίας έθεσε τις δυνατότητες του εργαστηρίου του στη διάθεσή μου. Ευχαριστώ επίσης τους συναδέλφους Δρ. Αθανάσιο Κόντο και Δρ. Βλάσση Λυκοδήμο για την αποδοτική επιστημονική συνεργασία τους, η οποία απέδωσε σε αρκετές δημοσιεύσεις, όσο και για την γενικότερη αλληλέγγυα στάση τους. Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω και στον Δρ. Διονύσιο Διονυσίου, Καθηγητή στο πανεπιστήμιο του Cincinnati της Αμερικής, καθώς και στους κυρίους Γ. Κυριακίδη και Β. Μπίνα από το Ίδρυμα Τεχνολογικών Ερευνών Κρήτης για την εξαιρετική συνεργασία τους που οδήγησε σε κοινές εργασίες και δημοσιεύσεις. Θα ήταν παράλειψη η μη αναφορά στα μέλη τόσο του εργαστηρίου περιβαλλοντικών ερευνών (ΕΠΕΡ) όσο και του εργαστηρίου «Φωτοοξειδοαναγωγικής μετατροπής και αποθήκευσης της ηλιακής ενέργειας», και κυρίως στις συναδέλφους Γ. Κόντη, Σ. Πατεράκη, Δ. Σαραγά, Ι. Τσαγκαρουλάκη και Κ. Μπαϊραχτάρη για την πολύπλευρη και ποικιλόμορφη υποστήριξη τους καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας μου και κυρίως το φιλικό κλίμα συνεργασίας και αλληλοκατανόησης που δημιούργησαν.

Η διατριβή αυτή αφιερώνεται στην οικογένεια μου και στους φίλους μου ως ελάχιστη αναγνώριση της ηθικής και υλικής συμπαράστασης τους. Χωρίς την ενθάρρυνση και τη φροντίδα τους το έργο αυτό θα ήταν πολύ δυσκολότερο.

Κατσανάκη Αντιγόνη

Αθήνα, 2012

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Κατάλογος πινάκων	x
Κατάλογος σχημάτων	xii
Κατάλογος εικόνων	xv
Κατάλογος εξισώσεων	xvi

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Περίληψη	xvii
Συμβολή της εργασίας	xix
Δομή της εργασίας	xx
Abstract.....	xxii
Δημοσιεύσεις	xxv

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Ατμοσφαιρική Ρύπανση και Ποιότητα Αέρα

1.1 Ποιότητα αέρα: Επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία.....	1
1.2 Οξειδία του αζώτου (NO _x) και πτητικοί οργανικοί υδρογονάνθρακες (VOCs): Οι κυριότερες κατηγορίες αέριων ρυπαντών στο αστικό περιβάλλον	5
1.3 Η συμβολή της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης στην αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής ρύπανσης	9
1.4 Η συμβολή της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης στην αποδόμηση των δυο κύριων κατηγοριών αέριων ρυπαντών NO _x και VOCs.	12

2. Φωτοκατάλυση με Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO₂)

2.1 Γενικά περί φωτοκατάλυσης	17
2.2 Διοξείδιο του τιτανίου (TiO ₂).....	20
2.3 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO ₂	25
2.4 Φωτοκαταλυτική οξειδωση NO _x με TiO ₂	27
2.5 Φωτοκαταλυτική οξειδωση VOCs (βενζολίου, τολουολίου) με TiO ₂	29

3. Απόδοση Φωτοκαταλυτικών Συστημάτων TiO₂

3.1 Επίδραση των μορφολογικών χαρακτηριστικών του TiO ₂ στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος	33
3.2 Επίδραση της χημικής τροποποίησης του κρυσταλλικού πλέγματος του TiO ₂ στην	

απόδοση του καταλύτη και ευαισθητοποίηση στο ορατό	35
3.3 Επίδραση εξωτερικών παραγόντων στην απόδοση της φωτοκατάλυσης	39
3.3.1 Είδος και ένταση ακτινοβολίας	39
3.3.2 Αρχική συγκέντρωση ρύπου	43
3.3.3 Άλλοι παράγοντες: Θερμοκρασία, υγρασία, οξυγόνο και μίγματα χημικών ενώσεων	44
3.4 Απενεργοποίηση καταλύτη	48

4. Φωτοκαταλυτική Τεχνολογία και Πρακτικές Εφαρμογές

4.1 Παρασκευή καινοτόμων υλικών TiO_2	50
4.2 Ανάπτυξη συστημάτων επεξεργασίας αέριων ρύπων για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας των υλικών TiO_2	53
4.3 Άλλες πρακτικές εφαρμογές της χρήσης του TiO_2	55

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Σκοπός της πειραματικής μελέτης	61
5.2 Επιλογή και ταξινόμηση των υλικών TiO_2	65
5.2.1 Κατηγορία Α: Υλικά εμπλουτισμένα με νανοδομημένη σκόνη TiO_2	66
5.2.2 Κατηγορία Β: Υλικά επιφανειακά τροποποιημένα με νανοκρυσταλλικά υμένα/ στρώματα TiO_2	69
5.2.2.1 Δομικά υλικά επιφανειακά τροποποιημένα με υμένα/στρώματα TiO_2 παρασκευασμένα από πάστα εμπορικής σκόνης TiO_2 Degussa P25	71
5.2.2.2 Δομικά υλικά επιφανειακά τροποποιημένα με υμένα TiO_2 παρασκευασμένα με χρήση της τεχνικής λύματος-πηκτής (sol-gel)	72
5.2.3. Κατηγορία Γ: Νανοσωλήνες TiO_2	76
5.3 Αναλυτική περιγραφή υλικών και μεθόδων παρασκευής	79
5.3.1 Υλικά εμπλουτισμένα με νανοδομημένη σκόνη TiO_2 (Κατηγορία Α)	79
5.3.1.1 Λευκό τσιμέντο TiO_2 (C95T5 _i)	79
5.3.1.2 Τσιμεντοκονίαμα TiO_2 χημικώς τροποποιημένο με μαγγάνιο (CTMn _i)	80
5.3.2 Υλικά επιφανειακά τροποποιημένα με νανοκρυσταλλικά υμένα/στρώματα TiO_2 (Κατηγορία Β).....	81
5.3.2.1 Μεταλλικά πλακίδια εμπορίου επιφανειακά τροποποιημένα με υμένα /στρώματα TiO_2 παρασκευασμένα από πάστα Degussa P25 (ZT _i).....	81
5.3.2.2 Κεραμικά πλακίδια εμπορίου επιφανειακά τροποποιημένα με υμένα /στρώματα TiO_2 παρασκευασμένα από πάστα Degussa P25 (CT _i)	84

5.3.2.3 Κεραμικά πλακίδια εμπορίου επιφανειακά τροποποιημένα με υμένια TiO_2 παρασκευασμένα με χρήση της τεχνικής λύματος-πηκτής (sol-gel) και χημική τροποποίηση με άζωτο (TO_i και TNO_i)	85
5.3.2.4 Γυάλινα πλακίδια επιφανειακά τροποποιημένα με υμένιο TiO_2 παρασκευασμένα με χρήση της τεχνικής λύματος-πηκτής (sol-gel) και χημική τροποποίηση με άζωτο και φθόριο (NFT).....	86
5.3.3 Νανοσωλήνες TiO_2 (Κατηγορία Γ)	88
5.4 Οργανολογία και πειραματικές συνθήκες	93
5.4.1 Φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες	93
5.4.1.1 Αυλωτός φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας με κλίση καταλύτη	94
5.4.1.2 Κυβικός φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας	95
5.4.2 Περιγραφή ολοκληρωμένου συστήματος επεξεργασίας αέριων ρύπων	97
5.4.3 Πειραματικές συνθήκες	99
5.5 Σκοπός και περιγραφή των φωτοκαταλυτική πειραμάτων.....	105
5.5.1 Μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των υλικών $C95T5_i$ έναντι του NO στο υπεριώδες	108
5.5.2 Μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των υλικών $CTMn_i$ έναντι του NO κάτω από την επίδραση ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας.	110
5.5.3 Μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των υλικών $CT10_i$ και ZT_i έναντι του NO και των οργανικών υδρογονανθράκων βενζολίου και τολουολίου (BT) στο υπεριώδες.....	111
5.5.4 Μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των υλικών TO_i και TNO_i έναντι του NO κάτω από την επίδραση ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας.....	112
5.5.5 Μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας του υλικού NFT έναντι του NO κάτω από την επίδραση ορατού φωτός και υπεριώδους ακτινοβολίας. Επίδραση εξωτερικών παραγόντων και κινητική αποδόμησης ρύπου.	113
5.5.6 Μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των υλικών S_i έναντι του NO και των πτητικών υδρογονανθράκων στο υπεριώδες. Επίδραση εξωτερικών παραγόντων και κινητική αποδόμησης ρύπων	115

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 Παράμετροι αξιολόγησης της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των υλικών και μοντέλα περιγραφής της κινητικής φωτοαποδόμησης των ρύπων	119
6.2 Φωτοκαταλυτική δραστηρότητα υλικών εμπλουτισμένων με νανοδομημένη σκόνη TiO_2 (Κατηγορία Α)	124
6.2.1 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας υλικών $C95T5_i$ έναντι του NO .	

Επίδραση του χρόνου γήρανσης στην αποδόμηση του ρύπου	124
6.2.2 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών CTM _n έναντι του NO. Επίδραση της περιεκτικότητας του υλικού σε σκόνη Mn/TiO ₂ στην αποδόμηση του ρύπου και στην κινητική της αντίδρασης.	128
6.2.3 Συμπεράσματα μελέτης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας δομικών υλικών εμπλουτισμένων με νανοδομημένη σκόνη TiO ₂	135
6.3 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δομικών υλικών επιφανειακά τροποποιημένων με νανοκρυσταλλικά υμένια/στρώματα TiO ₂ (Κατηγορία Β)	138
6.3.1 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δομικών υλικών επιφανειακά τροποποιημένων με υμένια/στρώματα TiO ₂ παρασκευασμένα από πάστα Degussa P25. Επίδραση του αριθμού των εναποτιθέμενων στρωμάτων στην απόδοση των υλικών.	138
6.3.1.1 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών CT10 _i έναντι του NO	138
6.3.1.2 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών ΖΤ _i έναντι του NO και των οργανικών ρύπων βενζόλιο και τολουόλιο	143
6.3.1.3 Συμπεράσματα μελέτης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας δομικών υλικών επιφανειακά τροποποιημένων με νανοκρυσταλλικά υμένια TiO ₂ παρασκευασμένα από πάστα Degussa P25	147
6.3.2 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δομικών υλικών επιφανειακά τροποποιημένων με υμένια TiO ₂ παρασκευασμένα με την τεχνική λύματος-πηκτής (Α΄ Μέρος):	150
6.3.2.1 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών ΤΟ _i και ΤΝΟ _i έναντι του NO. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας του υμενίου στην απόδοση του υλικού.	150
6.3.2.2 Συμπεράσματα μελέτης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών ΤΟ _i και ΤΝΟ _i	154
6.3.3 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δομικών υλικών επιφανειακά τροποποιημένων με υμένια TiO ₂ παρασκευασμένα με την τεχνική λύματος-πηκτής (Β΄ Μέρος): Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικού NFT, επίδραση εξωτερικών παραγόντων στην φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος και μελέτη της κινητικής αποδόμησης του ρύπου.	156
6.3.3.1 Χαρακτηρισμός της επιφάνειας του NFT υλικού.....	156
6.3.3.2 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικού κάτω από συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας (10 λάμπες)	157
6.3.3.3 Επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας στην φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού	161
6.3.3.4 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του NO στον αρχικό ρυθμό	

φωτοκαταλυτικής οξειδωσης. Μοντέλο κινητικής αποδόμησης NO.....	166
6.3.3.5 Κινητική αποδόμησης NO κάτω από συνθήκες χαμηλότερης έντασης ακτινοβολίας.....	172
6.3.3.6 Αναπαραγωγισιμότητα καταλύτη και ταυτοποίηση κατάλοιπων της φωτοκαταλυτικής διεργασίας στην επιφάνεια του καταλύτη.....	173
6.3.3.7 Συμπεράσματα μελέτης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας NFT υλικού....	177
6.4 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υλικών νανοσωλήνων TiO ₂ (Κατηγορία Γ).....	181
6.4.1 Χαρακτηρισμός της επιφάνειας των υλικών.....	181
6.4.2 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των S _i υλικών έναντι των οργανικών ρύπων. Μοντέλο κινητικής αποδόμησης βενζολίου και τολουολίου..	186
6.4.3 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των S _i υλικών έναντι του NO. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης και του ρυθμού ροής του NO στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής οξειδωσης. Μοντέλο κινητικής αποδόμησης NO.....	192
6.4.4 Αναπαραγωγισιμότητα καταλύτη και ταυτοποίηση κατάλοιπων της φωτοκαταλυτικής διεργασίας στην επιφάνεια του καταλύτη.....	196
6.4.5. Συμπεράσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των S _i υλικών.....	198

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	203
--	-----

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	218
---------------------------	------------

Πίνακας 2.1. Ιδιότητες και σχεδιαγράμματα δομής ρουτιλίου, ανατάση και μπρουκίτη	22
Πίνακας 2.2. Θέσεις ζωνών μερικών των πιο κοινών ημιαγωγών σε υδατικό διάλυμα pH=7	23
Πίνακας 2.3. Χαρακτηριστικοί χρόνοι ζωής των χημικών ειδών που εμπλέκονται στον φωτοκαταλυτικό μηχανισμό.....	26
Πίνακας 5.1 Συνοπτικός πίνακας των υπό μελέτη υλικών.....	90
Πίνακας 5.2 Χαρακτηριστικά φωτοκαταλυτικών συστημάτων. I) Κυλινδρικός Αντιδραστήρας.....	103
Πίνακας 5.3 Χαρακτηριστικά φωτοκαταλυτικών συστημάτων. II) Κυβικός Αντιδραστήρας	104
Πίνακας 6.1 Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για τα υλικά C95T5i	125
Πίνακας 6.2 Υπολογισμός φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για το υλικό C95T5-28 κάτω από διαφορετικές συνθήκες ρυθμού ροής ρύπου και έντασης ακτινοβολίας.....	126
Πίνακας 6.3 Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για τα υλικά CTM _i στο ορατό.....	131
Πίνακας 6.4 Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για τα υλικά CTM _i στο υπεριώδες.....	131
Πίνακας 6.5 Φαινόμενη σταθερά ταχύτητας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης για το NO k_{app} και καθαρός αρχικός ρυθμός φωτοαποικοδόμησης r_{net}^{in} για τα υλικά CTM _i στο ορατό και υπεριώδες φως.....	134
Πίνακας 6.6 Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για τα υλικά CT10i σε σύστημα επεξεργασίας αερίων ρύπων διαλείποντος έργου	139
Πίνακας 6.7 Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για τα υλικά CT10i σε σύστημα συνεχούς έργου.....	141
Πίνακας 6.8 Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων όπως ελήφθησαν για τα υλικά ZT _i σε συνεχούς έργου σύστημα επεξεργασίας NO για αρχικές συγκεντρώσεις ρύπου C _{NO} = 200ppb και C _{NO} =1000ppb.....	145
Πίνακας 6.9 Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων των ρυθμών φωτοαποικοδόμησης για το NO, το βενζόλιο και το τολουόλιο όπως ελήφθησαν για τα υλικά ZT01 και ZT05 από τα πειράματα φωτοκατάλυσης που πραγματοποιήθηκαν σε δυο περιβάλλοντα αρχικής συγκέντρωσης ρύπου.....	146
Πίνακας 6.10 Φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των T0 _i και TN0 _i υλικών κάτω από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας	151
Πίνακας 6.11 Φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των T0 _i και TN0 _i υλικών στο ορατό.....	151
Πίνακας 6.12 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα NFT υλικού έναντι του NO σε συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας (10 λαμπτήρες) ορατού και υπεριώδους φωτός για πέντε αρχικές συγκεντρώσεις ρύπου.....	160
Πίνακας 6.13 Συνοπτικός πίνακας των τιμών της φωτοκαταλυτικής απόδοσης η% όπως υπολογίστηκε από τα φωτοκαταλυτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κάτω από διαφορετικές συνθήκες έντασης ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας για πέντε αρχικές συγκεντρώσεις NO.....	163
Πίνακας 6.14 Κινητικές παράμετροι αποδόμησης NO όπως αυτές υπολογίστηκαν με βάση το μοντέλο Langmuir Hinshelwood σε συνθήκες μέγιστης έντασης ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας.....	171

Πίνακας 6.15 Φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO που έλαβε χώρα στην επιφάνεια του NFT υλικού κάτω από διαφορετικές συνθήκες έντασης ορατού και υπεριώδης φωτός	173
Πίνακας 6.16 Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων NO για το υλικό NFT όπως υπολογίστηκαν για 4 διαδοχικούς πανομοιότυπους φωτοκαταλυτικούς κύκλους σε συνθήκες μέγιστες έντασης ακτινοβολίας για περιβάλλον αρχικής συγκέντρωσης NO της τάξης των 1000 ppb.....	174
Πίνακας 6.17 Συγκριτικά αποτελέσματα πρώτου και δεύτερου κύκλου φωτοκαταλυτικών πειραμάτων με στόχο τη μελέτη της διατήρησης της δραστηριότητας του NFT υλικού έναντι του NO.....	175
Πίνακας 6.18 Μορφολογικά χαρακτηριστικά, μήκος L και εσωτερική διάμετρος D και τιμές του παράγοντα τραχύτητας G και του πορώδους P όπως υπολογίστηκαν για τα υλικά νανοσωλήνων Si.....	183
Πίνακας 6.19 Παράμετροι φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών Si έναντι του τολουολίου: ολική απομάκρυνση OA%, φαινόμενη σταθερά ταχύτητας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης k_{app} και αρχικός ρυθμός φωτοαποικοδόμησης, r_{net}^{in}	191
Πίνακας 6.20 Παράμετροι φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών Si έναντι του βενζολίου: ολική απομάκρυνση OA%, φαινόμενη σταθερά ταχύτητας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης k_{app} και αρχικός ρυθμός φωτοαποικοδόμησης, r_{net}^{in}	191
Πίνακας 6.21. Συγκεντρωτικός πίνακας των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για τα υλικά Si όπως υπολογίστηκαν με βάση τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που εκπονήθηκαν στο υπεριώδες σε συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας για πέντε περιβάλλοντα αρχικής Συγκέντρωσης ρύπου και για δυο διαφορετικούς ρυθμούς ροής.	194
Πίνακας 6.22 Φαινόμενη σταθερά ταχύτητας ψευδοπρώτης τάξης για την αντίδραση φωτοαποικοδόμησης NO στην επιφάνεια των υλικών Si. Αποτελέσματα για τους δυο ρυθμούς ροής (2-2.5 L/min και 1-1.5 L/min).....	195
Πίνακας 6.23. Ποσότητα νιτρικών που προσδιορίστηκε πειραματικά με εφαρμογή της τεχνικής της ιοντικής χρωματογραφίας στην επιφάνεια των υλικών Si.....	197

Σχήμα 2.1. Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης.....	17
Σχήμα 2.2 . Ενεργειακό χάσμα των πιο κοινών ημιαγωγών	23
Σχήμα 2.3 Προτεινόμενος μηχανισμός οξειδωσης NO από τους Devahasdin et al [2003].....	28
Σχήμα 2.4 Πορεία φωτοκαταλυτικής οξειδωσης τολουολίου όπως προτείνεται από τους Mendez-Roman et al.[1998].....	31
Σχήμα 2.5 i) Απευθείας δράση των h^+ με το βενζόλιο προς σχηματισμό κατιοντικών ριζών βενζολίου και στη συνέχεια αντίδραση με τις ομάδες OH- ή με τα iii) προσροφημένα μόρια νερού και πρωτονίωση προς σχηματισμό φαινόλης, που αποτελεί το κυριότερο ενδιάμεσο προϊόν.....	32
Σχήμα 2.6 Προσθήκη ρίζας υδροξυλίου στις ρίζες κυκλοεξαδιενίου και στη συνέχεια προσθήκη υπεροξειδικών ριζών προς σχηματισμό φαινόλης	32
Σχήμα 4.1. Σημαντικοί τομείς δραστηριότητας της τεχνολογίας της φωτοκατάλυσης του διοξειδίου του τιτανίου.....	55
Σχήμα 4.2. Ορισμός της γωνίας επαφής σταγόνας ύδατος με την υποκείμενη επιφάνεια.....	56
Σχήμα 4.3 Τρόπος διαβροχής της επιφάνειας όπως ορίζεται από τη γωνία επαφής της σταγόνας με την υποκείμενη επιφάνεια	56
Σχήμα 5.1 Τεχνική εμβάπτισης – απόσυρσης (dip-coating).....	82
Σχήμα 5.2 Διάγραμμα θερμικής κατεργασίας που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των ναοκρυσταλλικών sol-gel υμενίων T0i και TN0i.....	86
Σχήμα 5.3 Σχηματική αναπαράσταση του κυλινδρικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής σε (α) πλάγια διατομή, (β) κάθετη διατομή.....	94
Σχήμα 5.4 Σχηματική αναπαράσταση του κυβικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής εξοπλισμένος με τον (α) θάλαμο αντίδρασης χωρητικότητας 0.125 m^3 και την (β) κυψελίδα 0.001 m^3	95
Σχήμα 5.5 Σχηματική αναπαράσταση του ολοκληρωμένου συστήματος επεξεργασίας αερίων ρύπων που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.....	97
Σχήμα 5.6 (α) Φάσμα εκπομπής λαμπτήρα υπεριώδους ακτινοβολίας black-light blue 15W Philips TLD 15W/08 και (β) φάσμα εκπομπής λαμπτήρα ορατού φωτός 15W UV-Vis PHILIPS FSLYZ15RR26.....	100
Σχήμα 6.1. Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης όπως ελήφθη από τα φωτοκαταλυτικά πειράματα που έγιναν για τα υλικά CTMn1 και από τα πειράματα αναφοράς κάτω από την επίδραση α) ορατού φωτός και β) υπεριώδους ακτινοβολίας σε διαλείποντος έργου σύστημα επεξεργασίας αερίων ρύπων	129
Σχήμα 6.2 Απορρόφηση νανοδομημένης σκόνης $0.1\% \text{ MnTiO}_2$ σε διάφορα μήκη κύματος.....	130
Σχήμα 6.3 Απεικόνιση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης NO για τα υλικά CT10 _i και σύγκριση των δυο συστημάτων επεξεργασίας αερίου NO.....	142
Σχήμα 6.4 Τυπικά διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης των NO,NO ₂ , NO _x ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης όπως ελήφθη κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που	

πραγματοποιήθηκαν για το υλικό ZT10 σε συνθήκες μέγιστης έντασης υπεριώδους ακτινοβολίας και κάτω από συνεχείς συνθήκες ροής ρύπου (2-2.5L/min) για αρχικές συγκεντρώσεις (α) $C_{NO} = 200$ ppb και (β) $C_{NO} = 1000$ ppb	144
Σχήμα 6.5 Τυπικά διαγράμματα (α) φασματοσκοπίας Raman και (β) τεχνικής ανάκλασης υπεριώδους-ορατού όπως ελήφθησαν για το υλικό TN02.....	152
Σχήμα 6.6 Σχηματική αναπαράσταση ενδοπλεγματικής τοποθέτησης του ατόμου του αζώτου στη δομή του TiO_2	152
Σχήμα 6.7 Μεταβολή της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο όπως καταγράφηκε κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν κάτω από την α) ορατή και β) υπεριώδη ακτινοβολία για το υλικό NFT	159
Σχήμα 6.8 Μεταβολή της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο όπως καταγράφηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναφοράς σε κενό θάλαμο που πραγματοποιήθηκαν κάτω από το α) ορατό φως και την β) υπεριώδη ακτινοβολία για το υλικό NFT.	159
Σχήμα 6.9 Μεταβολή της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης όπως καταγράφηκε κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν κάτω από την επίδραση α) 1 λάμπας Vis και β) 1 λάμπας UV για το υλικό NFT	162
Σχήμα 6.10 Μεταβολή της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης όπως καταγράφηκε κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν κάτω από την επίδραση α) 2 λαμπτήρων Vis και β) 2 λαμπτήρων UV για το υλικό NFT	162
Σχήμα 6.11 Διαγράμματα απεικόνισης του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης ως προς την ένταση της απορροφούμενης ακτινοβολίας στην περίπτωση του α) ορατού φωτός και β) της υπεριώδους ακτινοβολίας όπως ελήφθησαν για το υλικό NFT για τα πέντε αρχικές συγκεντρώσεις NO.....	165
Σχήμα 6.12 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης των χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση της φωτοκατάλυσης NO (NO , NO_2) και της συνολικής ποσότητας των αζωτοξειδίων (NO_x) ως προς τον χρόνο, όπως ελήφθησαν κατά την εκπόνηση των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων για το υλικό NFT σε περιβάλλον αρχικής συγκέντρωσης ρύπου $C_{NO}=1000$ ppb και σε συνθήκες μέγιστης έντασης (α) ορατής και (β) υπεριώδους ακτινοβολίας.....	167
Σχήμα 6.13 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του NO στον αρχικό ρυθμό φωτοκαταλυτικής οξειδωσης κάτω από την επίδραση της ορατής και της υπεριώδους ακτινοβολίας	168
Σχήμα 6.14 Διαγράμματα Langmuir –Hinshelwood του αντίστροφου φαινόμενο ρυθμού αντίδρασης ως προς την αντίστροφη τιμή της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου κάτω από την επίδραση της υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας σε συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας.	170
Σχήμα 6.15 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του NO στον αρχικό ρυθμό φωτοαποικοδόμησης κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που εκπονήθηκαν για το υλικό NFT κάτω από συνθήκες χαμηλότερης έντασης ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας (1 και 2 λάμπες).....	172
Σχήμα 6.16 Απεικόνιση της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης όπως καταγράφηκε κατά τη διάρκεια των επαναληπτικών φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για το υλικό NFT στο ορατό σε συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας (10 λαμπτήρες) για συγκεντρώσεις ρύπου της τάξης των 1000 ppb	174
Σχήμα 6.17 Φάσματα Raman όπως ελήφθησαν και για τα υλικά νανοσωλήνων Si	184

Σχήμα 6.18 Φάσματα ανάκλασης υπεριώδους-ορατού όπως ελήφθησαν και για τα υλικά ναοσωλήνων Si	185
Σχήμα 6.19 Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων για τα υλικά Si με στόχο τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης τολουολίου καθώς και των πειραμάτων αναφοράς που πραγματοποιήθηκαν σε κενό θάλαμο και θάλαμο με Degussa P25.	186
Σχήμα 6.20 Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων για τα υλικά Si με στόχο τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης βενζολίου καθώς και των πειραμάτων αναφοράς που πραγματοποιήθηκαν σε κενό θάλαμο και θάλαμο με υμένιο Degussa P25.	187
Σχήμα 6.21 Μεταβολή της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης όπως ελήφθη για τα υλικά Si κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών μετρήσεων σε αρχικές συγκεντρώσεις ρύπου 400 και 800 ppb και σε συνεχούς έργου σύστημα NO με ρυθμό ροής ρύπου 2-2.5 L/min.....	193
Σχήμα 6.22 Γραφική απεικόνιση της σχέσης ανάμεσα στον αρχικό ρυθμό φωτοαποικοδόμησης και στην αρχική συγκέντρωση του NO όπως ελήφθη για τα υλικά Si κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων κάτω από δυο διαφορετικούς ρυθμούς ροής.....	195
Σχήμα 6.23 Τυπικό γράφημα ιοντικής χρωματογραφίας όπως ελήφθη για το υλικό S1	196
Σχήμα 6.24 Φάσματα Raman όπως ελήφθησαν για το υλικό S3 (a) πριν και (b) μετά τα φωτοκαταλυτικά πειράματα NO καθώς και (c) μετά τον καθαρισμό της επιφάνειας των υμενίων.....	197

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Σελίδα

Εικόνα 4.1. Φωτογραφία της καθολικής εκκλησίας Dives in Misericordia της Ρώμης. Δείγμα εφαρμογής της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας σε δομικά υλικά.....	51
Εικόνα 4.2 Μεταβολή της γωνίας επαφής της σταγόνας νερού ως προς την επιφάνεια χάρη στην ανάπτυξη υπερυδροφίλων ιδιοτήτων μετά από ακτινοβολήση υλικού, το οποίο είναι επιφανειακά τροποποιημένο με TiO_2	56
Εικόνα 4.3 Η διαφορά της συμπεριφοράς λεκέδων σε υπερυδροφιλο υαλοπίνακα και σε κοινό υαλοπίνακα κατά την ενυδάτωση της επιφάνειας.....	57
Εικόνα 4.4. Εφαρμογή υπερυδροφίλων επικαλύψεων σε στέγη σιδηροδρομικού σταθμού στην Ιαπωνία (Taiyo Kogyo Corporation)	57
Εικόνα 5.1 Δείγμα λευκού φωτοκαταλυτικού τσιμέντου TiO_2 C95T5i.....	79
Εικόνα 5.2 Τσιμεντοκονίαμα εμπλουτισμένο με χημικώς τροποποιημένη σκόνη 0.1% $MnTiO_2$ στην επιφάνεια γυάλινου υποστρώματος 25cm x25cm, CTMni.....	81
Εικόνα 5.3. Εργαστηριακή διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της τεχνικής εναπόθεσης leave-coating, η οποία χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.....	82
Εικόνα 5.4 Δείγμα λευκού ναοκρυσταλλικού υμενίου/στρώματος TiO_2 παρασκευασμένο από πάστα Degussa P25 στην επιφάνεια μεταλλικού πλακιδίου διαστάσεων 8cm x8cm, ZTi.....	83
Εικόνα 5.5 Δείγμα διάφανους ναοκρυσταλλικού υμενίου/στρώματος TiO_2 παρασκευασμένο από πάστα Degussa P25 στην επιφάνεια κεραμικού πλακιδίου διαστάσεων 30cm x30cm, CT.....	84
Εικόνα 5.6 Δείγμα διάφανου ναοκρυσταλλικού υμενίου TiO_2 σχηματιζόμενο με τη μέθοδο λύματος-πηκτής στην επιφάνεια κεραμικού πλακιδίου 5cm x 5cm, T0i και TN0i.....	86
Εικόνα 5.7 Δείγμα ναοκρυσταλλικού υμενίου TiO_2 , χημικά τροποποιημένου με άζωτο και φθόριο σχηματιζόμενο με τη μέθοδο λύματος-πηκτής στην επιφάνεια βοριοπυριτικού γυαλιού, NFT.....	87
Εικόνα 5.8 Δείγμα ναοσωλήνων TiO_2 σε μεταλλικό υπόστρωμα τιτανίου, Si.....	88
Εικόνα 5.9 α) Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας σε σειρά με τον αυτόματο αναλυτή χημειοφωταύγειας NO_x και β) Αέριος χρωματογράφος με σύστημα θερμικής εκρόφησης και αναλυτή ιονισμού φλόγας ..	98
Εικόνα 5.10 Δείγμα C95T5i στον κυβικό αντιδραστήρα $0.001m^3$	108
Εικόνα 5.11 Κυβικός θάλαμος αντίδρασης $0.125m^3$ με το υλικό CTMni	110
Εικόνα 5.12 Κυψελίδα $1x10^{-3} m^3$ με φωτοκαταλυτικό πλακάκι TN0i	113
Εικόνα 5.13 Ιοντικός Χρωματογράφος Dionex ICS-1100 FIC.....	115
Εικόνα 5.14 Άποψη α) κυψελίδας $1x10^{-3} m^3$ με το υλικό ναοσωλήνων Si και β) περιβαλλοντικού θαλάμου με την κυψελίδα και το φωτοκαταλυτικό υλικό.....	116
Εικόνα 6.1 Εικόνες SEM και AFM της επιφάνειας του NFT sol-gel υμενίου	157
Εικόνα 6.2 Εικόνες κάτοψης (a-c) και εικόνες διατομής (d-f) των υλικών ναοσωλήνων TiO_2 Si όπως ελήφθησαν με εφαρμογή της μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM).	182

Εξίσωση 2.1 Ορισμός κβαντικής, φωτονικής απόδοσης	19
Εξισώσεις 2.2-2.10 Μηχανισμός Φωτοκαταλυτικής Οξειδωσης με TiO_2	25
Εξισώσεις 2.11-2.18 Μηχανισμός Φωτοκαταλυτικής Οξειδωσης NO με TiO_2	29
Εξίσωση 2.19 Γενική εξίσωση οξειδωσης υδρογονανθράκων.....	30
Εξισώσεις 6.1-6.2 Εξισώσεις υπολογισμού της φωτοκαταλυτικής απόδοσης.....	119-120
Εξισώσεις 6.3-6.6 Εξισώσεις υπολογισμού του ρυθμού φωτοαποδόμησης	120
Εξίσωση 6.7 Μοντέλο Langmuir-Hinshelwood.....	121
Εξίσωση 6.8 Εκθετικό μοντέλο συσχέτισης του ρυθμού αντίδρασης με την ένταση της ακτινοβολίας	122
Εξίσωση 6.9 Εξίσωση ψευδοπρώτης τάξης όπως προκύπτει από το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου.....	133
Εξίσωση 6.10 Εξίσωση υπολογισμού του ποσού της ακτινοβολίας που απορροφάται από το NFT υλικό	164
Εξίσωση 6.11 Εξίσωση υπολογισμού του αρχικού ρυθμού φωτοκαταλυτικής απόδοσης με βάση το μοντέλο LH	168
Εξίσωση 6.12 Εξίσωση υπολογισμού των κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης φωτοαποικοδόμησης NO με βάση το μοντέλο Langmuir- Hinshelwood.....	170
Εξισώσεις 6.13-6.15 Εξισώσεις ισοζυγίου μάζας για το NO.....	176
Εξισώσεις 6.16 Εξίσωση υπολογισμού συντελεστή τραχύτητας.....	183
Εξισώσεις 6.17 Εξίσωση υπολογισμού συντελεστή πορώδους.....	183

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες η θέσπιση νέων αυστηρότερων νομοθετικών πλαισίων με στόχο τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα για την αντιμετώπιση δυσμενών περιβαλλοντικών φαινομένων και σοβαρών βραχυπρόθεσμων και μακροπρόθεσμων προβλημάτων στην ανθρώπινη υγεία, κατέστησε επιτακτική ανάγκη την προσπάθεια ανεύρεσης αποτελεσματικών μεθόδων περιβαλλοντικής αποκατάστασης για τη μείωση της συγκέντρωσης ενός μεγάλου αριθμού οργανικών και ανόργανων ρύπων στον αέρα. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη και εφαρμογή των προχωρημένων τεχνολογιών οξειδωσης (*Advanced Oxidation Technologies and Processes AOPs*) και ειδικότερα των τεχνολογιών κατάλυσης υπό την επίδραση ακτινοβολίας, γνωστές με τον όρο φωτοκατάλυση, λόγω των πλεονεκτημάτων που οι μέθοδοι αυτές προσφέρουν σε αντίθεση με τις συμβατικές μεθόδους απορρύπανσης.

Στην παρούσα διατριβή με θέμα: «**Φωτοκαταλυτική Δράση Νανοδομημένων Οξειδίων του Τιτανίου σε Πρότυπους Αντιδραστήρες Αερίων Ρύπων**» το ενδιαφέρον στράφηκε στη διερεύνηση των δυνατοτήτων που προσφέρει η φωτοκαταλυτική τεχνολογία για την αποτελεσματική αντιμετώπιση της αέριας ρύπανσης. Ειδικότερα, αξιοποιώντας την πλούσια εμπειρία στο πεδίο της νανοτεχνολογίας και λαμβάνοντας υπόψη την αυξανόμενη δυναμική που έχει αποκτήσει τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη φωτοκαταλυτικά ενεργών δομικών και οικοδομικών υλικών, στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε: α) στην αξιοποίηση των διαθέσιμων τεχνικών παρασκευής δομών διοξειδίου του τιτανίου για την τροποποίηση τιμέντου και τιμεντούχων κονιαμάτων, κεραμικών και μεταλλικών πλακιδίων εμπορίου, αλλά και γυαλιού που αποτελούν τα πιο κοινά δομικά και οικοδομικά υλικά, με απώτερο σκοπό την ανάπτυξη τέτοιων αποδοτικών συστημάτων και β) στη μελέτη της ικανότητας των υλικών αυτών να καταστρέφουν επικίνδυνες χημικές ενώσεις και συγκεκριμένα το μονοξειδίο του αζώτου και τους οργανικούς ρύπους βενζόλιο και τολουόλιο, ενώσεις οι οποίες βρίσκονται μεταξύ των στοχοποιημένων ενώσεων των περιβαλλοντικών κανονισμών εξαιτίας των σοβαρών επιπτώσεών τους στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον, οξειδώνοντάς τις φωτοκαταλυτικά. Παράλληλα αναπτύχθηκαν και εξετάστηκαν και άλλες νανοδομές διοξειδίου του τιτανίου, οι οποίες τα τελευταία χρόνια φαίνεται να κεντρίζουν το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας εξαιτίας των σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν. Επίσης ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε και στη χημική τροποποίηση των υλικών αυτών με στόχο την επέκταση της φωτοκαταλυτικής τους

δραστικότητας και στο ορατό φάσμα της ακτινοβολίας, εγχείρημα θεμελιώδους σημασίας για την ενσωμάτωση τους υλικών αυτών σε πρακτικές εφαρμογές.

Επιπλέον, η κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις και η απόκτηση λεπτομερών πληροφοριών σχετικά με την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και τους παράγοντες που την επηρεάζουν αποτέλεσε την αιτία για την μελέτη της κινητικής της αντίδρασης και της επίδρασης των παραμέτρων της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου και του ρυθμού ροής του αερίου ρεύματος μέσα στο θάλαμο, στη φωτοκαταλυτική απόδοση των συστημάτων.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν κάτω από πραγματικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας και για συγκεντρώσεις ρύπων αποκλειστικά σε κλίμακες της τάξης των ppb, σε φωτοκαταλυτικούς αντιδραστήρες και ολοκληρωμένα συστήματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης αερίων ρύπων, ο σχεδιασμός και η λειτουργία των οποίων ακολουθούν τις υποδείξεις του διεθνούς προτύπου ISO 22197-1:2007 [ISO 2007].

Τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της παρούσας μελέτης απέδειξαν τις μοναδικές ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου και τις εξαιρετικές δυνατότητες που μπορεί να έχει η ενσωμάτωσή του σε απλά δομικά υλικά στον τομέα της αποκατάστασης της ποιότητας του αέρα τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό περιβάλλον. Ωστόσο οι προοπτικές έρευνας και ανάπτυξης είναι απεριόριστες. Η ενασχόληση με το αντικείμενο παραμένει ενεργή ώστε να διαδοθεί η αξία της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας και να εισαχθεί στην καθημερινή ζωή της ευρωπαϊκής πραγματικότητας.

ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Παρόλο που η φωτοκαταλυτική τεχνολογία έχει γίνει πλέον αναπόσπαστο κομμάτι της ευρύτερης ερευνητικής ανάπτυξης «πράσινων» τεχνολογιών και συστημάτων με στόχο την αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής ρύπανσης, είναι αλήθεια, ότι ακόμη και σήμερα πολλά ερωτήματα παραμένουν ακόμη αναπάντητα, ενώ η ανάγκη για αποκατάσταση της ποιότητας του αέρα στο εξωτερικό αλλά και στο εσωτερικό περιβάλλον παραμένει. Σε αυτό έχει συμβάλει και το γεγονός ότι μέχρι πρόσφατα το ενδιαφέρον των ερευνητών είχε επικεντρωθεί στην αντιμετώπιση χημικών ενώσεων σε λύματα και γενικότερα σε υδατικά συστήματα, και ως εκ' τούτου στον έλεγχο των οργανικών ουσιών που αποτελούν και την κύρια αιτία ρύπανσης. Αποτέλεσμα αυτού είναι η διερεύνηση τόσο των ανόργανων ενώσεων όσο και η μελέτη των οργανικών ρύπων σε αέρια συστήματα να έχουν μείνει αρκετά πίσω. Επιπλέον πρέπει να επισημανθεί ότι οι περισσότερες μελέτες που αναφέρονται στη φωτοκαταλυτική οξειδωση των εν λόγω ρύπων περιλαμβάνουν συστήματα στα οποία οι συγκεντρώσεις του ρύπου είναι ιδιαίτερα υψηλές, της τάξης μερών στο εκατομμύριο (*ppm parts per million*), εμφανίζοντας έτσι σημαντική απόκλιση από τις αντίστοιχες τιμές που καταγράφονται στο εσωτερικό ή εξωτερικό περιβάλλον και οι οποίες είναι της τάξης μερικών μερών στο δισεκατομμύριο (*ppb parts per billion*). Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη και μελέτη νέων, αποτελεσματικών φωτοκαταλυτικών συστημάτων για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις κρίνεται απαραίτητη προκειμένου η τεχνολογία να αποτελέσει μια ελπιδοφόρα λύση αντιμετώπισης του προβλήματος της αέριας ρύπανσης, ενώ καλύπτει ταυτόχρονα και τα κενά της υπάρχουσας βιβλιογραφίας ρίχνοντας φως σε ζητήματα που παραμένουν ακόμη αναπάντητα.

Πέραν του οφέλους της γνώσης, η παρούσα διδακτορική διατριβή επιχειρεί να στείλει και ένα σημαντικό μήνυμα στην σύγχρονη κοινωνία σχετικά με τη χρησιμότητα της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας και των φωτοκαταλυτικών συστημάτων για την αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Ως γνωστόν, και στην Ελλάδα η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα κοινωνικοοικονομικά προβλήματα εξαιτίας της έντονης αύξησης του πληθυσμού και των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. Ατμοσφαιρικές μετρήσεις τόσο στην Αθήνα όσο και στα υπόλοιπα αστικά κέντρα της Ελλάδας καταγράφουν υψηλές τιμές σωματιδίων και υψηλές τιμές συγκεντρώσεων μιας σειράς οργανικών και ανόργανων χημικών ρυπαντών. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια ολοένα και περισσότερες στατιστικές μελέτες αναφέρουν ότι στην Ελλάδα καταγράφεται μια δραματική αύξηση εμφάνισης αναπνευστικών, νευρολογικών, καρδιοαγγειακών και άλλων σοβαρότερων προβλημάτων, και υποστηρίζεται ότι η αύξηση αυτή είναι αποτέλεσμα της έκθεσης του ανθρώπινου οργανισμού σε βλαβερούς χημικούς παράγοντες, η παρουσία των οποίων στο εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον είναι ολοένα και μεγαλύτερη. Αν και τα τελευταία χρόνια στην Ελληνική κοινωνία

έχει ξεκινήσει μια προσπάθεια ενσωμάτωσης της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας στις αντιρρυπαντικές τεχνολογίες, είναι αλήθεια ότι η προσπάθεια αυτή βρίσκεται ακόμη σε εμβρυικό στάδιο. Η ανάπτυξη καινοτόμων υλικών και η μελέτη τους σε πρότυπα συστήματα αερίων ρύπων κάτω από πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες είναι επομένως έργο θεμελιώδους σημασίας. Αποδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα και παρέχοντας μια εκτίμηση για τις δυνατότητες της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας στην αποκατάσταση και επίτευξη επιπέδων ποιότητας αέρα, τέτοιων που δεν θα επιφέρουν αρνητικές επιπτώσεις και δεν θα ελλοχεύουν κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, η παρούσα διδακτορική διατριβή στοχεύει αφενός στη διεύρυνση των γνώσεων στον τομέα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των αερίων ρύπων και αφετέρου στην προώθηση της τεχνολογίας αυτής στον εμπορικό κόσμο που πιθανότατα να είναι επιφυλακτικός απέναντι σε αυτά. Ταυτόχρονα, όμως, μπορεί να αποτελέσει τη βάση και για την ενθάρρυνση των τοπικών αρχών ώστε να υιοθετήσουν μια πιο ολοκληρωμένη προσέγγιση στην αστική διαχείριση, ενημερώνοντας τους ενδιαφερόμενους φορείς να χρησιμοποιούν τεχνικές και μεθόδους οι οποίες έχουν αξιολογηθεί θετικά και έχουν δοκιμαστεί με επιτυχία για την απόδοσή τους. Η παρούσα διατριβή σκοπό έχει να αξιολογήσει κατά πόσο η φωτοκαταλυτική τεχνολογία μπορεί να αποτελέσει ένα νέο εργαλείο για την αποτελεσματική μείωση των ρυπογόνων παραγόντων στον αέρα στο εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον, το οποίο αποσκοπεί και στη βελτίωση της καθημερινότητάς μας και παράλληλα συμβάλλει αποτελεσματικά στις συντονισμένες προσπάθειες για την προώθηση των πράσινων τεχνολογιών.

ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στα πρώτα τέσσερα κεφάλαια παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, ο ρόλος της διεργασίας ως τεχνολογία αντιρρύπανσης και η συμβολή της σε συνδυασμό με το διοξειδίο του τιτανίου στον τομέα της αέριας ρύπανσης για τον χειρισμό των δυο κύριων κατηγοριών αστικών ρύπων, του μονοξειδίου του αζώτου και των πτητικών υδρογονανθράκων βενζόλιο και τολουόλιο, του τρόπου δράσης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων διοξειδίου του τιτανίου, και τέλος οι δυνατότητες που δίνει η φωτοκαταλυτική τεχνολογία αλλά και οι συναφείς προς αυτή φωτοεπαγώμενες τεχνολογίες σε καθημερινές πρακτικές εφαρμογές. Στο πλαίσιο αυτό έγινε επιπλέον αναφορά και κριτική αξιολόγηση των κύριων σημείων της επιστημονικής έρευνας που έχει πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα στον τομέα της φωτοκατάλυσης και της χρήσης φωτοκαταλυτικών συστημάτων διοξειδίου του τιτανίου για την αντιμετώπιση αερίων ρυπαντών.

Στο Κεφάλαιο 5 γίνεται μια αναλυτική περιγραφή των στόχων της πειραματικής έρευνας καθώς και των υλικών και των συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν, αλλά και των πειραμάτων που σχεδιάστηκαν για την πραγματοποίηση των στόχων αυτών. Στο Κεφάλαιο 6 αντίστοιχα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων καθώς και τα σημαντικότερα συμπεράσματα που εξήχθησαν από αυτά. Στο τελευταίο μέρος της εργασίας γίνεται μια συγκριτική ανάλυση ολόκληρου του έργου της παρούσας διδακτορικής διατριβής με ανακεφαλαίωση των κυριότερων αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων και αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των επιλεγόμενων πειραματικών εργαλείων.

ABSTRACT

In recent years strict legislation rules have been imposed aiming at protecting the environment, improving air quality and protecting human health from the severe increase of global pollutant exhausts. In combating with a large number of organic and inorganic pollutants, advanced oxidation technologies (Advanced Oxidation Technologies and Processes AOPs) and particularly photocatalysis, *catalysis with the use of light radiation*, has received special attention owing to the significant advantages that this method offers over conventional remediation methodologies.

The current PhD thesis, titled "Photocatalytic Activity of Nanostructured Titanium Oxide Materials in Standardized Reactors of Air Pollutants", aimed at exploring the potentialities that the photocatalytic technology offers for the effective treatment of the two main categories of urban air pollutants, naming the nitrogen oxide (NO) and the volatile organic compounds benzene, toluene (VOCs). In particular, the current experimental research project focused on two major objectives. The first part of the empirical analysis attempted to investigate the ability of various titanium dioxide (TiO₂) nanostructured materials to photocatalytically oxidize under ultraviolet and sometimes under visible irradiation nitrogen oxide and volatile organic emissions. The second part aimed at casting light into the kinetics of the air pollutants' photocatalytic oxidation and attempted to mathematically describe the relationship between the photocatalytic oxidation parameter, r , and three external parameters that seem to play a definitive role in the course and efficiency of the photocatalytic process: a) the intensity of the light radiation that reaches the material's surface, b) the initial concentration of the air pollutant, and c) the flow rate the air pollutant within the reaction chamber and above the material's surface. Within the current experimental frame, attention was also given to the material's ability to be regenerated and reactivated, exhibiting a steady photocatalytic behavior and reactivity against the air pollutants.

The materials, which were prepared and tested for the current Phd Thesis, were selected taking into consideration our need a) to cover a wide range of the materials that seem to provoke academics' and practitioners' minds over the last decades, b) to create new realistic opportunities for the practical application of the photocatalytic systems within the air pollution-remediation framework, and c) to investigate the effect that several factors have on the photocatalytic behavior and efficiency of the nanostructured material, including the way that the TiO₂ semiconductor is incorporated into the material, the total amount of the TiO₂ semiconductor used, and its structural and morphological characteristics. More analytically, taking into advantage the ability of the titanium dioxide semiconductor to produce highly oxidative radicals after absorbing ultraviolet radiation, several construction and building

materials such as cement and cementitious mortars, ceramic and metal tiles as well as glass substrates, were modified with different amounts of the TiO₂ photocatalyst in different forms, i.e. the TiO₂ photocatalysts was used as a nanostructured powder or as a nanostructured layer deposited on the surface of the substrate. In addition, part of these materials was further modified with metal and non-metal compounds in order to examine the possibility of extending the photocatalytic activity of the TiO₂- based material towards the visible spectrum of the light radiation. Finally, among the different types of TiO₂- based nanostructured materials prepared and tested for the needs of the current PhD thesis, attention was also given to the preparation of titania nanotube arrays, which seem to provoke the interest of the research community over the recent years due to the significant advantages that these structures exhibit in respect to the traditional titanium dioxide nanostructured modifications.

The materials were tested as far as their ability to photocatalytically destroy low concentrations of nitric oxide, benzene and toluene emissions (within the range of several hundreds of ppb) at room temperature and humidity levels with the use of ultraviolet radiation and/or visible light. The adopted levels of the temperature and humidity experimental parameters were chosen with the ultimate purpose to create real-world environmental conditions within the reaction chamber, and to obtain data that could describe and predict the behavior of such materials in future real-world applications. For the exact reason of approaching the real outdoor air pollutants' concentration levels, the photocatalytic activity of the TiO₂-materials was examined for low initial air pollutant concentrations, and particularly for concentrations the size of ~250µg/m³ and ~80µg/m³ for the NO and VOCs pollutants respectively. Photocatalytic experiments were also performed for higher air pollutant concentration levels, which however did not exceed the limit of 1250µg/m³ and 200µg/m³ for NO for VOCs, so to investigate the performance of the corresponding materials under more extreme conditions and cast light into the kinetics of the photocatalytic mechanism. The photocatalytic experiments were carried out employing photocatalytic reactors and integrated photocatalytic oxidation systems of air pollutants, the design and operation of which were based on the implications of the ISO 22197-1: 2007 international standard.

The results of the photocatalytic experiments attested the unique properties of titanium dioxide and the great potentialities that can be derived for the remediation of indoor and outdoor air by its incorporation into building and construction materials. Overall, it was displayed that all types of TiO₂-based nanostructures materials that were prepared and tested within the frames of the current study, were photocatalytically active against both categories of air pollutants. Nevertheless, it was clearly perceived that among the different categories of the titanium dioxide nanostructured materials tested, the TiO₂ nanotube arrays were proved to display the highest photocatalytic activity according to the estimated values of

the photocatalytic oxidation rate parameter, r . The better photocatalytic performance of the TiO₂ nanotubes was attributed to the enhanced structural and morphological characteristics that these materials exhibit in respect to the other categories of the TiO₂ nanostructured materials, in which the TiO₂ semiconductor was incorporated in the form of a nanostructured powder or a nanostructured layer. In addition, the performed analysis on the kinetics of the photocatalytic reactions verified the complexity of the photocatalytic mechanism and voiced the importance that the irradiation parameter as well as the initial concentration and flow rate parameters have on the course and affiance of the photocatalytic process.

Overall, it is regarded that the current PhD study achieved to fulfill its objectives. However, the prospects for future research and development on the subject are limitless so as to fully understand the value of the photocatalytic technology and introduce it into European reality.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Η καινοτομία της μελέτης με τίτλο «ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΕ ΠΡΟΤΥΠΟΥΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ» οδήγησε στην παραγωγή των παρακάτω ανακοινώσεων και δημοσιεύσεων:

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. **Katsanaki, A.**, Kontos, A.I., Maggos, T., Vasilakos, C., Kontos, A.G., Falaras, P., (2009). Photocatalytic Decomposition of Nitrogen Oxide (NO) under U.V & Vis- Irradiation Employing Backed and Non-backed N-doped TiO₂ Nanostructures, *Poster presentation*, 2nd Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-2), 9-11 September 2009, Nicosia, Cyprus, Book of Abstracts.
2. **Katsanaki, A.**; Kontos, A. G.; Likodimos, V.; Maggos, T.; Falaras, P.; Ghicov, A.; Kunze, J.; Schmuki, P., (2009). Photo-induced reactivity of self-organized TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical anodization, *Poster presentation*, 5th Kurt Schwabe Symposium, 24-28 May, Erlangen, Germany, CD of Abstracts
3. Kontos, A.G., **Katsanaki, A.**, Likodimos, V., Maggos T., Kim, D., Vasilakos, C., Dionysiou, D. D., Schmuki, P., Falaras, (2011). P. Photocatalytic decomposition of atmospheric pollutants using anodized TiO₂ nanotubes, *Poster presentation*, European Symposium of Photocatalysis, 29-30 2011September, Bordeaux, France, Book of Abstracts.
4. **Katsanaki, A.**, Maggos, T., Vasilakos, C., Kontos, A.I., Falaras, P., (2011). Application of TiO₂-containing construction materials to the photocatalytic removal of urban air pollutants, *Poster presentation*, 2nd European Symposium on Photocatalysis (JEP-2), 29-30 September 2011, Bordeaux, France, Book of Abstracts.
5. **A. Katsanaki**, Th, Maggos, Ch. Vasilakos, P. Falaras, E.A. Pavlatou, (2012). Photocatalytic removal of urban air pollutants using TiO₂ nanostructured films with a varying number of active layers supported on different construction materials, *Poster presentation*, XI International Conference on Nanostructured Materials Nano 2012, 26-31 August 2012, Ixia, Rhodes, Book of Abstracts.
6. Maggos T., **Katsanaki, A.**, Kontos A., Kontos A.G., Falaras P., (2012). Photocatalytic oxidation of NO employing N-doped TiO₂ nanostructures: The effect of thermal treatment, irradiation and reactor's operational mode on the materials' photoactivity, TCM 2012, 4th International Conference on Transparent Conductive Materials, 21-26 October, Crete

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΒΙΒΛΙΑ

1. Maggos, Th., **Katsanaki, A.**, Vasilakos, Ch., Kontos, A., Falaras, P., (2011). *Air pollutants photocatalytic removal using TiO₂-containing ceramic tiles: Evaluation under different reactor's operational mode*, Air Pollution Conference, 19-21 September 2011, Malta, and Publication to the *Edition of Air Pollution, Air Pollution XX, 496pp (Print ISBN: 978-1-84564-528-1; Online ISSN: 1746-4498)*

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

1. Kontos, A.G., **Katsanaki, A.**, Maggos, T., Likodimos, V., Ghicov, A., Kim, D., Kunze, J. Vasilakos, C., Schmuki, P., and Falaras, P., (2010). "Photocatalytic Degradation of Gas Pollutants on Self-assembled Titania Nanotubes", *Chemical Physics Letters*, 490(1-3), p.58-62
2. Kontos, A.G., **Katsanaki, A.**, Likodimos, V., Maggos T., Kim, D., Vasilakos, C., Dionysiou, D. D., Schmuki, P., Falaras, P. (2012). Continuous flow photocatalytic oxidation of nitrogen oxides over anodized nanotubular titania films", *Chemical Engineering Journal*, 179, 151-157
3. Binas, V. D., Sambani, K., Maggos, T., **Katsanaki, A.**, Kiriakidis G. (2012). Synthesis and photocatalytic activity of Mn – doped TiO₂ nanostructure powders under UV and Visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114, 79-86
4. **Antigoni V. Katsanaki**, Athanassios G. Kontos, Thomas Maggos, Miguel Pelaez, Vlassis Likodimos, E.A. Pavlatou, Dionysios Dionysiou, Polycarpos Falaras, Photocatalytic Oxidation of Nitrogen Oxides on N-F-doped Titania Thin Films under Visible Light, ***submitted to the journal of Hazardous Materials***

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΑΕΡΑ

1.1 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΑΕΡΑ:

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Τις τελευταίες δεκαετίες η εκβιομηχάνιση των αστικών κέντρων καθώς και η αύξηση των οικιακών, γεωργικών και αστικών δραστηριοτήτων έχει οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης ενός μεγάλου αριθμού οργανικών και ανόργανων ενώσεων στην ατμόσφαιρα [Wark & Warner 1976; EU; Directive 2004/42/CE]. Μέχρι πριν δυο αιώνες, οι διαταραχές που προκαλούσε ο άνθρωπος στο φυσικό περιβάλλον βρισκόνταν μέσα στις δυνατότητες αντιμετώπισής τους από τη φύση. Σήμερα όμως, οι αλλαγές στη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας ως αποτέλεσμα της απελευθέρωσης και συσσώρευσης μεγάλων ποσοτήτων χημικών ενώσεων στον αέρα σε συνδυασμό με την ταχεία κατανάλωση των φυσικών αποθεμάτων έχουν οδηγήσει σε μείωση της αποτελεσματικότητας αφομοίωσής τους από τη φύση και στην εμφάνιση φαινομένων με συνέπειες καταστροφικές για την οικονομία αλλά κυρίως για την ζωή και την υγεία των έμβιων όντων [Eckholm 1977; Elsom 1992; Rigas 2003].

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η τρύπα του όζοντος, η όξινη βροχή, η φωτοχημική ρύπανση αποτελούν παραδείγματα ανθρωπογενών διαταραχών, οι περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις του οποίων γίνονται πλέον αντιληπτές και στις πιο απομακρυσμένες περιοχές του πλανήτη. Η δραματική αύξηση της θερμοκρασίας της Γης τα τελευταία 100 χρόνια, η εμφάνιση σημαντικών κλιματικών αλλαγών όπως για παράδειγμα η εμφάνιση ακραίων καιρικών φαινομένων, η αύξηση της θερμοκρασίας στους πόλους της Γης, η μείωση της ποσότητας των πάγων κ.ά., καθώς και η καταστροφή χερσαίων και υδάτινων οικοσυστημάτων αποτελούν τα ορατά αποτελέσματα της ραγδαίας αύξησης μιας σειράς χημικών ρυπαντών στην ατμόσφαιρα με κυριότερους το διοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, τους πτητικούς οργανικούς υδρογονάνθρακες και τους χλωροφθοράνθρακες. Ορατές όμως έχουν γίνει πλέον οι αρνητικές επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και στη ζωή και στην υγεία του ανθρώπου. Όπως πλέον υποστηρίζει ένας ολοένα αυξανόμενος αριθμός μελετών, η επιβάρυνση του περιβάλλοντος και η εντατικοποίηση των δυσμενών περιβαλλοντικών φαινομένων έχει επιφέρει τις τελευταίες δεκαετίες μια σημαντική μείωση και αλλοίωση των φυσικών πόρων της Γης, αυξάνοντας ραγδαία την αδυναμία κάλυψης αρκετών βασικών αναγκών του ανθρώπου και εγείροντας μια σειρά νέων κοινωνικοοικονομικών προβλημάτων ανάμεσα στα οποία η μείωση των οικονομικών ωφελειών μιας χώρας, μεταναστευτικά προβλήματα, προβλήματα στην καθημερινή διαβίωση του πληθυσμού και πολλά άλλα. Επιπλέον φαίνεται να αποδεικνύεται η ύπαρξη συσχέτισης ανάμεσα στη συνεχή έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού σε βλαβερούς χημικούς παράγοντες και σε αναπνευστικές διαταραχές, εξαιτίας της ικανότητας των χημικών παραγόντων να εισέρχονται στους ανθρώπινους πνεύμονες, καθώς και σε αλλοιώσεις και βλάβες που εμφανίζονται στο ανοσοποιητικό σύστημα και στα μάτια. Παράλληλα εκτιμάται ότι υπάρχει στενή σχέση ανάμεσα στα υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων αέριων ρυπαντών και στις αυξημένες ασθένειες και πρόωρους θανάτους από καρδιακές παθήσεις που καταγράφονται τα τελευταία χρόνια καθώς και σε περιπτώσεις αλλοίωσης του γενετικού κώδικα και εμφάνισης καρκινογενέσεων και τερατογενέσεων, φαινόμενο που αποδίδεται στην υψηλή τοξικότητα πολλών από αυτές τις χημικές ενώσεις [IARC 1987; Wallace 1986; USEPA 1990; Seuwen & Warneck 1994; Alberici & Jardim 1997; IARC 2004; ΟΕΗΗΑ 2007].

Τα τελευταία χρόνια στα πλαίσια της μελέτης των βραχυπρόθεσμων αλλά και μακροπρόθεσμων συνεπειών της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στη ζωή και την υγεία του ανθρώπου ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί και στην ποιότητα του αέρα στους εσωτερικούς χώρους⁽¹⁾. Σήμερα, ένας αρκετά σημαντικός αριθμός μελετών αποδεικνύει την υποβάθμιση της ποιότητας του «εσωτερικού αέρα» (Indoor Air Quality IAQ) ως άμεση συσχέτιση των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων και της υποβάθμισης της ποιότητας της ατμόσφαιρας [Namieshnik et al. 1992; Sewuen & Warneck 1994]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μελετών αυτών, στο εσωτερικό περιβάλλον καταγράφονται αυξημένες συγκεντρώσεις μια

ευρείας γκάμας οργανικών και ανόργανων ενώσεων με κύριες κατηγορίες τους πτητικούς οργανικούς υδρογονάνθρακες (VOCs: *Volatile Organic Compounds*), τα οξειδία του αζώτου (NO_x: *Nitrogen Oxides*) και τα οξειδία του άνθρακα (διοξειδίο CO₂ και μονοξειδίο του άνθρακα CO) [Krost et al. 1982; Wallace 1986; WHO 1989; USEPA 1990; Namieshnik et al. 1992; Wang et al. 2007]. Όπως υποστηρίζεται, τα ρεύματα του εξωτερικού αέρα, οι εγκαταστάσεις κλιματισμού και ανακύκλωσης αέρα, οι διάφορες πηγές καύσης (σόμπες, τζάκια, εστίες μαγειρέματος κτλ), τα εξαρτήματα και οι συσκευές για την εσωτερική επένδυση κτηρίων (έπιπλα, χαλιά, υπολογιστές, φωτιστικά κτλ) [Namieshnik et al. 1992; USEPA 1995; Meininghaus et al. 1999; IEH 2001; Cheng et Brown 2003; Kim et al. 2007] αλλά και πολλές ανθρωπίνες δραστηριότητες (κάπνισμα, μαγείρεμα κτλ) αποτελούν σημαντικές πηγές υποβάθμισης της ποιότητας του αέρα στους εσωτερικούς χώρους. Αναφέρεται δε ότι σε πολλές περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις των ρύπων αυτών μπορεί να είναι σημαντικά υψηλότερες, ακόμη και 2-5 φορές μεγαλύτερες, από τις αντίστοιχες τιμές τους στο εξωτερικό περιβάλλον, ενώ η ένταση του φαινομένου αυτού φαίνεται να ενισχύεται και από την παλαιότητα των κτηρίων, με το μεγαλύτερο ποσοστό των οποίων (60%) να έχει μέσο όρο ηλικίας σήμερα που ξεπερνά τα 25 χρόνια [Brown et al.1994; Wang et al.2007].

Η σημασία της βελτίωσης της ποιότητας του εσωτερικού αέρα και της ανάπτυξης νέων συστημάτων και τεχνολογιών αντιρρύπανσης έγκειται στην εμφάνιση σοβαρών προβλημάτων υγείας εξαιτίας του χρόνου που περνάει ένας άνθρωπος στο εσωτερικό περιβάλλον και ο οποίος κατά μέσο όρο φτάνει το 90% του συνολικού του χρόνου [Austin et al. 1992; Wang et al. 2007]. Το 1991 η Επίλεκτη Βουλή των Κοινοτήτων (House of Commons Select Committee Enquiry) σχολιάζοντας το θέμα της ρύπανσης του αέρα εσωτερικών χώρων τόνισε τη σημασία της ύπαρξης «καθαρού αέρα» λέγοντας ότι «συνολικά φαίνεται να υπάρχει ένας ανησυχητικά μεγάλος αριθμός προβλημάτων υγείας, ο οποίος φαίνεται να συνδέεται με την ύπαρξη εσωτερικής ρύπανσης και ο οποίος φαίνεται να επηρεάζει ένα πολύ μεγάλο ποσοστό του πληθυσμού» [Harrison 1991], ενώ λίγα χρόνια αργότερα το 1995 η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) δήλωσε ότι «η εσωτερική ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί πλέον για το έθνος μας το υπ' αριθμόν ένα περιβαλλοντικό πρόβλημα υγείας» [USEPA 1995a].

⁽¹⁾ Ως αέρας εσωτερικών χώρων έχει οριστεί ο αέρας σε μη βιομηχανικές περιοχές, σε σπίτια, γραφεία, σχολεία και νοσοκομεία. Πρόσφατα, στον ορισμό της ποιότητας αέρα εσωτερικών χώρων έχει προστεθεί και η ποιότητα του αέρα στα αυτοκίνητα και στις καμπίνες των αεροσκαφών.

Σήμερα το πρόβλημα φαίνεται να έχει πάρει ακόμη μεγαλύτερες διαστάσεις με εκατομμύρια ανθρώπους να υποφέρουν και δισεκατομμύρια ευρώ να χάνονται στον κόσμο κάθε χρόνο εξαιτίας της περεταίρω επιβάρυνσης της ποιότητας του αέρα των εσωτερικών χώρων ως αποτέλεσμα της ολοένα και μεγαλύτερης χρήσης χημικών ενώσεων [Haymore & Odom 1993; Fisk και Rosenfeld 1997]. Πράγματι, μελέτες καταδεικνύουν τις μεταβολές της σύστασης του αέρα ως κύριο παράγοντα πίσω από την ραγδαία αύξηση στα καταγεγραμμένα ποσοστά των αναπνευστικών ασθενειών καθώς και στη συχνότητα εμφάνισης προβλημάτων δυσφορίας στην αναπνοή, αλλεργικών και τοξικολογικών αντιδράσεων, φαινόμενο το οποίο αναφέρεται ως «σύνδρομο άρρωστου κτηρίου» (Sick-Building Syndrome) [Molhave 1989; WHO 1989; USEPA 1990; Little et al. 1994; USEPA 1995; Meininghaus et al. 1999; Kim et al. 2001; IEH 2001; Wang et al. 2007; Auvinen & Wirtanen 2008]. Το πρόβλημα δε φαίνεται να δυσχεραίνεται ακόμη περισσότερο με την υιοθέτηση των νέων πρακτικών κατασκευής κτηρίων, οι οποίες έχουν στόχο την ενισχυμένη μόνωση των κτηριακών κατασκευών προκειμένου να πληρούν τις απαιτήσεις για μειωμένη κατανάλωση ενέργειας και να συμμορφώνονται με τις νέες περιβαλλοντικές ρυθμίσεις για αειφόρο ανάπτυξη. Ειδικότερα αναφέρεται σύμφωνα με πρόσφατα αποτελέσματα ότι η μείωση των «διαρροών» που επιτυγχάνεται διαμέσου της ενισχυμένης μόνωσης των κτιρίων μπορεί να υποβαθμίσει περαιτέρω την ποιότητα του αέρα στους εσωτερικούς χώρους, οδηγώντας σε παρεμπόδιση της αντικατάστασης και αναπλήρωσης των εσωτερικών ρευμάτων αέρα από τα εξωτερικά μέσω των φυσικών συστημάτων εξαερισμού και συνεπώς στη μεγαλύτερη συσσώρευση χημικών ενώσεων στο εσωτερικό περιβάλλον [Birnie et al. 2006]. Τέλος, υπογραμμίζεται ότι οι πιθανότητες για ακόμη πιο σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία αυξάνονται εάν η εσωτερική χημική ρύπανση συνδυαστεί και με μικροβιολογική μόλυνση του συστήματος εξαερισμού κτιρίων [Estivill et al. 2007].

Όπως γίνεται αντιληπτό, στη σύγχρονη, έντονα βιομηχανοποιημένη εποχή μας, όπου τα αστικά κέντρα «ασφυκτιούν», η ανάγκη για την προστασία τόσο των έμβιων όντων όσο και του περιβάλλοντος είναι πλέον επιτακτική. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής η Ευρωπαϊκή Ένωση με μια σειρά νέων αυστηρότερων νομοθετικών ρυθμίσεων (Οδηγίες 1999/30/ ΕΚ, οδηγία 2001/81/ΕΚ κτλ) έχει κάνει βήματα θεμελιώδους σημασίας θεσπίζοντας ακόμη πιο χαμηλά όρια έκθεσης ενός μεγάλου αριθμού ρυπαντών και υπογραμμίζοντας την ανάγκη για ανάπτυξη νέων, αποτελεσματικών και κυρίως φιλικών προς το περιβάλλον τεχνικών παραγωγής καθώς και τεχνολογιών επεξεργασίας αποβλήτων.

1.2 ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO_x) ΚΑΙ ΠΤΗΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (VOCs): ΟΙ ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΤΟ ΑΣΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Τα οξειδία του αζώτου (NO_x: *Nitrogen Oxides*) και οι πτητικοί οργανικοί υδρογονάνθρακες (VOCs: *Volatile Organic compounds*) αναφέρονται μεταξύ των στοχοθετημένων ενώσεων των περιβαλλοντικών κανονισμών εξαιτίας των σοβαρών επιπτώσεών τους στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία. Οι ενώσεις αυτές αποτελούν τις δυο κύριες κατηγορίες αέριων ρυπαντών στις αστικές και βιομηχανικές περιοχές [Maggos et al.2007; Kwon et al.2008; Shen et al.1993;Jia 2008].

Ο όρος «οξειδία του αζώτου (NO_x)» χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια ομάδα εξαιρετικά δραστικών αερίων, τα περισσότερα από τα οποία εκπέμπονται στον αέρα με τη μορφή μονοξειδίου (NO) και διοξειδίου του αζώτου (NO₂). Κύρια πηγή εκπομπών οξειδίων του αζώτου αποτελούν οι διαδικασίες καύσης που λαμβάνουν χώρα στα μηχανοκίνητα οχήματα και στις διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες [Ballari et al.2010].

Η συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων οξειδίων του αζώτου τις δυο τελευταίες δεκαετίες στην ατμόσφαιρα έχει επιφέρει σημαντικές περιβαλλοντικές διαταραχές, ενώ έντονες ανησυχίες εκφράζονται πλέον και για τις αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία [Molhave 1989; Namieshnik et al.1992; IEH 2001; ΟΕΗΑ 2007]. Η σημαντικότερη επίπτωση της συσσώρευσης οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα αναφέρεται στο φαινόμενο της όξινης βροχής, φαινόμενο κατά το οποίο η βροχή αποκτά pH χαμηλότερο του φυσιολογικού. Ειδικότερα, η εμφάνιση της όξινης βροχής είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των οξειδίων του αζώτου (NO_x) και του διοξειδίου του θείου (SO₂) με τους υδρατμούς καθώς και με άλλες χημικές ενώσεις της ατμόσφαιρας, της μετατροπής των οξειδίων αυτών μετά από μια σειρά πολύπλοκων χημικών και φυσικών διεργασιών στα αντίστοιχα οξέα (νιτρικό και θειικό) τους, και τέλος της απόθεσης των οξέων στο έδαφος ύστερα από διαλυτοποίησή τους στο νερό της βροχής μέσω της διαδικασίας που είναι γνωστή με τον όρο «υγρή απόθεση».

Οι καταστροφικές συνέπειες της όξινης βροχής για το περιβάλλον είναι σήμερα πλέον ορατές, με ένα μεγάλο αριθμό μελετών να υπογραμμίζει τη σημαντική αλλοίωση στην ποιότητα των χερσαίων και υδάτινων οικοσυστημάτων και την ελάττωση των χερσαίων και υδάτινων πληθυσμών χλωρίδας και πανίδας [Harvey 1980; Klein & Perkins 1987]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μελετών αυτών, η εμφάνιση συνεχών βροχοπτώσεων με χαμηλό pH έχει οδηγήσει την τελευταία δεκαετία σε δραματική μείωση των δασών του Αμαζονίου και των Βόρειων χωρών αλλά και στην εξαφάνιση υδρόβιων πληθυσμών στα υδάτινα οικοσυστήματα λόγω αλλοίωσης της ποιότητας των νερών. Όπως αποδεικνύεται, η μείωση του pH της βροχής προκαλεί οξίνιση του εδάφους και του νερού, διαλυτοποίηση των θρεπτικών συστατικών και των μετάλλων, απελευθέρωση τοξικών ουσιών και καταστροφή των ριζικών

συστημάτων των φυτών, φαινόμενα τα οποία διαταράσσουν και καταστρέφουν τις ισορροπίες των οικοσυστημάτων. Οι επιστήμονες ωστόσο επισημαίνουν ότι πέραν των περιβαλλοντικών επιπτώσεων το φαινόμενο της οξίνισης της βροχής, μπορεί να επιφέρει μακροπρόθεσμα και τραγικές συνέπειες στην υγεία του άνθρωπου μέσω της συσσώρευσης τοξικών ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό, φαινόμενο γνωστό ως βιοσυσσώρευση, η οποία κατ' επέκταση μπορεί να οδηγήσει σε εμφάνιση μεταλλάξεων γενετικού υλικού, καρκινογενέσεις, τερατογενέσεις ακόμη και θάνατο [Eckholm 1977; Dickson 1980; Drablos 1980].

Αν και ο ρόλος των οξειδίων του αζώτου στο φαινόμενο της όξινης βροχής είναι πρωτεύουσας σημασίας εξίσου σημαντική αποδεικνύεται να είναι η συμβολή των ενώσεων αυτών και στην υποβάθμιση της ποιότητας του αέρα μέσω της δημιουργίας φωτοχημικής ρύπανσης, φαινόμενο το οποίο οφείλεται στη χημική αντίδραση των οξειδίων του αζώτου με άλλους ρυπαντές όπως τα υπεροξειδία τα οξειδία του αζώτου (PAN), καθώς και της μείωσης της ορατότητας της ατμόσφαιρας εξαιτίας της ισχυρής απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας από τις ενώσεις αυτές κατά τη συνύπαρξή τους στην ατμόσφαιρα με αιωρούμενα σωματίδια [Haagen-Smit 1952; Friedlander 1977]. Τέλος, τα τελευταία χρόνια αποδεικνύεται ότι τα οξειδία του αζώτου αποτελούν μια από τις βασικές πηγές ρύπανσης και υποβάθμισης του αέρα στους εσωτερικούς χώρους και είναι υπεύθυνα για την ενίσχυση του φαινομένου του άρρωστου κτηρίου, ενώ υπάρχουν ενδείξεις ότι η παρουσία τους σχετίζεται και με την εμφάνιση καρδιοαναπνευστικών παθήσεων εξαιτίας τις ικανότητά τους να εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής [Molhave 1989; Namieshnik et al.1992; IEH 2001; ΟΕΗΗΑ 2007].

Ο περιορισμός των εκπομπών οξειδίων του αζώτου αποτελεί μια κίνηση στρατηγικής σημασίας για τη λειτουργία και οικονομία όλων των χωρών. Αν και το φαινόμενο της φωτοχημικής ρύπανσης αποτελεί ένα τοπικό πρόβλημα με επιπτώσεις καθαρά για την καθεαυτή χώρα, από την άλλη, το φαινόμενο της όξινης βροχής αποτελεί ένα φαινόμενο με τεράστιες περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις που γίνονται αντιληπτές σε διασυνοριακό και συνεπώς σε παγκόσμιο επίπεδο, καθώς είναι πλέον αποδειγμένη η ικανότητα των ρύπων να μεταφέρονται εκατοντάδες ή ακόμη και χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά με τους επικρατούντες ανέμους [Environment Canada 1981;1984; Cox 1983; Rigas 2003]⁽²⁾. Τις τελευταίες δεκαετίες η Ευρωπαϊκή Ένωση λαμβάνοντας υπόψη και τις επιπτώσεις των οξειδίων του αζώτου στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία έχει προχωρήσει στη θέσπιση και εφαρμογή νέων αυστηρότερων περιβαλλοντικών κανονισμών που υπαγορεύουν τη σημαντική μείωση των εκπομπών αυτών [EU 1999]⁽³⁾. Ωστόσο είναι γεγονός ότι το πρόβλημα παραμένει έντονο μέχρι και σήμερα εξαιτίας της φύσης και της ποικιλοτήτάς του, καθιστώντας έτσι την εύρεση ενός τρόπου αποτελεσματικής αντιμετώπισης των εκπομπών αυτών έργο θεμελιώδους σημασίας [Castro et al.2001; Farrell et al.2001; Dore 2003].

Παράλληλα με τα οξειδία του αζώτου, οι *πτητικές οργανικές ενώσεις* (VOCs) αποτελούν μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες χημικών ρυπαντών εξαιτίας του μεγάλου ποσοστού εμφάνισής τους τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στους εσωτερικούς χώρους [WHO 1989; USEPA 1990; Shen et al.1993; Jia 2008]. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις χρησιμοποιούνται ευρέως στη χημική και πετροχημική καθώς και στις συναφείς σε αυτές βιομηχανίες ως διαλύτες, μέσα απολίπανσης, καθαριστικά, λιπαντικά και υγρά καύσιμα [Khan & Ghosal 2000]. Με βάση τον ορισμό που δόθηκε στο Συνέδριο της Γενεύης το 1979 σχετικά με τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, ως «πτητικές οργανικές ενώσεις» ορίζονται οι ενώσεις εκείνες υδρογονανθράκων, ανθρωπογενούς προέλευσης, οι οποίες κάτω από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και παρουσία οξειδίων του αζώτου μπορούν να παράγουν ρύπους [Doucet et al.2006]. Αντίστοιχα, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας ορίζει ως πτητικές οργανικές ενώσεις όλες τις οργανικές ενώσεις με σημείο ζέσης 50-260⁰C εξαιρουμένων των φυτοφαρμάκων [Wang et al.2007].

Ο έλεγχος και περιορισμός των εκπομπών πτητικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα αποτελεί έναν από τους κύριους στόχους και μια από τις θεμελιώδεις δεσμεύσεις των περιβαλλοντικών και ερευνητικών κέντρων καθώς και του επιχειρηματικού κόσμου ως προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Η εμφάνιση των ενώσεων αυτών είναι άμεσα συνδεδεμένη με τον σχηματισμό δευτερογενών ρυπαντών όπως του τροποσφαιρικού όζοντος, το οποίο και αποτελεί πρωτεύον συστατικό της αιθαλομίχλης, και των υπεροξυ-ακετυλο-νιτριλίων (*PAN: Peroxy Acetyl Nitrate*), τα οποία σχηματίζονται κάτω από την επίδραση ηλιακού φωτός κατά τις χημικές αντιδράσεις των υδρογονανθράκων με τα οξειδία του αζώτου και άλλες χημικές ενώσεις που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα [Kim & Hong 2002; Khan & Ghosal 2000]. Παράλληλα, οι πτητικοί υδρογονάνθρακες συμβάλλουν στη δημιουργία ρύπανσης οσμής (*odor pollution*) [Doucet et al.2006], ενώ αναφέρεται επίσης ότι απόθεση τους στην επιφάνεια του εδάφους μπορεί να επιφέρει σημαντική υποβάθμιση της ποιότητας τόσο του ίδιου του εδάφους όσο και των υπόγειων υδάτων [Lindquist 1993; Pernyeszi & Dekany 2003].

⁽²⁾ Η πρώτη τέτοια αναφορά έγινε το 1968 από τον Σουηδό Svante Oden, ο οποίος σε μελέτες του έδειξε ότι η όξινη βροχή που παρατηρούνταν στις Σκανδιναβικές χώρες οφειλόταν στην έντονη βιομηχανική δραστηριότητα της Κεντρικής Ευρώπης και της Βρετανίας. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται μέχρι και σήμερα σε περιοχές όπως η ανατολική βόρεια Αμερική όπως και η Βόρεια Ευρώπη, όπου έχουν καταγραφεί τιμές pH 4.0 ακόμη και 3.0, σε πιο σπάνιες βέβαια περιπτώσεις [Rigas 2003].

⁽³⁾ Η Οδηγία 2001/81/EK έθεσε ανώτατα δεσμευτικά όρια για τα οξειδία του αζώτου καθιστώντας επιτακτική τη μείωση των εκπομπών κατά 51% στο διάστημα 1999-2010.

Ιδιαίτερη βαρύτητα ωστόσο έχει λάβει τα τελευταία χρόνια η επίδραση της ύπαρξης και συσσώρευσης ενός μεγάλου αριθμού τέτοιων ενώσεων και στο εσωτερικό περιβάλλον. Μελέτες φέρνουν στο φως ότι μια πληθώρα πτητικών οργανικών ενώσεων αποτελεί την κύρια αιτία επιβάρυνσης του αέρα στο εσωτερικό περιβάλλον [USEPA 1989;1990; 1995; Krost et al.1982; Wallace 1986; WHO 1989; USEPA 1990; Namieshnik et al.1992; Meininghaus et al.1999; IEH 2001; Cheng et Brown 2003; Kim et al.2007; Wang et al.2007]. Οικοδομικά-δομικά υλικά, είδη επένδυσης σπιτιού, επιφάνειες και τα επιχρίσματα καύσης, συστήματα εξαερισμού και ανακύκλωσης αέρα, μέχρι και προϊόντα οικιακού καθαρισμού αποδεικνύεται ότι αποτελούν συνήθεις πηγές εκπομπών πτητικών υδρογονανθράκων. Επιπλέον σε αρκετές περιπτώσεις έχει διαπιστωθεί ότι τόσο ο αριθμός των πτητικών οργανικών ενώσεων όσο και η συγκέντρωσή αυτών στο εσωτερικό περιβάλλον λαμβάνει σημαντικά υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες τιμές που καταγράφονται στο εξωτερικό περιβάλλον [Brown et al.1994; Wang et al. 2007].

Η εμφάνιση και συσσώρευση των πτητικών υδρογονανθράκων στο εσωτερικό περιβάλλον έχει εγείρει έντονες ανησυχίες σχετικά με τις βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες επιπτώσεις της έκθεσης του ανθρώπινου οργανισμού σε αυτούς. Μελέτες υποστηρίζουν την ύπαρξη στενής σχέσης ανάμεσα στη ρύπανση του αέρα εσωτερικών χώρων από τις ανεπιθύμητες αυτές πτητικές οργανικές ενώσεις και στο σύνδρομο του άρρωστου κτιρίου με εμφάνιση ενός μεγάλου αριθμού συμπτωμάτων στον εκτιθέμενο ανθρώπινο οργανισμό, όπως ερεθισμός των βλεννογόνων μεμβρανών, πονοκέφαλος, κόπωση κ.ά. [WHO, USEPA, Little et al.1994, Kim et al.2001, Wang et al.2007]. Επιπλέον πολλές από τις χημικές αυτές ενώσεις είναι γνωστές ως τοξικές, ενώ αρκετές έχουν κατηγορηθεί για την εμφάνιση μεταλλάξεων γενετικού υλικού, καρκινογένεσεων ακόμη και τερατογένεσεων [Alberici & Jardim 1997; IARC 2004; OEHHA 2007]. Ο Οργανισμός Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας (OSHA) υπογράμμισε τη σημασία της μείωσης των ορίων έκθεσης στους πτητικούς υδρογονάνθρακες καθιερώνοντας ως χρονικά σταθμισμένο μέσο όρο επιτρεπτού ορίου για έκθεση σε πτητικές οργανικές ενώσεις στον χώρο εργασίας κατά τη διάρκεια της εβδομάδας των πέντε ημερών, το όριο των 1-500 ppm στον αέρα [Plog 1988].

Ιδιαίτερη προσοχή μεταξύ των πτητικών υδρογονανθράκων έχουν λάβει τρεις χημικές ενώσεις, γνωστές με τον όρο BTX, το βενζόλιο, το τολουόλιο και τα ξυλόλια. Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερα επιβλαβείς εξαιτίας των αρνητικών επιπτώσεων τους στο ανθρώπινο νευρικό σύστημα [Fu et al.1995; ATSDR]. Άμεση έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού σε BTX γίνεται συνήθως μέσω της εισπνοής υγρών καυσίμων όπως η βενζίνη, κηροζίνη, το πετρέλαιο θέρμανσης κτλ, χρωμάτων και βερνικιών πλούσια σε πτητικούς υδρογονάνθρακες, ακόμη και μέσω κατάποσης ρυπασμένου πόσιμου νερού. Τα BTX χρησιμοποιούνται επίσης στην κατασκευή πλαστικών, απορρυπαντικών, φυτοφαρμάκων και

άλλων ειδών καθημερινής χρήσης, μέσω των οποίων μπορεί να γίνει έμμεση έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού στους ανεπιθύμητους αυτούς παράγοντες.

Όπως και με τα οξείδια του αζώτου, σήμερα, ένας μεγάλος αριθμός κανονισμών σε παγκόσμιο επίπεδο επιβάλλει τη σημαντική μείωση των εκπομπών των οργανικών ρύπων στον αέρα εσωτερικού και εξωτερικού χώρου [Khan & Ghosal 2000]. Το πρόβλημα όμως της εκπομπής τους εξακολουθεί και παραμένει λόγω της καθολικής χρήσης των ενώσεων αυτών σε καθημερινές εφαρμογές.

1.3 Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Στα πλαίσια της προσπάθειας ανάπτυξης τεχνολογιών αντιρρύπανσης για τον έλεγχο και τη μείωση της αέριας ρύπανσης το ενδιαφέρον των ερευνητών στράφηκε αρχικά στη χρήση των παραδοσιακών μεθόδων αντιρρύπανσης (destruction technologies) [Khan & Ghosal 2000]. Η εφαρμογή ωστόσο πολλών από τις μεθόδους αυτές φάνηκε να παρουσιάζει πρακτικές δυσκολίες και εμπόδια είτε γιατί πολλές από τις εν λόγω τεχνολογίες δεν δύναται να εφαρμοστούν σε αέρια συστήματα (π.χ. βιοφιλτράρισμα, χλωρίωση) είτε γιατί η εφαρμογή τους κρίνεται ενεργειακά και οικονομικά απαγορευτική (πχ θερμική οξείδωση) [Wang et al.1998; 2007; Khan & Ghosal 2000]. Μερική λύση στο πρόβλημα της βελτίωσης της ποιότητας του αέρα φαίνεται να έχει δώσει τις τελευταίες δεκαετίες η αξιοποίηση και βελτίωση των τεχνικών ανάκτησης και ιδιαίτερα της τεχνικής της προσρόφησης (*Absorption technology*) [William & Lead 1997;Khan & Ghosal 2000; USEPAc]. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη χρήση φίλτρων και άλλων υλικών ρόφησης με στόχο την προσρόφηση σωματιδίων, οσμών και πτητικών ενώσεων στη μάζα του ροφητικού υλικού, και κατ' επέκταση τη βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντα αέρα μέσω της απομάκρυνσή τους από αυτόν. Ιδιαίτερα προσφιλής δε έχει γίνει η χρήση συστημάτων ενεργού άνθρακα (*Granular activated carbon*) καθώς αποδεικνύεται ότι η τεράστια εσωτερική υποδομή του σε πόρους και μικροπόρους παρέχει ένα σημαντικά μεγάλο επιφανειακό ανάπτυγμα πάνω στο οποίο δύναται να προσροφηθούν φυσικά ένας σημαντικός αριθμός χημικών ενώσεων [Ruhl 1993; Stenzel 1993; Ray 1997; Khan & Ghosal 2000]. Ωστόσο για την ανάκτηση αέριων ρυπαντών έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες κλασσικές φυσικοχημικές μέθοδοι όπως η μέθοδος της συμπύκνωσης, της καθίζησης, της διήθησης καθώς και τεχνικές διαχωρισμού με μεμβράνες [Patkar & Laznow 1992; Khan & Ghosal 2000].

Αν και η εφαρμογή των τεχνολογιών ανάκτησης έχει θετικά αποτελέσματα στον χειρισμό του προβλήματος της αέριας ρύπανσης, ωστόσο η χρήση τους δεν αποτελεί ουσιαστικό τρόπο επίλυσης [Freeman 1989; Hoffman et al.1995; Robertson 1996; Zhao & Yang 2003].

Οι εν λόγω τεχνολογίες φαίνεται να μετατοπίζουν το πρόβλημα της αέριας ρύπανσης, καθώς αφορούν στη μεταφορά των ρύπων από τη μια φάση στην άλλη και όχι την καταστροφή τους, πρόκειται δηλαδή για μη- καταστρεπτικές μεθόδους, ενώ σε πολλές περιπτώσεις απαιτούν τη λήψη και την εφαρμογή περαιτέρω μέτρων για τη διάθεση και επεξεργασία των συλλεγόμενων προσροφητικών υλικών ώστε να εξαιρεθεί ο κίνδυνος εκπομπής ρυπογόνων ουσιών στην ατμόσφαιρα πριν την τελική απόρριψη των αποβλήτων. Η αναγκαιότητα λήψης μέτρων και τεχνολογιών καθιστά τις εν λόγω τεχνολογίες δύσκολα εφαρμόσιμες και οικονομικά μη αποδεκτές [Vatavuk et Neveril 1980; Khan & Ghosal 2000]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση της περαιτέρω διάθεσης των φίλτρων ενεργού άνθρακα επιβαρυμένων με οργανικά απόβλητα, η αποτέφρωση των οποίων ως τεχνική τελικής διάθεσης όχι μόνο δεν είναι πάντα αποτελεσματική αλλά μπορεί επίσης να οδηγήσει στην εκπομπή μεγάλων ποσοτήτων τοξικών ουσιών στην ατμόσφαιρα όπως είναι τα προϊόντα ατελούς καύσης ή τα βαρέα μέταλλα [Robertson 1996]. Ανάμεσα στα επιχειρήματα που θέλουν τις εν λόγω τεχνολογίες να μην αποτελούν καθολική λύση στο πρόβλημα της αέριας ρύπανσης αναφέρεται και το ερώτημα του κατά πόσο οι μέθοδοι αυτοί μπορούν να ανταποκριθούν αποτελεσματικά σε περιπτώσεις όπου το εύρος της συγκέντρωσης των ρύπων είναι αρκετά χαμηλό, της τάξης μερικών μερών στο δισεκατομμύριο (ppb), συγκεντρώσεις στις οποίες βρίσκονται οι ατμοσφαιρικοί ρύποι σε πραγματικές συνθήκες στο εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον, καθώς και σε διάφορες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας [VanOsdell et al.1996].

Αξίζει να αναφερθεί επίσης ότι ανάμεσα στις μεθόδους που κατά καιρούς έχουν προταθεί ως μια εναλλακτική προσέγγιση για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα στο εσωτερικό περιβάλλον βρίσκεται και η τεχνική της χρήσης αυξανόμενου εξαερισμού (*Increased ventilation*) [Wargocki et al. 2000], η πρακτική εφαρμογή της οποίας όμως φαίνεται να βρίσκει και πάλι σημαντικές αντιδράσεις καθώς τονίζεται η πιθανότητα επίτευξης αντίθετου αποτελέσματος όπου μπορεί να παρατηρηθεί αύξηση του συνολικού επιπέδου των ατμοσφαιρικών ρύπων στον εσωτερικό χώρο εξαιτίας της μεταφοράς τους από το εξωτερικό στο εσωτερικό περιβάλλον μέσω των συστημάτων εξαερισμού και ανακύκλωσης αέρα.

Στα πλαίσια αναζήτησης νέων, εναλλακτικών, αποτελεσματικών, οικονομικά αποδοτικών και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνικών αντιρρύπανσης το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στις «Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης» ή αλλιώς «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης» (*AOPs Advanced Oxidation Processes*), οι οποίες όπως αποδεικνύεται χρησιμοποιώντας φιλικά προς το περιβάλλον αντιδραστήρια μπορούν να οδηγήσουν στην ολική καταστροφή/οξειδωση των χημικών ειδών ή στη μετατροπή τους σε πλέον ακίνδυνες μορφές μέσω μιας σειράς οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων [Legrini et al. 1993; Zhao & Yhang 2003; Roark et al. 2004; Carp et al. 2004]. Μεταξύ των προχωρημένων τεχνολογιών οξειδωσης, η τεχνολογία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, γνωστή και ως

φωτοκατάλυση, αποδεικνύεται δε ένα ισχυρό εργαλείο και μια ιδιαίτερα αποτελεσματική τεχνική για την απομάκρυνση χημικών ρύπων τόσο από το νερό όσο και από τον αέρα. Η τεχνική αυτή φαίνεται να ξεπερνά τα προβλήματα που εμφανίζουν οι συμβατικές μέθοδοι αντιρρύπανσης και να πληροί ταυτόχρονα όλα τα κριτήρια μιας αποτελεσματικής, αποδοτικής και ταυτόχρονα φιλικής προς το περιβάλλον τεχνικής απορρύπανσης, καθιστώντας έτσι τη φωτοκαταλυτική τεχνολογία μια ισχυρή εναλλακτική πρόταση στον τομέα της περιβαλλοντικής αποκατάστασης [Bahnemann et al. 1993; Fox & Dulay 1993; Hoffman et al. 1995; Robertson 1996; Fu et al. 1996; Peral et al. 1997; Mills 1997; Ollis 2000; Tompkins 2001; Kaneko & Okura 2002; Zhao & Yang 2003; Hermann 2005; 2007].

Η δυνατότητα εφαρμογής της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας στον τομέα της περιβαλλοντικής ρύπανσης αποδείχτηκε για πρώτη φορά από τους Frank και Bard, οι οποίοι στην εργασία τους το 1974 ανέφεραν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση κυανιούχου άλατος σε υγρά συστήματα [Frank & Bard 1977a; 1977b]. Το έναυσμα για την εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας είχαν δώσει ωστόσο νωρίτερα οι Fujishima και Honda [Fujishima & Honda 1972], οι οποίοι στις αρχές του '70 παρατήρησαν το φαινόμενο της φωτοευαίσθητης διάσπασης του νερού σε ηλεκτρόδια ημιαγωγού διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2). Τα αποτελέσματα της πρωτοποριακής τους εργασίας έκαναν σύντομα τους επιστήμονες να συνειδητοποιήσουν ότι η εν λόγω τεχνολογία θα μπορούσε να εφαρμοστεί ως τεχνική για τον καθαρισμό ρυπασμένου νερού [Sirisuk et al. 1999; Hermann et al. 1999; Kwon et al. 2008]. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των ημιαγωγών στη συνέχεια και η δυνατότητα παρασκευής και χρήσης πλέον ακινητοποιημένων φωτοκαταλυτικών συστημάτων [Matthews 1987; Miller & Fox 1993; Negishi et al. 1995; Heller 1995; Sopyan et al. 1996a; 1996b; Birnie et al. 2006] έδωσε νέα ώθηση για την εφαρμογή της φωτοκατάλυσης και στον τομέα της εξυγίανσης του αέρα καθώς αποδείχτηκε η δυνατότητα απομάκρυνσης αέριων ρυπαντών σε ακόμη υψηλότερα ποσοστά από αυτά που αναφέρονταν για τα υγρά συστήματα [Lichtin & Avudaitai 1996; Kwon et al. 2008].

Πράγματι σήμερα, αν και πολλά ερωτήματα παραμένουν ακόμη αναπάντητα, η ανωτερότητα της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας στην εξυγίανση του αέρα αποτελεί κοινό τόπο ανάμεσα στους ερευνητικούς κύκλους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ενός σημαντικού αριθμού μελετών, η τεχνολογία της φωτοκατάλυσης μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη οξειδωση και συνεπώς καταστροφή μιας πληθώρας οργανικών αλλά και ανόργανων ρυπαντών, αντιμετωπίζοντας έτσι ουσιαστικά το πρόβλημα της ρύπανσης και όχι απλά μεταθέτοντάς το, και ξεπερνώντας τα προβλήματα εκλεκτικότητας που εμφανίζουν πολλές από τις παραδοσιακές μεθόδους αντιρρύπανσης [Hermann et al. 1995; Hoffmann et al. 1995; Robertson 1996; Peral et al. 1997; Alberici & Jardim 1997; Zhao & Yang 2003; Mo et al. 2005; Wang et al. 2007]. Η ευρεία δραστηριότητα και υψηλή αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής μεθόδου αποδίδεται στη δράση των ριζών υδροξυλίου (OH), οι οποίες

σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη και αποτελούν σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη που επικρατεί ανάμεσα στους ερευνητικούς κύκλους γύρω από το μηχανισμό της φωτοκατάλυσης το κύριο οξειδωτικό μέσο της φωτοκαταλυτικής διεργασίας [Hoffman 1995; Fu et al. 1996; Herrmann et al. 2007]. Οι Herrmann et al. μάλιστα υπογραμμίζοντας την υψηλή αποτελεσματικότητα της μεθόδου αναφέρουν ότι οι OH[·] αποτελούν τα πιο ισχυρά οξειδωτικά μέσα μετά το φθόριο και είναι ικανές να αδρανοποιήσουν ακόμη και τις πιο βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που απαντώνται τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση [Herrmann et al. 2005; 2007].

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου τονίζονται επίσης οι ιδιαίτερα χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις, το χαμηλό κόστος καθώς και η ασφάλεια εφαρμογής της [Bahnmann et al. 1993; Ollis 2000; Bouzaza & Laplanche 2002; Zhao & Zang 2003; Mo et al. 2009; Kwon et al. 2008]. Όπως αποδεικνύεται, η εφαρμογή της μεθόδου με αρκετά υψηλές αποδόσεις ακόμη και σε συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρικές πιέσεις) από τη μία, και η χρήση ακτινοβολίας ως μόνη ενεργειακή απαίτηση για την έναρξη των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων από την άλλη, η οποία και μπορεί να παρέχεται χωρίς περαιτέρω κόστος είτε απευθείας από τον ήλιο είτε από κάποια άλλη τεχνητή πηγή φωτός, καθιστά την εν λόγω τεχνολογία αντιρρूपανσης μια οικονομικά συμφέρουσα λύση και μια ασφαλή και φιλική προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο πρακτική. Επιπλέον, η υψηλή διαθεσιμότητα μια πληθώρας ημιαγωγών σε χαμηλό κόστος παρασκευής και διάθεσης και η ασφάλεια στη χρήση τους χωρίς περαιτέρω απαιτήσεις για μέτρα και τεχνολογίες τόσο για την προστασία του περιβάλλοντος όσο και για την ανθρώπινη υγεία, σε συνδυασμό με τις ανύπαρκτες απαιτήσεις της μεθόδου για επιπρόσθετα χημικά οξειδωτικά μέσα πέραν του μοριακού οξυγόνου της ατμόσφαιρας, το οποίο βρίσκεται σε αφθονία (20%) και αποτελεί ένα ήπιο οξειδωτικό μέσο σε σχέση με τα άλλα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούν άλλες τεχνολογίες οξείδωσης (π.χ. όζον O₃, υπεροξειδίο του υδρογόνου H₂O₂ κτλ), μειώνει ακόμη περισσότερο το κόστος της μεθόδου και αυξάνει σημαντικά το συντελεστή ασφαλείας εφαρμογής της. Το δίχως άλλο, τα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης επικροτούν την άμεση και καθολική εφαρμογή της μεθόδου για την εξυγίανση της ποιότητας του αέρα και καθιστούν την εν λόγω τεχνική μια ισχυρή εναλλακτική στα πλαίσια της προσπάθειας περιβαλλοντικής αποκατάστασης.

1.4 Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΚΥΡΙΩΝ ΚΑΤΗΓΟΡΙΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ NO_x ΚΑΙ VOCs

Η ικανότητα της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας να απομακρύνει τα οξειδία του αζώτου καταστρέφοντάς τα αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1994 από τους Ibusuki και Tacheucki

[Ibusuki & Tacheucki 1994]. Σήμερα, ένας σημαντικός αριθμός πειραματικών μελετών επιβεβαιώνει τη δυνατότητα πλήρους απομάκρυνσης των εκπομπών του NOx από το αέριο περιβάλλον μέσω της τεχνολογίας της φωτοκατάλυσης χρησιμοποιώντας μια πληθώρα φωτοκαταλυτικών συστημάτων [Anro 1997; Heck 1999; Lim et al. 2000; Hashimoto 2000;2001; Zhang et al. 2001; Dalton et al. 2002; Devahasdin et al. 2003; Ichiura et al. 2003; Lin et al. 2006; Wang 2007 Shelimov et al. 2008]. Σε εργασία τους οι Hashimoto et al.[2001] παρουσίασαν την ικανότητα δειγμάτων διοξειδίου του τιτανίου με ζεόλιθο να καταστρέφουν το NO και το NO₂ από αέριο περιβάλλον υψηλής συγκέντρωσης NO της τάξης των 10 ppm κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, αναφέροντας αποδόσεις που άγγιξαν σχεδόν το 100% για αρχικούς χρόνους ακτινοβολίας. Σε αντίστοιχα υψηλές συγκεντρώσεις αέριου ρύπου οι Shelimov et al.[2008] επιβεβαίωσαν τη φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα του διοξειδίου του τιτανίου το οποίο βρισκόταν διασκορπισμένο σε υπόστρωμα αλουμίνας, να αποικοδομεί το NO, ενώ οι Ichiura et al.[2003] ανέφεραν αντίστοιχα αποτελέσματα χρησιμοποιώντας φύλλα διοξειδίου του τιτανίου (*titanium dioxide sheets*) εμπλουτισμένα με μεταλλικές ενώσεις.

Παρά όμως την αποδεδειγμένη ικανότητα της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας να καταστρέφει τα οξείδια του αζώτου οξειδώνοντάς τα πολλά ερωτήματα παραμένουν ακόμη αναπάντητα σχετικά με τις δυνατότητες της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας και των φωτοκαταλυτικών συστημάτων έναντι του NO κάτω από διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας, ακτινοβολίας και συγκεντρώσεις ρύπου, ενώ αυξημένο ενδιαφέρον για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του NO αποκτά και η διεξοδικότερη μελέτη του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO. Σύμφωνα με τους Lim et al. [2000] οι παράγοντες αυτοί φαίνεται να επηρεάζουν, άλλοι περισσότερο άλλοι λιγότερο, την πορεία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO και την απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων. Επιπλέον, όλο και πιο συχνά πλέον τίθεται το ερώτημα του τι συμβαίνει σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας και κυρίως σε συγκεντρώσεις ρύπου αντίστοιχες με αυτές που καταγράφονται στο εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον. Η συμπεριφορά των φωτοκαταλυτικών συστημάτων κάτω από συνεχώς μεταβλητές εξωτερικές συνθήκες όπως είναι οι πραγματικές συνθήκες έχει αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία όχι μόνο για την κατανόηση των μηχανισμών των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα φωτοκαταλυτικά συστήματα, αλλά επίσης για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των συστημάτων αυτών σε περίπτωση ενσωμάτωσης της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας σε πρακτικές εφαρμογές περιβαλλοντικής αντιμετώπισης των εκπομπών οξειδίου του αζώτου, και κατ' επέκταση για την ανάπτυξη και τη βελτιστοποίηση της απόδοσής τους στις συνθήκες αυτές.

Η ανάγκη ανάπτυξης και αξιοποίησης της τεχνολογίας της φωτοκατάλυσης και της κατανόησης των αρχών που τη διέπουν είναι σύμφωνα με τους Devahasdin et al.[2003] έργο υψίστης σημασίας καθώς η εν λόγω τεχνολογία αποτελεί μια ιδιαίτερα αποδοτική, οικονομικά

προσοδοφόρα και κυρίως φιλικά περιβαλλοντική λύση για τη μείωση των επιπέδων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Οι ίδιοι μελετώντας τη δυναμική της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των οξειδίων του αζώτου υπογράμμισαν τη συμβολή της τεχνολογίας αυτής στη μείωση των εκπομπών NO από τα καυσαέρια υποστηρίζοντας ότι η εν λόγω τεχνολογία ξεπερνά ακόμη και τους περιορισμούς και τα προβλήματα που εμφανίζει η τεχνολογία της φωτοκαταλυτικής διάσπασης, η οποία και αποτελεί την κύρια εναλλακτική τεχνολογία επεξεργασίας για την αντιμετώπιση των εκπομπών NO_x [Bowering et al. 2006], ενώ αποτελεί μια απλή και εύκολη στο χειρισμό τεχνική αντιρρύπανσης με άμεσα αποτελέσματα. Ειδικότερα, σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, κάτω από την επίδραση της ακτινοβολίας και παρουσία νερού και οξυγόνου η φωτοκαταλυτική οξειδωση του μονοξειδίου του αζώτου οδηγεί αρχικά σε μετατροπή (οξειδωση) του σε διοξείδιο του αζώτου (NO₂) και στη συνέχεια σε νιτρικό οξύ (HNO₃), το οποίο φαίνεται να αποτελεί το κύριο τελικό προϊόν της φωτοκαταλυτικής διεργασίας [Devahasdin et al. 2003]. Αντίθετα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Zhang et al. [2001], η φωτοκαταλυτική διάσπαση οδηγεί κυρίως στο σχηματισμό υποξειδίου του αζώτου (N₂O) και σε μικρότερες ποσότητες σε έκλυση N₂, NO₂ και O₂. Η πλήρης οξειδωση του NO σε HNO₃ λύνει το πρόβλημα των πρόσθετων μέτρων διάθεσης και χειρισμού των τελικών προϊόντων της αντίδρασης που αντιθέτως αντιμετωπίζει η εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής διάσπασης. Το HNO₃ μπορεί εύκολα να απορροφηθεί και να χρησιμοποιηθεί από τους μικροοργανισμούς και τα φυτά, ενώ μπορεί επίσης να αποτελέσει πρώτη ύλη για τα λιπάσματα. Αντιθέτως, το N₂O αποτελεί στοχοποιημένο ρύπο των περιβαλλοντικών κανονισμών και απαιτεί την εφαρμογή τεχνικών για την περαιτέρω διάθεση και επεξεργασία του. Πέραν των ωφελειών που έχει η πλήρης οξειδωση του NO, μεταξύ των πλεονεκτημάτων της μεθόδου αναφέρονται επίσης η ευκολία και ασφάλεια της χρήσης της τεχνολογίας αυτής καθώς και το χαμηλό κόστος σε σχέση με τις υψηλές αποδόσεις.

Παράλληλα με το ενδιαφέρον για τα οξειδία του αζώτου, στα πλαίσια της προσπάθειας εξυγίανσης του αέρα το ενδιαφέρον των ερευνητών έχει στραφεί και στη δυνατότητα εφαρμογής της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας για την αντιμετώπιση των εκπομπών των οργανικών ρύπων και ειδικότερα των πτητικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Αν και η έρευνα στον τομέα αυτό βρίσκεται ακόμη σε αρκετά πρώιμο στάδιο με πολλά ερωτήματα να παραμένουν αναπάντητα, τα μέχρι τώρα αποτελέσματα είναι θετικά αποδεικνύοντας τη δυνατότητα φωτοκαταλυτικής οξειδωσης αρκετών οργανικών ενώσεων, ανάμεσα στις οποίες βρίσκονται και οι ενώσεις του βενζολίου και του τολουολίου [Fu et al. 1995; Turchi et al. 1995; Jacoby et al. 1996; Obee 1996; Hennezel et al. 1998; Augugliaro et al. 1999; Cao et al. 2000; Chapuis et al. 2002; Strini et al. 2005; Li et al. 2005]. Ειδικότερα, σε μελέτη τους οι Cao et al. [2000] παρουσίασαν την ικανότητα διαφόρων δομών TiO₂, αποτελούμενων από σωματίδια μεγέθους μερικών νανομέτρων να φωτοκαταλύουν το τολουόλιο. Αντίστοιχα, σημαντική μείωση της συγκέντρωσης βενζολίου, τολουολίου και ξυλολίων μετά από μια ώρα

ακτινοβόλησης, η οποία έφτασε το 70%, 60% και 50% αντίστοιχα, ανέφεραν οι Pichat et al.[2000] κατά την επεξεργασία αέριου μίγματος των εν λόγω ενώσεων (BTX) χρησιμοποιώντας διοξείδιο του τιτανίου ως φωτοκαταλύτη σε αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης. Υψηλούς ρυθμούς φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης της τάξης του 90% ανέφεραν και οι Fu et al.[2000] κατά την επεξεργασία αέριου ρεύματος βενζολίου υψηλής συγκέντρωσης της τάξης μερικών εκατοντάδων ppm, ενώ αντίστοιχα σημαντικές αποδόσεις αναφέρθηκαν και για άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις όπως η φορμαλδεΐδη και το 1-3-7 βουταδιένιο [Obee και Brown 1995].

Ωστόσο, είναι γεγονός ότι η αποτελεσματικότητα και αποδοτικότητα της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας έχουν κατά καιρούς αμφισβητηθεί και διάφορα ερωτήματα έχουν τεθεί σχετικά με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της μεθόδου στην αντιμετώπιση των οργανικών ενώσεων. Μελέτες αποδεικνύουν ότι σε αρκετές περιπτώσεις η εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής διεργασίας δεν οδηγεί σε πλήρη οξειδωση των ρύπων ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$). Αντιθέτως, υπογραμμίζεται ότι διάφορες παράμετροι μπορούν να οδηγήσουν στη διακοπή της οξειδωσης των ρύπων και στο σχηματισμό ενώσεων όπως αλδεΐδες, κετόνες και οξέα, πολλές από τις οποίες μπορεί να είναι τοξικές, ερεθιστικές και λιγότερο αποδεκτές για την ανθρώπινη υγεία και ασφάλεια από ότι οι προκατόχοί τους, καθιστώντας έτσι τη φωτοκαταλυτική διεργασία ως μια επιπλέον πηγή ρύπανσης [Sun et al.2008; Mo et al.2009]. Επιπλέον, ανάμεσα στα μειονεκτήματα της μεθόδου αναφέρεται και η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) ως τελικό προϊόν της διεργασίας, το οποίο και θεωρείται ένας από τους κυριότερους ρυπαντές σήμερα λόγω της συμβολής του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Αν τα ερωτήματα αυτά παραμένουν, είναι αποδεκτό ανάμεσα στους ερευνητικούς κύκλους ότι η φωτοκατάλυση αποτελεί την κυριότερη εναλλακτική προσέγγιση για την αντιμετώπιση των οργανικών ενώσεων και μια βιώσιμη τεχνολογία αντιρρύπανσης χάρη στα σημαντικά πλεονεκτήματα που εμφανίζει έναντι των παραδοσιακών τεχνολογιών αντιρρύπανσης. Ανάμεσα στα επιχειρήματα που θέλουν τη φωτοκαταλυτική τεχνολογία ένα ισχυρό και πιθανώς καθολικό εργαλείο στην αντιμετώπιση των εκπομπών των οργανικών ρύπων αναφέρεται η άποψη ότι ακόμη και αν δεν επιτευχθεί πλήρης οξειδωση των οργανικών ενώσεων σε CO_2 και H_2O , ακόμη και τότε, η εφαρμογή της τεχνολογίας της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης επιτρέπει την απομάκρυνση πολύ ισχυρά βλαβερών ουσιών από τον αέρα. Από την άλλη, απαντώντας στους ισχυρισμούς που θέλουν τη φωτοκαταλυτική τεχνολογία πηγή παραγωγής CO_2 , αναφέρεται ότι η συνολικά παραγόμενη ποσότητα CO_2 είναι αμελητέα συγκριτικά με τις συνολικές εκπομπές CO_2 στην ατμόσφαιρα από τις υπόλοιπες ανθρώπινες δραστηριότητες. Σύμφωνα δε με τους ίδιους ισχυρισμούς προτείνεται ακόμη και η δυνατότητα αποφυγής εκπομπών CO_2 με συνδυασμένη χρήση της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας και των τεχνικών ανάκτησης CO_2 όπως είναι η χρήση φυσικών ροφητών CO_2 (*CO_2 capturing technologies* ή *natural CO_2 sinks*) [Bowering et al. 2006]. Οι Αο

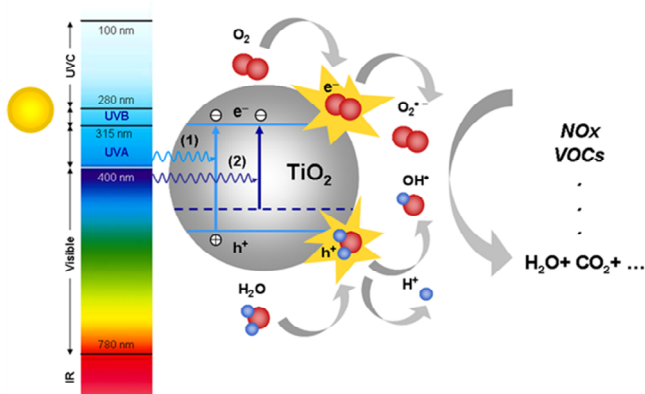
και Lee [2005] και οι Tao et al.[2005] παρουσιάζουν χαρακτηριστικά τη χρήση ενός τέτοιου υβριδικού συστήματος φωτοκατάλυσης-προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα και αποδεικνύουν ότι η συνδυαστική εφαρμογή των τεχνολογιών αυτών μπορεί να αυξήσει σημαντικά το ποσοστό απομάκρυνσης των ΒΤΧ από τον αέρα, ακόμη και σε επίπεδα συγκεντρώσεων ρύπων αντίστοιχα με αυτά που καταγράφονται στους εσωτερικούς χώρους αλλά και κάτω από υψηλές συνθήκες υγρασίας. Επιπλέον, υποστηρίζουν ότι ένα τέτοιο σύστημα δίνει τη δυνατότητα απομάκρυνσης και αρκετών πιθανών φωτοκαταλυτικών παραπροϊόντων/ενδιάμεσων προϊόντων της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης καθώς και του ποσοστού των πτητικών οργανικών ενώσεων που δεν αντιδρά, ενώ τέλος υπογραμμίζουν ότι το συνολικό κόστος των συστημάτων αυτών αποδεικνύεται σημαντικά χαμηλότερο σε σύγκριση με το απαιτούμενο κόστος της αποκλειστικής χρήσης των τεχνικών ανάκτησης [Ao & Lee 2005; Tao et al. 2006; Jo & Yang 2009].

Από τα παραπάνω αποδεικνύεται ότι η φωτοκαταλυτική τεχνολογία μπορεί να αποτελέσει το δίχως άλλο ένα δυνατό όπλο εργαλείο και μια βιώσιμη λύση για την αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Στα παρακάτω κεφάλαια γίνεται μια πιο αναλυτική περιγραφή των βασικών αρχών της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, του ρόλου του διοξειδίου του τιτανίου στην εφαρμογή της και του τρόπου δράσης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων διοξειδίου του τιτανίου, των μηχανισμών απομάκρυνσης του μονοξειδίου του αζώτου και των πτητικών υδρογονανθράκων βενζόλιο και τολουόλιο, ενώ τέλος αναφέρονται και κάποιες πρακτικές εφαρμογές της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας αλλά και των συναφών αυτής φωτοεπαγόμενων τεχνολογιών, στην αποκατάσταση της ποιότητας του αέρα.

2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO₂)

2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

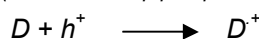
Με τον όρο φωτοκατάλυση εννοείται η κατάλυση (οξειδωση) υπό την επίδραση του φωτός. Η φωτοκαταλυτική οξειδωση περιλαμβάνει μια σειρά οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια ενός στερεού ημιαγωγού, ο οποίος με τη σειρά του είναι ικανός να παράγει ισχυρά οξειδωτικά μέσα όταν σε αυτόν προσπέσει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος [Fox & Dulay 1993; Linsebigler et al. 1995; Hoffman et al. 1995; Robertson 1996; Schiavello 1997; Mills & Le Hunte 1997].



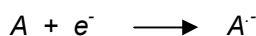
(Απορρόφηση Ακτινοβολίας / Σχηματισμός ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών)



(επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών/ παραγωγή θερμότητας)



(Οξειδωση /Αντίδραση δότη ηλεκτρονίων με τις θετικά φορτισμένες οπές)



(Αναγωγή /Αντίδραση ένωσης δέκτη ηλεκτρονίων με τα ηλεκτρόνια)

Σχήμα 2.1. Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης

Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης ξεκινά με τη διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού (VB: Valence Band) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB: Conduction Band) κατά την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με ενέργεια φωτονίου μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού (E_g : Band Gap) (Σχήμα 2.1). Η διέγερση των ηλεκτρονίων (e^-_{CB}) έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση θετικά φορτισμένων οπών (h^+) στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Τα φωτοεπαγώμενα ζεύγη ηλεκτρονίων (e^-_{CB}) και οπών

(h^+_{VB}) μπορούν στη συνέχεια να ακολουθήσουν δυο πορείες: είτε μεταφέρονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού όπου και έρχονται σε επαφή με τα προσροφημένα μόρια δέκτες και δότες ηλεκτρονίων, προκαλώντας την αναγωγή και την οξειδωσή τους αντίστοιχα, είτε μπορούν να επανασυνδεθούν (*recombination*) με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας (θερμότητα). Η επανασύνδεση των φορέων φορτίου μπορεί να συμβεί είτε στην κύρια μάζα του σωματιδίου (*bulk*) είτε στην επιφάνεια του. Τέλος, ένα άλλο φαινόμενο το οποίο και αποτελεί πιθανή πορεία της φωτοκαταλυτικής διεργασίας είναι η επανεκχώρηση (*back-donation*) του φωτοεπαγόμενου ηλεκτρονίου από την προσροφημένη ένωση στον ημιαγωγό.

Ο τρόπος που έρχονται σε επαφή οι φορείς φορτίου (e^-_{CB} και h^+_{VB}) με τους ρύπους αποτελεί μέχρι σήμερα ένα καυτό θέμα προς συζήτηση στους κόλπους της φωτοκατάλυσης. Σε γενικές γραμμές, δύο διαφορετικοί μηχανισμοί έχουν προταθεί σχετικά με τον ρόλο των φορέων φορτίου στη φωτοκαταλυτική οξειδωση των ρύπων. Ο πρώτος υποστηρίζει την ικανότητα τους να έρχονται σε άμεση επαφή με τους ρύπους που βρίσκονται ήδη προσροφημένοι στην επιφάνεια του ημιαγωγού, προκαλώντας έτσι την οξειδωση και την αναγωγή τους, φαινόμενο το οποίο και είναι ιδιαίτερα πιθανό όταν το ποσοστό προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια είναι πολύ υψηλό [Ishibashi et al. 2000; Fujishima et al. 2000]. Ο δεύτερος προϋποθέτει το σχηματισμό των ιδιαίτερα δραστικών ριζών υδροξυλίου ($OH\cdot$) και ριζών οξυγόνου ($O_2\cdot^-$) στην επιφάνεια του καταλύτη και στη συνέχεια την αντίδραση αυτών με τα προσροφημένα μόρια του ρύπου. Ο σχηματισμός των οξειδοαναγωγικών αυτών ριζών αποδίδεται στην αντίδραση που λαμβάνει χώρα ανάμεσα στα φορτισμένα σωματίδια και στα μόρια νερού-ομάδες υδροξυλίου και οξυγόνου που βρίσκονται προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Σύμφωνα δε με τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που υποστηρίζουν την ισχύ του εν λόγω μηχανισμού, οι ομάδες υδροξυλίου παίζουν καθοριστικό ρόλο για τη μετέπειτα πορεία του μηχανισμού φωτοκατάλυσης καθώς φαίνεται να δεσμεύουν τις φωτοεπαγόμενες θετικές οπές, σχηματίζοντας έτσι τις ρίζες υδροξυλίου, και να εμποδίζουν την επανασύνδεση των φορέων φορτίου καθώς επιτρέπουν στα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια να έρθουν σε επαφή με τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου για να σχηματίσουν τις ιδιαίτερα οξειδωτικές ρίζες οξυγόνου [Phillips & Raupp 1992; Sun et al. 1996; Hager & Bauer 1999; Zhao & Yang 2003].

Μελέτες σήμερα επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό και τη δράση των οξειδοαναγωγικών ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια του καταλύτη με εφαρμογή της τεχνικής της φασματοσκοπίας υπερύθρων (*IR-Spectroscopy*) [Dibble & Raupp 1990; Phillips & Raupp 1992], ενώ σε αρκετές περιπτώσεις η ανάλυση της επιφάνειας με χρήση των τεχνικών της φασματοσκοπίας ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) [Nosaka & Fukuyama 1997; Nosaka et al. 1997] και φθορισμού – φωταύγειας [Nakano et al. 1995; Ishibashi et al. 1998] έχει φέρει στο φως την ύπαρξη ελεύθερων ριζών $O\cdot$, O^- και $O_3^{\cdot-}$ στην επιφάνεια, ο σχηματισμός των οποίων αποδίδεται στην

αλληλεπίδραση της ρίζας $O_2^{\cdot -}$ με τα περιβάλλοντα μόρια [Sclafani 1996]. Επιπλέον σε ορισμένες περιπτώσεις γίνεται και αναφορά στη συμμετοχή του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) στην πορεία της φωτοοξειδωσης, η παραγωγή του οποίου αποδίδεται στην αντίδραση εξουδετέρωσης δύο ριζών OH^{\cdot} [Lisenbigler 1996].

Παρά την ενδελεχή και συνεχή έρευνα στον τομέα αυτό είναι γεγονός ότι μέχρι σήμερα ο ακριβής μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης των χημικών ενώσεων παραμένει αδιευκρίνιστος. Ωστόσο ανεξάρτητα από την ακριβή πορεία της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε όλες τις περιπτώσεις υπογραμμίζεται ο καθοριστικός ρόλος των φαινομένων της διεπιφανειακής μεταφοράς και της επανασύνδεσης των φορέων φορτίου στη μετέπειτα πορεία και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Hoffman et al.[1995] και των Colombo και Bowman [1996] οι διεργασίες αυτές αποτελούν ισχυρά ανταγωνιστικές πορείες, οι οποίες καθορίζουν την απόδοση του συστήματος καθώς επηρεάζουν τον χρόνο ζωής των διάφορων ειδών που εμπλέκονται στη διεργασία. Χαρακτηριστικά δε αναφέρεται ότι οι χρόνοι σχηματισμού των φορέων φορτίου (*charge-carrier generation*) είναι της τάξης των fs, της παγίδευσης (*charge-carrier trapping*) και της επανασύνδεσης (*charge-transfer recombination*) κυμαίνονται μεταξύ 10-100ns και της μεταφοράς τους στη διεπιφάνεια στερεού-αερίου (*interfacial charge transfer*) φτάνουν έως και τα ms.

Η σημασία των ανταγωνιστικών φαινομένων στη μετέπειτα πορεία και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας γίνεται ορατή και από τον ορισμό της κβαντικής απόδοσης, (φ *quantum yield*), μέγεθος το οποίο εκφράζει το ποσοστό της φωτεινής ενέργειας που μετατρέπεται σε χημική. Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό (Εξίσωση 2.1) η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας είναι ανάλογη του ρυθμού μεταφοράς των επαγόμενων φορέων φορτίου (K_{CT} : *charge transfer process*) και αντιστρόφως ανάλογη του αθροίσματος του ρυθμού μεταφοράς και του ρυθμού επανασύνδεσής τους (K_R : *recombination rate*) [Serpone 2002; Ishibashi et al.2000]:

$$\varphi \sim \frac{K_{CT}}{K_{CT} + K_R} \quad (2.1)$$

Γίνεται συνεπώς αντιληπτό ότι για να είναι αποδοτική μια φωτοκαταλυτική διεργασία θα πρέπει να υπάρξει αποδοτικός διαχωρισμός των αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων και θα πρέπει αυτά στη συνέχεια να μεταφερθούν στη διεπιφάνεια αερίου-στερεού προς δημιουργία των ιδιαίτερα οξειδωτικών ελευθέρων ριζών, ελαχιστοποιώντας την πιθανότητα επανασύνδεσής τους. Στην ιδανική περίπτωση όπου δεν λαμβάνει χώρα επανασύνδεση των φορτίων, η κβαντική απόδοση παίρνει την ιδεατή τιμή 1. Παρόλα αυτά σε πραγματικά φωτοκαταλυτικά συστήματα η επανασύνδεση των αντίθετα φορισμένων φορτίων αποτελεί

γεγονός λαμβάνοντας χώρα τόσο μέσα στην κύρια μάζα (*bulk*) του ημιαγωγού όσο και στην επιφάνεια του [Colombo & Bowman 1996], και γι' αυτό το λόγο η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας έχει τιμή πάντα μικρότερη της μονάδας. Κλειδί στην προσπάθεια ελαχιστοποίησης της πιθανότητας επανασύνδεσης των φορέων φορτίων και στην αύξηση της απόδοσης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων φαίνεται να αποτελεί ο στερεός ημιαγωγός, η επιλογή και τα χαρακτηριστικά του οποίου αποδεικνύεται ότι επηρεάζουν την πορεία και την απόδοση της φωτοκατάλυσης. Ο ημιαγωγός παρέχει τη στερεή επιφάνεια πάνω στην οποία δύναται να προσροφηθούν και να αντιδράσουν οι χημικές ενώσεις, ενώ ταυτόχρονα εξασφαλίζει την έναρξη, διάδοση και τον τερματισμό των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων μέσω της ικανότητας του να απορροφά φωτόνια και να παράγει οξειδοαναγωγικά μέσα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μιας σειράς μελετών τα δομικά και επιφανειακά-μορφολογικά χαρακτηριστικά του ημιαγωγού επηρεάζουν τόσο την απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, όσο και τους ρυθμούς μεταφοράς των e^-_{CB} και h^+_{VB} στην επιφάνεια του ημιαγωγού και των οξειδοαναγωγικών δράσεων τους με τα προσροφημένα μόρια ρύπου αλλά και την πιθανότητα επανασύνδεσης τους [Kaneko & Okura 2002]. Οι ενεργειακές θέσεις των στοιβάδων του ημιαγωγού, το κρυσταλλικό πλέγμα και η ύπαρξη ρωγμών ή γενικότερα άλλων ατελειών, το μέγεθος των σωματιδίων, η τραχύτητα, η πολυπλοκότητα και γενικότερα το ανάπτυσμα της επιφάνειας του ημιαγωγού πάνω στην οποία θα προσροφηθούν οι χημικές ενώσεις, αναφέρονται ανάμεσα στους σημαντικότερους παράγοντες που φαίνεται να επιδρούν στην πορεία των επιμέρους ανταγωνιστικών φαινομένων και να καθορίζουν την τελική τιμή της φωτοκαταλυτικής απόδοσης [Serpone 1997; Linsebingler et al. 1995; Fox et al. 1993; Mimic et al. 1993]. Συνεπώς, η επιλογή του κατάλληλου ημιαγωγού αλλά και η ρύθμιση των μορφολογικών και επιφανειακών χαρακτηριστικών του αποτελεί έργο θεμελιώδους σημασίας στη διεργασία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης και δύναται να προκαλέσει κατακόρυφη αύξηση της απόδοσης του ποσοστού μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε χημική και κατ' επέκταση σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος.

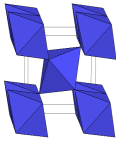
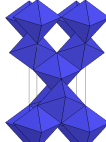
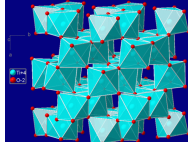
2.2 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO₂)

Στα πλαίσια της προσπάθειας που έχει ξεκινήσει τα τελευταία χρόνια με στόχο την αποκατάσταση της ποιότητας του αέρα με τη χρήση της τεχνολογίας της φωτοκατάλυσης, το ενδιαφέρον των ερευνητών έχει στραφεί σε ένα μεγάλο αριθμό ημιαγωγίμων ενώσεων για την ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών συστημάτων και ειδικότερα σε ενώσεις οξειδίων του μετάλλου και σουλφίδια ανάμεσα στις οποίες το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂), το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), το διοξειδίου του ζirkονίου (ZrO₂), το τριοξείδιο του βολφραμίου (WO₃),

το θειούχο κάδμιο (CdS), ο θειούχος ψευδάργυρος (ZnS) [Fox 1983; Hoffman et al.1995; Robertson 1996; Ollis 2000]. Μεταξύ των διαφόρων ημιαγωγών που κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί στα φωτοκαταλυτικά συστήματα, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) φαίνεται να μονοπωλεί το ενδιαφέρον των ερευνητών και έχει αναδειχτεί μέχρι στιγμής ο καταλληλότερος υποψήφιος στον τομέα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης για τον καθαρισμού τόσο του νερού όσο και του αέρα [Chen et al.1997; Litter et al.1999; Fujishima et al.1999; 2000; Hager et al.2000; Ollis 2000; Dalton et al. 2002; Demeestere et al. 2003] εμφανίζοντας σημαντικά πλεονεκτήματα και εξαιρετες φυσικοχημικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες έναντι των άλλων ημιαγωγών [Huang et al. 1999; Hager et al. 2000; Degussa CL 2002; Zhao & Yang 2003; Fujishima & Zhang 2006; Kwon et al. 2008].

Το διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί ένα από τα πιο βασικά υλικά στην καθημερινή μας ζωή. Χρησιμοποιείται ευρέως σε μια ποικιλία προϊόντων όπως φαρμακευτικά προϊόντα, καλλυντικά προϊόντα, είδη καλλυπτισμού και περιποίησης, χρώματα βαφές, ακόμη και τρόφιμα (E171/χρωστική). Στις μέρες μας, η ετήσια κατανάλωση διοξειδίου τιτανίου στον πλανήτη υπερβαίνει τα τρία εκατομμύρια τόνους. Το διοξείδιο του τιτανίου βρίσκεται συνήθως σε μορφή σκόνης λευκού χρώματος, η οποία είναι χημικώς αδρανής, μη τοξική και φιλική προς το περιβάλλον. Το TiO_2 απαντάται στη φύση σε τρεις κύριες κρυσταλλικές δομές: α) τον ανατάση (*anatase*), ο οποίος είναι σταθερός σε χαμηλές θερμοκρασίες (σε υψηλότερες μετατρέπεται σε ρουτίλιο) β) το ρουτίλιο (*rutile*), το οποίο είναι σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες και για το λόγο αυτό απαντάται συνήθως σε πυριγενή πετρώματα και γ) τον μπρουκίτη (*brookite*) [Tatsuma et al.1999; Kikuchi et al.1997]. Από τις τρεις αυτές δομές, οι δομές του ανατάση και του ρουτιλίου μονοπωλούν το ενδιαφέρον των ερευνητών εξαιτίας των δομικών και φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους [Linsebingler et al.1995; Fujishima et al. 1999]. Τόσο η δομή του ανατάση όσο και του ρουτιλίου μπορεί να αποδοθεί με αλυσίδες $Ti^{4+}-O_6$ οκταέδρων, στο κέντρο των οποίων βρίσκονται τοποθετημένα τα ιόντα τιτανίας (Ti^{4+}) ενώ έξι ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) το περιβάλλουν. Οι δυο δομές ωστόσο διαφοροποιούνται τόσο ως προς την παραμόρφωση όσο και τον τρόπο συναρμολόγησης των οκταέδρων. Ειδικότερα, αποδεικνύεται ότι οι αποστάσεις ανάμεσα στα άτομα Ti-Ti είναι μεγαλύτερες στον ανατάση από ότι στη δομή του ρουτιλίου σε αντίθεση με τις αποστάσεις των δεσμών Ti-O, όπου αναφέρονται να είναι μεγαλύτερες στο ρουτίλιο. Επιπλέον στη δομή του ρουτιλίου κάθε οκτάεδρο βρίσκεται σε επαφή με δέκα γειτονικά οκτάεδρα, ενώ στον ανατάση με οκτώ. Οι διαφορές στη δομή των δυο φάσεων προσδίδουν σε αυτές διαφορετικές ιδιότητες. Από θερμοδυναμική άποψη η φάση του ανατάση είναι μια μετασταθής φάση [Zhang et al. 2000]. Θερμική επεξεργασία του TiO_2 σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $450^{\circ}C$ οδηγεί σε μετασχηματισμό της φάσης του ανατάση σε ρουτίλιο. Από την άλλη, το ρουτίλιο παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Στον πίνακα 1 συνοψίζονται τα κυριότερα στοιχεία σχετικά με τη δομή και τις ιδιότητες των τριών δομών του TiO_2 .

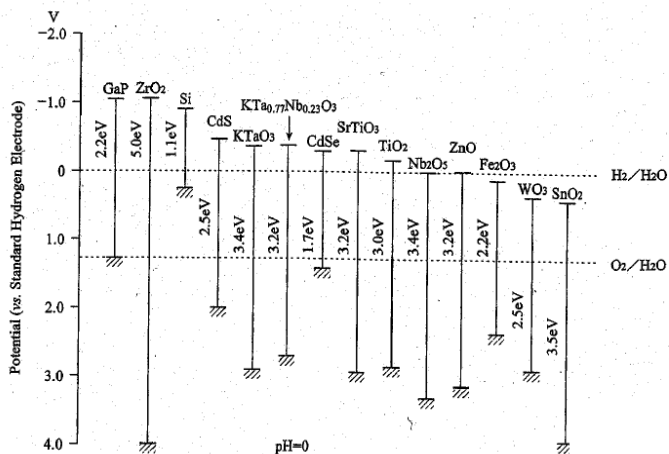
Πίνακας 2.1. Ιδιότητες και σχεδιαγράμματα δομής ρουτίλιου, ανατάσης και μπρουκίτης.

	Ρουτίλιο	Ανατάσης	Μπρουκίτης
Ενεργειακό Χάσμα (E_g)	3.02 eV	3.23 eV	
Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού (ΔG°)	-212.6 kcal·mol ⁻¹	-211.4 kcal·mol ⁻¹	
Ευκίνησια ηλεκτρονίων κατά Hall	0.1 cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	4-20 cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	
Ειδικό βάρος (ρ_{H_2O} στους 25°C)	4.250	3.894	4.08-4.18
Δείκτης διάθλασης (633nm)	2.8	2.5	
Απόσταση δεσμού Ti-O	1.959Å	1.917Å	
Αλλαγές	Σημείο Τήξης 1858°C	Σε T>550 °C μετατρέπεται σε ρουτίλιο	Σε T> 750 °C μετατρέπεται σε ρουτίλιο
Διηλεκτρική Σταθερά	114	31	
Κρυσταλλική Δομή	 <p>Κρύσταλλοι πρισματικοί, ορισμένες φορές επιμηκυμένοι, σπάνια πυραμιδοειδείς</p>	 <p>Κυρίως κρύσταλλοι πυραμιδοειδείς (οι κρύσταλλοι έχουν τη μορφή διπλής πυραμίδας) Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται και σχηματισμός επίπεδων ή πρισματικών κρυστάλλων</p>	 <p>Κρύσταλλοι κυρίως επίπεδοι, επιμηκυμένοι και γραμμωτοί παράλληλα προς το μήκος τους. Σε ορισμένες περιπτώσεις εμφανίζουν πρισματικό, ψευδοεξαγωνικό ή πυραμιδικό σχηματισμό</p>

Πηγή Fujishima et al.1999

Το διοξείδιο του τιτανίου έχει αποδειχτεί σήμερα ένας πράγματι εξαιρετος φωτοκαταλύτης. Η εξαιρετη φωτοκαταλυτική του ικανότητα αποδίδεται στις ιδιαίτερα ευνοϊκές ενεργειακές θέσεις των στοιβάδων του ημιαγωγού (Πίνακας 2.2), οι οποίες δημιουργώντας ένα ευνοϊκό χάσμα ζωνών επηρεάζουν την ικανότητά του ημιαγωγού να απορροφά ακτινοβολία και οδηγούν στον σχηματισμό ιδιαίτερα οξειδωτικών φωτοδιεγερμένων οπών (+2.53eV vs SHE) και ιδιαίτερα αναγωγικών φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων (-0.52 eV vs SHE) [Fujishima et al. 2000]. Αποδεικνύεται ότι το δυναμικό της στοιβάδας αγωγιμότητας του ημιαγωγού είναι σημαντικά υψηλότερο (περισσότερο αρνητικό) από το δυναμικό ενός αρκετά μεγάλου αριθμού ενώσεων-δεκτών e⁻ και το δυναμικό της στοιβάδας σθένους του ημιαγωγού

είναι σημαντικά χαμηλότερο (περισσότερο θετικό) από το δυναμικό των ενώσεων-δοτών e^- με αποτέλεσμα το διοξειδίο του τιτανίου να είναι ικανό να οξειδώσει έναν μεγάλο αριθμό οργανικών και ανόργανων ενώσεων ξεπερνώντας έτσι τα προβλήματα εκλεκτικότητας που εμφανίζουν πολλοί από τους υπόλοιπους ημιαγωγούς.



Σχήμα 2.2. Ενεργειακό χάσμα των πιο κοινών ημιαγωγών

Πηγή Fujishima et al. 1999

Πίνακας 2.2. Θέσεις ζωνών των πιο κοινών ημιαγωγών σε υδατικό διάλυμα pH=7

Ημιαγωγός	Ζώνη Σθένους (V vs NHE)	Ζώνη Αγωγιμότητας (V vs NHE)	Ενεργειακό Χάσμα (eV)	Μήκος Κύματος (nm)
<i>TiO₂</i>	+ 3.1	-0.1	3.0	380
<i>SnO₂</i>	+ 4.1	+0.3	3.9	318
<i>ZnO</i>	+ 3.0	-0.2	3.2	390
<i>ZnS</i>	+1.4	-2.3	3.7	336
<i>WO₃</i>	+ 3.0	+0.2	2.8	443
<i>CdS</i>	+ 2.1	-0.4	2.5	497
<i>CdSe</i>	+1.6	-0.1	1.7	730
<i>GaAs</i>	+1.0	-0.4	1.4	887
<i>GaP</i>	+1.3	-1.0	2.3	540

Πηγή Robertson 1996

Από τις τρεις φάσεις του διοξειδίου του τιτανίου ο ανατάσης εμφανίζει την υψηλότερη φωτοδραστικότητα [Fujishima et al. 1999; Zhao & Yang 2003; Yu et al. 2003; Kwon et al. 2008] με το ρουτίλιο να ακολουθεί. Η διαφορά στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ανατάσης και του ρουτιλίου οφείλεται στο διαφορετικό ενεργειακό χάσμα, το οποίο είναι 3.2eV για τον ανατάσης και 3.0 eV για το ρουτίλιο, καθώς και στα χαρακτηριστικά της δομής τους. Ειδικότερα αποδεικνύεται ότι ο ανατάσης εμφανίζει μεγαλύτερη αναγωγική δύναμη σε σχέση με το ρουτίλιο, ιδιότητα η οποία οφείλεται στο γεγονός ότι η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάσης βρίσκεται σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο (υψηλότερο κατά 0.2eV όπως υπαγορεύεται από τη διαφορά των ενεργειακών τους χασμάτων) από το αντίστοιχο του ρουτιλίου διευκολύνοντας έτσι τις αντιδράσεις σύζευξης ηλεκτρονίων μεταξύ των μορίων. Οι διαφορές

στην κρυσταλλικότητα των δύο φάσεων δε οδηγεί και σε σημαντικές διαφοροποιήσεις στην πυκνότητα της μάζας τους καθώς και στην ενεργειακή τους κατάσταση, αποτέλεσμα το οποίο με τη σειρά του επηρεάζει τις μετέπειτα ηλεκτροχημικές ιδιότητες των δυο φάσεων κάτω από την επίδραση της ακτινοβολίας [Linsenbinger et al. 1995]. Να αναφερθεί ότι συγκριτικά με τις δυο αυτές δομές του ανατάση και του ρουτιλίου, ο μπρουκίτης δεν εμφανίζει ενδιαφέρον ως φωτοκαταλύτης καθώς εμφανίζει ατέλειες στην κρυσταλλική του δομή (σε μικρό ποσοστό εμφανίζει καλά αναπτυγμένους κρυστάλλους), οι οποίες και δυσχεραίνουν σημαντικά τη φωτοδραστικότητά του [Muscat et al. 2002]. Αντίστοιχα αναφέρεται ότι και η άμορφη τιτάνια σπάνια εμφανίζει φωτοδραστικότητα εξαιτίας της ύπαρξης ατελειών στη θέση των Ti-O δεσμών, οι οποίοι δρουν ως κέντρα επανασύνδεσης των φορέων φορτίου [Ao et al. 2010].

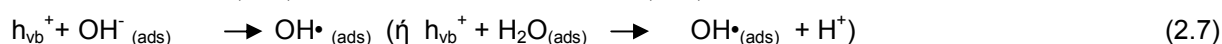
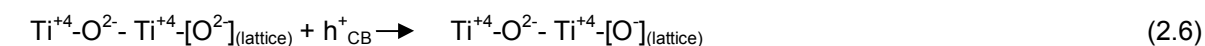
Η ικανότητα του διοξειδίου του τιτανίου να οξειδώνει και να ανάγει ένα μεγάλο αριθμό ενώσεων αποτελεί ίσως το σημαντικότερο πλεονέκτημα της εφαρμογής του στον τομέα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης. Ωστόσο η χρήση του TiO₂ ως φωτοκαταλύτη εμφανίζει και άλλα πλεονεκτήματα, τα οποία κρίνονται ιδιαίτερα σημαντικά για την ενσωμάτωση του υλικού αυτού σε πραγματικά συστήματα αντιρρύπανσης και σε καθημερινές πρακτικές εφαρμογές. Ανάμεσα στα σημαντικότερα πλεονεκτήματα αναφέρεται η ικανότητα του υλικού να ενεργοποιείται σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και ακτινοβολίας χωρίς περαιτέρω ενεργειακές απαιτήσεις καθώς και η δυνατότητα λήψης υψηλών αποδόσεων ακόμη και σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων [Zhao & Yang 2003]. Επιπλέον, το χαμηλό κόστος του υλικού, η μεγάλη διαθεσιμότητά του, η υψηλή αντοχή του στη φωτοδιάβρωση, η χημική σταθερότητα και η χαμηλή έως ανύπαρκτη τοξικότητά του αποτελούν εξίσου σημαντικές ιδιότητες που κάνουν τη χρήση του TiO₂ ως φωτοκαταλύτη εύκολη, ασφαλή και κυρίως οικονομικά αποδεκτή [Kwon et al. 2008]. Οι εξαιρετές δε φυσικοχημικές και κυρίως φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του TiO₂ έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης και εφαρμογής και σε άλλα πεδία όπως είναι η ανάπτυξη επιφανειών με αυτοκαθαριζόμενες και αντιθαμβωτικές ιδιότητες (*self-cleaning coatings and antifogging coatings*), η ανάπτυξη υλικών με αντιμικροβιακή δράση (καταστροφή βακτηριδίων και ιών), η ανάπτυξη συστημάτων για τον καθαρισμό αέρα (*air purifiers*) και την απομάκρυνση οσμών (*odor control*), η αντιμετώπιση εξαιρετών περιβαλλοντικών προβλημάτων (μετατροπή SO₂ απομάκρυνση υδραργύρου, διάλυση πετρελαιοκηλίδων), και τέλος η εύρεση εναλλακτικών μεθόδων θεραπείας για την αντιμετώπιση σοβαρών προβλημάτων υγείας (αδρανοποίηση καρκινικών κυττάρων) [Gerischer et al. 1992; Ireland et al. 1993; Sakai et al. 1995; Fujishima et al. 2000; Kwon et al. 2008], τοποθετώντας έτσι το διοξείδιο του τιτανίου με τη μορφή κυρίως του ανατάση στο επίκεντρο της έρευνας και της τεχνολογίας.

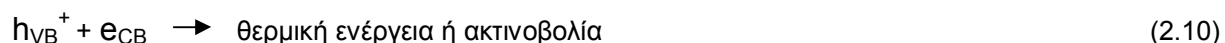
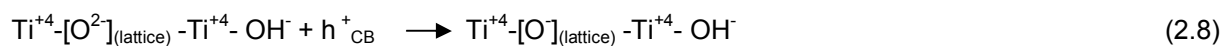
2.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ TiO₂

Η φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου στηρίζεται στην ικανότητα του ημιαγωγού να σχηματίζει ισχυρές οξειδοαναγωγικές ρίζες στην επιφάνειά του μετά από απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκος κύματος μικρότερο από 410nm [Linsebigler et al. 1995].

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση ξεκινά με τον σχηματισμό ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών στον ημιαγωγό (e_{CB}^- και h_{VB}^+). Στη συνέχεια, όπως φαίνεται και από τις εξισώσεις (2.2)-(2.10) οι οποίες δίνουν μια πλήρη περιγραφή της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO₂, ένα μέρος των σχηματιζόμενων e_{CB}^- που έχουν διεγερθεί στη στοιβάδα αγωγιμότητας του ημιαγωγού διαχέονται στην επιφάνειά του όπου και έρχονται σε επαφή με τα προσροφημένα μόρια οξυγόνου O_{2(ads)} προς σχηματισμό των ιδιαίτερα αναγωγικών ριζών οξυγόνου O₂^{•-}. Ένα άλλο μέρος ωστόσο παγιδεύεται στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού από τα κατιόντα Ti⁺⁴ που βρίσκονται στην επιφάνεια ή ακόμη και εσωτερικά. Τα σχηματιζόμενα επιφανειακά κατιόντα Ti⁺³ στη συνέχεια αλληλεπιδρούν με τα προσροφημένα μόρια οξυγόνου O_{2(ads)} προς σχηματισμό υπεροξειδικών ιόντων O₂⁻(ads). Από την άλλη πλευρά, οι θετικές οπές h_{VB}^+ , οι οποίες έχουν σχηματιστεί στην ζώνη σθένους του ημιαγωγού παγιδεύονται στην επιφάνεια του καταλύτη αντιδρώντας είτε με ιόντα οξυγόνου του πλέγματος Ti⁺⁴-O²⁻-Ti⁺⁴-[O²⁻]_(lattice) είτε με τις προσροφημένες στην επιφάνεια του ημιαγωγού υδροξυλικές ομάδες OH⁻(ads) προς σχηματισμό ριζών υδροξυλίου OH[•](ads). Οι θετικές οπές μπορούν ωστόσο να σταθεροποιηθούν και από τα επιφανειακά ιόντα Ti⁺⁴-[O²⁻]_(lattice)-Ti⁺⁴-OH⁻ σε πλεγματοειδές οξυγόνο Ti⁺⁴-[O^{•-}]_(lattice)-Ti⁺⁴-OH⁻ κάτω από την επιφάνεια [Hoffman et al.1995; Fujishima et al.2000; Maira et al.2001]. Η δέσμευση των σχηματιζόμενων h_{VB}^+ παίζει καθοριστικό ρόλο για την εξέλιξη και απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης καθώς εμποδίζει την επανασύνδεση των φορέων φορτίου e_{CB}^- και h_{VB}^+ και επιτρέπει στα διεγερμένα e_{CB}^- να έρθουν σε επαφή με τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου, διευκολύνοντας έτσι τη διάδοση των φωτοοξειδοαναγωγικών δράσεων και εμποδίζοντας τον άμεσο τερματισμό τους με ταυτόχρονη έκλυση θερμικής ενέργειας ή ακτινοβολίας.

Μηχανισμός Φωτοκαταλυτικής Οξείδωσης με TiO₂





Πίνακας 2.3. Χαρακτηριστικοί χρόνοι ζωής των χημικών ειδών που εμπλέκονται στον φωτοκαταλυτικό μηχανισμό TiO_2 [Martin et al. 1994].

Διεργασία	Χαρακτηριστικοί Χρόνοι
Διαχωρισμός φορτίων (<i>charge - carrier generation</i>)	
$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+)$	Fs
Παγίδευση φορτίων (<i>charge - carrier trapping</i>)	
$h_{\text{VB}}^+ + \dots\text{Ti-O-TiIV-OH} \rightarrow \dots\text{Ti-O-TiIV-OH}^+$	10 ns
$e_{\text{CB}}^- + \dots\text{Ti-O-TiIV-OH} \rightarrow \dots\text{Ti-O-TiIII-OH}$	100 ps
Επανασύνδεση φορτίων (<i>charge - carrier recombination</i>)	
$h_{\text{VB}}^+ + \dots\text{Ti-O-TiIII-OH} \rightarrow \dots\text{Ti-O-TiIV-OH}$	10 ns
$e_{\text{CB}}^- + \dots\text{Ti-O-TiIV-OH}\cdot^+ \rightarrow \dots\text{Ti-O-TiIV-OH}$	100 ns
Διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου (<i>interfacial charge transfer</i>)	
$\text{Ti-O-TiIV-OH}\cdot^+ + \text{Αναγωγικό} \rightarrow \text{Ti-O-TiIV-OH} + \text{Αναγωγικό}^+$	100 ns
$e_{\text{CB}}^- + \text{οξειδωτικό} \rightarrow \text{οξειδωτικό}^-$	ms

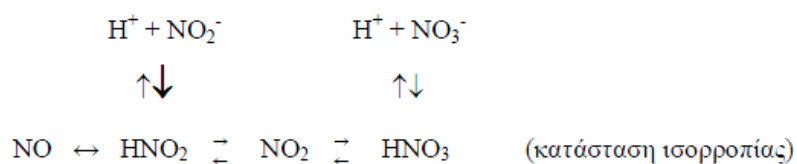
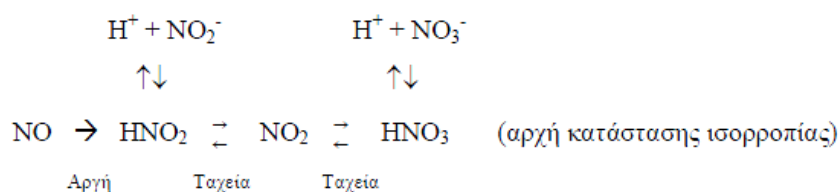
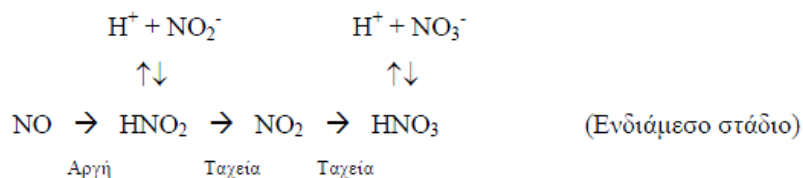
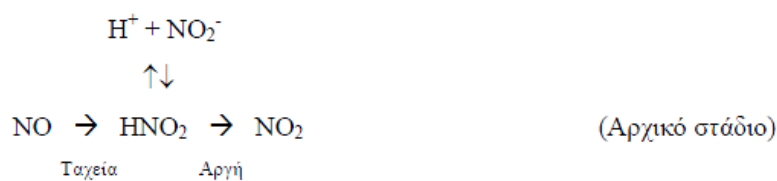
Όπως γίνεται αντιληπτό η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των χημικών ενώσεων δεν γίνεται άμεσα αλλά αντιθέτως περιλαμβάνει αρκετά πολύπλοκα ενδιάμεσα στάδια οδηγώντας πολλές φορές σε μη επιθυμητά αποτελέσματα όπως είναι ο τερματισμός της φωτοκαταλυτικής δράσης και ο σχηματισμός παραπροϊόντων. Μελέτες ωστόσο έχουν αποδείξει ότι χάρη στην υψηλή δραστικότητα των ελεύθερων ριζών δύναται η πλήρης οξείδωση των οργανικών ρύπων προς διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό (H_2O) και των ανόργανων ενώσεων σε αβλαβή ανόργανα προϊόντα όπως HNO_3 , N_2 , PO_4^{3-} κ.α. ανάλογα με την φύση του ρυπαντή. Αναφέρεται δε ότι οι φωτοκαταλυτικές ρίζες μπορούν να προκαλέσουν φωτοκαταλυτική αποδόμηση ρύπων ακόμη και σε απόσταση 500μm από την επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου. Όπως είναι βέβαια αναμενόμενο η ταχύτητα των αντιδράσεων σε αυτές τις αποστάσεις είναι μειωμένη [Tatsuma 1999].

2.4 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ NO_x ΜΕ TiO₂

Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του μονοξειδίου του αζώτου περιλαμβάνει μια σειρά ταχείες και βραδείες αντιδράσεις ανάμεσα στις ρίζες υδροξυλίου (OH•) που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη από τις αντιδράσεις ανάμεσα στις φωτοεπαγώμενες σπές $h\nu_D^+$ και στα προσροφημένα μόρια νερού, και στα προσροφημένα μόρια του ρύπου.

Σύμφωνα με τους Devahasdin et al.[2003] (σχήμα 2.3) όταν στο ετερογενές σύστημα προσπέσει υπεριώδης ακτινοβολία, οι σχηματιζόμενες ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν ταχύτατα με τα προσροφημένα μόρια του NO προς σχηματισμό νιτρώδους οξέος (HNO₂). Στο αρχικό αυτό στάδιο το προσροφημένο νιτρώδες οξύ βρίσκεται σε ισορροπία με τα εν διαστάσει ιόντα του (H⁺ και NO₂⁻), ενώ ο σχηματισμός διοξειδίου του αζώτου (NO₂) είναι ιδιαίτερα περιορισμένος. Στη συνέχεια, στο ενδιάμεσο στάδιο το HNO₂ αντιδρά περαιτέρω με τις OH• προς σχηματισμό NO₂ και H₂O. Η τρίτη κατά σειρά αντίδραση είναι η οξειδωση του NO (το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με το NO₂ στην αέρια φάση) από τις OH• οπότε και σχηματίζεται νιτρικό οξύ (HNO₃). Κατά τη διάρκεια του μεταβατικού σταδίου, τα οξέα βρίσκονται σε ισορροπία με τα εν διαστάσει ιόντα τους NO₂⁻ και NO₃⁻, οι συγκεντρώσεις των οποίων στην επιφάνεια του καταλύτη μειώνονται και αυξάνονται αντίστοιχα με την πάροδο του χρόνου ακτινοβολίας. Στο τέλος του μεταβατικού σταδίου ωστόσο, το νιτρικό οξύ με τα εν διαστάσει ιόντα του (H⁺ και NO₃⁻) αποτελούν τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης.

Καθώς η διάσταση του HNO₃ στα ιόντα του είναι ιδιαίτερα εκτεταμένη, η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων H⁺ αυξάνει σημαντικά ελαττώνοντας σημαντικά το pH του διαλύματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μετατοπιστεί αριστερά η ισορροπία $HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$ προς σχηματισμό HNO₂ και μείωση της συγκέντρωσης NO₂⁻. Το ασταθές HNO₂ υφίσταται ωστόσο περαιτέρω οξειδωση ή αναγωγή. Εν τέλει, στην κατάσταση ισορροπίας το NO₂ και το HNO₃ έχουν έρθει σε ισορροπία και μόλις η επιφάνεια του καταλύτη κορεστεί με HNO₃, η αντίδραση μπορεί να πάει μόνο προς σχηματισμό NO₂. Στην κατάσταση ισορροπίας καθώς όλα τα είδη έχουν έρθει σε ισορροπία, συμπεριλαμβανόμενης και της προσρόφησης του NO, ο ρυθμός αποδόμησης του NO δεν αυξάνεται περαιτέρω.



Σχήμα 2.3 Προτεινόμενος μηχανισμός οξειδωσης NO από τους Devahasdin et.al [2003]

Οι Hashimoto et al.[2000] στη μελέτη τους, χρησιμοποιώντας ειδικές τεχνικές ανάλυσης της επιφάνειας του καταλύτη (*ESR Electron Spin Resonance* και *IR InfraRed Spectroscopy*), έδειξαν ότι εκτός από τις ρίζες υδροξυλίου, σημαντικό ρόλο στην οξείδωση του NO παίζουν και τα σχηματιζόμενα υπεροξειδικά ιόντα O_2^- , με τα οποία αντιδρά το NO παρουσία O_2 προς σχηματισμό NO_2 και NO_3^- .

Οι εξισώσεις (2.11) με (2.18) συνοψίζουν το μηχανισμό οξείδωσης και απομάκρυνσης του NO από το φωτοκαταλυτικό σύστημα TiO_2 .

Φωτοκατάλυση



Οξειδωση μέσω ριζών ·OH



Οξειδωση μέσω ριζών $\text{O}_2^{\cdot-}$



Αντίδραση με Ti-OH



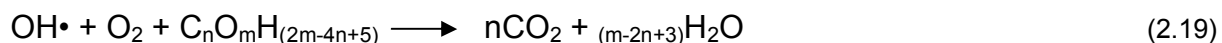
Απομάκρυνση $[\text{HNO}_3]$ από την επιφάνεια με νερό



2.5 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ VOCs (BENZOLΙΟΥ, ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ) ΜΕ TiO_2

Η μελέτη του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των οργανικών ενώσεων του βενζολίου και του τολουολίου αποκαλύπτει τη δράση των ριζών υδροξυλίου (OH^{\cdot}) και των ιόντων οξυγόνου ($\text{O}_2^{\cdot-}$) ως κινητήρια δύναμη, η οποία μπορεί να οδηγήσει ακόμη και σε πλήρη οξειδωση των ενώσεων αυτών προς σχηματισμό CO_2 και H_2O (εξίσωση 2.19). Σημαντικό ρόλο ωστόσο στην πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας φαίνεται να παίζουν οι υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο ρόλος τους αποδεικνύεται ζωτικής σημασίας για τη μετέπειτα πορεία της αντίδρασης φωτοαποικοδόμησης καθώς από τη μια δρουν ως παγίδες για τις θετικές οπές προς σχηματισμό των OH^{\cdot} , επιτρέποντας έτσι στα ελεύθερα φωτοεπαγόμενα e_{CB}^- να αντιδράσουν με το O_2 προς σχηματισμό $\text{O}_2^{\cdot-}$, ενώ από την άλλη επιδρούν και αυξάνουν την προσρόφηση των αντιδρώντων μορίων του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη αποτελώντας ενεργές θέσεις προσρόφησης. Σε γενικές γραμμές γίνεται αντιληπτό ότι η αποικοδόμηση των πτητικών υδρογονανθράκων δε γίνεται άμεσα αλλά απαιτεί αρκετά πολύπλοκα ενδιάμεσα στάδια, τα οποία και οδηγούν στον σχηματισμό μιας σειράς ενδιάμεσων προϊόντων [Zhao & Yang 2003]. Περαιτέρω οξειδωση των ενδιάμεσων αυτών προϊόντων από τις οξειδοαναγωγικές ρίζες οδηγεί σε σχηματισμό CO_2 και

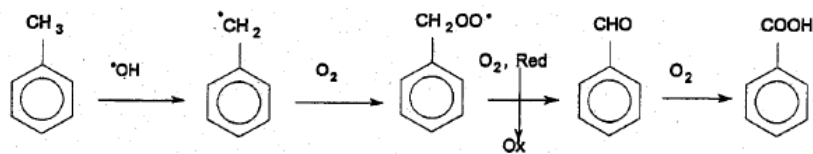
H₂O ως τελικά προϊόντα της αντίδρασης σύμφωνα με την εξίσωση 2.19, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις αναφέρεται και η εμφάνιση ενδιάμεσων προϊόντων στα τελικά προϊόντα της αντίδρασης, αποτέλεσμα το οποίο αποδίδεται κατά κύριο λόγο στη χαμηλότερη ταχύτητα οξειδωσης των ενδιάμεσων προϊόντων συγκριτικά με την ταχύτητα της δράσης ανάμεσα στον αρχικό ρύπο και τις οξειδοαναγωγικές ρίζες OH• και O₂•⁻.



Μελετώντας τον μηχανισμό φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του τολουολίου, μια σειρά ερευνητικών εργασιών απέδειξε τον σημαντικό ρόλο των υδροξυλομάδων OH⁻ στην πορεία του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής οξειδωσής του. Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό η φωτοκαταλυτική οξειδωση του τολουολίου μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα αλλά και βενζαλδεΰδης ως κύρια προϊόντα της αντίδρασης [Blanco 1996; Mendez-Roman 1998; Cao 2000; Maira 2001; Bouzaza et al.2002]. Η διαφορετική πορεία της αντίδρασης φαίνεται να επηρεάζεται και να καθορίζεται από τον τρόπο με τον οποίο προσροφάται το τολουόλιο στην επιφάνεια του καταλύτη και συγκεκριμένα από τον τρόπο που έρχεται σε επαφή με τις υδροξυλομάδες [Strini et al.2005; Tsoukleris et al.2005; Tsoukleris et al.2007]. Όπως υποστηρίζεται, πριν την έναρξη της ακτινοβόλησης τα μόρια του τολουολίου μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του καταλύτη τόσο σε μεμονωμένα υδροξύλια OH όσο και σε OH με δεσμούς υδρογόνου. Η προσρόφηση και αντίδραση των μορίων τολουολίου ωστόσο με τα μεμονωμένα OH φαίνεται να οδηγεί στο σχηματισμό βενζαλδεΰδης ως κύριο προϊόν της αντίδρασης, αποτέλεσμα το οποίο και αποδίδεται στην αλληλεπίδραση των σχηματιζόμενων ριζών OH• με τη μεθυλομάδα του τολουολίου. Αντίθετα, η προσρόφηση και αντίδραση των μορίων του τολουολίου στα OH με δεσμό υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη οξειδωση του τολουολίου σε CO₂, καθώς σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται αντίδραση των OH• με τον αρωματικό δακτύλιο της ένωσης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ίδιων μελετών, ο τρόπος με τον οποίο προσροφάται το τολουόλιο στην επιφάνεια του καταλύτη και κατ' επέκταση η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το ένα ή το άλλο προϊόν εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του καταλύτη και τις συνθήκες που λαμβάνει χώρα η φωτοκατάλυση. Οι παράγοντες αυτοί φαίνεται να επηρεάζουν σημαντικά την ποσότητα των μεμονωμένων OH αλλά και των OH με δεσμό υδρογόνου στην επιφάνεια ενός καταλύτη και συνεπώς να καθορίζουν την προσρόφηση του ρύπου σε αυτή.

Εκτός του σχηματισμού βενζαλδεΰδης κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης του τολουολίου σε συστήματα διοξειδίου του τιτανίου, μελέτες αναφέρουν τον σχηματισμό και άλλων χημικών ενώσεων ως ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης με κυριότερα τη βενζυλική

αλκοόλη [Larson & Falconer 1997; Augugliaro et al.1999], το βενζοϊκό οξύ [Larson & Falconer 1997; Mendez-Roman & Cardona-Martinez 1998; Augugliaro et al.1999], την κρεσόλη [Larson & Falconer 1997; Marci et al.2003], τη φαινόλη [Augugliaro et al. 1999] ακόμη και το βενζόλιο [Augugliaro et al. 1999]. Οι Mendez-Roman και Cardona-Martinez [1998] σε εργασία τους, πραγματοποιώντας αναλύσεις τόσο στην επιφάνεια του καταλύτη όσο και στην αέρια φάση με σκοπό την μελέτη των προϊόντων της φωτοοξειδωσης του τολουολίου, ανέφεραν την ύπαρξη βενζαλδεΐδης, βενζυλικής αλκοόλης και βενζοϊκού οξέος στην επιφάνεια του καταλύτη ενώ στην αέρια φάση ανέφεραν τον σχηματισμό μικρών ποσοτήτων βενζαλδεΐδης. Αναλύοντας περαιτέρω τα αποτελέσματά τους πρότειναν ότι στα πρώτα στάδια της πιθανής πορείας φωτοοξειδωσης του ρύπου επικρατεί ο σχηματισμός της βενζαλδεΐδης. Καθώς όμως συνεχίζεται η ακτινοβοληση, η βενζαλδεΐδη οξειδώνεται περαιτέρω σε βενζοϊκό οξύ, το οποίο παραμένει ισχυρά προσροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη συμβάλλοντας στην απενεργοποίηση του (Σχήμα 2.4). Μελετώντας δε την φωτοκαταλυτική οξείδωση τολουολίου σε συγκεντρώσεις 30-200 ppm συμπέραναν ότι η προσρόφηση βενζοϊκού οξέος στην επιφάνεια του καταλύτη αποτέλεσε την κύρια αιτία απενεργοποίησής του, ενώ υποστήριξαν ότι η παρουσία υγρασίας στο σύστημα είχε ως αποτέλεσμα την επιβράδυνση του φαινομένου αυτού εξαιτίας της μείωσης του σχηματιζόμενου βενζοϊκού οξέος και της αναγέννησης των οξειδοαναγωγικών ριζών OH^\bullet .

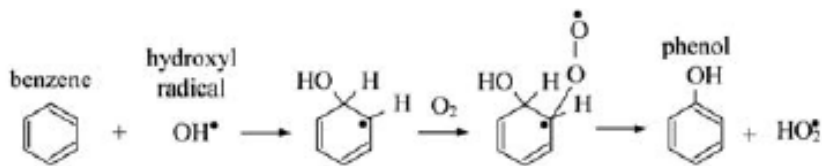


Σχήμα 2.4 Πορεία φωτοκαταλυτικής οξείδωσης τολουολίου όπως προτείνεται από τους Mendez-roman et al. [1998]

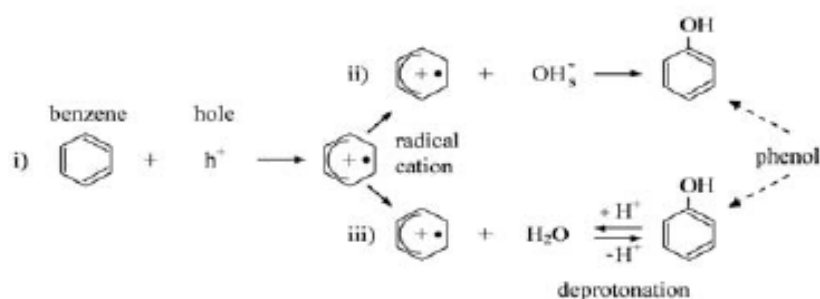
Τον σχηματισμό βενζυλικής ρίζας με απόσπαση ατόμου υδρογόνου από τη μεθυλομάδα του τολουολίου και στη συνέχεια την αντίδρασή της με το μοριακό οξυγόνο προς σχηματισμό υπεροξυβενζυλικής ρίζας από την άλλη ανέφεραν οι Hennezel et al.[1998] στην περιγραφή του πιθανού μηχανισμού φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του τολουολίου. Σύμφωνα με τους ισχυρισμούς τους η υπεροξυβενζυλική ρίζα είναι ιδιαίτερα δραστική και μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό βενζαλδεΐδης ή μίγματος βενζαλδεΐδης και βενζυλικής αλκοόλης σε ίσα ποσά. Περαιτέρω οξείδωση των ενδιάμεσων αυτών προϊόντων κάτω από την επίδραση ακτινοβολίας και παρουσία οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή βενζοϊκού οξέος.

Ο μηχανισμός φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του βενζολίου αποτέλεσε και αυτός το επίκεντρο έρευνας στο πεδίο της φωτοκατάλυσης. Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό κύριο ενδιάμεσο προϊόν της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του βενζολίου αποτελεί η φαινόλη, η οποία συνοδεύεται από τον σχηματισμό υδροκινόνης και η 1-4 βενζοκινόνης [Hennezel et

al.1998]. Άλλα ενδιάμεσα προϊόντα που έχουν κατά καιρούς ταυτοποιηθεί είναι η 2-εξανόλη, η 2-μεθυλοκροτοναλδεύδη και η 4-υδροξυ-3-μεθυλ-2-βουτανόνη [Zhang et al.2006]. Οι Kaneko και Okura [2002] μελετώντας τη φωτοαποικοδόμηση του βενζολίου υπογράμμισαν τον ρόλο του νερού στην πορεία της αντίδρασης. Όπως φάνηκε από τα αποτελέσματα της μελέτης τους η παρουσία των μορίων νερού έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό αλλά κυρίως την αναγέννηση των υδροξυλικών ομάδων στην επιφάνεια του καταλύτη. Τέλος οι Hennezel et al.[1998] αναφέρουν ότι η παρουσία υδροξυλικών ομάδων φαίνεται να επιδρά θετικά στον σχηματισμό OH^\bullet , οι οποίες με τη σειρά τους φαίνεται να αντιδρούν με το βενζολικό δακτύλιο σχηματίζοντας ρίζες κυκλοεξαδιενίου και στη συνέχεια υπεροξυδικές ρίζες παρουσία μοριακού οξυγόνου. Ο σχηματισμός των υπεροξυδικών ριζών έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων όπως φαινόλης, υδροκινόνης και τελικά την οξειδωσή τους σε CO και CO_2 . Στην περίπτωση ωστόσο απουσίας μορίων νερού από το σύστημα, μόλις οι υδροξυλικές ομάδες καταναλωθούν, αυξάνεται η πιθανότητα απευθείας αντίδρασης των θετικά φορτισμένων οπών με το βενζόλιο προς σχηματισμό κατιοντικών ριζών βενζολίου. Οι ρίζες αυτές αντιδρούν με μόρια του βενζολίου με αποτέλεσμα τον πολυμερισμό και κατά συνέπεια την σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη. Μια γενική περιγραφή των προτεινόμενων μηχανισμών οξειδωσης του βενζολίου σύμφωνα με τους Hennezel et al.[1998] φαίνεται στα σχήματα 2.5 και 2.6.



Σχήμα 2.5. i) Απευθείας δράση των h^+ με το βενζόλιο προς σχηματισμό κατιοντικών ριζών βενζολίου και στη συνέχεια αντίδραση με τις ομάδες OH^- ή με τα iii) προσροφημένα μόρια νερού και πρωτονίωση προς σχηματισμό φαινόλης, που αποτελεί το κυριότερο ενδιάμεσο προϊόν



Σχήμα 2.6. Προσθήκη ρίζας υδροξυλίου στις σχηματιζόμενες ρίζες κυκλοεξαδιενίου και στη συνέχεια προσθήκη υπεροξειδικών ριζών προς σχηματισμό φαινόλης.

3. ΑΠΟΔΟΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ TiO_2

3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΟΥ TiO_2 ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Όπως ήδη αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο το TiO_2 με τη μορφή του ανατάση αποδεικνύεται ένας εξαιρετος φωτοκαταλύτης χάρη στην ενεργειακή και κρυσταλλική του δομή, οι οποίες από τη μία επιτρέπουν την αποδοτική απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και την παραγωγή ιδιαίτερα ισχυρών φωτοοξειδοαναγωγικών ριζών (e^-_{CB} και h^+_{VB}), και από την άλλη διευκολύνουν τη μεταφορά των φορέων αυτών στην επιφάνεια του καταλύτη προκειμένου να έρθουν σε επαφή με τα προσροφημένα μόρια του ρύπου, μειώνοντας την πιθανότητα επανασύνδεσης τους.

Τις τελευταίες δεκαετίες το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στην ανάπτυξη διαφόρων ακινητοποιημένων δομών TiO_2 με απώτερο σκοπό την αποτελεσματική αξιοποίησή τους στον τομέα της αέριας ρύπανσης [Zeltner et al.1993]. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής ιδιαίτερη βαρύτητα έχει δοθεί στην ανάπτυξη ημιαγωγίμων δομών TiO_2 με μέγεθος σωματιδίων της τάξης μερικών νανομέτρων⁽⁴⁾ και με επιφανειακά χαρακτηριστικά τα οποία οδηγούν σε μεγάλα επιφανειακά αναπτύγματα και υψηλές πυκνότητες επιφανειακά δομημένων ενεργών θέσεων [Gleiter 1989; Chakravorty 1993; Sopyan et al.1994; Zhang et al.2000; Kamat & Meisel 2002; Miser et al.2003; Li et al.2003; Anpo & Tacheuchi 2003; Mao et al.2005; Wu et al.2007]. Το ενδιαφέρον για τις δομές αυτές οφείλεται στις εξαιρετες χημικές, μηχανικές, οπτικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες που φαίνεται να αναπτύσσουν χάρη στα δομικά και μορφολογικά τους χαρακτηριστικά, αλλά και στη θετική επίδραση των χαρακτηριστικών αυτών στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική δραστικότητα, εκλεκτικότητα και απόδοση του καταλύτη έναντι των υγρών και αέριων ρύπων.

Ειδικότερα, μελετώντας την επίδραση της μορφολογίας των σχηματιζόμενων νανοδομών στις ιδιότητες των τελικών ημιαγωγίμων νανουλικών αναφέρεται ότι οι διαστάσεις των σωματιδίων του ημιαγωγού αλλά και ο τρόπος παρασκευής και ακινητοποίησής του καθορίζουν τόσο την διαθέσιμη επιφάνεια όσο και τον τρόπο με τον οποίο σχηματίζονται οι

⁽⁴⁾ Τα νανοσωματίδια αντιπροσωπεύουν το κομμάτι της ύλης στην μεταβατική περιοχή μεταξύ μορίων και άρτια δομημένων εκτενών στερεών σωμάτων (bulk solids) [Hoffman 2002]

νανοκρυσταλλικές δομές, ενώ υποστηρίζεται ότι μια ρύθμιση του μεγέθους της επιφάνειας και της δομής των επιφανειακών νανοκρυσταλλικών δομών έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη υλικών με διαφορετική επιφανειακή μορφολογία και κατ' επέκταση διαφορετικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες (αγωγιμότητα φορτίου) [Cao et al.1999, Zhang et al.1998; Zhao et al.2003; Hamad 2005]. Όπως αποδεικνύεται περαιτέρω, μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του ημιαγωγού ισοδυναμεί με αύξηση του λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο καταλύτη, η οποία με τη σειρά της συνεπάγεται αύξηση της ενεργού επιφάνειας [Miser et al. 2003; Kwon et al. 2008]. Αύξηση του μεγέθους της ενεργού επιφάνειας του φωτοκαταλύτη δε μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, καθώς υποστηρίζεται ότι η αύξηση της ενεργού επιφάνειας σχετίζεται με μεγαλύτερη και πιο αποτελεσματική απορρόφηση φωτονίων από τα μόρια του φωτοκαταλύτη, μεγαλύτερη και καλύτερη κάλυψη της επιφάνειας από τα μόρια του ρύπου, μεγαλύτερο αριθμό διαθέσιμων ενεργών κέντρων στην επιφάνεια και συνεπώς υψηλότερα ποσοστά αντιδράσεων και άρα υψηλότερες τιμές κβαντικών αποδόσεων [Choi et al.2004].

Το μέγεθος της ενεργού επιφάνειας και κατ' επέκταση τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και απόδοση του ημιαγωγού φαίνεται να επηρεάζει ο τρόπος σύνθεσης και ακινητοποίησής του, ο οποίος καθορίζει τα τελικά δομικά, μορφολογικά και επιφανειακά του χαρακτηριστικά [Anro & Tacheuchi 2003]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μελετών, η αύξηση της πολυπλοκότητας, της γεωμετρικής τραχύτητας και του πορώδους της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη σε συνδυασμό με την ανάπτυξη μικρού μεγέθους σωματιδίων οδηγούν σε σημαντική αύξηση της διαθέσιμης ενεργού επιφάνειας και συνεπώς σε μεγαλύτερα ποσοστά απορρόφησης ακτινοβολίας λόγω του εγκλωβισμού της στις σύνθετες αυτές δομές, μεγαλύτερη προσρόφηση μορίων ρύπου λόγω του μεγαλύτερου επιφανειακού αναπτύγματος, καλύτερη επαφή του με τα μόρια του φωτοκαταλύτη εξαιτίας της ευκολότερης διάχυσης των πρώτων μέσα στους πόρους του δεύτερου, ενώ αναφέρεται επίσης και η δυνατότητα αναγέννησης των ενεργών κέντρων του φωτοκαταλύτη και η διευκόλυνση της προσρόφησης νέων μορίων ρύπου μέσω της απομάκρυνσης από την επιφάνεια των πιθανά σχηματιζόμενων ενδιάμεσων προϊόντων [Kontos et al.2010; 2011].

Τα νανοκρυσταλλικά υμένια διοξειδίου του τιτανίου με μέγεθος σωματιδίων (κόκκων) 1-100nm μονοπώλησαν και εξακολουθούν να μονοπωλούν το ενδιαφέρον των ερευνητών για περισσότερο από δυο δεκαετίες τώρα εξαιτίας της ευκολίας παρασκευής τους, του χαμηλού κόστους τους αλλά και της ευκολίας απομάκρυνσης και καθαρισμού τους. Σήμερα, υμένια TiO_2 έχουν παρασκευαστεί με εναπόθεση ποσότητας καταλύτη σε μια ποικιλία υποστρωμάτων όπως για παράδειγμα υποστρώματα από ζεόλιθο [Takeda et al.1995], πυρίτιο [Mune et al.1996; Sauer & Ollis 1996], άνθρακα [Takeda et al.1995;Ishihara & Furutsuka 1996], αλουμίνα [Takeda et al.1995], γυαλί [Kim et al.1996; Zorn et al.2000] , πολυμερές [Takeuchi 1996], γυάλινους δακτυλίους [Zorn 1999; 2000] και κοίλους σωλήνες

[Zhao & Yang 2003], κεραμικά [Sauer & Ollis 1996; Takeuchi 1996] ακόμη και σε χαρτί [Matsubara et al.1995] και υφάσματα [Zhao & Yang 2003], χρησιμοποιώντας μια ποικιλία τεχνικών εναπόθεσης ανάμεσα στις οποίες η τεχνική εμφάνισης-απόσυρσης [Obee & Brown 1995; Mo et al.2005], η τεχνική λύματος-πηκτής (*Sol-gel*) [Yu et al.2000; Golubko et al.2001], η τεχνική της απόθεσης χημικών ατμών (*Chemical vapor deposition*) [Ping-Lu 1991; Yates et al.2006], η τεχνική βομβαρδισμού με σωματίδια ενός στόχου (*Sputtering*) [Gómez 1999], της εξάτμισης με ιοντικής ακτίνα (*Ion beam assisted evaporation*) [Lin et al.2009], της υδροθερμικής μεθόδου (*Hydrothermal method*) και πολλές ακόμα [Wang et al.2010]. Η χρήση των υλικών αυτών για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση ενός σημαντικού αριθμού οργανικών και ανόργανων αέριων ρύπων αποδεικνύουν τις απεριόριστες δυνατότητές τους στον τομέα της αποκατάστασης της ποιότητας του αέρα, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις υποστηρίζεται ακόμη και η υπεροχή τους ως προς την ευρέως χρησιμοποιούμενη σκόνη διοξειδίου του τιτανίου, την Degussa P25 [Huang et al.1999; Sopyan et al.1996a].

Τελευταία, η ανάγκη ανάπτυξης αποδοτικών φωτοκαταλυτικών συστημάτων έχει δώσει νέα ώθηση στην τεχνολογία των ημιαγωγών με το ενδιαφέρον των επιστημόνων να εστιάζεται σε νέες δομές ανάμεσα στις οποίες οι δομές αυτό-οργανωμένων νανοσωληνών (nanotubes), νανοκαλωδίων (nanowires) νανοράβδων (nanorods), και νανοϊνών (nanofibers) διοξειδίου του τιτανίου [Limmer et al.2002; Yuan & Su 2004]. Οι δομές αυτές φαίνεται να ξεπερνούν τα προβλήματα της πυροσυσσωμάτωσης των σωματιδίων (agglomeration) και της περιορισμένης διάχυσης των φορέων φορτίου καθώς και των μορίων του ρύπου που εμφανίζουν τα ακινητοποιημένα πορώδη υμένα στο εσωτερικό τους εξαιτίας των ορίων των κόκκων, ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζονται από υψηλό λόγο επιφάνειας προς όγκο καταλύτη, υψηλή επιφανειακή δραστηριότητα και υψηλή ευαισθησία [Yu et al.2007].

3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΟΥ TiO_2 ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΚΑΙ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΟ ΟΡΑΤΟ

Στα πλαίσια της προσπάθειας βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του διοξειδίου του τιτανίου έμφαση έχει δοθεί τις τελευταίες δεκαετίες στη χημική τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος του ημιαγωγού είτε μέσω της εισαγωγής σε αυτό διαφόρων ιόντων αμέταλλων και μεταλλικών στοιχείων, μια τεχνική γνωστή ως ντοπάρισμα (doping), είτε με την ένωση/ζεύξη (coupling) του διοξειδίου του τιτανίου με άλλες ημιαγωγιμες ενώσεις, είτε τέλος με την εναπόθεση ευγενών μετάλλων (depositing) [Choi et al.1994; Li et al.2001; Zhang et al.2000]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ενός σημαντικού αριθμού μελετών η χημική τροποποίηση του πλέγματος του TiO_2 μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη φωτοδραστηριότητα

του ημιαγωγού κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία, ενώ παράλληλα μπορεί να οδηγήσει και σε επέκταση της δραστηριότητάς του σε μεγαλύτερα μήκη κύματος που ανήκουν στην περιοχή του ορατού φωτός.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενες παραγράφους, τα στάδια του σχηματισμού των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου (e^-_{CD} και h^+_{VD}) και της μεταφοράς τους στην επιφάνεια του καταλύτη αποτελούν καθοριστικό βήμα για την πορεία και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Σύμφωνα με ένα σημαντικό αριθμό μελετών η χημική τροποποίηση του ημιαγωγού μπορεί να έχει θετική επίδραση στην εξέλιξη και ταχύτητα των εν λόγω φαινομένων. Για παράδειγμα συχνά αναφέρεται ότι η προσθήκη μεταλλοκατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 οδηγεί σε αποτελεσματικότερο και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα διαχωρισμό των φορτίων, ενώ διευκολύνει και την ταχύτερη μεταφορά τους στην επιφάνεια του καταλύτη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μελετών αυτών σε περιπτώσεις όπου το ενεργειακό επίπεδο του μετάλλου βρίσκεται ανάμεσα στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας ο διαχωρισμός των φορτίων γίνεται ευκολότερος, ενώ παράλληλα η ύπαρξη του μεταλλοκατιόντος εμποδίζει την επανασύνδεση των φωτοεπαγόμενων φορέων δεσμεύοντας τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια (e^-_{CD}) και επιτρέποντας στις θετικές οπές (h^+_{VD}) να μεταφερθούν στην επιφάνεια προς σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου [Choi et al.1994; Sclafani 1997; Litter et al.1999; Rasko et al. 2004]

Ο αποτελεσματικός διαχωρισμός και η μείωση της πιθανότητας επανασύνδεσης των φορτίων που επιτυγχάνεται χάρη στη χημική τροποποίηση του ημιαγωγού φαίνεται να επιδρά θετικά και στη μείωση της πιθανότητας μερικής ή ολικής απενεργοποίησης του φωτοκαταλύτη, φαινόμενο το οποίο δύναται να παρατηρηθεί κατά την πορεία της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και το οποίο επιδρά αρνητικά στην απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων [Sopyan et al.1996b; Mendez-Roman & Cordona-Martinez 1998; Rao et al.2004]. Σύμφωνα με τους Belver et al. [2003] η εισαγωγή παλλαδίου στο πλέγμα είχε θετικό αποτέλεσμα στη διάρκεια ζωής των περισσότερων Pd/TiO_2 καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας τους για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση ατμών τολουολίου κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία. Περαιτέρω ανάλυση των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων αποκάλυψε ότι η αύξηση του χρόνου ζωής του ντοπαρισμένου υλικού οφειλόταν στη μείωση της παρατηρούμενης εναποτιθέμενης ποσότητας βενζαλδεΐδης στην επιφάνειά του, φαινόμενο το οποίο και αποδόθηκε στην καλύτερη δραστηριότητα του υλικού λόγω της εισαγωγής του παλλαδίου στο πλέγμα του TiO_2 [Belver et al. 2003]. Αντίστοιχα, συγκριτική μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της ακεταλδεΐδης σε καταλυτικό σύστημα TiO_2/SiO_2 και σε σύστημα χημικά τροποποιημένο με λευκόχρυσο $Pt TiO_2/SiO_2$ αποκάλυψε σύμφωνα με τους Obuchi et al.[1999] ότι η προσθήκη λευκόχρυσου στη δομή του φωτοκαταλύτη είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αποδόμησης της ακεταλδεΐδης κατά 10%, ενώ δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα απενεργοποίησης κάτω

από τις δεδομένες συνθήκες. Τέλος, ανάλογα αποτελέσματα αναφέρθηκαν και κατά την προσθήκη αργύρου (Ag) και χρυσού (Au) σε νανοδομημένα υμένια TiO_2 όπου η φωτοκαταλυτική αποδόμηση των οργανικών ρύπων φάνηκε να αυξάνεται 3 φορές για την περίπτωση εμπλουτισμού με Ag ενώ άγγιξε το 100% στην περίπτωση της προσθήκης με Au, οδηγώντας έτσι στην πλήρη οξειδωση των υπό μελέτη ρύπων χωρίς την απενεργοποίηση του καταλύτη.

Πέραν του στόχου για βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των φωτοκαταλυτικών συστημάτων TiO_2 στο υπεριώδες, τα τελευταία χρόνια στους κόλπους της επιστημονικής κοινότητας η αποτελεσματική χρήση της ορατής ακτινοβολίας έχει γίνει μια πρόκληση ζωτικής σημασίας για την εφαρμογή των συστημάτων αυτών στον τομέα της περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Είναι αλήθεια, ότι αν και το TiO_2 θεωρείται ο πιο αποδοτικός και περιβαλλοντικά συμβατός φωτοκαταλύτης εμφανίζει ωστόσο ένα σημαντικό μειονέκτημα, το οποίο και περιορίζει την άμεση ευρεία πρακτική του εφαρμογή στη φωτοαποδόμηση των αέριων ρυπαντών. Το μειονέκτημα αυτό αναφέρεται στο ευρύ χάσμα ζωνών του ημιαγωγού, το οποίο και απαιτεί την ύπαρξη υπεριώδους ακτινοβολίας για την έναρξη της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Καθώς το κλάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας που αντιστοιχεί στην υπεριώδη περιοχή είναι πολύ μικρό, γίνεται αντιληπτό ότι η χρήση του ημιαγωγού αφήνει ανεκμετάλλευτη την άφθονη ορατή ακτινοβολία του ηλιακού φάσματος, ενώ αξίζει να αναφερθεί ότι ανεκμετάλλευτο παραμένει και το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τα συνήθη μέσα τεχνητού φωτισμού (κοινές λάμπες), τα οποία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αυτά ως πιθανές πηγές ενέργειας για την έναρξη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Σύμφωνα μάλιστα με τους Chen και Mao [2007] η απώλεια του ποσοστού του ορατού φωτός που οφείλεται στα τεχνικά χαρακτηριστικά του TiO_2 είναι αρκετά μεγάλη οδηγώντας σε σημαντικά χαμηλότερες φωτονικές αποδόσεις κάτω του 10% σε πολλές διεργασίες οξειδωσης. Συνεπώς, η απόδειξη ότι μια χημική τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος μπορεί να οδηγήσει σε διεύρυνση της φωτοευαισθητοποίησης του καταλύτη και μετατόπιση της απορρόφησής του στο ορατό έχει εντείνει τα τελευταία χρόνια τις προσπάθειες για ανάπτυξη νέων φωτοκαταλυτικών υλικών TiO_2 .

Στα πλαίσια της προσπάθειας για αξιοποίηση ολόκληρου του φάσματος της ορατής ακτινοβολίας την τελευταία δεκαετία ένας αριθμός θεωρητικών και εμπειρικών μελετών παρουσιάζει την δυνατότητα πιθανής χρωματικής μετατόπισης (*Batho-chromatic*) της ζώνης απορρόφησης του TiO_2 προς την ορατή περιοχή, με διαφορετικά επίπεδα αποτελεσματικότητας, μέσω της εισαγωγής στο πλέγμα ιόντων μετάλλων μετάπτωσης (*transition metal ions*) (V, Cr^{6+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni, Mn^{2+} , Cu), ιόντων αλκαλικών γαιών (Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+}) και ιόντων σπάνιων γαιών (λανθανίδες / ακτινίδες: La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}) [Zang et al. 2000; Kamat και Meisel 2002; Anpo & Takeuchi 2003; Carp et al. 2004]. Ωστόσο, αν και η εισαγωγή ιόντων μετάλλων στο πλέγμα έχει βρει μεγάλη απήχηση στους

ερευνητικούς κύκλους και έχει γίνει σημαντική πρόοδος στο κομμάτι αυτό, πολλά θέματα παραμένουν αδιευκρίνιστα. Για παράδειγμα, οι Uosaki et al. [Kamat και Meisel 2002] σε μελέτη τους παρατήρησαν μείωση της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 κατόπιν εισαγωγής ιόντων μετάλλων μετάβασης στο πλέγμα του TiO_2 , φαινόμενο το οποίο απέδωσαν στην ικανότητα των ιόντων μετάλλου να δρουν ως κέντρα επανασύνδεσης των φορέων φορτίου. Την αύξηση των κέντρων επανασύνδεσης και τη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης υποστήριξαν και οι Karakitsou και Verikios [1993], οι Serpone et al.[1994] και οι Klosek και Raftery [2001] σε αντίστοιχες εργασίες τους, ενώ σε άλλες περιπτώσεις εγέρθηκε και το ερώτημα της συσχέτισης της εισαγωγής των μεταλλοκατιόντων με τυχόν μεταβολές στην κρυσταλλική δομή και στα επιφανειακά χαρακτηριστικά του ημιαγωγού [Garcia et al.2002; Anpro et al.2002].

Μια εναλλακτική προσέγγιση της εισαγωγής ιόντων μετάλλου για την ενεργοποίηση του TiO_2 στο ορατό τα τελευταία χρόνια έχει αποτελέσει το ντοπάρισμα του ημιαγωγού με ιόντα αμέταλλων στοιχείων. Ανάμεσα στα διάφορα αμέταλλα που κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση των ιδιοτήτων και της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του TiO_2 στο ορατό βρίσκονται τα ιόντα N^{3-} , C^{4-} , S^{4-} και τα αλογονίδια F^- , Cl^- , Br^- και I^- [Asahi et al.2001; Xu et al.2002; Irie et al.2003; Umebayashi et al.2003; Park & Choi 2004; Hong et al.2005]. Η τεχνική της χημικής τροποποίησης με ιόντα αμέταλλων φαίνεται να κερδίζει ολοένα και περισσότερο έδαφος καθώς υποστηρίζεται ότι η εν λόγω τεχνική μπορεί να αποδειχτεί καταλληλότερη και αποδοτικότερη για την επέκταση του φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του TiO_2 καταλύτη προς την ορατή περιοχή του φάσματος έναντι της χημικής τροποποίησης του ημιαγωγού με ιόντα μετάλλων. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι εν αντιθέσει με την εισαγωγή των μεταλλικών ιόντων, τα ιόντα των αμέταλλων φαίνεται να αντικαθιστούν τα άτομα του οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα και να οδηγούν σε σημαντική μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού, ενώ παράλληλα υποστηρίζεται ότι οι ενεργειακών καταστάσεις των προσμίξεων (*impurity states*) των ανιονικών ειδών βρίσκονται κοντά στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, ελαχιστοποιώντας με αυτόν τον τρόπο τον ρόλο τους ως κέντρα επανασύνδεσης των φορέων φορτίου, τα οποία διατηρούν για ακόμη μεγαλύτερο χρονικό διάστημα τη δράση τους ως οξειδοαναγωγικοί παράγοντες [Wang & Lewis 2005].

Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι πέραν της εισαγωγής ιόντων μετάλλων μετάβασης και ιόντων αμέταλλων στο πλέγμα του ημιαγωγού, η εισαγωγή φωτοευαίσθητοποιημένων βαφών (*sensitized dyes*) έχει αναφερθεί επίσης ως μια τεχνική τροποποίησης του κρυσταλλικού πλέγματος με σκοπό την επέκταση της φωτοδραστηριότητας του ημιαγωγού στο ορατό [Kamat and Meisel 2002].

3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Ένα άλλο εξίσου σημαντικό θέμα που απασχολεί τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον των ερευνητών στα πλαίσια ανάπτυξης φωτοκαταλυτικών συστημάτων είναι και η μελέτη της κινητικής της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης με έμφαση στους παράγοντες που φαίνεται να επιδρούν στην ταχύτητα, στον ρυθμό και στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των αέριων ρύπων. Στόχος των μελετών αυτών είναι η κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν τη διεργασία της φωτοκατάλυσης και παράλληλα η λήψη χρήσιμων πληροφοριών σχετικά με τη βέλτιστη λειτουργία των φωτοκαταλυτικών συστημάτων κάτω από διάφορες συνθήκες, με απώτερο σκοπό τον μετέπειτα σχεδιασμό μεγαλύτερης κλίμακας φωτοκαταλυτικών συστημάτων επεξεργασίας αέριων ρύπων.

Σε γενικές γραμμές έχει αποδειχτεί ότι μια σειρά φυσικών αλλά και χημικών παραγόντων ανάμεσα στους οποίους η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, η ακτινοβολία, η θερμοκρασία, η υγρασία αλλά και ο χρόνος επαφής του ρύπου με τον φωτοκαταλύτη παίζουν σημαντικό ρόλο στην πορεία της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, καθορίζοντας έτσι την απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων [Hermann 1995; Hager & Bauer 1999; Kim & Hong 2002; Einaga et al.2002; Zhao & Yang 2003; Mo et al. 2005; Biard et al. 2007]. Οι παράγοντες αυτοί φαίνεται να επιδρούν καταλυτικά από τη μια στην ταχύτητα και στον ρυθμό της αντίδρασης (*reaction rate*) επηρεάζοντας την κινητική της αντίδρασης, και από την άλλη στο στάδιο της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη επηρεάζοντας και καθορίζοντας το ρυθμό μεταφοράς μάζας των μορίων του ρύπου προς και από την επιφάνεια του καταλύτη (*convective mass transfer*). Τόσο το στάδιο της προσρόφησης του ρύπου όσο και το στάδιο της αντίδρασης αποτελούν καθοριστικής σημασίας διεργασίες για την πορεία του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού, και επομένως γίνεται αντιληπτό ότι η εξέλιξή τους κρίνεται σημαντική για την εξέλιξη και απόδοση του φωτοκαταλυτικού φαινομένου.

3.3.1 ΕΙΔΟΣ ΚΑΙ ΕΝΤΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Ο παράγοντας «ακτινοβολία» διαδραματίζει ίσως τον σημαντικότερο ρόλο στη διαδικασία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των ρύπων. Η ακτινοβολία αποτελεί το κλειδί για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, καθώς ως μοναδική πηγή ενέργειας του συστήματος δίνει το έναυσμα για την ενεργοποίηση του καταλύτη, ο οποίος με τη σειρά του απορροφώντας τα εκπεμπόμενα προς την επιφάνειά του φωτόνια θα παράγει τα οξειδωτικά μέσα που θα οδηγήσουν στην αποδόμηση των προσροφημένων χημικών ενώσεων. Σύμφωνα με μια σειρά μελετών η επίδραση της ακτινοβολίας στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος έγκειται πρωτίστως στην επίδραση του μήκους κύματος της

προσπίπτουσας ακτινοβολίας και κατά δεύτερο λόγο στην ολική ένταση που φτάνει στην επιφάνεια του καταλύτη.

Πιο αναλυτικά, όπως ήδη έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να παρέχει στα ηλεκτρόνια σθένους του ημιαγωγού ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό του χάσμα προκειμένου αυτά να ξεπεράσουν το ενεργειακό φράγμα και να διεγερθούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού οδηγώντας στο σχηματισμό του ιδιαίτερα δραστικού ζεύγους των ηλεκτρονίων-οπών. Στην περίπτωση του TiO_2 ημιαγωγού η διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους επιτυγχάνεται με την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας προκειμένου τα ηλεκτρόνια να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα ζώνης των 3.2 eV.

Η αποτελεσματικότητα διαφόρων πηγών υπεριώδους ακτινοβολίας για την αποτελεσματική διέγερση του TiO_2 και την αποδόμηση μιας σειράς αέριων ρύπων αποτέλεσε το επίκεντρο του ενδιαφέροντος ενός σημαντικού αριθμού μελετών [Zhao & Yang 2003]. Ανάμεσα στις κατά καιρούς χρησιμοποιούμενες πηγές ακτινοβολίας των φωτοκαταλυτικών συστημάτων TiO_2 περιλαμβάνονται οι λάμπες αλογόνου (Xe arc lamps) [Nimlos et al.1996], οι λάμπες υδραργύρου (Hg lamps) [Sauer and Ollis 1994; Obee and Brown 1995], οι λάμπες Hg-Xe [Peral et al.1997] και οι λάμπες Black-Light [Nimlos et al.1996; Luo and Ollis 1996; Obee and Hay 1997]. Όπως αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα των πειραματικών μελετών η συμπεριφορά των φωτοκαταλυτικών συστημάτων δεν είναι ίδια σε όλες τις περιπτώσεις αλλά αντιθέτως μεταβάλλεται ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που εκπέμπει η κάθε πηγή. Ειδικότερα αποδεικνύεται ότι η εξάρτηση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος από το είδος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας οφείλεται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά των εκπεμπόμενων φωτονίων. Σε χαμηλότερα μήκη κύματος υπεριώδους ακτινοβολίας τα εκπεμπόμενα φωτόνια χαρακτηρίζονται από υψηλότερα ποσά ενέργειας, υψηλότερες ταχύτητες ροής, μεγαλύτερη διεισδυτικότητα και υψηλότερη δραστηριότητα. Τα χαρακτηριστικά αυτά φαίνεται να παίζουν καταλυτικό ρόλο στην ταχύτητα σχηματισμού και αναγέννησης του οξειδοαναγωγικού ζεύγους e^-_{CB} και h^+_{VB} και εξαιτίας αυτού να επηρεάζουν την ταχύτητα αλλά και την πορεία της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην εργασία τους οι Kim et al. [2002] με στόχο τη μελέτη της επίδρασης του μήκους κύματος της ακτινοβολίας στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης μιας σειράς ρύπων, χρησιμοποιώντας δυο διαφορετικούς λαμπτήρες υπεριώδους ακτινοβολίας, έναν με μέγιστο ακτινοβολίας στα 254 nm (περιοχή σκληρού υπεριώδους) και έναν άλλο με μέγιστο στα 352nm (μαλακού υπεριώδους), ανέφεραν ότι σε όλες τις περιπτώσεις η ταχύτητα των αντιδράσεων ήταν σημαντικά υψηλότερη κάτω από την επίδραση του σκληρού υπεριώδους. Το αποτέλεσμα αυτό δε το απέδωσαν στην υψηλότερη ταχύτητα ροής των εκπεμπόμενων φωτονίων, στο μικρότερο μήκος κύματος και στον ταχύτερο σχηματισμό και αναγέννηση των φωτοοξειδοαναγωγικών ριζών.

Τη σημασία του μήκους κύματος στον σχηματισμό και την αναγέννηση των φωτοοξειδοαναγωγικών ριζών και κατ' επέκταση στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας είχε αποκαλύψει προηγουμένως ο Jacoby [1993], ο οποίος στην εργασία του είχε δώσει βάση στον μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του τριχλωροαιθυλενίου κάτω από την επίδραση σκληρού (germicidal lamp: 254nm) και μαλακού UV (blacklight lamp: 356nm) χρησιμοποιώντας ένα αντίστοιχο σύστημα παροχής υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα της έρευνας του αποκάλυψαν ότι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας υπεριώδους ακτινοβολίας επηρέασε τόσο την ταχύτητα της συνολικής φωτοκαταλυτικής αντίδρασης όσο και τις ταχύτητες των επιμέρους αντιδράσεων, καθιστώντας κάποιες μετατροπές ευνοϊκότερες από άλλες και επηρεάζοντας έτσι τη φύση των σχηματιζόμενων τελικών προϊόντων. Ειδικότερα διαπιστώθηκε ότι κάτω από την επίδραση ακτινοβολίας σκληρού υπεριώδους παρατηρήθηκε ο σχηματισμός περισσότερων ενδιάμεσων προϊόντων, κάποια από τα οποία ανιχνεύθηκαν και στα τελικά προϊόντα της αντίδρασης. Το φαινόμενο αυτό δε αποδόθηκε στον διαφορετικό αριθμό των φωτοεπαγόμενων οξειδοαναγωγικών φορέων φορτίου κάτω από τα είδη υπεριώδους ακτινοβολίας.

Η επίδραση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην απόδοση του συστήματος ερμηνεύεται με βάση τον αριθμό των φωτονίων που φτάνουν στην επιφάνεια του καταλύτη. Όπως υποστηρίζει ένας αριθμός μελετών, αύξηση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συνεπάγεται αύξηση του αριθμού των φωτονίων που προσπίπτουν στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε σημαντική αύξηση των σχηματιζόμενων φορέων φορτίου (e^-_{CB} και h^+_{VB}), αποτέλεσμα το οποίο με τη σειρά του οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, ενώ φαίνεται να επηρεάζει θετικά και την ταχύτητα της αντίδρασης [Ohko et al.1997; Shen & Ku 2002; Pengyi et al.2003; Zhao & Yang 2003]. Οι Benoit-Marque et al.[2000] παρατήρησαν ότι η χρήση λαμπτήρα αλογόνου (Xe-excimer με μέγιστο στα 308nm) που εμφανίζει υψηλότερη τιμή φωτονικής πυκνότητας (*Incident photonic emission*) έναντι ενός λαμπτήρα υδραργύρου μέτριας πίεσης (*Hg-arc με ένταση ακτινοβολίας 22.1-32.6mW/cm²*) προκάλεσε αύξηση του ρυθμού μετατροπής της 1-βουτανόλης από 50 σε 85% και της 1-βουτυλαμίνης από 30 σε 60%. Γραμμική αύξηση του ρυθμού αντίδρασης με αύξηση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας παρατήρησε ο Yazamaki [1999] κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση μείγματος 250ppmν αιθυλενίου-υδρατμών, ενώ αντίστοιχη συμπεριφορά αναφέρθηκε και από τους Ohko et al.[1997] κατά τη φωτοκαταλυτική οξειδωση της 2-προπανόλης χρησιμοποιώντας παραπλήσιο σύστημα ακτινοβολίας.

Περαιτέρω μελέτη ωστόσο της επίδρασης της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στον ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων σε διάφορα καταλυτικά συστήματα φαίνεται να δείχνει ότι η σχέση ανάμεσα στις δυο αυτές παραμέτρους δεν είναι η ίδια σε όλο το εύρος της τιμής της ακτινοβολίας και για όλες τις χημικές ενώσεις. Σε εργασία τους οι Egerton και

King [1979] παρατήρησαν ότι η σχέση αυτή φαίνεται να καθορίζεται από τις ταχύτητες κατανάλωσης και επανασύνδεσης των φορέων φορτίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, για εντάσεις ακτινοβολίας μικρότερες από έναν ήλιο (που αντιστοιχούν σε τιμές 1-2 mWcm^{-2} για την υπεριώδη ακτινοβολία) υπάρχει γραμμική μεταβολή του ρυθμού φωτοκατάλυσης ως προς τη ροή των φωτονίων, ενώ αντίθετα για τιμές έντασης ακτινοβολίας μεγαλύτερες από έναν ήλιο ο ρυθμός φωτοκατάλυσης μεταβάλλεται γραμμικά ως προς την τετραγωνική ρίζα της ροής των φωτονίων. Σύμφωνα με τους ισχυρισμούς τους, στην πρώτη περίπτωση επικρατεί η κατανάλωση των φορτίων e^-_{CB} και h^+_{VB} ενώ στη δεύτερη περίπτωση η επανασύνδεσή τους. Την ύπαρξη σχέσης δύναμης (*power law*) επιβεβαίωσαν με τα αποτελέσματά τους και οι Obee και Brown [1995], οι οποίοι μελετώντας τη φωτοκαταλυτική οξειδωση τριών οργανικών ρύπων, του τολουολίου, της φορμαλδεΐδης και του 1-3 βουταδιενίου, σε συνθήκες ακτινοβολίας 10-40 mW/cm^{-2} , έδειξαν ότι η εξάρτηση του ρυθμού φωτοοξειδωσης του τολουολίου από την ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας ακολουθούσε νόμο δύναμης με εκθέτη 0.55 ± 0.03 , ενώ αντίστοιχα συμπεράσματα εξήχθησαν και για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φορμαλδεΐδης και του 1-3 βουταδιενίου. Ανεξάρτητα από τον τρόπο συσχέτισης των δυο αυτών μεταβλητών ωστόσο, μελέτες αποκαλύπτουν ότι η αύξηση του ρυθμού φωτοκατάλυσης δεν γίνεται επ' αόριστον, αλλά αντιθέτως υπάρχει μια ορισμένη τιμή έντασης ακτινοβολίας πέραν της οποίας επέρχεται ενός είδους κορεσμός (*light saturation*) με τον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης να παραμένει σχεδόν σταθερός για μεγαλύτερες τιμές έντασης ακτινοβολίας [Jacoby et al.1995; Obee & Brown 1995; Kim & Hong 2002].

Αν και η ένταση της ακτινοβολίας αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, αξίζει να αναφερθεί ότι η τεχνολογία της φωτοκατάλυσης με TiO_2 , όπως ακριβώς και το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, εξαρτάται πρωτίστως από την ενέργεια των φωτονίων και δευτερευόντως από την έντασή τους. Το συμπέρασμα αυτό είναι υψίστης σημασίας καθώς υπογραμμίζει τη δυνατότητα εφαρμογής της φωτοκατάλυσης ακόμη και σε συνθήκες χαμηλού/αδύναμου φωτισμού (συννεφιά ή συνθήκες φωτισμού δωματίου) όπου ο αριθμός των φωτονίων είναι μικρός. Έτσι, για παράδειγμα ακόμη και σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού δωματίου και για χαμηλές σχετικά συγκεντρώσεις ρύπων η ύπαρξη ενός μικρού αριθμού φωτονίων με την απαιτούμενη ενέργεια μπορεί να συμβάλει στη διατήρηση της καθαρότητας του περιβάλλοντα χώρου όπως τοίχοι, έπιπλα κτλ, σημεία στα οποία δύναται να επικαθίσουν οι ρύποι, και γενικότερα να οδηγήσει στην αναβάθμιση της ποιότητας του αέρα με την καταστροφή των οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Περαιτέρω αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας, όπως συμβαίνει σε ένα δωμάτιο με αρκετά καλό φωτισμό, όπου τα επίπεδα συνολικής έντασης φωτός είναι περίπου $\sim 10 \mu\text{W/cm}^2$ και η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι $\sim 1 \mu\text{Wcm}^{-2}$, δύναται να αποδομήσει ακόμη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ρύπων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι με μια υποτιθέμενη κβαντική

απόδοση της τάξης του 25% είναι δυνατή η αποικοδόμηση πάχους στρώματος υδρογονανθράκων 1μm περίπου κάθε μια ώρα, τονίζοντας έτσι τη σημασία της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας στην αντιμετώπιση της αέριας ρύπανσης [Fujishima et al.2000].

3.3.2 ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΡΥΠΟΥ

Σύμφωνα με τις αρχές της κινητικής ο ρυθμός μιας αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί ως ο ρυθμός κατανάλωσης ενός αντιδρώντος ή ως ρυθμός παραγωγής ενός προϊόντος και κατ' επέκταση αποτελεί συνάρτηση της συγκέντρωσης των χημικών μέσων τα οποία λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση. Οποιαδήποτε αλλαγή στη συγκέντρωση των χημικών ειδών που μετέχουν στην αντίδραση εκφράζεται με μια αλλαγή στον ρυθμό της αντίδρασης τους.

Η επίδραση της συγκέντρωσης του αερίου ρύπου στον ρυθμό της φωτοοξειδωσής του αποτελεί ένα ακόμη κύριο πεδίο έρευνας για τη μελέτη και κατανόηση του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των χημικών ενώσεων και τη μαθηματική περιγραφή των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του TiO_2 , με απώτερο σκοπό τον σχεδιασμό βέλτιστων φωτοκαταλυτικών συστημάτων και την αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Σε γενικές γραμμές, μελέτες υπογραμμίζουν ότι ο τρόπος που επιδρά η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής οξειδωσής του είναι συνάρτηση του είδους του ρύπου και των συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ενώ ταυτόχρονα υποστηρίζεται και η ύπαρξη μιας βέλτιστης τιμής της συγκέντρωσης του ρύπου στην οποία ο ρυθμός της αντίδρασης λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του όταν οι υπόλοιπες συνθήκες παραμένουν σταθερές.

Οι Obee και Hay [1997] στην εργασία τους μελετώντας την αποδόμηση του αιθυλενίου σε συγκεντρώσεις της τάξης μερικών εκατοντάδων ppm παρατήρησαν αύξηση του ρυθμού φωτοκατάλυσης και βελτίωση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος με αύξηση της συγκέντρωσης και παρουσία υγρασίας στο σύστημα. Αύξηση του ρυθμού κατάλυσης με παράλληλη αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης αναφέρθηκε και για τη φορμαλδεΐδη από τους Noguchi et al.[1998] αλλά και το 1-βουτένιο από τους Cao et al.[1999]. Ωστόσο, στην περίπτωση του 1-βουτενίου παρατηρήθηκε ότι αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου πέραν της τιμής των 7ppm δεν επέφερε περαιτέρω αύξηση του ρυθμού φωτοοξειδωσής, ο οποίος φάνηκε να παραμένει σχεδόν σταθερός. Αντίθετα στην περίπτωση της φορμαλδεΐδης αύξηση της τιμής της συγκέντρωσης πάνω από 600ppm οδήγησε σε σημαντική επιβράδυνση του ρυθμού φωτοκατάλυσης. Γραμμική εξάρτηση του ρυθμού ροής από την αρχική συγκέντρωση του ρύπου παρατήρησαν οι Strini et al.[2005] κατά την αποικοδόμηση βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου και ο-ξυλολίου σε συγκεντρώσεις ρύπων μεταξύ 0.5-500 $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$ και σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου και υγρασίας της τάξης του ~50%.

Αντίθετα σε άλλη μελέτη οι Wang και Ray [2000] ανέφεραν ελάττωση του ρυθμού φωτοκατάλυσης με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του τολουολίου και του βενζολίου, αποτέλεσμα όμως το οποίο στη συνέχεια απέδωσαν στη μερική απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω των χαμηλών επιπέδων υγρασίας στο σύστημα.

Προσπαθώντας να ερμηνεύσουν την επίδραση των επιπέδων συγκέντρωσης του ρύπου στον ρυθμό και στην απόδοση της φωτοκατάλυσης, μελέτες υποστηρίζουν ότι η σχέση αυτή καθορίζεται από την επίδραση που έχει η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στην προσρόφησή του στην επιφάνεια του καταλύτη. Σύμφωνα με τους θεωρητικούς ισχυρισμούς, σε πολύ χαμηλές τιμές αρχικής συγκέντρωσης ρύπου τα ποσοστά προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη είναι χαμηλά και η κάλυψη της επιφάνειας ελλιπής. Σαν αποτέλεσμα ένας σημαντικά μικρότερος αριθμός μορίων ρύπου είναι διαθέσιμος ώστε να αντιδράσει με τις φωτοοξειδοαναγωγικές ρίζες και συνεπώς τόσο ο ρυθμός όσο και η απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι χαμηλοί. Σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη και καλύτερη κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη από τα μόρια του ρύπου, φαινόμενο το οποίο εκδηλώνεται με αύξηση του ρυθμού φωτοκατάλυσης και τις υψηλότερες τιμές της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Σε ακόμη ωστόσο υψηλότερες συγκεντρώσεις, ο αυξημένος αριθμός μορίων του ρύπου στο σύστημα μπορεί να οδηγήσει σε κορεσμό της επιφάνειας του καταλύτη, ενώ παράλληλα μπορεί να εμφανιστούν και σημαντικές αντιστάσεις στη μεταφορά της μάζας των μορίων του ρύπου προς και από την επιφάνεια του καταλύτη. Ο κορεσμός της επιφάνειας του καταλύτη και η εμφάνιση αντιστάσεων κατά την προσρόφηση και εκρόφηση του ρύπου επιφέρει επιβράδυνση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, η οποία και εκφράζεται με μείωση του ρυθμού φωτοαντίδρασης του ρύπου και κατ' επέκταση μείωση της απόδοσης του συστήματος. Σημαντικό ρόλο στη διαδικασία αυτή φαίνεται ωστόσο να παίζει και η ίδια η φύση του ρύπου. Όπως υποστηρίζουν οι Noguchi et al.[1998] ο υψηλότερος ρυθμός φωτοκατάλυσης της φορμαλδεΐδης σε σχέση με αυτό που παρατηρείται για την ακεταλδεΐδη σε χαμηλές τιμές συγκέντρωσης των δυο ρύπων οφείλεται στην ισχυρότερη προσρόφηση της πρώτης σε σχέση με τη δεύτερη στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

3.3.3 ΑΛΛΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ:

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ, ΥΓΡΑΣΙΑ, ΟΞΥΓΟΝΟ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Μελετώντας την επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό φωτοαποικοδόμησης ένας αριθμός ερευνητικών εργασιών τεκμηριώνει την ικανότητα της μεθόδου να εμφανίζει υψηλή αποτελεσματικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες της κλίμακας θερμοκρασιών περιβάλλοντος (20⁰C-40⁰C) και να διατηρεί την ικανότητα αυτή κάτω από μικρές θερμοκρασιακές μεταβολές [Wang & Ray 2000]. Σύμφωνα με τους Hager και Bauer [1999], οι οποίοι μελέτησαν τη

φωτοκαταλυτική οξειδωση του τολουολίου σε εύρος θερμοκρασιών 25⁰C-75⁰C, ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης φαίνεται να λαμβάνει μια μέγιστη τιμή σε συνήθεις θερμοκρασιακές συνθήκες, ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες η τιμή του φαίνεται να μειώνεται σημαντικά. Ερμηνεύοντας τα αποτελέσματά τους οι ίδιοι απέδωσαν τη μείωση του ρυθμού της αντίδρασης στη μείωση της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη και στον μικρότερο αριθμό των ριζών υδροξυλίου που ανιχνεύτηκαν στην επιφάνεια, φαινόμενο το οποίο στη συνέχεια απέδωσαν στη σημαντική μείωση των προσροφημένων μορίων νερού ως αποτέλεσμα της θερμοκρασιακής αύξησης.

Η μείωση της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη με αύξηση της θερμοκρασίας αποτέλεσε επίσης την κύρια αιτία για τη μείωση στον ρυθμό αποικοδόμησης μιας σειράς ενώσεων ανάμεσα στις οποίες η ακεταλδεΐδη [Sano et al.2004], το τολουόλιο [Obee & Brown 1995], το βουταδιένιο [Obee & Brown 1995] και το τριχλωροαιθυλένιο [Hager & Bauer 1999; Sanchez et al.1999]. Ωστόσο οι Obee & Hay [1997] παρατήρησαν σε εργασία τους αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του αιθυλενίου και της φορμαλδεΐδης με αύξηση της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με τους Mao et al.[2009] η σχέση της θερμοκρασίας με το ρυθμό της αντίδρασης δεν καθορίζεται μόνο από την επίδραση της μεταβλητής αυτής στην προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη, αλλά γενικότερα επηρεάζεται από την επίδρασή της σε όλη τη φωτοκαταλυτική διεργασία, όπως αυτή εκφράζεται από τη σχέση ανάμεσα στη ρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη και στην αντίδρασή του με τις οξειδοαναγωγικές ρίζες. Ειδικότερα αναφέρεται ότι όταν κυβερνόν στάδιο της όλης διεργασίας αποτελεί η ίδια η φωτοκαταλυτική αντίδραση, αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης ως αποτέλεσμα της αύξησης που παρατηρείται στη σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης, η μεταβολή της οποίας ως προς τη θερμοκρασία περιγράφεται με βάση την εξίσωση του Arrhenius [Obee & Hay 1997]. Στην περίπτωση αυτή η αρνητική επίδραση της μείωσης της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια λόγω αύξησης της θερμοκρασίας είναι αμελητέα. Εάν όμως κυβερνόν στάδιο της όλης φωτοκαταλυτικής διεργασίας αποτελεί η προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια, τότε αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση του αριθμού των προσροφημένων μορίων και κατ' επέκταση σημαντική μείωση του ρυθμού και της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.

Πέραν της θερμοκρασίας, η υγρασία ή αλλιώς η ποσότητα του περιεχόμενου νερού στο σύστημα φαίνεται να αποτελεί έναν παράγοντα εξίσου σημαντικό για την πορεία και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η σημασία της ύπαρξής του στα φωτοκαταλυτικά συστήματα αποδίδεται στο ρόλο που παίζει η ύπαρξη των μορίων του νερού στο σχηματισμό και την αναγέννηση των οξειδοαναγωγικών ριζών υδροξυλίου [Hoffman et al.1995], διεργασίες οι οποίες όπως αναφέρθηκε είναι ζωτικής σημασίας τόσο για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών οξειδώσεων όσο και για την αναγέννηση και

διατήρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του καταλύτη για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Σε γενικές γραμμές η επίδραση της υγρασίας στον ρυθμό της αντίδρασης αποικοδόμησης και στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας φαίνεται να εξαρτάται από τη συνολική περιεκτικότητα του περιεχόμενου νερού στο σύστημα, ενώ είναι συνάρτηση και του είδους και της συγκέντρωσης του ρύπου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μιας σειράς μελετών η απουσία υγρασίας από το σύστημα είχε ως αποτέλεσμα την αναστολή της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης της φορμαλδεϋδης [Ao et al.2004], της ακετόνης [Kim & Hong 2002], της ισοπροπανόλης και του τολουολίου [Luo and Ollis 1996; Kim & Hong 2002] λόγω της κατανάλωσης και της μη-αναγέννησης των ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια του καταλύτη. Φαινόμενα αναστολής της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης όμως καταγράφηκαν και σε πολύ υψηλά ποσοστά υγρασίας [Dipple & Raupp 1992; Obee & Hay 1997] εξαιτίας της εμφάνισης ανταγωνιστικών φαινομένων προσρόφησης ανάμεσα στα μόρια του νερού και στα μόρια του ρύπου για τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Όπως αποδείχτηκε η υψηλή υδροφιλικότητα του καταλύτη είχε ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη κάλυψη της επιφάνειας από τα μόρια του νερού, ενώ η ρόφηση των μορίων του ρύπου ήταν χαμηλή, φαινόμενο που οδήγησε σε μικρότερα ποσοστά αντιδράσεων και συνεπώς χαμηλότερες φωτοκαταλυτικές αποδόσεις.

Χαμηλές τιμές αποδόσεων ανέφεραν οι Jo et al.[2002; 2004] για το βενζόλιο, το αιθυλοβενζόλιο και τα ο-, p- και m- ξυλόλια μελετώντας την επίδραση επιπέδων υγρασίας της τάξης του 18% έως 78% στο σύστημα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας τους για χαμηλά επίπεδα αρχικής συγκέντρωσης ρύπου η φωτοκαταλυτική αποδόμηση και των τριών ενώσεων ήταν αρκετά χαμηλή ακόμη και για τα ποσοστά της τάξης του 18%, ενώ μειώθηκε ακόμη περισσότερο με αύξηση της περιεκτικότητας του συστήματος σε νερό. Ωστόσο οι ίδιοι παρατήρησαν ότι η ύπαρξη υγρασίας στο σύστημα ήταν απαραίτητη για τη αναγέννηση του καταλύτη και τη διατήρηση της φωτοκαταλυτικής του ικανότητας. Συγκρίνοντας περαιτέρω τα αποτελέσματα αυτά με τη συμπεριφορά του συστήματος για υψηλότερες συγκεντρώσεις ρύπων παρατήρησαν ότι η διακύμανση των επιπέδων υγρασίας μεταξύ των τιμών αυτών (18%-78%) δε φάνηκε να επιδρά ανασταλτικά στο σύστημα ακόμη και για τα υψηλότερα ποσοστά υγρασίας, με τους ρυθμούς φωτοκατάλυσης να παραμένουν σε αρκετά υψηλά επίπεδα. Αντίστοιχα συμπεράσματα εξήχθησαν και κατά τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του τολουολίου, όπου παρατηρήθηκε ότι αύξηση της σχετικής υγρασίας του συστήματος φάνηκε να προκαλεί την αύξηση του ρυθμού φωτοκατάλυσης για υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων ρύπου της τάξης των ppm [Guo et al. 2008], και τη μείωση του σε συγκεντρώσεις της τάξης των 500ppb περίπου [Obee and Brown 1995].

Σε γενικές γραμμές υποστηρίζεται ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις νερού οι διεργασίες της προσρόφησης, εκρόφησης και κατανάλωσης των μορίων νερού βρίσκονται σε

ισορροπία, γεγονός το οποίο οδηγεί σε υψηλές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις. Αύξηση της υγρασίας έχει ως συνέπεια τη διατάραξη της ισορροπίας αυτής [Philips & Raupp 1992] καθώς όλο και περισσότερα μόρια νερού προσροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ παράλληλα παρεμποδίζεται και η προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος. Διαταραχή στην ισορροπία προσρόφησης-κατανάλωσης όμως φαίνεται να επιφέρει και μια σημαντική μείωση της υγρασίας καθώς σε αυτή την περίπτωση ο σχηματισμός και η αναγέννηση των ριζών υδροξυλίου μειώνεται σημαντικά εξαιτίας της δραματικής μείωσης των προσροφημένων στην επιφάνεια μορίων νερού, φαινόμενο το οποίο και οδηγεί σε σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη [Kim & Hong 2002].

Ανάμεσα στους παράγοντες που έχουν μελετηθεί ως προς τη σημασία τους στη φωτοκαταλυτική διεργασία δεν θα μπορούσε να λείπει και το οξυγόνο. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, με βάση τις αρχές της φωτοκατάλυσης το οξυγόνο αποτελεί βασικό οξειδωτικό μέσο της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με μια σειρά μελέτες σήμερα να αναφέρουν ότι η παρουσία οξυγόνου στο αντιδρών μίγμα παίζει καθοριστικό ρόλο στην πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας [Augugliaro et al.1999]. Σε γενικές γραμμές αύξηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο σύστημα οδηγεί σε σημαντική αύξηση της απόδοσης [Augugliaro et al.1999; Cheng 2003], ενώ ακόμη και σε πολύ υψηλά ποσοστά συγκεντρώσεων οξυγόνου δε φαίνεται να εκδηλώνονται φαινόμενα ανταγωνιστικής προσρόφησης για την κατάληψη των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη ανάμεσα στα μόρια του οξυγόνου και στα μόρια του ρύπου. Μάλιστα, οι Yazamaki et al.[1996] αποκάλυψαν ότι η ύπαρξη περίσσειας οξυγόνου στο αέριο μείγμα μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη οξείδωση του ρύπου (αποδόσεις της τάξης του 100%) με περιορισμό του σχηματισμού παραπροϊόντων στην επιφάνεια του καταλύτη και ελαχιστοποίηση της πιθανότητας αδρανοποίησής του.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί και η σημασία της παρουσίας άλλων ενώσεων στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Ειδικότερα, υποστηρίζεται ότι η φωτοκαταλυτική οξείδωση μιας χημικής ένωσης μπορεί να επιταχυνθεί ή να επιβραδυνθεί εξαιτίας της παρουσία μιας άλλης ένωσης στο σύστημα. Οι Ao et al.[2003] αναφέρουν τη θετική επίδραση του NO στο ρυθμό φωτοκατάλυσης μίγματος βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου και ξυλολίων. Η αύξηση του ρυθμού φωτοοξείδωσης των εν λόγω οργανικών ρύπων παρουσία NO αποδόθηκε στον σχηματισμό $\text{OH}\cdot$ κατά την αντίδραση φωτοαποικοδόμησης του NO και την αντίδραση του παραγόμενου NO_2 με το NO. Αντίθετα η παρουσία των οργανικών ενώσεων στο σύστημα είχε ως αποτέλεσμα την ελάττωση του ρυθμού αποδόμησης τόσο του NO όσο και του NO_2 λόγω των έντονων φαινομένων ανταγωνιστικότητας για την κατάληψη των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη ανάμεσα στα μόρια του NO και στα μόρια των οργανικών ρύπων. Σε άλλη εργασία τους οι Ao et al.[2004] αναφέρουν τη μείωση του ρυθμού της

φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των NO και BTX εξαιτίας της παρουσίας SO₂ στο σύστημα [Ao et al.2004]. Όπως αποδείχτηκε η παρουσία του SO₂ στο αέριο μείγμα οδήγησε γρήγορα σε σχηματισμό θειικών ιόντων, τα οποία επικάθησαν στην επιφάνεια του καταλύτη καταλαμβάνοντας έτσι τις ενεργές θέσεις και παρεμποδίζοντας την οξειδωση των άλλων ενώσεων [Yanxin et al.1999], ενώ φάνηκε να προκαλούν και ένα είδους μόνιμης δηλητηρίασης του καταλύτη. Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώθηκε και κατά τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης μείγματος διχλωροαιθυλενίου και SO₂ [Chen et al.1997] καθώς και μείγματος αλκοολών με SO₂ [Abdoulah et al.1990]. Τέλος, τη θετική επίδραση του O₃ στην φωτοαποδόμηση του τολουολίου αναφέρουν οι Pengyi et al.[2003], την οποία και απέδωσαν στον σχηματισμό και τη συνεχή αναγέννηση των ριζών OH• στο σύστημα.

3.4 ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Η πιθανότητα απενεργοποίησης του φωτοκαταλύτη αποτελεί ένα από τα πιο καυτά θέματα στο πεδίο της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αέριων ρύπων. Η διάρκεια ζωής του φωτοκαταλύτη αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ενσωμάτωση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων σε καθημερινές πρακτικές εφαρμογές καθώς ορίζει τη μέγιστη χρονική διάρκεια χρήσης τους και τους χρόνους αναγέννησης και αντικατάστασης τους, παράγοντες που σχετίζονται με το κόστος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας [Sauer και Ollis 1996a].

Σε γενικές γραμμές και σύμφωνα πάντα με τα αποτελέσματα μιας σειράς μελετών έχει παρατηρηθεί ότι η δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη μειώνεται με τον χρόνο [Ollis 2000] απαιτώντας συχνά την εφαρμογή ενεργειών για τον καθαρισμό και την πλήρη ανάκτησή του. Εξετάζοντας τα αίτια της μείωσης ή της απώλειας της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του καταλύτη μελέτες σήμερα υποδεικνύουν τον σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων, παραπροϊόντων ακόμη και προϊόντων της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ως τη συνηθέστερη αιτία αδρανοποίησής του. Σύμφωνα με τους ισχυρισμούς αυτούς, τα προϊόντα αυτά φαίνεται να παραμένουν προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη ως κατάλοιπα πλέον της αντίδρασης [Martra et al. 1999], καταλαμβάνοντας τις ενεργές θέσεις και μπλοκάροντας την προσρόφηση νέων μορίων του ρύπου [Sauer και Ollis 1996a]. Η συνεχής χρήση του καταλυτικού συστήματος χωρίς τη λήψη μέτρων για την απομάκρυνση των ενώσεων αυτών από την επιφάνεια οδηγεί σε σταδιακή συσσώρευσή τους στην επιφάνεια, η οποία και εκδηλώνεται με σταδιακή μείωση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, ενώ μακροπρόθεσμα μπορεί να προκαλέσει και την πλήρη απενεργοποίηση του καταλύτη. Οι Cao et al.[2000] μελετώντας την φωτοοξείδωση του τολουολίου σε διάφορες συγκεντρώσεις ρύπου παρατήρησαν τη σταδιακή εμφάνιση κίτρινης απόχρωσης στην επιφάνεια του καταλύτη παράλληλα με σταδιακή μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος.

Χαρακτηρισμός της επιφάνειας του απενεργοποιημένου καταλύτη αποκάλυψε την απουσία ριζών υδροξυλίου και έφερε στο φως την ύπαρξη χημικά προσροφημένων ενδιάμεσων προϊόντων [Blanco et al.1996; Hennezel et al.1998]. Φαινόμενα απενεργοποίησης λόγω συσσώρευσης προϊόντων στην επιφάνεια έχουν αναφερθεί κατά για άλλες οργανικές και ανόργανες ενώσεις ανάμεσα στις οποίες το τριχλωροαιθυλενίο [Ollis 2000], η αιθανόλη [Piera et al. 2002] και το μονοξειδίο του αζώτου [Wang et al. 2006a].

Πέραν του σχηματισμού και της εναπόθεσης προϊόντων της αντίδρασης στην επιφάνεια του καταλύτη, ο φωτο-πολυμερισμός των χημικών ενώσεων αποτελεί άλλη μια αιτία απενεργοποίησής του, ένα φαινόμενο το οποίο παρατηρείται κυρίως σε συνθήκες απουσίας υγρασίας από το σύστημα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αδρανοποίησης λόγω φωτο-πολυμερισμού αποτελεί η περίπτωση του βενζολίου [Ollis 2000]. Τέλος, η πλήρωση (*Fouling*) των πόρων του καταλύτη από ξένα σωματιδιακά υλικά (*particle materials*) αναφέρεται και αυτή ως αιτία απενεργοποίησης του καταλύτη [Zhao & Yang 2003]. Ωστόσο σε αυτή την περίπτωση η ανάκτηση του καταλύτη αποδεικνύεται να είναι σχεδόν αδύνατη οδηγώντας σε μια μόνιμη δηλητηρίαση και απώλεια της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητάς του.

Διάφορες τεχνικές έχουν προταθεί για την απομάκρυνση των προσροφημένων ανεπιθύμητων προϊόντων και την αναγέννηση των ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνειά του φωτοκαταλυτικού υλικού με απώτερο σκοπό την ανάκτηση και πάλι της δραστηριότητάς του. Ανάμεσα στις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες αναφέρεται η έκθεση του καταλύτη σε ξηρό ή υγροποιημένο ρεύμα αέρα, η ακτινοβολησή του με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας, η θερμική κατεργασία του σε υψηλές θερμοκρασίες και τέλος η κατεργασία της επιφάνειάς του με χρήση υγροποιημένου ρεύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου, χλωριούχα συστήματα ή ακόμη και όζον [Nimlos et al.1996, Peral et al.1992, Cao et al.2000; Zhao & Yang 2003]. Η επιλογή της μεθόδου και του συνολικού χρόνου εφαρμογής της γίνεται με βάση τη φύση του αντιδρώντος ρύπου και τη χρήση του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Σε γενικές γραμμές οι τεχνικές αυτές είναι ικανές να επαναφέρουν πλήρως τη δραστηριότητα του καταλύτη. Ωστόσο, αναφέρονται και περιπτώσεις όπου παρατηρείται περαιτέρω μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του υλικού ακόμη και μετά την εφαρμογή μέρους ή συνδυασμού των άνωθεν μεθόδων.

4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΡΑΚΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

4.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΥΛΙΚΩΝ TiO_2

Κάθε χρόνο μεγάλη ποσότητα ενέργειας ίση περίπου με 5×10^{24} J προσπίπτει στην επιφάνεια της Γής και προέρχεται από τον ήλιο. Το ποσό αυτό είναι 10.000 φορές μεγαλύτερο από την ετήσια κατανάλωση της ενέργειας όλου του πλανήτη. Η ανάγκη εύρεσης μιας μεθόδου για την αξιοποίηση αυτής της ανεξάντλητης πηγής ενέργειας σε συνδυασμό με την ανάγκη αντιμετώπισης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια σε μια προσπάθεια ανάπτυξης και προώθησης υλικών και λύσεων που περιορίζουν την κατανάλωση της ενέργειας, μειώνουν τη ρύπανση ιδίως στις πυκνοκατοικημένες περιοχές, και αξιοποιούν κατά τον βέλτιστο δυνατό τρόπο την ηλιακή ενέργεια [Nakajima et al. 1999].

Είναι πλέον σαφές ότι η φωτοκαταλυτική τεχνολογία με βάση το διοξείδιο του τιτανίου μπορεί να αποτελέσει την αιχμή του δόρατος για την αποκατάσταση και τη διατήρηση ενός καθαρού περιβάλλοντος. Με στόχο την εκμετάλλευση των πλεονεκτημάτων της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας και στα πλαίσια της προσπάθειας ανάπτυξης και προώθησης τέτοιων περιβαλλοντικά φιλικών και οικονομικά αποδεκτών λύσεων το ενδιαφέρον των ερευνητών στρέφεται στην ενσωμάτωση της φωτοκαταλυτικής λειτουργικότητας σε δομικά υλικά που μπορούν να βρουν άμεση εφαρμογή στη βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντος και του κόστους του κύκλου ζωής των κτιρίων. Μέχρι τώρα το ενδιαφέρον έχει στραφεί στην τροποποίηση των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων δομικών υλικών όπως είναι το τσιμέντο, ο περλίτης και τα μεταλλικά φύλλα με σκοπό τη χρήση τους σε μια πληθώρα εφαρμογών ανάμεσα στις οποίες αναφέρονται η χρήση φωτοκαταλυτικών κονιαμάτων τσιμέντου για την κάλυψη της εξωτερικής επιφάνειας μεγάλων έργων (πλευρικά τοιχεία εθνικών οδών, ηχοπετάσματα, τούνελ, κολώνες, γέφυρες) οικοδομημάτων (εξωτερικές επιφάνειες οικοδομών, γήπεδα) και εσωτερικών τοίχων, η εφαρμογή φωτοκαταλυτικά ενεργού περλίτη για την επένδυση ψευδοροφών και πληρωτικών υλικών, καθώς και η τελική διαμόρφωση και διακόσμηση των σύγχρονων οικοδομημάτων με τοποθέτηση και συναρμολόγηση φωτοκαταλυτικών μεταλλικών φύλλων σαν έτοιμες εξωτερικές επιφάνειες.

Μάλιστα, αξίζει να αναφερθεί ότι σήμερα σε χώρες της Ασίας και της Ευρώπης γίνονται ήδη κάποιες πρώτες δοκιμές πεδίου με στόχο την αξιολόγηση της χρήσης του διοξειδίου του τιτανίου ως φωτοκαταλύτη σε πραγματικές συνθήκες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η εφαρμογή υλικών διοξειδίου του τιτανίου σε τοιχώματα αυτοκινητόδρομων στην Ιαπωνία (Osaka, Tokyo) και η κατασκευή κτηρίων στη Ρώμη, ανάμεσα στα οποία η διάσημη καθολική εκκλησία Dives in Misericordia αμιγώς από δομικά υλικά τροποποιημένα με διοξείδιο του τιτανίου (Εικόνα 4.1) [Fujishima 2002].



Εικόνα 4.1. Φωτογραφία της καθολικής εκκλησίας Dives in Misericordia της Ρώμης. Δείγμα εφαρμογής της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας σε δομικά υλικά.

Σύμφωνα με μελέτες η ενσωμάτωση ή τροποποίηση των δομικών και οικοδομικών υλικών με ποσότητα TiO_2 που φτάνει το 5% κ.β είναι τεχνολογικά εφαρμόσιμη αφού δεν φαίνεται να επιφέρει αλλαγές στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των αρχικών σωμάτων [Yu 2001; Lackhoff et al.2003]. Τα υλικά ωστόσο που προκύπτουν υποστηρίζεται ότι αποκτούν υψηλή προστιθέμενη αξία αφού η τροποποίησή τους έστω και με μικρές ποσότητες του ημιαγωγού αποδεικνύεται ότι τους προσδίδει μοναδικές ιδιότητες και μάλιστα σε χαμηλό κόστος, ενώ η εφαρμογή τους επιτρέπει και την επίτευξη θεμελιώδους σημασίας περιβαλλοντικών στόχων όπως είναι:

- ✓ η περιβαλλοντική πρόνοια και η καταπολέμηση ρύπων σε αστικές περιοχές και επιβαρημένα σημεία (αστικοί κόμβοι και εθνικοί οδοί)
- ✓ η ανάπτυξη αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών με μεγαλύτερο χρόνο ζωής και ανθεκτικότητα στη διάβρωση
- ✓ ο σχεδιασμός και η χρήση απλών τεχνολογιών χαρακτηριζόμενες από απλές χημικές διεργασίες και σαφώς
- ✓ η ανάπτυξη προϊόντων υψηλής τεχνολογίας και προστιθέμενης αξίας αφού οι πρώτες ύλες χαρακτηρίζονται φθηνές και ευρείας χρήσης ενώ το τελικό προϊόν κατέχει προηγμένες ιδιότητες.

Πέραν όμως του περιβαλλοντικού οφέλους, υποστηρίζεται παράλληλα ότι η χρήση φωτοκαταλυτικά ενεργών δομικών και οικοδομικών υλικών έχει και αισθητικό όφελος. Είναι γεγονός ότι τα κτίρια, τα μνημεία και οποιαδήποτε κατασκευή με το πέρασμα του χρόνου και εξαιτίας της ατμοσφαιρικής ρύπανσης τείνουν να χάσουν το αρχικό τους χρώμα αποκτώντας μια πιο σκούρα απόχρωση λόγω προσρόφησης αιωρούμενων σωματιδίων και άλλων ρύπων στην επιφάνειά τους. Η ανάπτυξη δομικών, οικοδομικών και άλλων υλικών διοξειδίου του τιτανίου αποτελεί έναν εναλλακτικό τρόπο πρόληψης και αντιμετώπισης του φαινομένου αυτού καθώς χάρη στις υπερυδροφιλες ιδιότητες του ημιαγωγού τα υλικά μπορούν να αποκτήσουν ιδιότητες αυτοκαθαρισμού επιτρέποντας έτσι τη διατήρηση του αρχικού χρώματος των επιφανειών και συμβάλλοντας στη μείωση των δαπανών συντήρησης. Επιπλέον, συχνά αναφέρεται και η δυνατότητα καθαρισμού και ρύπων τύπου graffiti, ιδιότητα που αποκτά το υλικό χάρη στην τροποποίησή του με TiO_2 και η οποία επιτρέπει τη διάλυση και άρα απομάκρυνση των οργανικών συστατικών που περιέχονται στα χρώματα-spray με τη μορφή CO_2 και H_2O μέσω του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης μετά από απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας από το υλικό.

Στα πλαίσια της προσπάθειας προώθησης καινοτόμων φωτοκαταλυτικά ενεργών δομικών υλικών οι Lackhoff et al.[2003] διερεύνησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της ατραζίνης σε ποσότητες της τάξης του 1 mgL^{-1} από δείγματα λευκού τσιμέντου το οποίο είχε τροποποιηθεί με σύστημα TiO_2/ZnO σε ποσοστά της τάξης του 2-10% κ.β (w/w). Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους η αποδόμηση του ρύπου ήταν αρκετά υψηλή και μάλιστα η τιμή της σταθεράς ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ήταν υψηλότερη από αυτή που μετρήθηκε για δείγμα τσιμέντου τροποποιημένου με ποσότητα Degussa P25. Αντίστοιχα, οι Strini et al.[2005] μελετώντας τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση μίγματος βενζολίου, τολουολίου και ο-ξυλολίου (BTX) από δείγμα φωτοκαταλυτικού τσιμέντου εμπλουτισμένο με ποσότητα Degussa P25 με διαφορετικά ποσοστά εμπλουτισμού, παρατήρησαν ότι σε συγκεντρώσεις της τάξης των $2.5\text{-}3.7 \text{ mmol/m}^3$ οι αποδόσεις της αντίδρασης απομάκρυνσης των BTX κυμαίνονταν μεταξύ 5% και 54% με τους χαμηλότερους ρυθμούς οξειδωσης να λαμβάνονται σε χαμηλά ποσοστά προσθήκης της σκόνης TiO_2 στο υλικό (πχ 1%). Στην βιβλιογραφία αναφέρθηκε δε και η δυνατότητα απομάκρυνσης ανόργανων ρυπαντών όπως είναι τα οξείδια του αζώτου με εφαρμογή φωτοκαταλυτικού τσιμέντου εμπλουτισμένου με ποσότητα 5% κ.β TiO_2 [Lackhoff 2003]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μελετών αυτών κατά τη διάρκεια μιας ηλιόλουστης καλοκαιρινής ημέρας μπορεί να επιτευχθεί μείωση της συγκέντρωσης των NO_x έως και 50%, ενώ η δραστηριότητα του υλικού δύναται να παραμένει σταθερή τουλάχιστον για ένα τουλάχιστον χρόνο από την εφαρμογή [Cassar 2004].

Αν και σημαντικά βήματα έχουν γίνει στον τομέα της φωτοκατάλυσης περαιτέρω μελέτη και έρευνα είναι απαραίτητη για την κατανόηση των φωτοκαταλυτικών διεργασιών αλλά κυρίως την ανάπτυξη αποδοτικών φωτοκαταλυτικών συστημάτων σε τυπικές συγκεντρώσεις

ρύπων και σε πραγματικές συνθήκες περιβάλλοντος, ώστε να γίνει εφικτή η πρακτική εφαρμογή των συστημάτων αυτών σε μελλοντικές εφαρμογές αποκατάστασης της ποιότητας του αέρα. Είναι γεγονός ότι αν και υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον στον εμπορικό κόσμο για τέτοιου είδους «πράσινα» δομικά και οικοδομικά υλικά ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων είναι ακόμη πολύ περιορισμένος και μάλιστα σε πραγματικές συνθήκες ρύπου, ενώ ακόμη απαιτούνται αρκετά βήματα για την εύρεση της χρυσής τομής ανάμεσα στη βέλτιστη σύνθεση και απόδοση τέτοιων υλικών [Cassar et al. 2003].

4.2 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ TiO_2

Η εργαστηριακή μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των υλικών TiO_2 αποτελεί το κλειδί για την κατανόηση του τρόπου λειτουργίας και την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των συστημάτων αυτών σε πραγματικής κλίμακας συστήματα και σε πραγματικές πρακτικές εφαρμογές. Για τον σκοπό αυτό, παράλληλα με την ανάπτυξη και βελτίωση της τεχνολογίας των ημιαγωγών, τις τελευταίες δεκαετίες βαρύτητα έχει δοθεί και στην ανάπτυξη και βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων, μέσα στα οποία λαμβάνουν χώρα οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες, με απώτερο σκοπό τη συλλογή δεδομένων που θα επιτρέψουν μακροπρόθεσμα την ανάπτυξη μεγαλύτερης κλίμακας συστημάτων επεξεργασίας αερίων ρύπων. Σήμερα, στη βιβλιογραφία της φωτοκατάλυσης αναφέρεται ένας σημαντικός αριθμός εργαστηριακής κλίμακας φωτοκαταλυτικών συστημάτων για την επεξεργασία αερίων ρυπαντών [Zhao & Yang 2003; Kwon et al. 2008; Tomasic et al. 2008; Mo et al. 2009]. Ανάμεσα στους συνηθέστερα χρησιμοποιούμενους τύπους φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων αερίων ρύπων αναφέρονται οι:

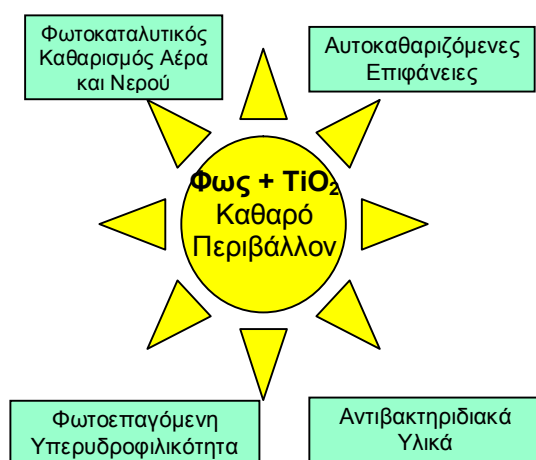
- Αντιδραστήρες σταθεροποιημένης κλίνης (fixed-bed annular reactors) ή λεπτού στρώματος (thin-film reactors) [Alberici and Jardim 1997; Ku et al.2001; Bouzaza et al.2006]. Ο αντιδραστήρας σταθεροποιημένης κλίνης αποκαλούμενος επίσης και αντιδραστήρας λεπτού στρώματος (thin-film reactor) αποτελεί το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο τύπο φωτοαντιδραστήρα εξαιτίας της απλής του κατασκευής και της εύκολης λειτουργίας του. Στη συνηθέστερη μορφή τους πρόκειται για κυλινδρικούς αντιδραστήρες αποτελούμενους από δυο ομόκεντρους σωλήνες, στο κέντρο των οποίων βρίσκεται συνήθως τοποθετημένη η πηγή της ακτινοβολίας. Το φωτοκαταλυτικό υλικό τοποθετείται με μορφή στρώματος λεπτού υμενίου αντίστοιχα στην εξωτερική επιφάνεια του εσωτερικού σωλήνα, ενώ το αέριο ρέει στο χώρο που βρίσκεται ανάμεσα στους δύο ομόκεντρους σωλήνες

- Αντιδραστήρες πακεταρισμένης ή αλλιώς σταθεροποιημένης κλίνης (packed-bed reactor) [Yazamaki-Nishida et al.1993; Wang et al.1998; Esterkin et al.2005; Arabatzis et al.2005]. Πρόκειται για αντιδραστήρες στους οποίους το φωτοκαταλυτικό υλικό βρίσκεται με μορφή πακεταρισμένης κλίνης. Το αέριο μείγμα διαπερνά την κλίνη ενώ το σύστημα ακτινοβολείται από πηγές ακτινοβολίας, οι οποίες βρίσκονται συνήθως στο εξωτερικό του αντιδραστήρα και γύρω από την κλίνη. Η μορφολογία του αντιδραστήρα εξασφαλίζει καλή επαφή μεταξύ ρύπου και φωτοκαταλυτικού υλικού και γι' αυτό το λόγο ο αντιδραστήρας πακεταρισμένης κλίνης εμφανίζει υψηλότερη απόδοση φωτοκατάλυσης ανά βάρος του καταλύτη σε σχέση με άλλους καταλυτικούς αντιδραστήρες.
- Αντιδραστήρες φορτιού/ παρτίδας διαλείποντος έργου (batch reactors) ή ημιδιαλείποντος έργου (semi-batch reactors) [Kim et al.2002; Zuo et al.2006]. Συνήθως πρόκειται για κυβικής μορφής αντιδραστήρες κατασκευασμένους από χαλαζία, πυρίμαχο ή απλό γυαλί μέσα στον οποίο φορτώνεται και παραμένει για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα του φωτοκαταλυτικού υλικού με το αέριο μείγμα. Ο αντιδραστήρας ακτινοβολείται καθ' όλη τη διάρκεια παραμονής του αέριου μίγματος στο θάλαμο από πηγή ακτινοβολίας, η οποία άλλοτε βρίσκεται στο εσωτερικό του θαλάμου και άλλοτε στο εξωτερικό του.
- Αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης (fluidized-bed reactor) [Dibble and Raupp 1992; Nam et al.2002]. Πρόκειται για αντιδραστήρες σχήματος κατακόρυφου σωλήνα από πυρίμαχο γυαλί, στο εσωτερικό του οποίου ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται είτε σε μορφή μικρών σωματιδίων είτε ως στρώμα εναποτιθέμενο στην επιφάνεια σωματιδίων silica gel. Τα σωματίδια του φωτοκαταλύτη στην περίπτωση της ρευστοστερεάς κλίνης κινούνται ανάλογα με την ταχύτητα του ρευστού, το οποίο διαπερνά τον αντιδραστήρα από το κάτω μέρος του σωλήνα. Το άνω άκρο του αντιδραστήρα είναι σφραγισμένο, ενώ η ακτινοβολία του επιτυγχάνεται με πηγή ακτινοβολίας τοποθετημένη παράλληλα στο εξωτερικό μέρος του αντιδραστήρα.

Η δομή και λειτουργία του αντιδραστήρα παίζουν σημαντικό ρόλο στην πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας επηρεάζοντας τον τρόπο και τον χρόνο επαφής του αέριου ρύπου με το φωτοκαταλυτικό υλικό, την κατανομή της ακτινοβολίας μέσα στο θάλαμο αντίδρασης και πάνω από την επιφάνεια του υλικού και τέλος το μέγεθος της επιφανείας του υλικού που διατίθεται για την πραγματοποίηση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας [Birnie et al. 2006; Biard et al. 2007; Kwon et al. 2008]. Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό ότι η βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων αποτελεί έργο θεμελιώδους σημασίας για την απόκτηση όσο το δυνατόν καλύτερης και ακριβέστερης εικόνας των μέγιστων φωτοκαταλυτικών δυνατοτήτων των υπό εξέταση υλικών.

4.3 ΑΛΛΕΣ ΠΡΑΚΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ TiO_2

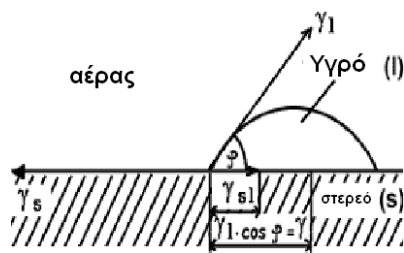
Τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η τεχνολογία της φωτοκατάλυσης σε σύγκριση με τις παραδοσιακές διαδικασίες οξειδωσης καθώς και οι απεριόριστες δυνατότητες ανάπτυξης μιας ευρείας γκάμας υλικών με φωτοεπαγώμενες ιδιότητες μέσω της τροποποίησής τους με TiO_2 αποτέλεσαν τον ακρογωνιαίο λίθο για την αξιοποίηση του ημιαγωγού αυτού και σε άλλους τομείς της επιστήμης, μεταξύ των οποίων η ανάπτυξη υπερυδρόφιλων επιφανειών με αυτοκαθαριζόμενες και αντιθαμβωτικές ιδιότητες αλλά και καινοτόμων υλικών με αντιβακτηριδιακή δράση όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1. Σημαντικοί τομείς δραστηριότητας της τεχνολογίας της φωτοκατάλυσης διοξειδίου του τιτανίου

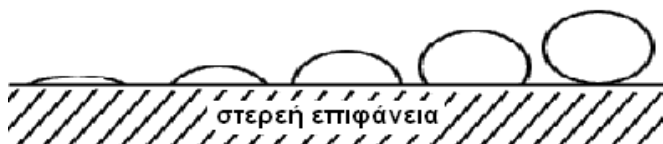
Η τεχνολογία της υπερυδροφιλικότητας αποτελεί μια εξίσου σημαντική φωτοεπαγόμενη διεργασία, η οποία όπως ακριβώς και η φωτοκαταλυτική τεχνολογία μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στην αναβάθμιση της ποιότητας ζωής. Και η τεχνολογία της υπερυδροφιλικότητας στηρίζεται στη χρήση ενός ημιαγωγού όπως το διοξείδιο του τιτανίου, ο οποίος εναποτιθέμενος στην επιφάνεια οποιουδήποτε υποστρώματος μπορεί να βελτιώσει τη διαβροχή της επιφάνειας του υλικού όταν σε αυτό προσπέσει υπεριώδης ακτινοβολία και να το καταστήσει υπερυδρόφιλο μεταβάλλοντας σημαντικά την γωνία επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια του υλικού (Σχήμα 4.2-4.3) [Miyauchi et al. 2000a; 2000b; Wang et al. 1998b]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μελετών, η χρήση του διοξειδίου του τιτανίου σε τέτοια συστήματα μπορεί να οδηγήσει σε γωνίες επαφής μικρότερες και από πέντε μοίρες 5° , προσεγγίζοντας ακόμη και τις μηδέν μοίρες 0° και οδηγώντας έτσι σε απόλυτη διαβροχή της επιφάνειας μετά από συνεχή ακτινοβολία του υλικού στο UV για μεγάλα χρονικά διαστήματα [Wang et al. 1997; 1998b; 1999], όπου το σχηματιζόμενο στρώμα νερού απλώνεται τέλεια πάνω στην επιφάνεια του υλικού (Εικόνα 4.2). Αποδεικνύεται δε ότι ακόμη και μετά το πέρας της ακτινοβολίας η επιφάνεια μπορεί να διατηρήσει τις υπερυδρόφιλες

ιδιότητες της για σημαντικό χρονικό διάστημα το οποίο μπορεί να κυμαίνεται από μερικές ημέρες μέχρι και αρκετούς μήνες [Fujishima et al.2000].

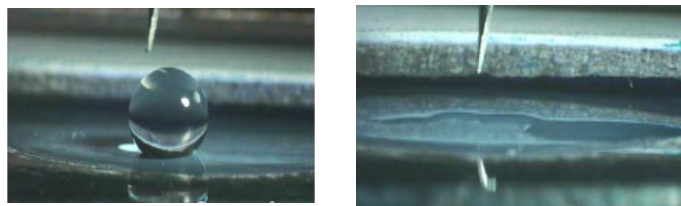


Σχήμα 4.2. Ορισμός της γωνίας επαφής σταγόνας ύδατος με την υποκείμενη επιφάνεια

Απόλυτη διαβροχή Φτωχή διαβροχή Μηδενική διαβροχή



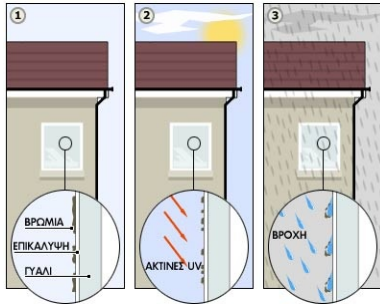
Σχήμα 4.3 Τρόπος διαβροχής της επιφάνειας όπως ορίζεται από τη γωνία επαφής της σταγόνας με την υποκείμενη επιφάνεια



Εικόνα 4.2 Μεταβολή της γωνίας επαφής της σταγόνας νερού ως προς την επιφάνεια χάρη στην ανάπτυξη υπερυδροφιλων ιδιοτήτων μετά από ακτινοβοληση υλικού το οποίο είναι επιφανειακά τροποποιημένο με TiO_2

Τα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας της φωτοεπαγώμενης υπερυδροφιλικότητας έχουν αρχίσει να βρίσκουν πρακτική εφαρμογή στον τομέα της απομάκρυνσης ακαθαρσιών από επιφάνειες εξωτερικών ή εσωτερικών χώρων (π.χ. ρύποι ή ελαιούχοι λεκέδες στην επιφάνεια των τοίχων) μέσω της τροποποίησης δομικών και οικοδομικών υλικών με υπερυδροφιλικές επικαλύψεις TiO_2 (π.χ. υμένα TiO_2) προκειμένου αυτές να αποκτήσουν ιδιότητες αυτοκαθαρισμού. Όπως υποστηρίζεται οι υπερυδροφιλικές επικαλύψεις δίνουν στο υλικό τη δυνατότητα πλήρους απομάκρυνσης των εναποτιθέμενων σε αυτό ρύπων με απλή έκπλυση της επιφάνειάς του, ενώ παράλληλα φαίνεται να εμποδίζουν και την επικάθιση νέων με πολύ μικρή διαβροχή της επιφάνειας, η οποία μπορεί να επιτευχθεί ακόμη και με χαμηλά επίπεδα υγρασίας στο χώρο. Η ωφέλεια ενός τέτοιου εγχειρήματος αποδεικνύεται ιδιαίτερα σημαντική για τις αστικές περιοχές όπου το πρόβλημα της ρύπανσης είναι ιδιαίτερα έντονο. Λεκέδες και ρύποι, προερχόμενοι κυρίως από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων και τα εργοστάσια, επικάθονται στις εξωτερικές επιφάνειες των κτιρίων (π.χ. τοίχοι, παράθυρα) προκαλώντας τη

ρύπανσή τους. Το μεγαλύτερο μέρος των εναποτιθέμενων ρύπων αποτελούν ενώσεις που είναι υδρόφοβες και λιπαρές. Για την απομάκρυνσή τους απαιτείται η χρήση κάποιου απορρυπαντικού κοινής φύσης με τη φύση του ρύπου. Στην περίπτωση όμως τροποποίησης της επιφάνειας με μια υπερυδρόφιλη επικάλυψη καθίσταται εύκολος ο καθαρισμός του με απλή ενυδάτωση της επιφάνειας χωρίς να είναι αναγκαία η χρήση κάποιου απορρυπαντικού, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.3 όπου και απεικονίζεται η περίπτωση απλού παραθύρου εξωτερικά τροποποιημένου με υπερυδρόφιλη επικάλυψη.



Εικόνα 4.3 Η διαφορά της συμπεριφοράς λεκέδων σε υπερυδρόφιλο τζάμι και σε κοινό τζάμι κατά την ενυδάτωση της επιφάνειας

Σε κάποιες χώρες έχουν ήδη προχωρήσει στην αξιοποίηση του φωτοεπαγώμενου αυτού φαινομένου. Στην Εικόνα 4.4 φαίνεται η εφαρμογή υπερυδρόφιλων επικαλύψεων TiO_2 στην στέγη του σιδηροδρομικού σταθμού στην Ιαπωνία (Taiyo Kogyo Corporation).



Εικόνα 4.4. Εφαρμογή υπερυδρόφιλων επικαλύψεων σε στέγη σιδηροδρομικού σταθμού στην Ιαπωνία (Taiyo Kogyo Corporation)

Το ενδιαφέρον ενσωμάτωσης των υπερυδρόφιλικών ιδιοτήτων του TiO_2 σε διάφορα προϊόντα γυαλιού ανάμεσα στα οποία καθρέπτες, υαλοπίνακες παραθύρων, γυάλινα πλακίδια κ.α. έχει αρχίσει να επεκτείνεται και σε άλλους κλάδους της βιομηχανίας και ειδικότερα στο πεδίο της ανάπτυξης υλικών με αντιθαμβωτικές ιδιότητες. Το θόλωμα στην επιφάνεια των καθρεπτών και των γυάλινων επιφανειών εμφανίζεται όταν υγρός αέρας συμπυκνώνεται στην επιφάνεια σχηματίζοντας πολλά μικρά σταγονίδια νερού, τα οποία στη

συνέχεια διασκορπίζουν τη φωτεινή ακτινοβολία που πέφτει στην επιφάνειά τους. Μελέτες υποστηρίζουν ότι σε μια υπερυδροφιλή επιφάνεια δεν παρατηρείται το φαινόμενο αυτό. Στις υπερυδροφιλείς επιφάνειες τα εναποτιθέμενα σταγονίδια υδρατμών σχηματίζουν ένα ομοιόμορφο στρώμα νερού, το οποίο δεν διασκορπίζει την προσπίπτουσα ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να μην προκαλείται θάμβωμα, ενώ παράλληλα δύναται να απομακρυνθεί γρήγορα από την επιφάνεια ιδιαίτερα αν η υγρασία και η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι τέτοια που επιτρέπουν την εξάμισή του. Η χρήση της φωτοεπαγόμενης υπερυδροφιλικότητας με TiO_2 για την ανάπτυξη αντιθαμβωτικών ιδιοτήτων φαίνεται να εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως είναι το χαμηλό κόστος και η ευκολία παρασκευής των υλικών, και να ξεπερνά τα προβλήματα άλλων τεχνικών που έχουν κατά καιρούς εφαρμοστεί στον τομέα αυτό, όπως είναι για παράδειγμα η συνδυασμένη χρήση ενός υπερηχητικού δονητή και θερμάστρας, η εγκατάσταση μηχανικής ψήκτρας κτλ. Οι τεχνικές αυτές έρχονται αντιμέτωπες με το αρκετά υψηλό κόστος κατασκευής και τη μη ελκυστικότητα από σκοπιά σχεδιασμού και γι' αυτό δεν έχουν βρει μέχρι διαδεδομένη χρήση στη βιομηχανία [Nakajima et al.1999]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα σήμερα εφαρμογής της υπερυδροφιλής αντιθαμβωτικής ιδιότητας αποτελεί η κατασκευή πολλών μερών του εξοπλισμού των ιαπωνικών αυτοκινήτων με αντιθαμβωτικά υπερυδροφιλή παράθυρα και καθρέπτες [Ollis & Al-Ekabi 1993].

Τέλος, η δυνατότητα αντιμικροβιακής δράσης με χρήση απλών, οικονομικά ανεκτών αλλά κυρίως ασφαλέστερων για την υγεία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος τεχνικών, όπως είναι η τεχνολογία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, και μάλιστα χωρίς να υπάρχει απαίτηση περαιτέρω χημικής απολύμανσης αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο για την καταπολέμηση του συνδρόμου του άρρωστου κτιρίου καθώς και για τον αυτοκαθαρισμό και την «αποστείρωση» επιφανειών. Μελέτες αποδεικνύουν ότι η εφαρμογή της τεχνολογίας της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης με διοξείδιο του τιτανίου μπορεί να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην καταπολέμηση της ανάπτυξης μικροοργανισμών όπως είναι τα βακτήρια και οι ιοί [Fujishima et al.2000]. Ειδικότερα, αναφέρεται ότι ο σχηματισμός οξειδοαναγωγικών ριζών κατά την ακτινοβόληση του ημιαγωγού έχει ως αποτέλεσμα α) την αναστολή των μεταβολικών λειτουργιών του κυττάρου των μικροοργανισμών εξαιτίας της φωτοχημικής οξειδωσης των συνενζύμων Α στο διμερές του και β) την καταστροφή της κυτταρικής μεμβράνης λόγω της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της ενδοτοξίνης (endotoxin) και της οξειδωσης των λιπιδίων (Lipid peroxidation). Η αντιβακτηριακή δράση του TiO_2 έχει ήδη αρχίσει να βρίσκει πρακτικές εφαρμογές στην κατασκευή των κτιρίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η κατασκευή χώρων νοσοκομειακών εγκαταστάσεων και ειδικότερα χειρουργείων και μονάδων εντατικής θεραπείας με εφαρμογή δομικών υλικών όπως πλακάκια δαπέδου, τοίχου και ψευδοροφές τα οποία είναι τροποποιημένα με TiO_2 .

Το δίχως άλλο η φωτοκαταλυτική τεχνολογία βρίσκεται στο επίκεντρο της προσπάθειας που έχει ξεκινήσει τις τελευταίες δεκαετίες στους κόλπους της ερευνητικής κοινότητας με στόχο την «πράσινη ανάπτυξη». Πιστεύεται δε ότι στις επόμενες δεκαετίες οι απεριόριστες δυνατότητες της εν λόγω τεχνολογίας θα ανοίξουν νέους δρόμους βρίσκοντας αδιαμφισβήτητα εφαρμογή σε ακόμη περισσότερους τομείς, οι οποίοι μέχρι στιγμής είναι άγνωστοι σε εμάς.

Στα επόμενα κεφάλαια γίνεται μια παρουσίαση των πειραμάτων που εκπονήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής και των σημαντικότερων συμπερασμάτων που εξήχθησαν από αυτά. Στόχος της εργασίας ήταν η αξιοποίηση και κατανόηση των βασικών αρχών της φωτοκαταλυτικής διεργασίας καθώς και η ανάπτυξη και μελέτη καινοτόμων υλικών TiO_2 και συστημάτων επεξεργασίας αερίων ρύπων με απώτερο σκοπό την κάλυψη των κενών της βιβλιογραφίας αλλά κυρίως την προώθηση των συστημάτων αυτών σε μελλοντικές πρακτικές εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβής κινήθηκε σε δυο βασικούς άξονες. Ο πρώτος άξονας εστίασε στη μελέτη της ικανότητας διαφόρων νανοδομών διοξειδίου του τιτανίου να αποικοδομούν φωτοκαταλυτικά αέριους ρύπους και συγκεκριμένα το μονοξειδίο του αζώτου και τους πτητικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες τολουόλιο και βενζόλιο κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία και σε ορισμένες περιπτώσεις κάτω από το ορατό φως. Ο δεύτερος άξονας ασχολήθηκε με την κινητική αποδόμησης των ρύπων και ειδικότερα με τη μοντελοποίηση της σχέσης ανάμεσα στον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και σε τρεις εξωγενείς παράγοντες: α) την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, β) την αρχική συγκέντρωση του ρύπου και γ) τον ρυθμό ροής του αερίου ρεύματος μέσα στον αντιδραστήρα και πάνω από την επιφάνεια του υλικού. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε δε και στην ικανότητα του υλικού να αναγεννιέται και να επανεργοποιείται δίνοντας επαναλήψιμα αποτελέσματα.

Το ενδιαφέρον προς τις δυο αυτές κατηγορίες ρύπων αποδίδεται αφενός στο ρόλο που παίζουν οι ρύποι αυτοί στο περιβάλλον και στην υγεία του ανθρώπου, αφετέρου στον περιορισμένο αριθμό των πειραματικών αποτελεσμάτων που είναι διαθέσιμα για τους αέριους αυτούς ρύπους σε πραγματικές συνθήκες. Όπως ήδη έχει αναφερθεί σε

προηγούμενα κεφάλαια, οι δυο αυτές κατηγορίες χημικών ρυπαντών αποτελούν τις κύριες αιτίες ρύπανσης του αέρα στο εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον με σοβαρές συνέπειες για το περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου. Αν και σημαντικά βήματα έχουν γίνει μέχρι σήμερα στο πεδίο της φωτοκατάλυσης, είναι γεγονός ότι τα αρκετά ερωτήματα παραμένουν ακόμη αναπάντητα καθιστώντας την ανάγκη για την αποτελεσματική εξουγίανση του αέρα στο εξωτερικό αλλά και στο εσωτερικό περιβάλλον επιτακτική. Σε αυτό έχει συμβάλει και το γεγονός ότι μέχρι πρόσφατα το ενδιαφέρον των ερευνητών είχε επικεντρωθεί στην αντιμετώπιση χημικών ενώσεων σε λύματα, και γενικότερα σε υδατικά συστήματα, και ως εκ τούτου στον έλεγχο των οργανικών ενώσεων που αποτελούν και την κύρια αιτία ρύπανσης τους, με αποτέλεσμα τόσο η διερεύνηση των ανόργανων ενώσεων όσο και η μελέτη των οργανικών ρύπων σε αέρια συστήματα να έχουν μείνει αρκετά πίσω. Επιπλέον πρέπει να επισημανθεί ότι δυστυχώς οι περισσότερες μελέτες που αναφέρονται στη φωτοκαταλυτική οξειδωση των εν λόγω ρύπων περιλαμβάνουν συστήματα στα οποία οι συγκεντρώσεις του ρύπου είναι ιδιαίτερα υψηλές, της τάξης των *ppm (parts per million)*, εμφανίζοντας έτσι σημαντική απόκλιση από τις αντίστοιχες τιμές που καταγράφονται στο εσωτερικό ή εξωτερικό περιβάλλον και οι οποίες είναι της τάξης μερικών εκατοντάδων *ppb (parts per billion)*. Ως εκ τούτου κρίθηκε απαραίτητη η ανάπτυξη και μελέτη αποτελεσματικών φωτοκαταλυτικών συστημάτων για την αντιμετώπιση των εν λόγω οργανικών και ανόργανων αέριων ρύπων και τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, πιο πραγματικές, προκειμένου η τεχνολογία να αποτελέσει μια πρακτική λύση αντιμετώπισης του προβλήματος των εκπομπών τους.

Η επιλογή των υλικών που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στα πλαίσια της ερευνητικής εργασίας έγινε με γνώμονα την ανάγκη α) να καλύψουμε όσο το δυνατόν μια αρκετά μεγάλη κατηγορία υλικών που φαίνεται να προκαλούν τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας με σκοπό την ευρύτατη χρησιμοποίησή τους σε περιβαλλοντικές εφαρμογές καθώς και β) να μελετήσουμε την επίδραση παραγόντων όπως την περιεκτικότητα των υλικών σε διοξείδιο του τιτανίου, τον τρόπο που βρίσκεται ενσωματωμένη η ποσότητα του καταλύτη στα υλικά καθώς και τα μορφολογικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά των τελικών υλικών, στη φωτοκαταλυτική δράση τους. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε και στην παρασκευή και μελέτη της ικανότητας υλικών TiO_2 τα οποία τροποποιήθηκαν χημικά με μέταλλα και αμέταλλα με στόχο τη επέκταση της φωτοκαταλυτικής τους δράσης και στο φάσμα του ορατού, εξαιτίας της σημασίας του εγχειρήματος αυτού στην ενσωμάτωσή τους σε πρακτικές εφαρμογές. Σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι η πλειοψηφία των υλικών παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο «Φωτοοξειδοαναγωγικής Μετατροπής και Αποθήκευσης της Ηλιακής Ενέργειας» του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής και

αποτελούν καινοτομία της εργασίας αυτής. Πέραν όμως των υλικών αυτών, στην παρούσα εργασία γίνεται αναφορά και σε μια άλλη μερίδα υλικών, η παρασκευή των οποίων δεν έγινε μεν για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής, η μελέτη όμως της φωτοκαταλυτικής τους δράσης αποτέλεσε πεδίο συνεργασίας και οδήγησε στην παραγωγή κοινών δημοσιευμένων εργασιών.

Η κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις και η απόκτηση λεπτομερών πληροφοριών σχετικά με την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας και τους παράγοντες που την επηρεάζουν με απώτερο σκοπό τη συλλογή δεδομένων για τον μετέπειτα σχεδιασμό μεγαλύτερης κλίμακας φωτοκαταλυτικών συστημάτων, αποτέλεσε την αιτία πίσω από τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης κάτω από διαφορετικές συνθήκες έντασης προσπίπτουσας ακτινοβολίας, αρχικής συγκέντρωσης και ρυθμού ροής του αερίου. Η μελέτη των σχέσεων αυτών έλαβε χώρα σε πραγματικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Η υιοθέτηση περιβαλλοντικών συνθηκών θερμοκρασίας και υγρασίας κρίθηκε απαραίτητη για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των υλικών σε μελλοντικές πρακτικές εφαρμογές δεδομένης της ύπαρξης περιορισμένου αριθμού πειραματικών αποτελεσμάτων σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας.

Η επιλογή των παραμέτρων της ακτινοβολίας, της συγκέντρωσης και του ρυθμού ροής του ρύπων έγινε με γνώμονα τη σημασία των παραμέτρων αυτών στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Ως γνωστόν, η ακτινοβολία αποτελεί τη μοναδική πηγή ενέργειας για την πραγματοποίηση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η μεταβολή των συνθηκών ακτινοβολίας στο θάλαμο και η μελέτη της επίδρασης της μεταβολής αυτής στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος αποκτά εξέχουσα σημασία για τη γνώση και πρόγνωση της συμπεριφοράς των υλικών σε συνθήκες φωτισμού, οι οποίες προσομοιάζουν τις συνθήκες φωτισμού των εσωτερικών χώρων καθώς και τις διαφορετικές καταστάσεις ηλιοφάνειας που αναφέρονται για το εξωτερικό περιβάλλον (ηλιόλουστη μέρα, συννεφιά κτλ.). Αντίστοιχα, η συγκέντρωση του ρύπου αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την υιοθέτηση της φωτοκατάλυσης ως τεχνική αντιρρύπανσης καθώς ορίζει τα όρια της αποδοτικής δράσης του συστήματος. Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, το ενδιαφέρον εστιάστηκε σε συγκεντρώσεις ρύπων που δεν ξεπέρασαν το 1ppm. Το εγχείρημα αυτό από τη μια επιχειρεί να καλύψει τα κενά της βιβλιογραφίας και από την άλλη συμβάλλει στη συλλογή δεδομένων που αφορούν τη συμπεριφορά των υλικών σε πραγματικές συνθήκες, εξετάζοντας παράλληλα και την ανάγκη βελτίωσης των δομών τους ώστε αυτά να μπορούν να ενσωματωθούν σε μελλοντικές πρακτικές εφαρμογές με μέγιστες αποδόσεις. Τέλος, ο ρυθμός ροής αποτελεί ένα μέγεθος καθοριστικό στα ετερογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα καθώς ορίζει τον χρόνο παραμονής του αερίου ρεύματος στο θάλαμο αντίδρασης και κατ'επέκταση επηρεάζει τον χρόνο επαφής ανάμεσα στον αέριο ρύπο και στον καταλύτη, ενώ συνδέεται και με τις διαδικασίες ρόφησης και εκρόφησης του αέριου ρύπου προς και από την

επιφάνεια του καταλύτη επηρεάζοντας το ρυθμό διάχυσής του από και προς την κύρια μάζα του ρευστού [Peral & Ollis 1997; Chen & Ray 2000; Zhao & Yang 2003; Biard et al.2007]. Θεωρείται λοιπόν, ότι η σχέση ανάμεσα στον ρυθμό ροής και στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας αποτελεί βασική παράμετρο για την βελτίωση της λειτουργίας των φωτοκαταλυτικών συστημάτων.

Στα πλαίσια της μελέτης της συμπεριφοράς των υλικών κάτω από διαφορετικές συνθήκες έντασης ακτινοβολίας, αρχικής συγκέντρωσης και ρυθμού ροής δόθηκε έμφαση και στην ικανότητα του υλικού να αναγεννιέται και να δίνει επαναλήψιμα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα κάτω από τις διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Η ικανότητα αυτή σχετίζεται άμεσα με την πιθανότητα απενεργοποίησης του καταλύτη λόγω σχηματισμού προϊόντων της αντίδρασης στην επιφάνειά του. Η διερεύνηση της πιθανότητας απενεργοποίησης του καταλύτη αποκτά ιδιαίτερη σημασία στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής προκειμένου να δοθεί μια πρώτη εικόνα του μέγιστου αριθμού των χρήσεων του καταλύτη κάτω από διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας του. Η παράμετρος αυτή θεωρείται ότι παίζει σημαντικό ρόλο στη μετέπειτα χρήση του καταλύτη σε πρακτικές εφαρμογές καθώς ορίζει τον ελάχιστο χρόνο ανάμεσα στην αναγέννηση και την αντικατάσταση του καταλύτη δίνοντας έτσι μια εικόνα της σχέσεως κόστους-απόδοσης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων.

Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών και της κινητικής των αέριων ρύπων έγινε σε πρότυπους φωτοκαταλυτικούς αντιδραστήρες και ολοκληρωμένα συστήματα επεξεργασίας αέριων ρύπων. Τα συστήματα αυτά σχεδιάστηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διδακτορικής διατριβής και αποτελούν καινοτομία της.

Στα επόμενα κεφάλαια γίνεται μια παρουσίαση των υλικών TiO_2 που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, των μεθόδων παρασκευής τους, των φωτοκαταλυτικών συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και των βασικών αρχών της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δραστηριότητας.

5.2 ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΝΗΣΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ TiO₂

Τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη και μελέτη φωτοκαταλυτικά ενεργών δομικών και οικοδομικών υλικών παρουσιάζει μια αυξανόμενη δυναμική στα πλαίσια της προσπάθειας που έχει ξεκινήσει με στόχο την ενσωμάτωση της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας σε πρακτικές εφαρμογές για την αναβάθμιση της ποιότητας του αέρα στους εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους και τη βελτίωση των συνθηκών ζωής. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής το ενδιαφέρον της παρούσας διδακτορικής διατριβής στράφηκε στην αξιοποίηση των διαθέσιμων τεχνικών παρασκευής δομών TiO₂ για την ανάπτυξη τέτοιων αποδοτικών συστημάτων με τροποποίηση των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων δομικών και οικοδομικών υλικών όπως τσιμέντο και τσιμεντούχα κονιάματα καθώς και κεραμικά και μεταλλικά πλακίδια εμπορίου. Η ανάπτυξη δομικών και οικοδομικών υλικών TiO₂ και η διερεύνηση της συμπεριφοράς τους σε πραγματικές συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και συγκέντρωσης αέριων ρύπων συμβάλλει καθοριστικά στην προσπάθεια εύρεσης, βελτιστοποίησης και προώθησης «πράσινων» προϊόντων και τεχνολογιών, ενώ ταυτόχρονα καλύπτει τα κενά της υπάρχουσας βιβλιογραφίας. Παράλληλα όμως στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής έγινε ανάπτυξη και μελέτη και δομών νανοσωλήνων TiO₂, δομές οι οποίες τα τελευταία χρόνια φαίνεται να μονοπωλούν το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας εξαιτίας των ιδιαίτερων μορφολογικών και επιφανειακών χαρακτηριστικών τους. Ωστόσο είναι αλήθεια ότι το ενδιαφέρον των ερευνητών μέχρι σήμερα στρέφεται κυρίως στο κομμάτι της παρασκευής και του χαρακτηρισμού των υλικών αυτών, ενώ η χρήση τους σε φωτοκαταλυτικά συστήματα αέριων ρύπων είναι ακόμη πολύ περιορισμένη [Liu et al.2008; Wu et al.2009].

Σε γενικές γραμμές τα υλικά τα οποία παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής διακρίνονται σε τρεις γενικές κατηγορίες με βάση τον τρόπο με τον οποίο είναι ενσωματωμένο το TiO₂ σε αυτά:

- A) Υλικά εμπλουτισμένα με νανοδομημένη σκόνη TiO₂ (**Κατηγορία Α**)
- B) Υλικά επιφανειακά τροποποιημένα με νανοδομημένα υμένια/στρώματα TiO₂ (**Κατηγορία Β**)
- Γ) Νανοσωλήνες TiO₂ (**Κατηγορία Γ**)

Κάθε μια από τις παραπάνω κατηγορίες περιλαμβάνει περαιτέρω υποκατηγορίες υλικών, στις οποίες τα υλικά κατατάσσονται με βάση τη μέθοδο παρασκευής τους, τη χημική τους σύσταση και την περιεκτικότητά τους σε διοξείδιο του τιτανίου ακόμα και ως προς το υπόστρωμα πάνω στο οποίο αναπτύχθηκαν. Συνολικά μελετήθηκαν 18 διαφορετικά είδη υλικών τα οποία συνοψίζονται στο Πίνακα 5.1. Στις επόμενες παραγράφους γίνεται μια γενική

περιγραφή των υλικών που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν, των λόγων που κρύβονται πίσω από την επιλογή τους καθώς και των τεχνικών παρασκευής τους.

5.2.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ Α:

ΥΛΙΚΑ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΑ ΜΕ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΗ ΣΚΟΝΗ TiO_2

Η πρώτη κατηγορία υλικών περιλάμβανε υλικά στα οποία η εισαγωγή του TiO_2 έγινε με τη μορφή νανοδομημένης σκόνης. Σκοπός της ανάπτυξης των εν λόγω υλικών ήταν η επιβεβαίωση της δυνατότητας ανάπτυξης φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων σε δομικά υλικά μέσω τροποποίησης της δομής του υλικού με μικρή ποσότητα φωτοκαταλύτη. Παράλληλα όμως δόθηκε βαρύτητα και στη μελέτη της επίδρασης των κατασκευαστικών χαρακτηριστικών του δομικού υλικού στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική του συμπεριφορά και απόδοση.

Πιο αναλυτικά, σε αυτή την κατηγορία εξετάστηκε η φωτοκαταλυτική ικανότητα δυο διαφορετικών τσιμεντούχων προϊόντων εμπλουτισμένων με ποσότητα νανοδομημένης σκόνης TiO_2 . Η πρώτη κατηγορία TiO_2 τσιμεντούχων προϊόντων περιλάμβανε δείγματα λευκού τσιμέντου εμπλουτισμένα με 5% κ.β. της εμπορικά διαθέσιμης νανοδομημένης σκόνης TiO_2 , Degussa P25. Τα δείγματα διέφεραν ως προς τον χρόνο γήρανσης (ενυδάτωσης) του τσιμέντου. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν δείγματα 2, 7 και 28 ημερών (Κωδικός: C95T5-2, C95T5-7 C95T5-28). Η δεύτερη κατηγορία περιλάμβανε δυο διαφορετικές πάστες τσιμεντοκονιάματος εμπλουτισμένες αντίστοιχα με 5% και 10% εργαστηριακά παρασκευασμένης νανοδομημένης σκόνης TiO_2 , η οποία είχε τροποποιηθεί χημικά με μαγγάνιο (Mn) (Κωδικός: CTMn5, CTMn10).

Η παρασκευή των δειγμάτων λευκού τσιμέντου με ποσότητα 5% κ.β. σκόνης Degussa P25 έγινε αρχικά με στόχο τη μελέτη και επιβεβαίωση της δυνατότητας ανάπτυξης φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων σε δομικά υλικά τσιμέντου χρησιμοποιώντας μικρές ποσότητες του TiO_2 ημιαγωγού. Η επιλογή της Degussa P25 για την τροποποίηση του υλικού στηρίχθηκε στο γεγονός ότι η εν λόγω σκόνη αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα εμπορικά διαθέσιμα υλικά διοξειδίου του τιτανίου για τον σχηματισμό μιας πληθώρας νανοδομών. Η προτίμηση στο υλικό αυτό οφείλεται στην αποδεδειγμένη υψηλή φωτοδραστικότητα που παρουσιάζουν οι διάφορες δομές της νανοδομημένης αυτής σκόνης, αποτέλεσμα των δομικών της χαρακτηριστικών. Ειδικότερα, αναφέρεται ότι το σχετικά μικρό μέγεθος των σωματιδίων της (διάμετρος σωματιδίων ~300nm) και η σχετικά μεγάλη ενεργή της επιφάνεια (~50 m^2/g) [Larson et al. 1995; Maira et al.2000] σε συνδυασμό με τη σύστασή της (κρυσταλλογραφικά η σκόνη αποτελείται και από τις δυο κρυσταλλικές φάσεις του ανατάση και του ρουτιλίου σε ποσοστό 75% κ.β. και 25% κ.β αντίστοιχα [Bickley et al.1991]) καθιστούν τον εν λόγω καταλύτη ιδιαίτερα αποδοτικό, ακόμη και στην περίπτωση αέριων συστημάτων, οδηγώντας σε αρκετά υψηλά ποσοστά απορρόφησης ακτινοβολίας και

προσρόφησης ρύπου στην επιφάνεια του υλικού καθώς και σε χαμηλούς ρυθμούς επανασύνδεσης των φορέων φορτίου. Η ανάπτυξη συνεπώς ενός φωτοκαταλυτικά ενεργού προϊόντος, τροποποιώντας ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο δομικό υλικό, όπως το τσιμέντο, με ένα εμπορικά διαθέσιμο φωτοκαταλυτικό προϊόν, όπως η Degussa P25, αποκτά ιδιαίτερη σημασία στα πλαίσια της παρούσας διατριβής όχι μόνο γιατί απεικονίζει τη δυνατότητα ανάπτυξης και αξιολόγησης μελλοντικά εφικτών λύσεων για την αποκατάσταση της ποιότητας του αέρα με βάση εμπορικά διαθέσιμα υλικά, τα οποία είναι τεκμηριωμένα ως προς τη ικανότητα τους να φωτοαποικοδομούν χημικές ενώσεις, αλλά κυρίως γιατί δίνει και μια περισσότερο χειροπιαστή εικόνα της σχέσης απόδοσης-κόστους. Επιπλέον, η επιλογή του ποσοστού του 5%κ.β. για τον εμπλουτισμό του υλικού με σκόνη Degussa P25 έγινε με βάση τα αποτελέσματα μελετών τα οποία υποδεικνύουν ένα κοινό βέλτιστο ποσοστό ενσωμάτωσης τιτανίας σε τέτοια υλικά στο 5% κ.β [Lackhoff 2003]. Ειδικότερα, χρησιμοποιώντας αντίστοιχα ποσοστά εμπλουτισμού με αυτά που έχουν αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες, η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των εν λόγω υλικών σκοπό είχε τη συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, ενώ ταυτόχρονα επιχείρησε να δώσει και μια πρώτη εικόνα της σχέσης απόδοσης-κόστους.

Η ανάπτυξη και εξέταση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας τριών δειγμάτων τσιμέντου διαφορετικού χρόνου γήρανσης, 2, 7 και 28 ημερών, θέλησε στη συνέχεια να διερύνει τις γνώσεις σχετικά με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών αυτών και να δώσει απάντηση στο ερώτημα του κατά πόσο οι φυσικές και χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο τσιμέντο και διαμορφώνουν τα τελικά κατασκευαστικά του χαρακτηριστικά μπορούν να επηρεάσουν τη συμπεριφορά του υλικού έναντι των αερίων ρύπων. Ως γνωστόν η διαδικασία της γήρανσης/ενυδάτωσης του τσιμέντου αποτελεί μια διεργασία εξαιρετικά καθοριστική για την ανάπτυξη των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων του τσιμέντου και κατ' επέκταση για τη μετέπειτα χρήση του σε πρακτικές εφαρμογές. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας ενυδάτωσης τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του τσιμέντου μεταβάλλονται συνεχώς, μεταβάλλοντας έτσι τις χημικές και φυσικές ιδιότητές του. Η διαδικασία της γήρανσης αποτελείται από τρεις φάσεις: α) τη φάση όπου το νερό εισέρχεται στους πόρους του τσιμέντου (αρχική περίοδος ενυδάτωσης), β) τη φάση όπου αρχίζει η πήξη του τσιμέντου (περίοδος επιτάχυνσης), καθώς το νερό αντιδρά με τα συστατικά του τσιμέντου, και εξαιτίας αυτού το ιξώδες και η αντοχή του υλικού αλλάζουν δραματικά ενώ δραματικά μειώνονται και οι πόροι του τσιμέντου, και τέλος γ) τη φάση σταθεροποίησης όπου η γήρανση του τσιμέντου συνεχίζει με πολύ πιο αργούς ρυθμούς προσδίδοντας στο τσιμέντο τα τελικά μορφολογικά του χαρακτηριστικά (φάση σταθεροποίησης). Στους τρεις διαφορετικούς χρόνους γήρανσης/ενυδάτωσης των 2, 7 και 28 ημερών τα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά του τσιμέντου όπως το μέγεθος των σωματιδίων του, το πορώδες, το μέγεθος της ενεργού επιφάνειας, η σύσταση και η περιεκτικότητά του σε νερό, διαφέρουν. Η μελέτη της

φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας τσιμέντου 2, 7 και 28 ημερών είχε συνεπώς στόχο το να εξετάσει το κατά πόσο το υλικό εμφανίζει σημαντική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ανεξάρτητα από τα χαρακτηριστικά του, ή αλλιώς του κατά πόσο οι διάφορες φάσεις γήρανσης/ενυδάτωσης του τσιμέντου μπορούν να επηρεάσουν την ικανότητα του υλικού να αποικοδομεί τους αέριους ρύπους επηρεάζοντας πρώτα τα δομικά και μορφολογικά του χαρακτηριστικά.

Η παρασκευή της εμπλουτισμένης με σκόνη Mn/TiO₂ τσιμεντοκονίας επέτρεψε τη διερεύνηση της δυνατότητας αποτελεσματικότερης αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας, αξιοποιώντας και το φάσμα του ορατού φωτός, μέσω της τροποποίησης του TiO₂ ημιαγωγού με μαγγάνιο και της ενσωμάτωσης αυτού στο τσιμεντοκονίαμα. Παράλληλα έδωσε και τη δυνατότητα αξιολόγησης της εισαγωγής μεταλλικών στοιχείων στο πλέγμα του ημιαγωγού ως τεχνική για την επίτευξη του σκοπού αυτού καθώς, όπως ήδη έχει αναφερθεί σε προηγούμενα κεφάλαια, η τεχνική αυτή αποτελεί μια συνήθης πρακτική για τη μετατόπιση της απορρόφησης του TiO₂ στο ορατό, ενώ ταυτόχρονα φαίνεται να συμβάλλει και στη μείωση της πιθανότητας επανασύνδεσης των φορέων φορτίου οδηγώντας σε αύξηση της απόδοσης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων. Η επιλογή του Mn για την τροποποίηση του ημιαγωγού έγινε με γνώμονα τα μέχρι τώρα αποτελέσματα μελετών που αναφέρουν τη θετική επίδραση της εισαγωγής ιόντων Mn⁺² στο πλέγμα διάφορων ημιαγωγών συγκριτικά με την επίδραση που φαίνεται να έχει η εισαγωγή άλλων ιόντων μετάλλων. Ειδικότερα, εξετάζοντας τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση μπλε ανιλίνης οι Devi et al.[2010] ανέφεραν ότι η τροποποίηση του TiO₂ με εισαγωγή στο πλέγμα του ημιαγωγού ιόντων Mn⁺², Ni⁺² και Zn⁺² είχε θετική επίδραση στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ημιαγωγού καθώς και στους ρυθμούς επανασύνδεσης και διεπιφανειακής μεταφοράς των φορέων φορτίου τόσο κάτω από την υπεριώδη όσο και κάτω από την ορατή ακτινοβολία. Από την άλλη, οι Nagaveni et al. [2004] αναφέρουν την εμφάνιση διάφορων παρεμποδιστικών φαινομένων μετά από εισαγωγή στο πλέγμα του ημιαγωγού διαφόρων μετάλλων ανάμεσα στα οποία τα W, V, Ce, Zr, Fe και Cu [Nagaveni et al. 2004].

Αξίζει να αναφερθεί ότι παρά το ενδιαφέρον που έχει υπάρχει για την ανάπτυξη δομών διοξειδίου του τιτανίου φωτοκαταλυτικά ενεργών στο ορατό φως μέσω της χρήσης ιόντων μετάλλων, ο αριθμός των ερευνητικών μελετών που παρουσιάζουν την εφαρμογή τους σε φωτοκαταλυτικά συστήματα αέριων ρύπων είναι ακόμη αρκετά περιορισμένος αφήνοντας την πρακτική εφαρμογή τέτοιων υλικών ένα αχανές πεδίο εξερεύνησης και ανάπτυξης. Συνεπώς γίνεται αντιληπτό ότι η μελέτη της φωτοδραστηριότητας της νανοδομημένης Mn/TiO₂ σκόνης έναντι των αερίων ρύπων και μάλιστα η διερεύνηση της δυνατότητας ανάπτυξης φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων από ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο δομικό υλικό, όπως είναι η τσιμεντοκονία, με απλή ενσωμάτωση της εν λόγω σκόνης σε αυτό, αποτελεί εγχείρημα εξέχουσας σημασίας στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Εξέχουσας σημασίας εγχείρημα αποτελεί επίσης και η μελέτη της επίδρασης της μεταβολής του ποσοστού εμπλουτισμού του υλικού σε καταλύτη, πεδίο το οποίο αποτέλεσε κύριο θέμα προς εξέταση στα πλαίσια της παρούσας κατηγορίας υλικών. Η σύγκριση της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς και δραστικότητας δειγμάτων με 5% και 10% κ.β. περιεκτικότητα σε σκόνη $MnTiO_2$ επιχείρησε να δώσει απάντηση στο κατά πόσο μια αύξηση της περιεκτικότητας του δομικού υλικού σε καταλύτη επιδρά θετικά ή αρνητικά ή και καθόλου στη μετέπειτα δραστικότητά του. Παράλληλα όμως επέτρεψε και την απόκτηση μια περισσότερο αντικειμενικής αξιολόγησης της σχέσης απόδοσης-κόστους συμπληρώνοντας έτσι τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της μελέτης που έγινε για τα δείγματα λευκού τσιμέντου με 5% κ.β. περιεκτικότητα σε Degussa P25, καθώς τέθηκε το ερώτημα του κατά πόσο το οικονομικό κόστος της αύξησης της περιεκτικότητας του υλικού σε καταλύτη ισοσταθμίζεται από το σημαντικό όφελος/βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του υλικού που οφείλεται ακριβώς στην αύξηση αυτή.

5.2.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ Β: ΥΛΙΚΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΥΜΕΝΙΑ/ΣΤΡΩΜΑΤΑ TiO_2

Η ανάπτυξη νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO_2 αποτέλεσε και αποτελεί σημαντικό πεδίο έρευνας και ανάπτυξης στον τομέα της φωτοκατάλυσης. Η ακινητοποίηση του καταλύτη σε διάφορα υποστρώματα επιτρέπει την αποτελεσματική αποικοδόμηση των προσροφημένων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη μορίων του ρύπου σε πραγματικούς χρόνους (*Real time solar applications*) και σε συνθήκες ακτινοβολίας χαρακτηριζόμενες από φωτεινή ροή της τάξης μερικών εκατοντάδων $\mu W/cm^2$ [Hashimoto 2007; Fujishima 2008]. Επιπλέον η εφαρμογή τέτοιων δομών σε συστήματα επεξεργασίας αέριων ρύπων δεν εμφανίζει τα προβλήματα διαχωρισμού του καταλύτη που εμφανίζει για παράδειγμα η απευθείας χρήση του, ενώ συχνά αναφέρεται ότι χάρη στη συνδυασμένη δράση των φαινομένων της φωτοκατάλυσης και της υπερυδροφιλικότητας [Hashimoto 2007; Kontos 2007; 2009] δύναται να επιτευχθεί και ενισχυμένη λειτουργία των φωτοκαταλυτικών συστημάτων με τον αυτοκαθαρισμό και την αναγέννηση της επιφάνειας του καταλύτη.

Εκμεταλλευόμενοι τις δυνατότητες και τα πλεονεκτήματα των ακινητοποιημένων δομών TiO_2 στα πλαίσια της παρούσας διατριβής το ενδιαφέρον στράφηκε στην παρασκευή φωτοκαταλυτικά ενεργών δομικών υλικών με την εναπόθεση και τον σχηματισμό υμενίων/στρωμάτων TiO_2 στην επιφάνεια οικοδομικών υποστρωμάτων και ειδικότερα κεραμικών και μεταλλικών πλακιδίων εμπορίου καθώς και γυαλιού. Η επιλογή των εν λόγω δομικών υλικών ως υποστρώματα και η επιφανειακή τροποποίησή τους με υμένια/στρώματα TiO_2 καθιστά τα εν λόγω υλικά καινοτόμα και την εφαρμογή τους στα φωτοκαταλυτικά συστήματα αέριων ρύπων εγχείρημα μεγίστης σημασίας καθώς συμπληρώνει τον

περιορισμένο αριθμό των πειραματικών δεδομένων στον τομέα αυτό και επιτρέπει την πρόβλεψη της συμπεριφοράς τους σε πραγματικές πρακτικές εφαρμογές.

Τα υμένια/στρώματα, τα οποία και αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, διέφεραν τόσο ως προς τη μέθοδο παρασκευής τους όσο και ως προς τη σύστασή τους και τα τελικά τους χαρακτηριστικά. Κύρια αιτία πίσω από την ανάπτυξη των δομών αυτών ήταν η σύγκριση της αποτελεσματικότητας τους και η μελέτη της επίδρασης των μορφολογικών και επιφανειακών τους χαρακτηριστικών στη δραστικότητα και απόδοση του υλικού. Αν και βιβλιογραφικά δεν έχει γίνει ιδιαίτερη αναφορά ταυτόχρονα στις ιδιότητες των νανοκρυσταλλικών υμενίων και στα επιφανειακά και μορφολογικά τους χαρακτηριστικά, παρόλα αυτά αποτελεί κοινό τόπο στους κόλπους της ερευνητικής κοινότητας ότι τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των υμενίων TiO_2 διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη συνολική απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και θα πρέπει να συνυπολογίζονται για τη δημιουργία αποτελεσματικών συστημάτων – εφαρμογών.

Αναλυτικότερα, όπως άτυπα υποστηρίζεται, τα χαρακτηριστικά αυτά μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά την αποτελεσματική απορρόφηση των φωτονίων, τη διάχυση και την επανασύνδεσή στην επιφάνεια των σχηματιζόμενων e_{CD}^- , h_{VD}^+ , καθώς και την προσρόφηση των μορίων του ρύπου στην επιφάνεια του ημιαγωγού, φαινόμενα τα οποία είναι υψίστης για την απόδοση της διεργασίας καθώς η φωτοκατάλυση αποτελεί μια διεργασία που διέπεται και από τις αρχές της ετερογενούς κατάλυσης. Για παράδειγμα, συχνά αναφέρεται ότι η χρήση τελείως επιπέδων υμενίων ημιαγωγού είναι αναποτελεσματική στην αποδόμηση αέριων ρύπων. Αντίθετα, αύξηση της τραχύτητας του ημιαγωγού πιστεύεται ότι βελτιώνει τη φωτοκαταλυτική απόδοση του υλικού καθώς δημιουργεί κοιλάδες και όρη, στις «πλαγιές» των οποίων λαμβάνει χώρα η ρόφηση του αέριου ρύπου, ενώ παράλληλα υποστηρίζεται ότι η πορώδης δομή ενός τέτοιου υμενίου ενισχύει και την ικανότητα εγκλωβισμού των φωτεινών ακτινών λόγω πολλαπλών ανακλάσεων του φωτός (δείκτης διάθλασης του υμενίου $n \geq 2.5$). Όπως υποστηρίζει δε ένας σημαντικός αριθμός μελετών τόσο η μέθοδος σύνθεσης όσο και εναπόθεσης του εναποτιθέμενου υμενίου μπορεί να επηρεάσει και να καθορίσει τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας και ειδικότερα την τραχύτητα, την πορώδη δομή, το συνολικό ανάπτυγμα καθώς και την ομοιομορφία και το συμπαγές του ημιαγωγικού υμενίου.

Η μέθοδος σύνθεσης και εναπόθεσης του εναποτιθέμενου υμενίου φαίνεται να επηρεάζει και να καθορίζει επίσης και το πάχος του τελικού υμενίου, παράμετρος η οποία με τη σειρά της φαίνεται να παίζει καθοριστικό ρόλο στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική δραστικότητα του υλικού. Όπως υποστηρίζεται, αύξηση του πάχους του υμενίου μπορεί να οδηγήσει σε ενισχυμένη φωτοκαταλυτική απόδοση εξαιτίας της αύξησης της οπτικής πυκνότητας και της βελτίωσης της επιφανειακής μορφολογίας του υλικού, βελτίωση η οποία με τη σειρά της οφείλεται στην αύξηση της ενεργού επιφάνειας του υλικού και στην εξάλειψη τυχόν ατελειών

στο υπόστρωμα (κενά, ρωγμές κá.). Ωστόσο υπάρχει η πεποίθηση ότι η θετική επίδραση της αύξησης του πάχους του υμενίου στην απόδοση του συστήματος δεν γίνεται απεριόριστα αλλά αντιθέτως υπάρχει μια κρίσιμη τιμή πέραν της οποίας οποιαδήποτε αύξηση στο πάχος του υμενίου δεν επηρεάζει την φωτοκαταλυτική απόδοση του ημιαγωγού, ενώ μπορεί να οδηγήσει ακόμη και σε μείωσή της λόγω της αύξησης των εσωτερικών αντιστάσεων και της δημιουργίας φραγμάτων δυναμικού που περιορίζουν τη μεταφορά των φορέων φορτίου από το κύριο μέρος στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Στοχεύοντας στην επιβεβαίωση της ισχύος των θεωρητικών αυτών ισχυρισμών και την κάλυψη των κενών της βιβλιογραφίας, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν οι τρεις παρακάτω κατηγορίες υλικών:

5.2.2.1 Δομικά υλικά επιφανειακά τροποποιημένα με υμένια/στρώματα TiO_2 παρασκευασμένα από πάστα εμπορικής σκόνης TiO_2 Degussa P25

Η κατηγορία αυτή υλικών περιλάμβανε δομικά υλικά και συγκεκριμένα κεραμικά και μεταλλικά πλακίδια στην επιφάνεια των οποίων εναποτέθηκαν υμένια/στρώματα διοξειδίου του τιτανίου παρασκευασμένα από πάστα της εμπορικά διαθέσιμης σκόνης TiO_2 , Degussa P25 (Κωδικός CT_i και ZT_i αντίστοιχα). Τα υλικά διέφεραν ως προς τον αριθμό των στρωμάτων που συνολικά εναποτέθηκαν στην επιφάνεια του υποστρώματος και συγκεκριμένα εξετάστηκε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υλικών αποτελούμενα από ένα 1 έως και 15 στρώματα πάστας διοξειδίου του τιτανίου. Και στο σημείο αυτό όπως και προηγουμένως, η επιλογή της Degussa P25 για την ανάπτυξη των δομών στηρίχθηκε στο γεγονός ότι η εν λόγω σκόνη αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα υλικά διοξειδίου του τιτανίου για τον σχηματισμό νανοδομημένων υμενίων TiO_2 . Η ανάπτυξη υμενίων με βάση το εμπορικά διαθέσιμο αυτό προϊόν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής και η εναπόθεση αυτών στην επιφάνεια ευρέως χρησιμοποιούμενων δομικών δομικών, όπως είναι τα μεταλλικά και κεραμικά πλακίδια, είχε ως στόχο να αποδείξει τη δυνατότητα ανάπτυξης εφικτών λύσεων για την αποκατάσταση της ποιότητας του αέρα με βάση εμπορικά διαθέσιμα υλικά τα οποία και είναι τεκμηριωμένα ως προς τη ικανότητα τους να φωτοαποικοδομούν χημικές ενώσεις, αλλά και να δώσει μια χειροπιαστή εικόνα της σχέσης απόδοσης-κόστους της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας καθώς και της ευκολίας με την οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτή στο πεδίο της περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Στον καλύτερο ορισμό της σχέσεως απόδοσης-κόστους πιστεύεται ότι συνέβαλε και η μελέτη της επίδρασης των χαρακτηριστικών του τελικού υμενίου στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος καθώς τέθηκε το ερώτημα του κατά πόσο το οικονομικό κόστος της αύξησης του αριθμού των εναποτιθέμενων στρωμάτων ισοσταθμίζεται από το σημαντικό όφελος/βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού που οφείλεται ακριβώς στην αύξηση αυτή.

Παράλληλα ωστόσο αξίζει να αναφερθεί ότι η μελέτη της σχέσης ανάμεσα στη φωτοκαταλυτική δραστικότητα του υλικού και στον αριθμό των εναποτιθέμενων στρωμάτων του καταλύτη έδωσε και μια πολύ καλή εικόνα του πώς η ποσότητα του εναποτιθέμενου υλικού διαμορφώνει τα επιφανειακά και μορφολογικά χαρακτηριστικά του τελικού υμενίου, καθώς και του πώς μεταβάλλονται οι μετέπειτα ιδιότητες του υμενίου εξαιτίας της μεταβολής που παρατηρείται στα χαρακτηριστικά αυτά.

5.2.2.2 Δομικά υλικά επιφανειακά τροποποιημένα με υμένια TiO_2 παρασκευασμένα με χρήση της τεχνικής λύματος-πηκτής (sol-gel)

Η δυνατότητα παρασκευής λεπτών και διάφανων υμενίων με απόλυτα ελεγχόμενες συνθήκες με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος, γνωστή και ως υδρόλυσης-συμπύκνωσης (sol-gel) [Coltrain 1989] έχει αποτελέσει πεδίο έρευνας και ανάπτυξης για περισσότερες από δυο δεκαετίες. Σήμερα ένας σημαντικός αριθμός πειραματικών μελετών αποδεικνύει τη δυνατότητα σχηματισμού νανοκρυσταλλικών υμενίων με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων, διαφορετικά μορφολογικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά μέσω της μεταβολής των πειραματικών παραμέτρων της διεργασίας και ειδικότερα μέσω της επιλογής: α) των πρόδρομων ενώσεων για τον σχηματισμό του αρχικού διαλύματος, παράμετρος η οποία φαίνεται να επηρεάζει τόσο την πορεία παρασκευής του λύματος όσο και την σταθερότητά του στην πάροδο του χρόνου, β) του οξέος που θα δράσει ως καταλύτης ρυθμίζοντας το pH του διαλύματος στα επιθυμητά επίπεδα ($pH=2-3$) και θα οδηγήσει στον σχηματισμό του λύματος, γ) της θερμοκρασίας και της χρονικής διάρκειας της αντίδρασης συμπύκνωσης, δ) της τεχνικής που θα χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση του σχηματιζόμενου gel στο υπόστρωμα καθώς και στ) των επιλεγόμενων πειραματικών συνθηκών του σταδίου της θερμικής κατεργασίας του σχηματιζόμενου gel με κυριότερες τον ρυθμό θέρμανσης του gel και τη μέγιστη θερμοκρασία [Yazamaki 1999; Cao et al.2000; Yu et al.2000]. Όπως αποδεικνύεται περαιτέρω οι παράμετροι αυτοί αποτελούν σημαντικά σημεία διαφοροποίησης και επηρεάζουν την τελική ποιότητα των σχηματιζόμενων υμενίων καθορίζοντας έτσι τις τελικές φυσικές, χημικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού.

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής το ενδιαφέρον στράφηκε στην αξιοποίηση των δυνατοτήτων που προσφέρει η τεχνική sol-gel για την ανάπτυξη νανοκρυσταλλικών υμενίων διοξειδίου του τιτανίου σε δομικά υποστρώματα, και την εφαρμογή στη συνέχεια αυτών σε φωτοκαταλυτικά συστήματα επεξεργασίας αέριων ρύπων σε συνθήκες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας. Σκοπός και εδώ ήταν μελέτη της δυνατότητας αξιοποίησης τέτοιων υλικών σε πρακτικές εφαρμογές αποκατάστασης της ποιότητας του αέρα. Πιο αναλυτικά, η κατηγορία αυτή υλικών περιλάμβανε κεραμικά και γυάλινα πλακίδια στην επιφάνεια των οποίων εναποτέθηκαν sol-gel υμένια TiO_2 . Τα υμένια

είχαν τροποποιηθούν χημικά με αμέταλλα ιόντα και συγκεκριμένα με α) άζωτο (N) και β) σύστημα αζώτου και φθορίου (NF). Η ανάπτυξη των χημικά τροποποιημένων υμενίων έγινε με σκοπό την επέκταση της φωτοευαισθητοποίησης του ημιαγωγού στο ορατό φάσμα. Η επιλογή αμέταλλων στοιχείων για την επίτευξη του σκοπού αυτού στηρίχθηκε στην αυξανόμενη δυναμική που έχει αποκτήσει τα τελευταία χρόνια η προσθήκη μη-μεταλλικών στοιχείων στο πλέγμα του ημιαγωγού ως μια πιο αποτελεσματική τεχνική έναντι αυτής που υπαγορεύει η μέθοδος της εισαγωγής μετάλλων [Asahi et al.2001; Yu et al.2007; Lin et al.2009].

Ειδικότερα, η επιλογή του αζώτου στηρίχθηκε στα σημαντικά πλεονεκτήματα που φαίνεται να έχει η χημική τροποποίηση του ημιαγωγού με άζωτο, τα οποία και την καθιστούν ιδιαίτερα δημοφιλή ως τεχνική επέκτασης της φωτοευαισθητοποίησης στο ορατό για την ενσωμάτωσή της στις εφαρμογές αποκατάστασης της ποιότητας του αέρα. Είναι γεγονός ότι ανάμεσα στα διάφορα αμέταλλα στοιχεία που έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί, το άζωτο έχει αποτελέσει μια ιδιαίτερα προσφιλή επιλογή για την αποικοδόμηση μιας σειράς αέριων ρύπων στο ορατό [Asahi et al.2001;Ihara et al.2003; Irie et al. 2003; Irokawa et al. 2006; Wu et al. 2008]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μελετών αυτών, η εισαγωγή του αζώτου έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενεργειακών «σκαλοπατιών» μεταξύ της στοιβάδας σθένους και της στοιβάδας αγωγιμότητας του ημιαγωγού, στα οποία τα ηλεκτρόνια δύνανται να μεταπηδήσουν κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας και τη διέγερσή τους, προκειμένου να καταφέρουν να περάσουν από τη στοιβάδα σθένους στη στοιβάδα αγωγιμότητας του ημιαγωγού και να ολοκληρωθεί ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Για τη μεταπήδηση των ηλεκτρονίων μεταξύ των σχηματιζόμενων ψευδοενεργειακών αυτών ζωνών απαιτούνται δε σημαντικά μικρότερα ποσά ενέργειας σε σχέση με την αρχική ενέργεια που απαιτείται προκειμένου τα ηλεκτρόνια να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα των 3.2eV του TiO₂. Η ενέργεια που παρέχεται από το ορατό φως φαίνεται να είναι επαρκής ώστε αυτά να μεταπηδήσουν διαδοχικά πρώτα στις ψευδοενεργειακές ζώνες του αζώτου και στη συνέχεια να μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, καθώς όπως αποδεικνύεται η εισαγωγή του αζώτου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού από τα 3.2eV στα 2.6 eV.

Πέραν όμως της μείωσης του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού, στα πλεονεκτήματα της μεθόδου αναφέρονται συχνά το χαμηλό κόστος της μεθόδου, η ευκολία και η μη-απαίτηση για ακριβείς ή ειδικές πειραματικές διατάξεις καθώς και το μικρό χρονικό διάστημα στο οποίο επιτυγχάνεται η τροποποίηση του ημιαγωγού. Επιπλέον, αποδεικνύεται ότι κατά τη χημική τροποποίηση του ημιαγωγού με άζωτο είναι δυνατόν να επιτευχθεί η παρασκευή δυο διαφορετικών δομών, με το άζωτο να βρίσκεται είτε σε πλεγματικές (Substitutional N_s) ή είτε ενδοπλεγματικές θέσεις (interstitial N_i) του πλέγματος. Σύμφωνα δε με τα αποτελέσματα μελετών, οι δομές αυτές αν και παρουσιάζουν σχεδόν αντίστοιχη

φωτοκαταλυτική δραστικότητα στο ορατό, με τη δεύτερη ωστόσο (interstitial N_i) να χαρακτηρίζεται από λίγο υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστικότητα έναντι της πρώτης (Substitutional N_s) [Peng et al. 2008], παρόλα αυτά φαίνεται να εμφανίζουν διαφορετικές χημικές ιδιότητες και ως εκ' τούτου θεωρείται ότι δύναται να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικές εφαρμογές καλύπτοντας έτσι ένα συνολικά ευρύτερο φάσμα εφαρμογών.

Η θετική επίδραση της εισαγωγής φθορίου στο πλέγμα και στις ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου αποτέλεσε την κύρια αιτία πίσω από την ανάπτυξη των sol-gel υμενίων, τα οποία ντοπαρίστηκαν με σύστημα N/F. Σύμφωνα με τους Hattory και Tada [2001] η εισαγωγή φθορίου στη δομή του καταλύτη φάνηκε να οδηγεί σε αύξηση του συντελεστή απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας από το υλικό, βελτίωση της κρυσταλλικότητας του ημιαγωγού καθώς και βελτίωση της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων του τελικού υμενίου, φαινόμενα τα οποία οδήγησαν συνολικά σε βελτιωμένη συμπεριφορά του καταλύτη στο υπεριώδες. Αντίστοιχα, συγκρίνοντας τη φωτοκαταλυτική δραστικότητα απλών και ντοπαρισμένων με φθόριο νανοκρυσταλλικών sol-gel υμενίων TiO_2 κάτω από την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, οι Xu et al.[2008] ανέφεραν υψηλότερες τιμές φωτοκαταλυτικών αποδόσεων για τα ντοπαρισμένα υμένια. Μελετώντας περαιτέρω την επίδραση της εισαγωγής φθορίου στην κρυσταλλική δομή του υλικού απέδωσαν τη βελτιωμένη δράση των ντοπαρισμένων υμενίων στην παρεμπόδιση της αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων του νανοκρυσταλλικού υλικού καθώς και στην αναστολή της μετατροπής της φάσης του ανατάση σε ρουτίλιο. Επιπλέον ανέφεραν ότι η εισαγωγή φθορίου είχε ως αποτέλεσμα και τη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του ημιαγωγού καθώς και τον σχηματισμό εξωγενών ενεργειακών ζωνών απορρόφησης, οι οποίες φάνηκε να συμμετέχουν ενεργά στη φωτοκαταλυτική αντίδραση εν αντιθέσει με τις εγγενείς ενεργειακές ζώνες απορρόφησης του φωτοκαταλύτη.

Το ενδιαφέρον της παρούσας εργασίας για την ανάπτυξη και μελέτη υλικών διοξειδίου του τιτανίου τροποποιημένων με σύστημα αζώτου-φθορίου απορρέει από την πεποίθηση ότι η συν-εισαγωγή αζώτου και φθορίου στο πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου μπορεί να προσφέρει στο σύνθετο υλικό συνεργικά φωτοκαταλυτικά οφέλη οδηγώντας σε υψηλές τιμές φωτοκαταλυτικών αποδόσεων στα συστήματα αερίων ρύπων [Xie et al.2007; Liu et al.2010]. Ειδικότερα, θεωρήθηκε ότι η εισαγωγή φθορίου στο χημικά τροποποιημένο με άζωτο υλικό μπορεί να οδηγήσει σε σταθεροποίηση και βελτίωση της δομής του σύνθετου κρυσταλλικού συστήματος με α) αναστολή της διαδικασίας μετατροπής της φάσης του ανατάση σε ρουτίλιο, β) σημαντική παρεμπόδιση της αύξησης του μεγέθους των νανοσωματιδίων του ημιαγωγού, γ) παρεμπόδιση της απομάκρυνσης αζώτου από το πλέγμα, φαινόμενο το οποίο πιθανόν να παρατηρηθεί κατά τη διάρκεια της ανόπτησης του υλικού [Zhang 2010] προκαλώντας μείωση της σταθερότητας του πλέγματος, αλλά και δ) αντιστάθμιση των φορτίων ανάμεσα στο άζωτο (p-τύπου) και στο φθόριο (n-τύπου) οδηγώντας έτσι σε μείωση των ατελειών οξυγόνου στο

πλέγμα [Di Valentin et al.2008]. Η σταθερότητα και η βελτίωση του πλέγματος θεωρήθηκε ότι θα συμβάλλει αποτελεσματικά στην αύξηση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος μέσω του εγκλωβισμού των φωτοεπαγόμενων φορείς φορτίου, e^-_{CB} και h^+_{VB} , και της σημαντικής μείωσης της πιθανότητας επανασύνδεσής τους, φαινόμενα στα οποία και αποδίδεται συχνά η μειωμένη φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα των ντοπαρισμένων με άζωτο συστημάτων TiO_2 στο ορατό. Από την άλλη η εισαγωγή αζώτου στο χημικά τροποποιημένο με φθόριο υλικό πιστεύεται ότι θα συμβάλλει στην αποτελεσματική αξιοποίηση της ορατής ακτινοβολίας με αύξηση του ποσοστού της απορροφούμενης ακτινοβολίας και κατ' επέκταση αύξηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Πέραν των δυνατοτήτων που προσφέρει η χημική τροποποίηση των ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση αέριων ρυπαντών, στα πλαίσια της παρούσας μελέτης εξετάστηκε και η επίδραση της θερμικής κατεργασίας του εναποτιθέμενου sol-gel υμενίου στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και συμπεριφορά του υλικού. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν δυο διαφορετικές κατηγορίες sol-gel υμενίων TiO_2 . Η πρώτη περιλάμβανε υμένια τα οποία υπέστησαν θερμική κατεργασία και η δεύτερη υμένια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των αερίων ρύπων χωρίς να έχουν κατεργαστεί θερμικά.

Η μελέτη της επίδρασης της θερμικής κατεργασίας στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και απόδοση του ημιαγωγού αποκτά μεγάλη σημασία καθώς υποστηρίζεται ότι αν και η θερμική κατεργασία του υμενίου αποτελεί το τελευταίο στάδιο της παρασκευής τους, η εφαρμογή της φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα και στη μετέπειτα συμπεριφορά των τελικών υμενίων [Hench & West 1990]. Όπως αποδεικνύεται, κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας λαμβάνουν χώρα οι εξής διεργασίες: σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε αρχικά στάδια της διεργασίας πραγματοποιείται εξάτμιση του διαλύτη με αποτέλεσμα τη συρρίκνωση του sol και το «πλησίασμα» των κolloειδών σωματιδίων του καταλύτη. Στα ακόλουθα στάδια επιτυγχάνεται: α) γήρανση του sol (aging), κατά τη διάρκεια της οποίας παρατηρείται ανάπτυξη δεσμών μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων τιτάνιας, β) καύση του οργανικού τροποποιητή και των υπολειμμάτων του διαλύτη, παράμετρος η οποία φαίνεται να συμβάλλει στη ρύθμιση του πορώδους και στη διαμόρφωση της τελικής εικόνας του υμενίου, ενώ τέλος γ) απομακρύνεται και το ανθρακικό υπόλειμμα με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας λαμβάνουν χώρα και άλλα δυο φαινόμενα θεμελιώδους σημασίας για τη διαμόρφωση των τελικών δομικών, μορφολογικών και επιφανειακών χαρακτηριστικών του sol-gel υμενίου: η ανάπτυξη της κρυσταλλικής φάσης του ημιαγωγού και η πυροσυσσωμάτωση των νανοσωματιδίων μέσω της σύζευξης των γειτονικών νανοκρυσταλλιδίων (*sintering*). Η σημασία της κρυσταλλικής δομής του καταλύτη για την φωτοευαισθητοποίηση του και την απόδοση του στη φωτοκαταλυτική διεργασία έχει ήδη αναπτυχθεί σε προηγούμενα κεφάλαια. Εξίσου όμως ανεκτίμητη αποδεικνύεται και η

διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης για την ανάπτυξη των ιδιοτήτων της φωτοευαισθητοποίησης και φωτοηλεκτροκατάλυσης του ημιαγωγού. Η σύνδεση των νανοκρυσταλλινών μεταξύ τους μέσω της διεργασίας της πυροσυσσωμάτωσης φαίνεται να εξασφαλίζει ομοιόμορφες ηλεκτρικές ιδιότητες σε όλη την μάζα της τιτανίας χωρίς να συμβαίνει αλλαγή του μεγέθους των κρυσταλλικών σωματιδίων. Ειδικότερα, πρόκειται για μία θερμική αλληλεπίδραση των επιφανειακών υδροξυλομάδων των σφαιρικών σωματιδίων του ημιαγωγού. Η αλληλεπίδραση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την απόσπαση μορίων νερού και τη δημιουργία γεφυρών $-Ti-O-Ti-$, διεργασία στην οποία οφείλεται η ανάπτυξη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της τιτανίας και η οποία επηρεάζει τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων που διεγείρονται στην ζώνη αγωγιμότητας στην επιφάνεια του ημιαγωγού προκειμένου να έρθουν σε επαφή με τα προσροφημένα μόρια του ρύπου.

Γίνεται συνεπώς αντιληπτό ότι τόσο η ανάπτυξη των άνωθεν υλικών όσο και η χρήση τους σε φωτοκαταλυτικά συστήματα για τη μελέτη της αποικοδόμησης αέριων ρύπων αποτελεί εγχείρημα υψίστης σημασίας στα πλαίσια της προσπάθειας ανάπτυξης και αξιολόγησης μελλοντικά εφικτών λύσεων για την αποκατάσταση της ποιότητας αέρα καθώς καλύπτει τα κενά της υπάρχουσας βιβλιογραφίας και διευρύνει τις γνώσεις μας σε τεχνολογίες που απαιτούν περαιτέρω ανάπτυξη και μελέτη.

5.2.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ Γ: ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ TiO_2

Η τρίτη κατηγορία υλικών που μελετήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής περιλάμβανε δομές αυτό-οργανωμένων νανοσωληνοειδών συστοιχιών διοξειδίου του τιτανίου (*Nanotubular NT*) αναπτυγμένες σε μεταλλικό υπόστρωμα τιτανίου. Η επιλογή της ανάπτυξης και της μελέτης των υλικών αυτών έγκειται στην αυξανόμενη δυναμική που παρουσιάζει τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη λειτουργικών νανοδομών TiO_2 , όπως είναι οι δομές νανοσωλήνων, νανοράβδων και νανοκαλωδίων κτλ. Σύμφωνα με μια σειρά μελετών οι δομές αυτές φαίνεται να εμφανίζουν εξαιρετες φυσικοχημικές ιδιότητες ως αποτέλεσμα των ιδιαίτερων δομικών, επιφανειακών και μορφολογικών τους χαρακτηριστικών, ενώ φαίνεται να πληρούν ταυτόχρονα και τις βασικές απαιτήσεις ενός αποτελεσματικού φωτοκαταλύτη ξεπερνώντας τα προβλήματα της πυροσυσσωμάτωσης των νανοκρυσταλλικών και της περιορισμένης διάχυσης των μορίων του ρύπου που εμφανίζουν οι κλασσικές, ακινητοποιημένες δομές TiO_2 [Mor et al.2005; Macak et al.2007]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μιας σειράς μελετών, οι δομές νανοσωλήνων TiO_2 χαρακτηρίζονται από υψηλή οργάνωση και παρουσιάζουν ελεγχόμενα και αναπαραγωγίσιμα μορφολογικά χαρακτηριστικά με ανοικτές και κάθετα προσανατολισμένες στο υπόστρωμα συστοιχίες σωλήνων και μέγεθος σωματιδίων μερικών εκατοντάδων νανομέτρων. Τα χαρακτηριστικά αυτά φαίνεται να οδηγούν στο σχηματισμό μιας αρκετά εκτεταμένης επιφάνειας αντίδρασης

και να επιτρέπουν την εύκολη διάχυση των μορίων του ρύπου μέσα στους πόρους, ενώ παράλληλα φαίνεται να διευκολύνουν και τη διανυσματική μεταφορά των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων (vectorial electron transport) κατά μήκος των σωλήνων μειώνοντας έτσι την πιθανότητα επανασύνδεσης τους με τις φωτοεπαγόμενες ρίζες. Επιπλέον αναφέρεται ότι η ικανότητα αυτοοργάνωσης των δομών αυτών ακόμη και σε μεγάλης έκτασης μεταλλικά υποστρώματα διευκολύνει την παραγωγή ποικίλων και ευέλικτων σχεδίων φωτοκαταλύτη και επιτρέπει την ενσωμάτωσή τους σε μια πληθώρα φωτοηλεκτροκαταλυτικών εφαρμογών.

Αν και μέχρι σήμερα η ανάπτυξη άρτιων δομών νανοσωλήνων τιτανίας έχει αποτελέσει το επίκεντρο του ενδιαφέροντος της επιστημονικής κοινότητας, η εφαρμογή τους στον τομέα της περιβαλλοντικής αποκατάστασης έχει επικεντρωθεί σε περιβάλλοντα υγρών ρύπων [Macak 2007; Kontos 2009; Ghicov & Schmucki 2009], ενώ αντίθετα η εφαρμογή τους στον τομέα της αέριας ρύπανσης παραμένει ένα πεδίο μέχρι στιγμής ανεξερεύνητο. Μόλις πρόσφατα αποδείχθηκε η αντι-οσμωτική (anti-odorising) ικανότητα ανοδικών νανοσωλήνων TiO_2 [Liu et al. 2008] και η δυνατότητα της νανοαρχιτεκτονικής στη φωτοδιάσπαση αέριων ρυπαντών [Wu et al. 2009]. Γίνεται συνεπώς αντιληπτό ότι η μελέτη της εφαρμογής νανοσωλήνων τιτανίας για τη φωτοκαταλυτική οξειδωση αέριων ρύπων αποτελεί έργο υψηλής προτεραιότητας προκειμένου να αποκτήσουμε εμπειρία σε ένα θέμα που ακόμη δεν είναι ιδιαίτερα αναπτυγμένο και να καλύψουμε τα κενά που υπάρχουν στη βιβλιογραφία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης.

Στα πλαίσια της προσπάθειας κατανόησης της λειτουργίας των νανοσωληνωειδών δομών τιτανίας και της ανάπτυξης φωτοκαταλυτικά αποδοτικών δομών, στην παρούσα διατριβή ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε αρχικά στην επίδραση της μεθόδου παρασκευής στη διαμόρφωση των δομικών, μορφολογικών και επιφανειακών χαρακτηριστικών των νανοσωλήνων, και στη συνέχεια στην επίδραση των χαρακτηριστικών αυτών στη φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος έναντι των αέριων ρύπων. Για την ανάπτυξη των δομών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ποτενσιοστατικής ανοδίωσης και μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου ανοδίωσης στο μήκος και στη διάμετρο των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων καθώς και στο πάχος των τελικών δομών.

Η τεχνική της ανοδίωσης αποτελεί μια ιδιαίτερα προσφιλή μέθοδο για την ανάπτυξη νανοσωληνωειδών δομών πάνω σε διάφορα υποστρώματα [Zwilling et al. 1999; Gong et al. 2001; Macak & Schmucki 2006; Kaneco et al. 2007] μεταξύ των διάφορων τεχνικών που έχουν κατά καιρούς προταθεί και χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη νανοπορώδων δομών TiO_2 [Kaneco et al. 2007; Yu et al. 2008]. Όπως αποδεικνύει ένας σημαντικός αριθμός μελετών, η εφαρμογή της μεθόδου της ανοδίωσης οδηγεί στον σχηματισμό άρτια δομημένων συστοιχιών νανοσωλήνων. Παράλληλα, η ρύθμιση και η μεταβολή μιας πληθώρας πειραματικών παραμέτρων όπως είναι: α) η σύνθεση του διαλύματος των χρησιμοποιούμενων ηλεκτρολυτών και κυρίως το είδος και συγκέντρωση των διαλυμάτων

[Kaneco et al.2006; Yu et al.2008; Wan et al.2009], β) η επιλογή του είδους της ανοδίωσης, δηλαδή η εφαρμογή ποτενσιοστατικής ή γαλβανοστατικής ανοδίωσης, καθώς και γ) η ρύθμιση και ο έλεγχος των πειραματικών συνθηκών της διαδικασίας με κυριότερες παραμέτρους ελέγχου το ύψος του δυναμικού οξειδωσης, την τιμή του ρεύματος και τον χρόνο της οξειδωσης, μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό νανοσωλήνων με διαφορετικά δομικά, μορφολογικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά [Yu et al. 2006; Yorina et al.2007; Kaneco et al. 2007; Sreekatan 2009; Tang et al. 2009]. Για παράδειγμα οι Yorina et al.[2007] αναφέρουν τον σχηματισμό νανοσωλήνων μήκους 101μm, εσωτερικής διαμέτρου 150nm και πάχους τοιχωμάτων 15nm εφαρμόζοντας την τεχνική της ανοδίωσης σε διάλυμα ηλεκτρολυτών 2% HF σε διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) με δυναμικό οξειδωσης 60V και χρόνο ανοδίωσης 70h. Από την άλλη οι Ruan et al.[2005] αναφέρουν τη διαμόρφωση συστοιχίας νανοσωλήνων TiO₂ εσωτερικής διαμέτρου 60nm, πάχος τοιχώματος 40nm και μήκος σωλήνων 2.3μm χρησιμοποιώντας διάλυμα οργανικών ηλεκτρολυτών με 4% HF, ενώ τέλος, οι Sreekatan et al. [2009] μεταβάλλοντας το δυναμικό οξειδωσης από τα 5V στα 20V και στη συνέχεια στα 30V αποδεικνύουν ότι τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των υμενίων είναι συνάρτηση του δυναμικού, και αναφέρουν τον σχηματισμό νανοσωληνοειδών συστοιχιών τιτανίας μόνο για τα δυναμικά των 20V και 30V με χαρακτηριστικά εσωτερικής διαμέτρου 65nm και 70-100nm, μήκους σωλήνων 400nm και 570nm και πάχους 10nm και 15-20nm αντίστοιχα.

Η ανάπτυξη, μελέτη και εφαρμογή υλικών νανοσωλήνων σε φωτοκαταλυτικά συστήματα για την αποικοδόμηση αέριων ρύπων αποτελεί εγχείρημα υψίστης σημασίας στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής καθώς συμβάλλει στην προσπάθεια ανάπτυξης και αξιολόγησης μελλοντικά εφικτών λύσεων για την αποκατάσταση της ποιότητας αέρα, ενώ δίνει και τη δυνατότητα επέκτασης της εφαρμογής των υλικών αυτών και σε άλλους τεχνολογικούς τομείς.

5.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

5.3.1 ΥΛΙΚΑ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΑ ΜΕ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΗ ΣΚΟΝΗ TiO_2 (Κατηγορία Α)

5.3.1.1 Λευκό τσιμέντο TiO_2 (C95T5_i)

Τα υλικά φωτοκαταλυτικού τσιμέντου που μελετήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής ήταν τα εξής:

- C95T5-2: λευκό τσιμέντο με περιεκτικότητα 5% κ.β. σε νανοδομημένη σκόνη Degussa P25, χρόνου ενυδάτωσης/γήρανσης 2 ημερών.
- C95T5-7: λευκό τσιμέντο με περιεκτικότητα 5% κ.β. σε νανοδομημένη σκόνη Degussa P25, χρόνου ενυδάτωσης/γήρανσης 7 ημερών.
- C95T5-28: λευκό τσιμέντο με περιεκτικότητα 5% κ.β. σε νανοδομημένη σκόνη Degussa P25, χρόνου ενυδάτωσης 28 ημερών.

Για την παρασκευή των δειγμάτων «φωτοκαταλυτικού» τσιμέντου πραγματοποιήθηκε δραστική ανάμιξη της σκόνης Degussa P25 σε ποσότητα λευκού τσιμέντου τύπου Portland. Η ποσότητα του φωτοκαταλύτη που χρησιμοποιήθηκε συνολικά για τον εμπλουτισμό του δομικού υλικού ήταν 5% κατά βάρος. Το μέγεθος των σωματιδίων του υλικού ελέγχθηκε στα 4-8nm. Οι χρόνοι γήρανσης των δειγμάτων ορίστηκαν στις 2, 7 και 28 ημέρες.



Εικόνα 5.1 Δείγμα λευκού φωτοκαταλυτικού τσιμέντου TiO_2 C95T5_i

* Η παρασκευή των υλικών έγινε από τον κύριο Μ. Κασιώτη στα πλαίσια της διδακτορικής του διατριβής στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με εταιρία παραγωγής και εμπορίας δομικών υλικών.

5.3.1.2 Τσιμεντοκονίαμα TiO_2 χημικώς τροποποιημένο με μαγγάνιο (CTMn_i)

Τα υλικά που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ήταν τα εξής:

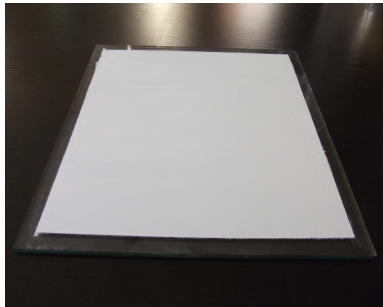
- **CTMn5**: τσιμεντοκονίαμα με περιεκτικότητα 5% κ.β. σε νανοδομημένη σκόνη 0.1% $MnTiO_2$ εναποτιθέμενο στην επιφάνεια γυάλινου υποστρώματος
- **CTMn10**: τσιμεντοκονίαμα με περιεκτικότητα 10% κ.β. σε νανοδομημένη σκόνη 0.1% $MnTiO_2$ εναποτιθέμενο στην επιφάνεια γυάλινου υποστρώματος

Η παρασκευή της χημικά τροποποιημένης νανοδομημένης σκόνης $MnTiO_2$ σκόνης έγινε με εφαρμογή της τεχνικής λύματος-πηκτής (sol-gel). Για την παρασκευή του sol $MnTiO_2$ χρησιμοποιήθηκαν τετραϊσοπροποξείδιο του τιτανίου ($[Ti(OCH(CH_3)_2)_4]$ titanium (IV) tetraisopropoxide), ένυδρο θεικό άλας τιτανίας ($[TiOSO_4 \cdot x H_2O]$ titanium (IV) oxysulfate hydrate) και τετραένυδρο οξικό μαγγάνιο ($[Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O]$ manganese (II) acetate tetrahydrate) ως πρόδρομες ενώσεις. Η διαδικασία παρασκευής της σκόνης $MnTiO_2$ βασίστηκε στην κατακρήμνιση του διοξειδίου του τιτανίου σε ένυδρο sol διοξειδίου του μαγγανίου.

Πιο αναλυτικά, για την παρασκευή του ένυδρου λύματος διοξειδίου του μαγγανίου κατάλληλη ποσότητα διαλύματος 0.1M τετραένυδρου οξικού μαγγανίου αναμίχθηκε με ποσότητα διαλύματος 0.1M υπερμαγγανικού καλίου (potassium permanganate $[KMnO_4]$) και το διάλυμα αναδεύτηκε για 24h. Στη συνέχεια στο σχηματιζόμενο λύμα προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα διαλύματος $TiOSO_4 \cdot x H_2O$. Η συγκέντρωση του $TiOSO_4$ στο τελικό διάλυμα ήταν 0.1 M. Ακολούθησε και πάλι ανάδευση του κολλοειδούς διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου για 48 ώρες προκειμένου να επιτευχθεί ισορροπία. Κατά τη διάρκεια του σταδίου αυτού έλαβε χώρα ανταλλαγή του Mn με το Ti με αποτέλεσμα το τελικό sol να αποτελείται από ποσότητες και των δυο διοξειδίων. Τα εναπομείναντα ιόντα Ti^{+4} υπέστησαν κατακρήμνιση μετά από προσθήκη διαλύματος αμμωνίας (NH_3), η προσθήκη της οποίας έγινε με στόχο την αύξηση του pH του διαλύματος σε $pH=7$. Ακολούθησε συνεχής ανάδευση του σχηματιζόμενου gel για 48h και πάλι σε θερμοκρασία δωματίου προκειμένου να επιτευχθεί γήρανσή του sol. Στο τέλος της φάσης αυτής, το sol διαχωρίστηκε από το διάλυμα με εφαρμογή της τεχνικής της φυγοκέντρωσης ή εναλλακτικά της διήθησης υπό κενό (φιλτράρισμα) προκειμένου να συλλεχθεί υπό τη μορφή σκόνης. Ακολούθησε έκπλυση της σκόνης με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των ιόντων της αμμωνίας και του θειικού άλατος καθώς και θερμική κατεργασία, η οποία περιλάμβανε αρχικά ξήρανση στους $100^\circ C$ για την απομάκρυνση της υγρασίας και στην συνέχεια πύρωση στους $700^\circ C$ για 3 ώρες. Η περιεκτικότητα της τελικής σκόνης διοξειδίου του τιτανίου σε μαγγάνιο ήταν 0.1% κ.β.

Για την παρασκευή του τελικού προϊόντος της «φωτοκαταλυτικά ενεργής» τσιμεντούχας πάστας πραγματοποιήθηκε ανάμειξη κατάλληλης ποσότητας 0.1% $MnTiO$ σκόνης με

ποσότητα εμπορικά διαθέσιμου τσιμεντοκονιάματος και το τελικό προϊόν εναποτέθηκε στην επιφάνεια γυάλινου υποστρώματος διαστάσεων 25cm x 25cm (Εικόνα 5.2) [Binas.. Katsanaki.. et al.2012].



Εικόνα 5.2 Τσιμεντοκονίαμα εμπλουτισμένο με χημικά τροποποιημένη σκόνη 0.1% MnTiO₂ στην επιφάνεια γυάλινου υποστρώματος 25cm x25cm, CTMpi

* Η παρασκευή των υλικών έγινε από τον κ.Β.Μπίνα στο Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας της Κρήτης.

5.3.2 ΥΛΙΚΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΥΜΕΝΙΑ/ ΣΤΡΩΜΑΤΑ TiO₂ (Κατηγορία Β)

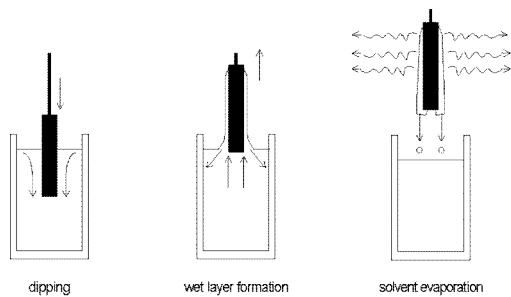
5.3.2.1 Μεταλλικά πλακίδια εμπορίου επιφανειακά τροποποιημένα με υμένια/ στρώματα TiO₂ παρασκευασμένα από πάστα Degussa P25 (ZTi)

Νανοκρυσταλλικά υμένια διοξειδίου του τιτανίου παρασκευάστηκαν από σκόνη Degussa P25 και εναποτέθηκαν στην επιφάνεια εμπορικά διαθέσιμου μεταλλικού υποστρώματος ψευδαργύρου (λαμαρίνα) διαστάσεων 8cm x 8cm. Τα τελικά υλικά διέφεραν ως προς τον αριθμό των υμενίων/στρωμάτων υλικού TiO₂ που εναποτέθηκαν στο μεταλλικό υπόστρωμα. Ειδικότερα παρασκευάστηκαν τέσσερα διαφορετικά υλικά με 1, 5, 10 και 15 νανοδομημένα στρώματα TiO₂ αντίστοιχα.

Σε γενικές γραμμές η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε την παρασκευή πάστας διοξειδίου του τιτανίου, την εναπόθεσή της στην επιφάνεια του υποστρώματος και τη θερμική κατεργασία του υλικού με στόχο την ανάπτυξη του τελικού νανοκρυσταλλικού υμενίου. Πιο αναλυτικά, για την παρασκευή της πάστας TiO₂ μικρή ποσότητα σκόνης Degussa P25 (3g) αναμίχθηκε σε πορσελάνινο ιγδίο με ποσότητα υδατικού διαλύματος αποσταγμένης ακετυλακετόνης, συγκέντρωσης 10% (1.1mL). Το μίγμα ομογενοποιήθηκε μέχρι να αποκτήσει μια συμπαγή μορφή σαν τσίχλα. Ακολούθησε στάγδην προσθήκη ποσότητας απιονισμένου νερού (4 ml) και στη συνέχεια προσθήκη 1-2 σταγόνων της μη-ιονικής επιφανειοδραστικής ένωσης Triton X-100 με σκοπό την ομογενοποίηση του μίγματος.

Ακολούθησε έντονη άλεση για 10 λεπτά περίπου και αφού το μίγμα φάνηκε να έχει ομογενοποιηθεί αφέθηκε σε ηρεμία για 30 λεπτά προκειμένου να ηρεμήσει η πάστα και να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες που σχηματίστηκαν κατά την άλεση.

Η εναπόθεση της πάστας στην επιφάνεια του υποστρώματος έγινε με μια παραλλαγή της τεχνικής εμβάπτισης-απόσυρσης (dip-coating), τεχνική η οποία σε γενικές γραμμές περιλαμβάνει τη βύθιση του υποστρώματος στο υγρό διάλυμα και στην συνέχεια την ανάσυρσή του από αυτό με αυστηρά καθορισμένη ταχύτητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Σχήμα 5.1). Εν αντιθέσει με την τεχνική dip-coating, στην τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, το υπόστρωμα παρέμεινε σταθερό και το υγρό αφέθηκε να κυλήσει στην επιφάνειά του υποστρώματος με αυστηρώς καθορισμένη ταχύτητα (τεχνική leave-coating).



Σχήμα 5.1 Τεχνική εμβάπτισης – απόσυρσης (dip-coating).

Για την επίστρωση του υποστρώματος χρησιμοποιήθηκε μια αυτοσχέδια συσκευή εναπόθεσης, η οποία φαίνεται στην εικόνα 5.3.



Εικόνα 5.3. Εργαστηριακή διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της τεχνικής leave-coating, η οποία χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Η διάταξη αποτελείται από ένα γυάλινο κυλινδρικό σωλήνα διαμέτρου 3 cm, στη βάση του οποίου βρισκόταν τοποθετημένη μια βαλβίδα ασφαλείας. Για τον ακριβή έλεγχο της ροής του υγρού και την αποφυγή απωλειών λόγω απορύθμισης της βαλβίδας ασφαλείας η διάταξη ήταν επίσης εξοπλισμένη και με μια στρόφιγγα ενός δρόμου, συνδεδεμένη σε σειρά κάτω

από τη βαλβίδα ασφαλείας. Για την εναπόθεση στρώματος πάστας στο υπόστρωμα το υπόστρωμα αρχικά σταθεροποιήθηκε και ο κύλινδρος γέμισε με το προς εναπόθεση υγρό. Άνοιγμα της βαλβίδας επέτρεψε την εκροή του υγρού και τον σχηματισμό λεπτού στρώματος στην επιφάνεια του υποστρώματος. Το υπόλοιπο μέρος της ποσότητας του υγρού που δεν παρέμεινε στο υπόστρωμα συλλέχθηκε σε φιάλη στη βάση της διάταξης και διοχετεύθηκε και πάλι στον κύλινδρο για την επανάληψη της διαδικασίας εναπόθεσης. Κατάλληλη ρύθμιση της βιδωτής βαλβίδας επέτρεψε τη ρύθμιση και τον έλεγχο της ταχύτητας εκροής του υγρού στα επιθυμητά επίπεδα. Αξίζει να αναφερθεί ότι η επαναληψιμότητα της μεθόδου, η οποία βασίζεται στη σταθερότητα της ροής, είναι εξαιρετικά υψηλή καθώς λόγω του μικρού ύψους του κυλίνδρου η ταχύτητα εκροής του υγρού μπορεί και διατηρείται σταθερή σε στενά όρια πειραματικού σφάλματος.

Μετά την εναπόθεση του στρώματος διοξειδίου του τιτανίου στην επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος ακολούθησε θερμική επεξεργασία του υλικού. Η θερμική κατεργασία περιλάμβανε την παραμονή το υλικού για 15 λεπτά στους 120°C προκειμένου να απομακρυνθεί η ποσότητα του νερού από το υμένιο και στη συνέχεια την παραμονή του στους 450°C για 30 λεπτά προκειμένου το εναποτιθέμενο υμένιο να αποκτήσει την κρυσταλλική δομή του ανατάση. Για την εναπόθεση περισσότερων του ενός στρωμάτων TiO_2 στην επιφάνεια του μεταλλικού πλακιδίου πραγματοποιήθηκε επανάληψη της παραπάνω διαδικασίας με διαδοχικούς κύκλους εναπόθεσης-θέρμανσης.



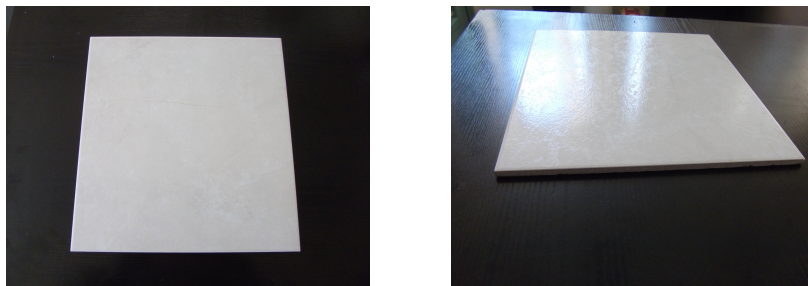
Εικόνα 5.4 Δείγμα λευκού νανοκρυσταλλικού υμενίου/στρώματος TiO_2 παρασκευασμένο από πάστα Degussa P25 στην επιφάνεια μεταλλικού πλακιδίου διαστάσεων 8cm x8cm, ZTi

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ήταν τα εξής:

- **ZT1**: μεταλλικό πλακίδιο 8x8 cm² επιφανειακά τροποποιημένο με 1 στρώμα πάστας TiO_2 παρασκευασμένη με βάση την εμπορικά διαθέσιμη σκόνη Degussa P25
- **ZT5**: μεταλλικό πλακίδιο 8x8 cm² επιφανειακά τροποποιημένο με 5 στρώματα πάστας TiO_2 παρασκευασμένη με βάση την εμπορικά διαθέσιμη σκόνη Degussa P25
- **ZT10**: μεταλλικό πλακίδιο 8x8 cm² επιφανειακά τροποποιημένο με 10 στρώματα πάστας TiO_2 παρασκευασμένη με βάση την εμπορικά διαθέσιμη σκόνη Degussa P25
- **ZT15**: μεταλλικό πλακίδιο 8x8 cm² επιφανειακά τροποποιημένο με 15 στρώματα πάστας TiO_2 παρασκευασμένη με βάση την εμπορικά διαθέσιμη σκόνη Degussa P25

5.3.2.2 Κεραμικά πλακίδια εμπορίου επιφανειακά τροποποιημένα με υμένια/στρώματα TiO_2 παρασκευασμένα από πάστα Degussa P25 (CT_i)

Νανοκρυσταλλικά υμένια TiO_2 παρασκευάστηκαν από σκόνη Degussa P25 ακολουθώντας αντίστοιχη πορεία με αυτή που περιγράφηκε προηγουμένως (Παράγραφος 5.3.2.1) και εναποτέθηκαν στην επιφάνεια εμπορικά διαθέσιμου κεραμικού υποστρώματος διαστάσεων 30cm x 30cm. Η περιεκτικότητα των τελικών υμενίων σε TiO_2 ήταν 10% κ.β. Τα τελικά υλικά διέφεραν ως προς τον αριθμό των στρωμάτων TiO_2 που εναποτέθηκαν στο κεραμικό υπόστρωμα. Ειδικότερα παρασκευάστηκαν πέντε διαφορετικά υμένια με 1, 2, 3, 4 και 10 στρώματα TiO_2 αντίστοιχα (Εικόνα 5.5).



Εικόνα 5.5 Δείγμα διάφανου νανοκρυσταλλικού υλικού TiO_2 παρασκευασμένο από πάστα Degussa P25 στην επιφάνεια κεραμικού πλακιδίου διαστάσεων 30cm x30cm, CT_i

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν τα εξής:

- **CT1:** κεραμικό πλακίδιο 30x30 cm² επιφανειακά τροποποιημένο με 1 στρώμα πάστας Degussa P25 περιεκτικότητας 10% κ.β. σε TiO_2
- **CT2:** κεραμικό πλακίδιο 30x30 cm² επιφανειακά τροποποιημένο με 2 στρώματα πάστας Degussa P25 περιεκτικότητας 10% κ.β. σε TiO_2
- **CT3:** κεραμικό πλακίδιο 30x30 cm² επιφανειακά τροποποιημένο με 3 στρώματα πάστας Degussa P25 περιεκτικότητας 10% κ.β. σε TiO_2
- **CT4:** κεραμικό πλακίδιο 30x30 cm² επιφανειακά τροποποιημένο με 4 στρώματα πάστας Degussa P25 περιεκτικότητας 10% κ.β. σε TiO_2
- **CT10:** κεραμικό πλακίδιο 30x30 cm² επιφανειακά τροποποιημένο με 10 στρώματα πάστας Degussa P25 περιεκτικότητας 10% κ.β. σε TiO_2

5.3.2.3 Κεραμικά πλακίδια εμπορίου επιφανειακά τροποποιημένα με υμένια TiO_2 παρασκευασμένα με χρήση της τεχνικής λύματος-πηκτής (sol-gel) και χημική τροποποίηση με άζωτο (TiO_i και TiN_i)

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν ήταν τα εξής:

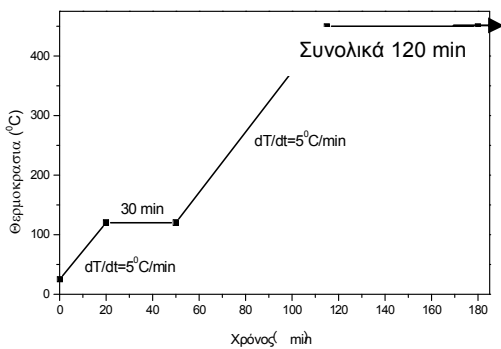
- T01: κεραμικό πλακίδιο 5cm x 5cm επιφανειακά τροποποιημένο με διάφανο sol-gel υμένιο TiO_2 , το οποίο δεν έχει υποστεί θερμική κατεργασία.
- T02: κεραμικό πλακίδιο 5cm x 5cm επιφανειακά τροποποιημένο με διάφανο sol-gel υμένιο TiO_2 , το οποίο υπέστη θερμική κατεργασία.
- TN01: κεραμικό πλακίδιο 5cm x 5cm επιφανειακά τροποποιημένο με διάφανο sol-gel υμένιο TiO_2 , το οποίο έχει τροποποιηθεί χημικά με άζωτο ενώ δεν έχει υποστεί θερμική κατεργασία.
- TN02: κεραμικό πλακίδιο 5cm x 5cm επιφανειακά τροποποιημένο με διάφανο sol-gel υμένιο TiO_2 , το οποίο έχει τροποποιηθεί χημικά με άζωτο και έχει υποστεί θερμική κατεργασία.

Η παρασκευή και των τεσσάρων νανοκρυσταλλικών υμενίων έγινε με τη τεχνική sol-gel. Για την παρασκευή του αντοπάριστου sol TiO_2 χρησιμοποιήθηκε ένα αλκοξειδίο του τιτανίου, η τετρα-βουτυλο-ορθοτιτάνια (tetra-butyl-orthotitanate) ως πρόδρομη ένωση. Η επιλογή του εν λόγω αντιδραστήριου έγινε με απώτερο σκοπό την εξασφάλιση μιας σχετικά εύκολης πορείας παρασκευής του sol, αλλά κυρίως τη διατήρηση της σταθερότητας του τελικού λύματος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Για τον σχηματισμό του sol, ποσότητα του αλκοξειδίου 15 mL προστέθηκε σταδιακά, σε σταγόνες, σε 100 mL νερού. Ακολούθησε προσθήκη ποσότητας νιτρικού οξέος (3 mL) για την όξυνση του διαλύματος και έντονη ανάδευση του για 4h. Μετά το πέρας της ανάδευσης ποσότητα n-προπανόλης (30 mL) προστέθηκε στο διάλυμα με αποτέλεσμα τη μετατροπή του αρχικά ημιδιαφανούς κolloειδούς διαλύματος σε διαφανές. Για τη παρασκευή του χημικά τροποποιημένου με άζωτο υμενίου TiO_2 στο αρχικό sol TiO_2 έγινε προσθήκη επιπλέον ουρίας (25% w/v) ως πρόδρομης ένωσης αζώτου.

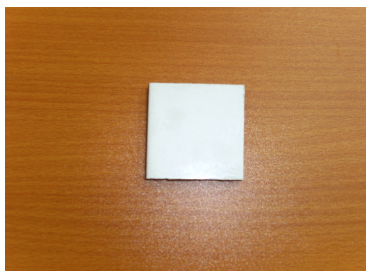
Η εναπόθεση του σχηματιζόμενου gel και η παρασκευή των λεπτών διάφανων υμενίων στην επιφάνεια του εμπορικά διαθέσιμου γυαλιστερού κεραμικού πλακιδίου διαστάσεων 5 cm x 5cm έγινε με τη μέθοδο τη leave-coating που περιγράφηκε παραπάνω. Η ρύθμιση του ιξώδους του διαλύματος και ο έλεγχος της ταχύτητας με την οποία ανασύρθηκε το δείγμα καθόρισαν το πάχος του σχηματιζόμενου υμενίου.

Μετά την εναπόθεση στρώματος υλικού στο κεραμικό πλακίδιο ακολούθησε θερμική κατεργασία των εναποτιθέμενων υμενίων χρησιμοποιώντας το ειδικά διαμορφωμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.2 και το οποίο περιλάμβανε

αρχικά τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 120°C με σκοπό την ομαλή απομάκρυνση του διαλύτη από το εναποτιθέμενο gel, στη συνέχεια την παραμονή του υλικού στους 120°C για την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του οργανικού φορτίου, και τέλος την αύξηση και παραμονή της θερμοκρασίας στους 450°C για 2 ώρες με σκοπό την ανάπτυξη της κρυσταλλικής δομής του ανατάση και την πυροσυσσωμάτωση των σωματιδίων του ημιαγωγού.



Σχήμα 5.2 Διάγραμμα θερμικής κατεργασίας που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των νανοκρυσταλλικών sol-gel υμενίων TiO_2 και TiN



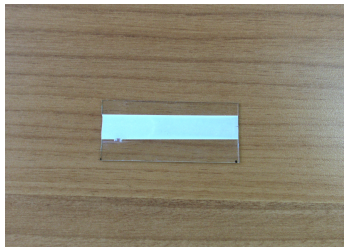
Εικόνα 5.6 Δείγμα διάφανου νανοκρυσταλλικού υμενίου TiO_2 σχηματιζόμενο με τη μέθοδο λύματος-πηκτής στην επιφάνεια κεραμικού πλακιδίου 5cm x 5cm, TiO_2 και TiN

5.3.2.4 Γυάλινα πλακίδια επιφανειακά τροποποιημένα με υμένιο TiO_2 παρασκευασμένα με χρήση της τεχνικής λύματος-πηκτής (sol-gel) και χημική τροποποίηση με άζωτο και φθόριο (NFT)

Η προτελευταία κατηγορία υλικών που μελετήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας περιλάμβανε αδιαφανές νανοκρυσταλλικό υμένιο διοξειδίου του τιτανίου χημικώς τροποποιημένο με άζωτο και φθόριο, εναποτιθέμενο στην επιφάνεια βοριοπυριτικού γυαλιού διαστάσεων 4cm x 2.5cm (NFT).

Η παρασκευή του υμενίου έγινε με τη τεχνική sol-gel. Η χημική τροποποίηση του ημιαγωγού με άζωτο επετεύχθη με προσθήκη στο αρχικό sol διάλυμα αιθυλενοδιαμίνης ως πρόδρομη ένωση, ενώ για το ντοπάρισμα του ημιαγωγού με φθόριο χρησιμοποιήθηκε η μη-ιονική επιφανειοδραστική ένωση φθορίου Zonyl FS-300 (nonionic fluorosurfactant), η οποία

παράλληλα αποτέλεσε και τη βάση ανάπτυξης και ελέγχου του πορώδους αλλά και των δομικών ιδιοτήτων των τελικού υμενίου. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι αντίστοιχη με αυτή που περιγράφηκε στην παράγραφο 5.3.2.3 [Pelaez et al. 2009;2010; Kontos et al.2011]. Η εναπόθεση του σχηματιζόμενου gel στην επιφάνεια του γυάλινου υποστρώματος έγινε με την τεχνική εμβάπτισης-απόσυρσης (dip-coating). Η ανάσυρση του υποστρώματος από το διάλυμα έγινε με ρυθμό $12.5 \pm 0.3 \text{ cm min}^{-1}$. Το τελευταίο στάδιο της διαδικασίας παρασκευής περιλάμβανε τη θερμική κατεργασία του υμενίου στους 400°C για 30 λεπτά με στόχο την ανάπτυξη της κρυσταλλικής δομής του υμενίου. Οι διαδικασίες της εμβάπτισης-απόσυρσης και της θερμικής κατεργασίας πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρεις φορές. Το πάχος του τελικού υμενίου ήταν $1.9 \mu\text{m}$. Το συνολικό ποσό του TiO_2 που εναποτέθηκε στην επιφάνεια ανά στρώμα ήταν $W_1=160 \mu\text{g cm}^{-2}$ [Pelaez et al.2010] δίνοντας έτσι τελικό βάρος υμενίου ίσο με $W=3 \cdot A \cdot W_1=19 \text{ mg}$. Η επιφάνεια του σχηματιζόμενου υμενίου μετρήθηκε στα 39.5cm^2 .



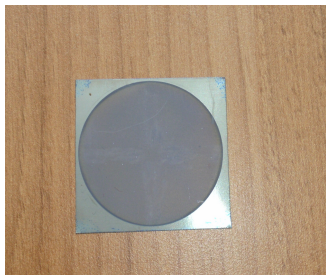
Εικόνα 5.7 Δείγμα ναοκρυσταλλικού υμενίου TiO_2 , χημικά τροποποιημένου με άζωτο και φθόριο σχηματιζόμενο με τη μέθοδο λύματος-πηκτής στην επιφάνεια βοριοπυριτικού γυαλιού, NFT

Αξίζει να αναφερθεί ότι στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, ο χαρακτηρισμός του σχηματιζόμενου υμενίου αποτέλεσε σημαντικό κομμάτι της έρευνας. Για τον χαρακτηρισμό του NFT υμενίου χρησιμοποιήθηκε ένας σημαντικός αριθμός πειραματικών τεχνικών όπως η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD), η τεχνική της micro-φασματοσκοπίας Raman, η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού, ενώ έγινε και ανάλυση πορωσιμετρίας, ηλεκτρικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) και φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS) [Pelaez et al. 2010; Kontos et al. 2011]. Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM), ενώ εφαρμόστηκε και η τεχνική της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM).

* Η σύνθεση των υλικών έγινε στο εργαστήριο του κ. Δ. Διονυσίου στο τμήμα Ενέργειας, Περιβάλλοντος, Βιολογίας και Φαρμακευτικής Μηχανικής στο Πανεπιστήμιο Cincinnati της Αμερικής (SEEBME).

5.3.3 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ TiO₂ (Κατηγορία Γ)

Η τελευταία κατηγορία υλικών που μελετήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής περιλάμβανε συστοιχίες νανοσωλήνων TiO₂ αναπτυγμένες σε μεταλλικό υπόστρωμα τιτανίου (Ti-foils) (99,6% καθαρότητα). Για την ανάπτυξη των νανοσωλήνων TiO₂ χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ποτενσιοστατικής ανοδίσωσης χρησιμοποιώντας διάλυμα ηλεκτρολυτών αιθυλενογλυκόλης εμπλουτισμένο με ποσότητα φθοριούχου αμμωνίου (NH₄F 0.5 wt.%). Η ανοδίσωση του μεταλλικού υποστρώματος της τιτανίας έλαβε χώρα υπό σταθερή τάση στα 120V με χρήση συστήματος τριών ηλεκτροδίων (conventional three electrode configuration) και ενός υψηλής τάσης ποτενσιοστάτη. Η συνολική επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος, η οποία και εκτέθηκε στον ηλεκτρολύτη μετά από πίεση του υποστρώματος (foil) πάνω σε δακτύλιο σχήματος -O- (O-ring), ο οποίος και βρισκόταν τοποθετημένος στο εσωτερικό ηλεκτροχημικής κυψελίδας, μετρήθηκε στα 10 cm² περίπου. Η ρύθμιση και ο έλεγχος του πάχους του σχηματιζόμενου φιλμ έγινε με μεταβολή του χρόνου ανοδίσωσης από 1 έως 3 ώρες. Τα τελικά φιλμ είχαν πάχος 0.8 μm (NT1), 2.5 μm (NT2) και 12 μm (NT3) αντίστοιχα. Για τη διαμόρφωση της τελικής κρυσταλλικής δομής του ανατάση ακολούθησε θερμική κατεργασία των υμενίων νανοσωλήνων στους 450⁰C, η χρονική διάρκεια της οποίας κυμάνθηκε από 1 έως και 4 ώρες [Kontos.. [Katsanaki et al.2010; 2012](#)].



Εικόνα 5.8 Δείγμα νανοσωλήνων TiO₂ σε μεταλλικό υπόστρωμα τιτανίου, Si

Τα υλικά νανοσωλήνων που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν τα εξής:

- **S1**: υλικό νανοσωλήνων TiO₂, επιφάνειας $1.017 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, το οποίο σχηματίστηκε με εφαρμογή ποτενσιοστατικής ανοδίσωσης στα 120V για 1h σε μεταλλικό υπόστρωμα. Το υλικό αυτό υπέστη θερμική κατεργασία, χρονικής διάρκειας 1 ώρας (1h).
- **S2**: υλικό νανοσωλήνων TiO₂, επιφάνειας $1.017 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, το οποίο σχηματίστηκε με εφαρμογή ποτενσιοστατικής ανοδίσωσης στα 120V για 2h σε μεταλλικό υπόστρωμα. Το υλικό υπέστη 2ωρη θερμική κατεργασία.

- S3: υλικό νανოსωλήνων TiO_2 , επιφάνειας $1.017 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, το οποίο σχηματίστηκε με εφαρμογή ποτενσιοστατικής ανοδίσωσης στα 120V για 3h σε μεταλλικό υπόστρωμα και το οποίο υπέστη 3ωρη θερμική κατεργασία.

* Να αναφερθεί ότι η παρασκευή των υλικών νανოსωλήνων TiO_2 έγινε από τον D.Kim στο τμήμα της Επιστήμης Υλικών και Μηχανικής στο Πανεπιστήμιο του Erlangen στην Γερμανία.

Πίνακας 5.1 Συνοπτικός πίνακας των υπό μελέτη υλικών

Κατηγορία Α (Υλικά εμπλουτισμένα με TiO ₂)			Κατηγορία Β (Υλικά επιφανειακά τροποποιημένα με TiO ₂)			Κατηγορία Γ (Νανοσωλήνες TiO ₂)		
ΟΝΟΜΑ	ΚΩΔ	Χαρ/στικά	ΟΝΟΜΑ	ΚΩΔ	Χαρ/στικά	ΟΝΟΜΑ	ΚΩΔ	Χαρ/στικά
1 Λευκό Τσιμέντο Εμπλουτισμένο με σκόνη TiO ₂	C95T5 2d	Λευκό τσιμέντο Portland 2 ημερών με 5% TiO ₂	1 Μεταλλικά πλακίδια επιφανειακά τροποποιημένα με υμένια/στρώματα TiO ₂ Degussa P25	ZT1	Μεταλλικό πλακίδιο με νανοκρυσταλλικό υλικό TiO ₂ από Degussa P25 αποτελούμενο από 1 στρώμα υλικού TiO ₂	1 Νανοσωλήνες TiO ₂	S1	Υλικό νανοσωλήνων TiO ₂ σε μεταλλικό υπόστρωμα με 1h θερμική κατεργασία
	C95T5 7d	Λευκό τσιμέντο Portland 7 ημερών με 5% TiO ₂		ZT5	Μεταλλικό πλακίδιο με νανοκρυσταλλικό υλικό TiO ₂ από Degussa P25 αποτελούμενο από 5 στρώματα υλικού TiO ₂		S2	Υλικό νανοσωλήνων TiO ₂ σε μεταλλικό υπόστρωμα με 2h θερμική κατεργασία
	C95T5 28d	Λευκό τσιμέντο Portland 28 ημερών με 5% TiO ₂		ZT10	Μεταλλικό πλακίδιο με νανοκρυσταλλικό υλικό TiO ₂ από Degussa P25 αποτελούμενο από 10 στρώματα υλικού		S3	Υλικό νανοσωλήνων TiO ₂ σε μεταλλικό υπόστρωμα με 3h θερμική κατεργασία
				ZT15	Μεταλλικό πλακίδιο με νανοκρυσταλλικό υλικό TiO ₂ από Degussa P25 αποτελούμενο από 15 στρώματα υλικού TiO ₂			

Κατηγορία Α (Υλικά εμπλουτισμένα με TiO ₂)			Κατηγορία Β (Υλικά επιφανειακά τροποποιημένα με TiO ₂)			Κατηγορία Γ (Νανοσωλήνες TiO ₂)		
ΟΝΟΜΑ	ΚΩΔ	Χαρ/στικά	ΟΝΟΜΑ	ΚΩΔ	Χαρ/στικά	ΟΝΟΜΑ	ΚΩΔ	Χαρ/στικά
2	Τσιμεντοκονίαμα εμπλουτισμένο με σκόνη TiO ₂ χημικά τροποποιημένη με μαγγάνιο	CTMn5	Τσιμεντοκονίαμα με 5% περιεκτικότητα σε φωτοκαταλυτική σκόνη 0.1 % Mn: TiO ₂	2	Κεραμικά πλακίδια επιφανειακά τροποποιημένα με υμένια/ στρώματα TiO ₂ Degussa P25	CT1	Κεραμικό πλακίδιο με ναοκρυσταλλικό υλικό 10%σε TiO ₂ από Degussa P25 αποτελούμενο από 1 στρώμα υλικού	
		CTMn10	Τσιμεντοκονίαμα με 10% περιεκτικότητα σε φωτοκαταλυτική σκόνη 0.1 % Mn: TiO ₂			CT2	Κεραμικό πλακίδιο με ναοκρυσταλλικό υλικό 10%σε TiO ₂ από Degussa P25 αποτελούμενο από 2 στρώματα υλικού	
		CT3	Κεραμικό πλακίδιο με ναοκρυσταλλικό υλικό 10%σε TiO ₂ από Degussa P25 αποτελούμενο από 3 στρώματα υλικού					
		CT4	Κεραμικό πλακίδιο με ναοκρυσταλλικό υλικό 10%σε TiO ₂ από Degussa P25 αποτελούμενο από 4 στρώματα υλικού					
		CT10	Κεραμικό πλακίδιο με ναοκρυσταλλικό υλικό 10%σε TiO ₂ από Degussa P25 αποτελούμενο από 10 στρώματα υλικού					

Κατηγορία Β (Υλικά επιφανειακά τροποποιημένα με TiO ₂)		
<u>ΟΝΟΜΑ</u>	<u>ΚΩΔ</u>	<u>Χαρ/στικά</u>
3 Κεραμικά πλακίδια επιφανειακά τροποποιημένα με υμένια TiO ₂ παρασκευασμένα με την τεχνική sol-gel και χημικά τροποποιημένα με άζωτο	T01	Κεραμικό πλακίδιο επιφανειακά τροποποιημένο με στρώμα αντοπάριστου sol-gel υμενίου TiO ₂ το οποίο δεν έχει υποστεί θερμική κατεργασία
	T02	Κεραμικό πλακίδιο επιφανειακά τροποποιημένο με στρώμα αντοπάριστου sol-gel υμενίου TiO ₂ , το οποίο έχει υποστεί 2ωρη θερμική κατεργασία
	TN01	Κεραμικό πλακίδιο επιφανειακά τροποποιημένο με στρώμα ντοπαρισμένου με άζωτο sol-gel υμενίου TiO ₂ , το οποίο δεν έχει υποστεί θερμική κατεργασία
	TN02	Κεραμικό πλακίδιο επιφανειακά τροποποιημένο με στρώμα ντοπαρισμένου με άζωτο sol-gel υμενίου TiO ₂ , το οποίο έχει υποστεί 2ωρη θερμική κατεργασία
4 Γυάλινο πλακίδιο επιφανειακά τροποποιημένο με υμένιο TiO ₂ παρασκευασμένο με την τεχνική sol-gel και χημικά τροποποιημένα με άζωτο και φθόριο	NFT	Βοριοπυριτικό υπόστρωμα επιφανειακά τροποποιημένο με νανοκρυσταλλικό sol-gel υμένιο στρώμα, το οποίο έχει ντοπαριστεί με άζωτο και φθόριο

5.4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

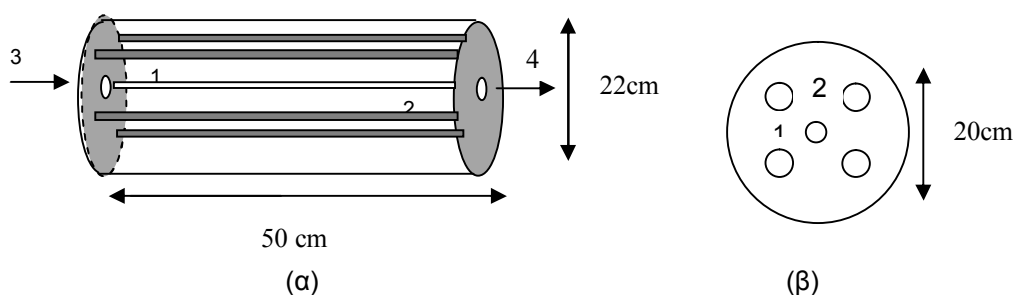
5.4.1 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικοί τύποι αντιδραστήρων. Οι φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες διέφεραν ως προς τα μορφολογικά τους χαρακτηριστικά καθώς και ως προς τον τρόπο πλήρωσης του υλικού. Ο σχεδιασμός και η κατασκευή των αντιδραστήρων στηρίχθηκε στη μελέτη των ήδη υπαρχόντων μοντέλων φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων τα οποία και αναφέρονται στη βιβλιογραφία, ενώ έγινε με γνώμονα τις βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης προκειμένου να αναπτυχθούν συστήματα τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις. Για τον σχεδιασμό των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων έμφαση δόθηκε σε τρία σημεία:

- την εξασφάλιση όσο το δυνατόν καλύτερης και πιο ομοιόμορφης κατανομής ακτινοβολίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ώστε να επιτευχθεί αποτελεσματική ακτινοβολήση του φωτοκαταλυτικού υλικού και να αποφευχθεί η ύπαρξη περιοχών στην επιφάνειά του οι οποίες δεν θα εκτίθενται στην ακτινοβολία και κατ' επέκταση δεν θα συμμετέχουν στις φωτοκαταλυτικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (νεκρές ζώνες)
- την εξασφάλιση έκθεσης μιας όσο το δυνατόν μεγαλύτερης επιφάνειας του φωτοκαταλυτικού υλικού στην προσπίπτουσα ακτινοβολία και στον αέριο ρύπο ώστε να γίνει καλύτερη αξιοποίηση του υλικού και να αποφευχθεί η ύπαρξη περιοχών στην επιφάνειά του οι οποίες δεν θα συμμετέχουν στις φωτοκαταλυτικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Το γεγονός αυτό θεωρήθηκε ότι διευκολύνει την παρατήρηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, ενώ παράλληλα επιτρέπει και την αξιολόγηση των μέγιστων φωτοκαταλυτικών δυνατοτήτων του υλικού κάτω από τις διάφορες πειραματικές συνθήκες.
- την εξασφάλιση όσο το δυνατόν πιο άμεσης και καλύτερης επαφής του ρύπου με το φωτοκαταλυτικό υλικό καθώς και την ύπαρξη όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφων συνθηκών συγκέντρωσης ρύπου μέσα στο θάλαμο και πάνω από την επιφάνεια του υλικού προκειμένου α) να αποφευχθούν μεγάλες διαφορές στην κατανομή της συγκέντρωσης μέσα στον θάλαμο αντίδρασης και πάνω από την επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού υλικού, β) να ελαχιστοποιηθούν τυχόν φαινόμενα αντίστασης στη μεταφορά μάζας του αέριου ρύπου προς και από την επιφάνεια του καταλύτη και τέλος γ) η απόκριση του συστήματος σε μεταβολές της συγκέντρωσης να γίνεται αποτελεσματικά σε πραγματικούς χρόνους.

Η επιλογή του τύπου του αντιδραστήρα για την διεξαγωγή των πειραμάτων μέτρησης της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των υλικών έναντι των αερίων ρύπων έγινε με γνώμονα τις δυνατότητες του εκάστοτε συστήματος καθώς και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά (μέγεθος, σχήμα) των υπό εξέταση υλικών. Οι εν λόγω φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες χρησιμοποιήθηκαν υπό συνθήκες διαλείποντος και συνεχούς έργου σύμφωνα με τις ανάγκες και τους στόχους του εκάστοτε πειράματος. Οι δύο τύποι αντιδραστήρων που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν οι εξής:

5.4.1.1 Αυλωτός φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας με κλίνη καταλύτη



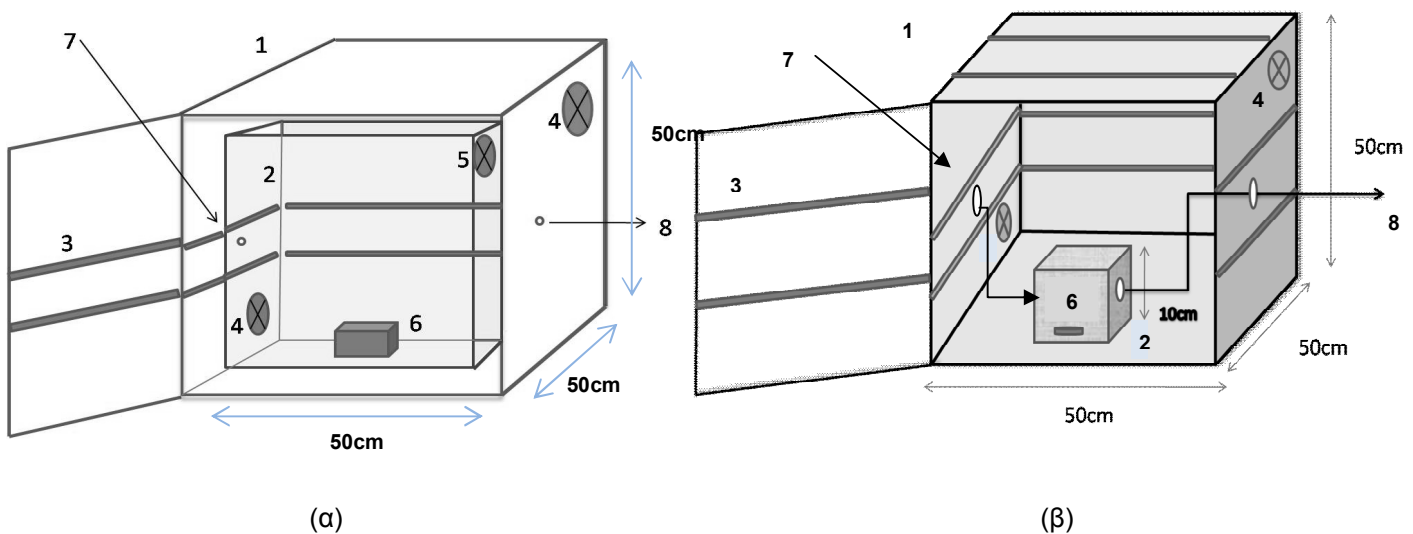
Σχήμα 5.3 Σχηματική αναπαράσταση του κυλινδρικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής σε (α) πλάγια διατομή, (β) κάθετη διατομή, όπου (1) γυάλινος σωλήνας στον οποίο τοποθετείται το φωτοκαταλυτικό υλικό, (2) λαμπτήρες για την παροχή ακτινοβολίας, (3) είσοδος αντιδραστήρα, (4) έξοδος αντιδραστήρα

Πρόκειται για οριζόντιο, κυλινδρικό φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα, κατασκευασμένο από χάλυβα, μήκους 48cm και διάμετρο βάσης 22cm. Στο κέντρο του αντιδραστήρα βρίσκεται τοποθετημένος σε παράλληλη διάταξη με τον μεταλλικό κύλινδρο ένας γυάλινος σωλήνας, διαμέτρου 1.5cm και μήκους 50cm, στο εσωτερικό του οποίου τοποθετείται το φωτοκαταλυτικό υλικό. Περιμετρικά του γυάλινου σωλήνα και σε ίση απόσταση από το κέντρο του βρίσκονται συμμετρικά τοποθετημένοι τέσσερις λαμπτήρες κατάλληλου μήκους κύματος για την παροχή ακτινοβολίας. Η απόσταση των λαμπτήρων από το γυάλινο σωλήνα αντίδρασης είναι 5cm, ενώ η απόσταση τους από τα τοιχώματα του θαλάμου είναι 1.5 cm. Για την καλύτερη ακτινοβόληση του φωτοκαταλυτικού υλικού τα εσωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα είναι επικαλυμμένα με φύλλα αλουμινίου τα οποία λειτουργούν ως καθρέπτες και επιτρέπουν την αντανάκλαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας προς όλες τις κατευθύνσεις ελαχιστοποιώντας έτσι την πιθανότητα ύπαρξης «σκοτεινών» περιοχών στο θάλαμο αντίδρασης. Επιπλέον, ο αντιδραστήρας σφραγίζεται ερμητικά με μεταλλικά

δακτυλίδια ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε επαφή του φωτοκαταλυτικού υλικού στο εσωτερικό του αντιδραστήρα με την εξωτερική ηλιακή ακτινοβολία.

5.4.1.2 Κυβικός φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας

Πρόκειται για κυβικό περιβαλλοντικό θάλαμο όγκου 0.125m^3 κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα. Στο εσωτερικό του περιβαλλοντικού θαλάμου βρίσκεται τοποθετημένος ο θάλαμος αντίδρασης με το προς εξέταση υλικό. Στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικής χωρητικότητας θάλαμοι αντίδρασης, και ειδικότερα μια κυβική κυψελίδα χωρητικότητας 0.001m^3 ($10\text{cm} \times 10\text{cm} \times 10\text{cm}$) και ένας κυβικός θάλαμος χωρητικότητας 0.125m^3 ($50\text{cm} \times 50\text{cm} \times 50\text{cm}$). Και οι δυο θάλαμοι αντίδρασης είναι κατασκευασμένοι από βοριοπυριτικό γυαλί και είναι καλά σφραγισμένοι προκειμένου να αποφευχθούν πιθανές απώλειες ρύπου από το σύστημα. Η επιλογή του θαλάμου αντίδρασης για τη διεξαγωγή των φωτοκαταλυτικών μετρήσεων έγινε με βάση τις ανάγκες του εκάστοτε φωτοκαταλυτικού πειράματος και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του υπό εξέταση υλικού.



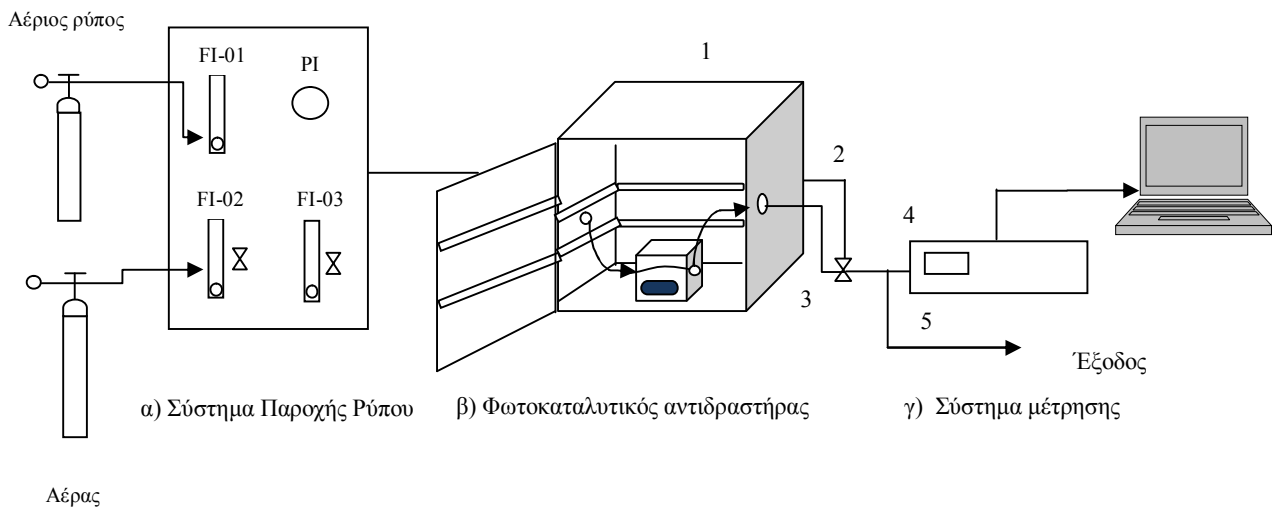
Σχήμα 5.4 Σχηματική αναπαράσταση του κυβικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής εξοπλισμένος με τον (α) θάλαμο αντίδρασης χωρητικότητας 0.125m^3 και την (β) κυψελίδα 0.001m^3 , όπου (1) περιβαλλοντικός θάλαμος κατασκευασμένος από ανοξείδωτο ατσάλι, (2) θάλαμος αντίδρασης, (3) λαμπτήρες για την παροχή ακτινοβολίας, (4) εξωτερικός ανεμιστήρας, (5) ανεμιστήρας του θαλάμου αντίδρασης, (6) φωτοκαταλυτικό υλικό, (7) είσοδος, (8) έξοδος.

Ο αντιδραστήρας είναι εξοπλισμένος με 10 λαμπτήρες κατάλληλου μήκους κύματος ακτινοβολίας, οι οποίοι βρίσκονται οριζόντια τοποθετημένοι ανά ζεύγη στα εσωτερικά τοιχώματα του σε απόσταση ~20cm από το υλικό. Για την επίτευξη καλύτερης και πιο ομοιόμορφης κατανομής ακτινοβολίας στο εσωτερικό του θαλάμου αντίδρασης και πάνω από την επιφάνεια του υλικού τα εσωτερικά τοιχώματα του περιβαλλοντικού θαλάμου είναι επικαλυμμένα με μεταλλικά φύλλα αλουμινίου, τα οποία λειτουργούν ως καθρέπτες και επιτρέπουν την αντανάκλαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας προς όλες τις κατευθύνσεις και συνεπώς την αποφυγή της ύπαρξης τυχόν «σκοτεινών» περιοχών μέσα στο θάλαμο αντίδρασης. Ο φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας σφραγίζεται ερμητικά ώστε να αποφευχθεί πιθανή παρεμβολή της εξωτερικής ηλιακής ακτινοβολίας στο εσωτερικό του θαλάμου.

Για την αποφυγή τυχόν θερμοκρασιακών διακυμάνσεων που δύναται να προκύψουν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και μπορεί να επηρεάσουν την πρόοδο και απόδοση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, ο αντιδραστήρας είναι επίσης εξοπλισμένος με δυο ανεμιστήρες, οι οποίοι βρίσκονται τοποθετημένοι στο κάτω αριστερό και πάνω δεξιό άκρο των πλευρικών του τοιχωμάτων. Οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις αποτελούν σύνηθες φαινόμενο και οφείλονται στα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά των λαμπτήρων (ορατά και υπέρυθρα στοιχεία της λάμπας). Τέλος, στο εσωτερικό του θαλάμου αντίδρασης υπάρχει ένας τρίτος ανεμιστήρας για την εξασφάλιση της ομογένειας του αερίου ρεύματος στο θάλαμο αντίδρασης καθώς και την επίτευξη της καλύτερης δυνατής επαφής του ρύπου με την επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού υλικού.

5.4.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ένα ολοκληρωμένο σύστημα επεξεργασίας αερίων ρύπων, ο σχεδιασμός και η λειτουργία του οποίου έγινε με βάση τις υποδείξεις του προτύπου ISO 22197-1:2007 [ISO 2007]. Το σύστημα, σχηματική αναπαράσταση του οποίου φαίνεται στο σχήμα 5.5, αποτελείται από τη μονάδα παροχής του αερίου ρύπου, τον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα και τη μονάδα μέτρησης της τελικής συγκέντρωσης του αερίου ρεύματος.



Σχήμα 5.5 Σχηματική αναπαράσταση του ολοκληρωμένου συστήματος επεξεργασίας αερίων ρύπων που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, όπου FI: Ροόμετρο (Flow controller/indicator); PI: Μανόμετρο (Pressure indicator); (1) φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας με φωτοκαταλυτικό υλικό, (2) γραμμή παράκαμψης (bypass line), (3) γραμμή εξόδου από τον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα, (4) γραμμή δειγματοληψίας, (5) γραμμή εξόδου από το σύστημα

Το σύστημα παροχής του ρύπου, το οποίο και βρίσκεται συνδεδεμένο σε σειρά με την είσοδο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα, αποτελείται από τις φιάλες παροχής αερίου ρύπου (κύλινδροι αερίου ρύπου υπό πίεση) και τη μονάδα ρύθμισης της ροής των ρύπων, η οποία επιτρέπει μέσω της χρήσης ροόμετρων τη ρύθμιση και τον έλεγχο της αρχικής συγκέντρωσης και του ρυθμού ροής του αερίου ρεύματος μέσα στο θάλαμο αντίδρασης στα επιθυμητά επίπεδα. Η ρύθμιση της συγκέντρωσης του αερίου ρύπου στα επιθυμητά επίπεδα στο θάλαμο γίνεται με ρύθμιση και έλεγχο της αναλογίας των συστατικών στο τελικό αέριο μίγμα μέσω της ρύθμισης και του ελέγχου της ροής τους. Η μονάδα παροχής είναι επίσης εξοπλισμένη και με μια βαλβίδα μείωσης πίεσης, η οποία επιτρέπει τη μείωση της αρχικής

πίεσης του αερίου ρεύματος πριν την εισαγωγή τους στο θάλαμο στα 0.5bar, καθώς η αρχική πίεση των αερίων στους κυλίνδρους είναι ιδιαίτερα υψηλή.

Η επιλογή του συστήματος μέτρησης της συγκέντρωσης εξόδου του αερίου μίγματος έγινε με βάση τις αρχές και τα διεθνή πρότυπα που υπαγορεύουν την επιλογή της μεθόδου δειγματοληψίας και ανάλυσης ανάλογα με τη φύση και το είδος του ρυπαντή. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας όπου το ενδιαφέρον στράφηκε στις δυο κύριες κατηγορίες αστικών ρύπων, το μονοξειδίο του αζώτου (NO) και τους πτητικούς υδρογονάνθρακες βενζόλιο και τολουόλιο (BT), η μέτρηση της συγκέντρωσης του NO έγινε με χρήση αναλυτή χημειοφωταύγειας οξειδίων του αζώτου, και των οργανικών ρύπων με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας. Ο αναλυτής χημειοφωταύγειας (Chemiluminescence NOx analyzer, Model 42c, Thermo Environmental Instruments Inc.) βρισκόταν απευθείας συνδεδεμένος στην έξοδο του αντιδραστήρα και παρείχε αυτόματα στιγμιαίες και μέσες τιμές μονοξειδίου, διοξειδίου και οξειδίων του αζώτου (NO, NO₂ και NO_x) συλλέγοντας δείγμα από το αέριο ρεύμα στην έξοδο του αντιδραστήρα με ρυθμό 0.7L/min (Εικόνα 5.9α). Στην περίπτωση ωστόσο των ρύπων βενζολίου και τολουολίου (BT) η διαδικασία μέτρησης της συγκέντρωσής των εν λόγω ρύπων βασίστηκε στη χρήση προσροφητικού συμπαγούς υποστρώματος (Tenax-TA), πάνω στο οποίο συλλεγόταν επαρκής ποσότητα από το αέριο ρεύμα εξόδου και το οποίο στην συνέχεια οδηγούνταν στον αέριο χρωματογράφο για ανάλυση. Η ανάλυση της σύστασης του αερίου στο συμπαγές υπόστρωμα και η μέτρηση της συγκέντρωσης των προσροφημένων σε αυτό ρύπων έγινε σε αέριο χρωματογράφο μέσω συστήματος θερμικής εκρόφησης (Thermal Desorption System TDS-Gerstel) σε συνδυασμό με σύστημα ανιχνευτή φλόγας- ιοντισμού (Flame Ionization Detector Agilent 6890) (Εικόνα 5.9β).

Τέλος, να αναφερθεί ότι η σύνδεση του αντιδραστήρα με τα συστήματα παροχής και μέτρησης ρύπου έγινε με τεφλόν σωληνώσεις καθώς και βαλβίδες κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα ώστε να εξασφαλιστεί η στεγανότητα των συστημάτων και να αποφευχθούν πιθανές διαρροές.



(α)



(β)

Εικόνα 5.9 α) Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας σε σειρά με τον αυτόματο αναλυτή χημειοφωταύγειας NO_x και β) Αέριος χρωματογράφος με σύστημα θερμικής εκρόφησης και αναλυτή ιοντισμού φλόγας

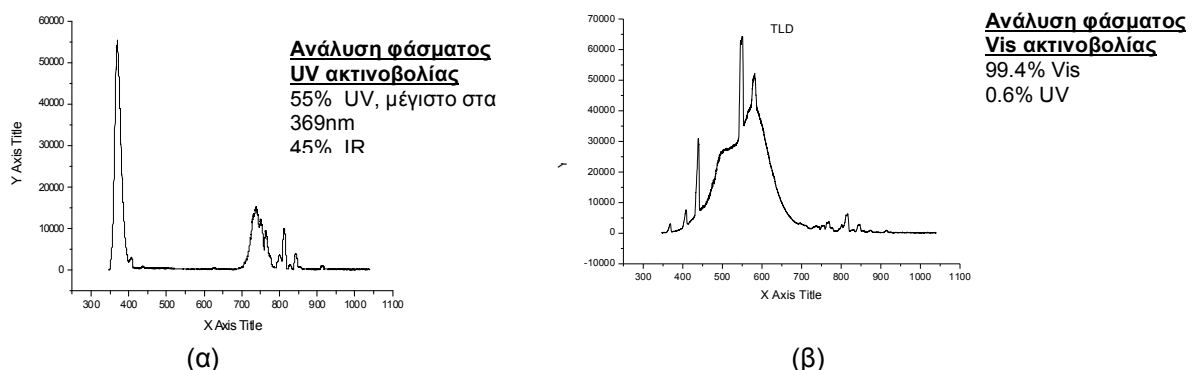
5.4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Στοχεύοντας στην κάλυψη των κενών της βιβλιογραφίας και ταυτόχρονα στη διερεύνηση και πρόβλεψη της συμπεριφοράς φωτοκαταλυτικά ενεργών υλικών σε πραγματικές πρακτικές εφαρμογές, η αξιολόγηση της ικανότητας των διαφόρων νανοδομών διοξειδίου του τιτανίου που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας να αποικοδομούν τους αέριους ρύπους NO και BT φωτοκαταλύοντάς τους πραγματοποιήθηκε αποκλειστικά και μόνο σε περιβαλλοντικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και υγρασίας. Συγκεκριμένα, η πίεση του αερίου μίγματος στον θάλαμο αντίδρασης ήταν ίση με την ατμοσφαιρική ($p=1\text{atm}$), ενώ η θερμοκρασία και η υγρασία του συστήματος δεν ξεπέρασε τους $22\text{-}26^\circ\text{C}$ και $35\text{-}45\%$ αντίστοιχα. Για τον έλεγχο των επιπέδων της θερμοκρασίας και της υγρασίας κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων και την καταγραφή τυχόν διακυμάνσεων στις τιμές των μεταβλητών αυτών χρησιμοποιήθηκε δε θερμοϋγρόμετρο (HOBO Instruments), το οποίο και τοποθετήθηκε στο κέντρο του θαλάμου αντίδρασης κοντά στο υπό εξέταση υλικό.

Η αξιολόγηση της ικανότητας των υλικών να φωτοαποικοδομούν το NO και τους οργανικούς ρύπους BT σε πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες αποτέλεσε επίσης την κύρια αιτία πίσω από την επιλογή των τιμών της αρχικής συγκέντρωσης των ρύπων στον θάλαμο. Έτσι κατά κύριο λόγο τα φωτοκαταλυτικά πειράματα εκπονήθηκαν σε επίπεδα συγκεντρώσεων ρύπων της τάξης μερικών εκατοντάδων ppb και μάλιστα σε συγκεντρώσεις όσο το δυνατό πλησιέστερες με αυτές που καταγράφονται στο εξωτερικό περιβάλλον ($C_{\text{NO}} < 350\text{ppb}$ για το NO, και $C_{\text{BT}} < 200\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τα βενζόλιο, τολουόλιο αντίστοιχα). Ωστόσο για τη μελέτη της κινητικής αποδόμησης των εν λόγω ρύπων φωτοκαταλυτικά πειράματα εκπονήθηκαν και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ρύπων, οι οποίες όμως δεν ξεπέρασαν το 1ppmv , ($C_{\text{NO}} = 200\text{ ppbv}$, 400 ppbv , 600 ppbv , 800 ppbv και 1000ppbv για το NO και $C_{\text{BT}} = \sim 250\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τα BT αντίστοιχα). Η εκπόνηση φωτοκαταλυτικών πειραμάτων σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ρύπων επέτρεψε ταυτόχρονα και την αξιολόγηση της ικανότητας των υλικών να απομακρύνουν τους εν λόγω ρύπους κάτω από ακραίες συνθήκες συγκεντρώσεων. Για τη δημιουργία ρυπασμένης ατμόσφαιρας NO στο θάλαμο χρησιμοποιήθηκαν φιάλες NO σε N_2 υπό πίεση, ονομαστικής συγκέντρωσης 450 ppbv και 10ppmv ($\pm 2\%$) σύμφωνα με τις απαιτήσεις του εκάστοτε πειράματος. Αντίστοιχα για τη δημιουργία ατμόσφαιρας BT χρησιμοποιήθηκε φιάλη μίγματος βενζολίου, τολουολίου και ξυλολίων (BTX), ονομαστικής συγκέντρωσης 10ppmv ($\pm 2\%$) για κάθε συστατικό. Για την επίτευξη των επιθυμητών επιπέδων συγκέντρωσης ρύπου στον θάλαμο σε αρκετές περιπτώσεις πραγματοποιήθηκε ανάμειξη κατάλληλης ποσότητας του υπό εξέταση ρύπου με κατάλληλη ποσότητα συνθετικού αέρα ($20.5\% \text{ v/v O}_2$ και $79.5\% \text{ v/v N}_2$) πριν την είσοδό τους στο αντιδραστήρα μέσω του συστήματος παροχής.

Λαμβάνοντας υπόψη τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που θέλουν την ένταση της ακτινοβολίας να επηρεάζει την απόδοση του υλικού και στοχεύοντας στην απόκτηση μιας εικόνας των μέγιστων φωτοκαταλυτικών δυνατοτήτων των υλικών, η πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων έγινε κατά κύριο λόγο κάτω από συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας, συνθήκες στις οποίες όλοι οι λαμπτήρες παροχής ακτινοβολίας στο θάλαμο ήταν ενεργοποιημένοι. Παράλληλα όμως εξετάστηκε η συμπεριφορά των υλικών και για σημαντικά χαμηλότερες τιμές έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας προκειμένου να εξακριβωθεί η ικανότητα των υλικών να ανταποκρίνονται και σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού, ενώ δόθηκε έτσι και η δυνατότητα διερεύνησης της σχέσης ανάμεσα στον ρυθμό της αντίδρασης και στην ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η ρύθμιση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας έγινε με ρύθμιση του αριθμού των ενεργοποιημένων λαμπτήρων στον αντιδραστήρα. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική απόκριση του συστήματος κάτω από την επίδραση υπεριώδους/ορατής ακτινοβολίας προερχόμενης από 1 και 2 λαμπτήρες.

Για την παροχή υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκαν λαμπτήρες φθορισμού black-light blue (15W Philips TLD 15W/08), ενώ για την παροχή ορατού φωτός χρησιμοποιήθηκαν κοινοί λαμπτήρες ορατού (15W Vis PHILIPS FSLYZ15RR26). Πριν την εκπόνηση των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων πραγματοποιήθηκε ανάλυση του φάσματος της ακτινοβολίας των λαμπτήρων με σκοπό τη λήψη περισσότερων πληροφοριών σχετικά με το είδος και την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Από τα φάσματα που ελήφθησαν βρέθηκε ότι οι λαμπτήρες υπεριώδους ακτινοβολίας εξέπεμπαν ένα μέγιστο ακτινοβολίας στα 369nm (Σχήμα 5.6α), ενώ στην περίπτωση των λαμπτήρων ορατού φωτός αποκαλύφθηκε η ύπαρξη ενός πολύ μικρού ποσοστού υπεριώδους ακτινοβολίας, το οποίο όμως δεν ξεπέρασε το 0.6% της συνολικά προσπίπτουσας ακτινοβολίας (Σχήματα 5.6β).



Σχήμα 5.6 (α) Φάσμα εκπομπής λαμπτήρα υπεριώδους ακτινοβολίας black-light blue 15W Philips TLD 15W/08 και (β) φάσμα εκπομπής λαμπτήρα ορατού φωτός 15W UV-Vis PHILIPS FSLYZ15RR26

Η μέτρηση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού υλικού έγινε με τη χρήση ραδιομέτρου, το οποίο τοποθετήθηκε στο κέντρο του φωτοκαταλυτικού θαλάμου κοντά στο υπό εξέταση υλικό. Η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια του δείγματος όταν είναι ενεργοποιημένοι όλοι οι λαμπτήρες του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα (μέγιστη τιμή έντασης ακτινοβολίας) μετρήθηκε στα 1.4W/m^2 και 2.6W/m^2 για τον κυλινδρικό και κυβικό αντιδραστήρα αντίστοιχα. Στην περίπτωση των λαμπτήρων ορατού φωτός η μέγιστη τιμή της έντασης της συνολικής ακτινοβολίας (ορατού, υπεριώδους) όπως καταγράφηκε για τον κυβικό φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα ήταν 7.6 W/m^2 . Χρήση φίλτρων υπεριώδους επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα της ανάλυσης φάσματος και έδωσε μέγιστη ένταση ορατού 7.55 W/m^2 . Η ένταση της UV ακτινοβολίας που μετρήθηκε για την περίπτωση 1 και 2 λαμπτήρων ήταν 0.35W/m^2 και 0.74 W/m^2 αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για την περίπτωση του vis ήταν 1 W/m^2 και 2.04 W/m^2 αντίστοιχα.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας η διάρκεια της περιόδου ακτινοβολήσης κυμάνθηκε ανάμεσα στα 30min και στη μιάμιση ώρα ανάλογα με τη φύση του ρυπαντή και τις ανάγκες του εκάστοτε πειράματος.

Τέλος, η επιλογή του ρυθμού ροής του αερίου ρεύματος μέσα στο θάλαμο (παροχή) στην περίπτωση χρήσης αντιδραστήρα συνεχούς έργου έγινε με γνώμονα τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που θέλουν την τιμή του ρυθμού ροής του ρύπου να επηρεάζει και να καθορίζει την ύπαρξη και στη συνέχεια το μέγεθος των περιορισμών που σχετίζονται με τη μεταφορά μάζας του αερίου προς και από την επιφάνεια του υλικού, καθώς και τον χρόνο επαφής του με το φωτοκαταλυτικό υλικό [Wang et al.1998; Chen & Ray 2000; Dijkstra et al.2001; Biard et al.2007]. Συγκεκριμένα όπως υποστηρίζεται χαμηλοί ρυθμοί ροής μπορεί να οδηγήσουν σε ισχυρά φαινόμενα παρεμπόδισης μάζας, τα οποία με τη σειρά τους μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Ελαχιστοποίηση των περιορισμών στη μεταφορά μάζας μπορεί να επέλθει με αύξηση του ρυθμού ροής του ρύπου στον αντιδραστήρα, η οποία οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας ροής του αερίου πάνω από τον ακινητοποιημένο καταλύτη και μείωση της αντίστασης στη διάχυσή του στη διεπιφάνεια αερίου-στερεού. Ωστόσο ο χρόνος παραμονής του αερίου ρύπου στον θάλαμο αντίδρασης και πάνω από την επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού υλικού φαίνεται να επηρεάζει και να καθορίζει και τον χρόνο επαφής του ρύπου με τον καταλύτη, επηρεάζοντας και καθορίζοντας κατ'αυτόν τον τρόπο την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Υποστηρίζεται ότι υψηλοί ρυθμοί ροής ρύπου οδηγούν σε μικρούς χρόνους παραμονής και συνεπώς μικρούς χρόνους επαφής ρύπου-καταλύτη και χαμηλές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις. Λαμβάνοντας υπόψη τα φαινόμενα αυτά, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής η λειτουργία των αντιδραστήρων υπό δυναμικές συνθήκες πραγματοποιήθηκε σε μέτριους ρυθμούς ροής ρύπου, οι τιμές των οποίων ορίστηκαν στα 450 mL/min για τον κυλινδρικό

αντιδραστήρα και στα 2-2.5L/min για τον κυβικό αντιδραστήρα χωρητικότητας 0.001m³. Παράλληλα όμως εξετάστηκε η φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος και σε χαμηλότερες και υψηλότερες τιμές ρυθμών ροής προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της λειτουργίας του συστήματος στην απόδοση του συστήματος έναντι των αέριων ρύπων.

Στους παρακάτω πίνακες συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά των δυο συστημάτων επεξεργασίας αέριων ρύπων που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Πίνακας 5.2 Χαρακτηριστικά Φωτοκαταλυτικών Συστημάτων: Ι) Κυλινδρικός Αντιδραστήρας.

Αντιδραστήρας	<u>Κυλινδρικός:</u> 22cm διάμετρος, 50cm μήκος	Υλικό κατασκευής	Χάλυβας/ Φύλλα αλουμινίου
Θάλαμος αντίδρασης	<u>Σωλήνας</u> 1.5cm διάμετρος, 50cm μήκος Όγκος πλήρωσης: $0.089 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$	Υλικό κατασκευής	Γυαλί
Λειτουργία συστήματος	Συνεχούς έργου	Ρυθμός ροής	α) χαμηλός ~200 mL/min β) μέτριος ~450mL/min γ) υψηλός ~650mL/min
Ρύπος	NO σε ρεύμα ξηρού αέρα	Συγκέντρωση NO	<450ppb
Συνθήκες	Περιβάλλοντος	Θερμοκρασία (°C)	22-26 °C
		Πίεση (atm)	1 atm
		Σχετική Υγρασία %	35-45%
Ακτινοβολία	4 Λάμπες υπεριώδους Philips TLD 15W/08 fluorescent black light blue	Ακτινοβολία (W/m^2)	1 Λάμπα : 0.35 2 Λάμπες: 0.74 4 Λάμπες: 1.4
Απόσταση λαμπτήρων από την επιφάνεια του υλικού(cm)	~5 cm	Χρόνος ακτινοβολήσης υλικού (min)	30 - 90 min

Πίνακας 5.3 Χαρακτηριστικά Φωτοκαταλυτικών Συστημάτων: II) Κυβικός Αντιδραστήρας

Αντιδραστήρας	<u>Κυβικός</u> 0.125 m ³ (50 cm x50cm x 50cm)	Υλικό κατασκευής	Ανοξείδωτο ασάλι/ Φύλλα αλουμινίου
Θάλαμος Αντίδρασης	1. Κυψελίδα: 0.001m ³ (10 cm x 10cm x 10cm) 2. Θάλαμος 0.125 m ³ (50 cm x50cm x 50cm)	Υλικό κατασκευής	Γυαλί
Λειτουργία Συστήματος	1. Διαλείποντος έργου 2. Συνεχούς έργου	Ρυθμός Ροής (Συνεχούς έργου Σύστημα)	α) χαμηλός 1-1.5 L/min β) μέτριος 2-2.5L/min
Ρύπος	1) NO σε ρεύμα αέρα 2) Μίγμα βενζολίου, τολουολίου, ξυλολίων σε ρεύμα αέρα	Συγκέντρωση NO, BT	NO: 200-1000 ppbv BT: ~80 μg/m ³ , ~250 μg/m ³
Συνθήκες	Περιβάλλοντος	θερμοκρασία (°C)	22-26 °C
		Πίεση (atm)	1 atm
		Σχετική Υγρασία %	35-45%
Ακτινοβολία	1) 10 Λάμπες υπεριώδους Philips TLD 15W/08 fluorescent black light blue 2) 10 Λάμπες ορατού PHILIPS FSLYZ15RR26 (15W)	Ένταση UV Ακτινοβολίας (W/m²)	1 Λάμπα : 0.35 2 Λάμπες: 0.74 10 Λάμπες: 2.6
		Ένταση UV-Vis Ακτινοβολίας (W/m²)	1 Λάμπα : 1.0 2 Λάμπες: 2.04 10 Λάμπες: 7.6
Απόσταση λαμπτήρων από την επιφάνεια του υλικού(cm)	~20 cm	Χρόνος ακτινοβολήσης υλικού (min)	30 - 90 min

5.5 ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής εκπονήθηκε ένας μεγάλος αριθμός φωτοκαταλυτικών πειραμάτων με απώτερο σκοπό την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας μιας σειράς νανοδομημένων υλικών διοξειδίου του τιτανίου χρησιμοποιώντας δυο διαφορετικά φωτοκαταλυτικά συστήματα αλλά και μια αρκετά μεγάλη ποικιλία πειραματικών συνθηκών. Ο σχεδιασμός των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων βασίστηκε στις ανάγκες και στους στόχους του εκάστοτε πειράματος, στο είδος του ρυπαντή που μελετήθηκε σε κάθε περίπτωση καθώς και στις δυνατότητες των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων. Σε γενικές γραμμές έχουν να παρατηρηθούν τα εξής:

- η μελέτη της ικανότητας των υλικών να φωτοκαταλύουν τους πτητικούς υδρογονάνθρακες βενζόλιο και τολουόλιο έγινε αποκλειστικά σε συνθήκες διαλείποντος έργου στον κυβικό φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα
- η μελέτη της ικανότητας των υλικών να φωτοκαταλύουν το μονοξείδιο του αζώτου έγινε τόσο σε συνθήκες συνεχούς όσο και διαλείποντος έργου
- η λειτουργία του κυλινδρικού αντιδραστήρα περιορίστηκε αποκλειστικά και μόνο στη μελέτη της ικανότητας των δειγμάτων C95T5_i (φωτοκαταλυτικού τσιμέντου εμπλουτισμένου με 5% TiO₂) να αποικοδομούν το NO σε συνθήκες συνεχούς έργου εξαιτίας: α) των τεχνικών χαρακτηριστικών των υπόλοιπων υλικών (υλικά ανεπτυγμένα σε διάφορα υποστρώματα), παράμετρος η οποία κατέστησε την εφαρμογή τους στον κυλινδρικό αντιδραστήρα αδύνατη, και β) της μικρής χωρητικότητας του σωλήνα αντίδρασης και συνεπώς των σχετικά περιορισμένων δυνατοτήτων του συστήματος
- η λειτουργία του κυβικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα χωρητικότητας 0.125m³ έγινε αποκλειστικά κάτω από συνθήκες διαλείποντος. Στην περίπτωση της κυβικής κυψελίδας χωρητικότητας 0.001m³ η λειτουργία του συστήματος έγινε τόσο σε συνθήκες συνεχούς όσο και διαλείποντος έργου. Η χρήση ωστόσο δυναμικού συστήματος ροής ρύπου στον κυβικό περιβαλλοντικό αντιδραστήρα περιορίστηκε αποκλειστικά και μόνο στον θάλαμο αντίδρασης χωρητικότητας 0.001 m³.

Ανεξάρτητα από το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε και τις πειραματικές συνθήκες που υιοθετήθηκαν για την εκπόνηση των πειραματικών μετρήσεων σε γενικές γραμμές, η πειραματική διαδικασία μέτρησης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών

περιλάμβανε τρία βασικά στάδια: α) τη δημιουργία ρυπασμένης ατμόσφαιρας στον θάλαμο αντίδρασης που περιείχε το φωτοκαταλυτικό υλικό, β) την παροχή ακτινοβολίας στο σύστημα με ενεργοποίηση των λαμπτήρων του αντιδραστήρα, στάδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα αλληλεπίδραση ανάμεσα στον αέριο ρύπο και το φωτοκαταλυτικό υλικό, και γ) τη μέτρηση της συγκέντρωσης του ρύπου στην έξοδο του αντιδραστήρα. Πιο αναλυτικά, στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής το γενικό σχεδιάγραμμα της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των δομών TiO_2 έναντι των ανόργανων και των οργανικών ρύπων ήταν το εξής: το προς εξέταση υλικό τοποθετούνταν στο θάλαμο αντίδρασης χωρίς προηγουμένως να έχει υποστεί κάποια επεξεργασία. Αρχικά συνθετικός αέρας διοχετεύεται στο σύστημα προκειμένου να ελεγχθεί η καθαριότητά του και να απομακρυνθούν τυχόν προσμίξεις από την επιφάνεια του δείγματος. Ακολουθούσε διοχέτευση γνωστής ποσότητας του υπό εξέταση ρύπου στον θάλαμο αντίδρασης μέσω του συστήματος παροχής με σκοπό τη δημιουργία ρυπασμένου περιβάλλοντος γνωστής αρχικής συγκέντρωσης και έλεγχος των επιπέδων της αρχικής συγκέντρωσης με μέτρηση και καταγραφή της τιμής της αρχικής συγκέντρωσης (C_0). Το σύστημα παρέμενε σε ηρεμία για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα στο τέλος του οποίου καταγραφόταν εκ νέου η τιμή της συγκέντρωσης του ρύπου στο αέριο περιβάλλον (C_{in}). Στη συνέχεια γινόταν ενεργοποίηση των λαμπτήρων παροχής ακτινοβολίας και το σύστημα παρέμενε και πάλι στη νέα αυτή κατάσταση για προκαθορισμένο διάστημα (περίοδος ακτινοβολίας), ενώ γινόταν μέτρηση και καταγραφή της τιμής της συγκέντρωσης του ρύπου στο θάλαμο είτε συνεχώς είτε κατά τακτά χρονικά διαστήματα μέχρι το τέλος της περιόδου ακτινοβολίας (C_t).

Στην περίπτωση των συστημάτων/αντιδραστήρων συνεχούς έργου, η παροχή του ρύπου στο θάλαμο και η καταγραφή της συγκέντρωσης του στην έξοδο του αντιδραστήρα ήταν συνεχής. Για τη ρύθμιση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στα επιθυμητά επίπεδα και τον έλεγχο της σταθερότητας του συστήματος ανάμειξης το αέριο ρεύμα οδηγούταν αρχικά μέσω της γραμμής παράκαμψης (by-pass line) στο σύστημα ανάλυσης. Αφού επιβεβαιωνόταν η σταθερότητα του συστήματος και η επίτευξη των επιθυμητών επιπέδων αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου, το αέριο μίγμα οδηγούνταν στη συνέχεια στον θάλαμο αντίδρασης μέσω της βασικής γραμμής μεταφοράς (baseline) οπότε και ξεκινούσε η καταγραφή της συγκέντρωσης. Στην περίπτωση του συστήματος/αντιδραστήρα διαλείποντος έργου αντίθετα ο αντιδραστήρας «φορτωνόταν» με τον αέριο ρύπο και το σύστημα παρέμενε σφραγισμένο μέχρι τη στιγμή της δειγματοληψίας. Για τη δημιουργία ρυπασμένου περιβάλλοντος στον θάλαμο, η εισαγωγή του ρύπου σε αυτή την περίπτωση γινόταν χωρίς προηγούμενη ανάμειξή του με συνθετικό αέρα. Μετά το «φόρτωμα» του θαλάμου αντίδρασης και πριν τη μέτρηση της αρχικής συγκέντρωσης του αερίου (C_0) το σύστημα παρέμενε για λίγα λεπτά σε ηρεμία προκειμένου να επιτευχθεί ομογενοποίηση και να εξαλειφθούν τυχόν

φαινόμενα ανομοιογένειας στη συγκέντρωσή του αέριου ρύπου στον θάλαμο και κυρίως πάνω από την επιφάνεια του υλικού (διάστημα ομογενοποίησης).

Η αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού βασίστηκε στη μέτρηση της ποσότητας του ρύπου που απομακρύνεται από το σύστημα φωτοκαταλυτικά και η οποία εκφράζεται με μείωση στη συγκέντρωση του ρύπου κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Να αναφερθεί ωστόσο ότι η μείωση που παρατηρείται συνολικά στη συγκέντρωση του ρύπου κατά τη διάρκεια της πειραματικής διεργασίας δεν οφείλεται μόνο στη φωτοκαταλυτική αντίδραση αποικοδόμησης αλλά είναι αποτέλεσμα τεσσάρων διαφορετικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Ειδικότερα, ο αέριος ρύπος που διοχετεύεται μέσα στο θάλαμο είναι δυνατό να απομακρυνθεί με τέσσερις διαφορετικούς μηχανισμούς (A1-A4):

A1: Προσρόφηση στα τοιχώματα του θαλάμου

A2: Φωτοδιάσπαση από την ακτινοβολία (φωτόλυση)

A3: Προσρόφηση στην επιφάνεια του υλικού

A4: Φωτοκαταλυτική αποδόμηση από το TiO_2 που εμπεριέχει το υπό μελέτη υλικό.

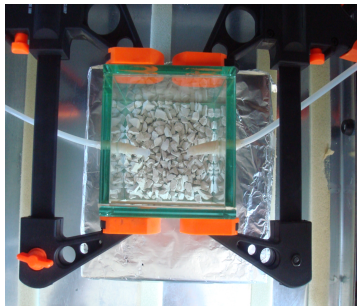
Στους παραπάνω τέσσερις μηχανισμούς απομάκρυνσης θα πρέπει επίσης να αναφερθεί και η περίπτωση μείωσης στη συγκέντρωση του ρύπου που μπορεί να παρατηρηθεί εξαιτίας της ύπαρξης διαρροών στο σύστημα λόγω μη επαρκούς μόνωσης του θαλάμου ή/και των συνδέσεων. Ο υπολογισμός της συνέργειας των παραπάνω παράπλευρων φαινομένων κρίνεται συνεπώς απαραίτητος για τον υπολογισμό της «καθαρής» φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών. Για το σκοπό αυτό στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πέραν των φωτοκαταλυτικών μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν και δοκιμές αναφοράς (blank tests) [Follie et al.2011; Hashimoto et al.2000, Kontos et al.2012], οι οποίες περιλάμβαναν την εκπόνηση πανομοιότυπων πειραματικών μετρήσεων κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες: α) σε κενό θάλαμο ή και β) σε θάλαμο όπου ήταν τοποθετημένο μόνο το υπόστρωμα.

Στις επόμενες παραγράφους γίνεται μια αναλυτικότερη παρουσίαση των πειραμάτων που εκπονήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας με σκοπό τη μελέτη και αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των νανοδομών TiO_2 που παρασκευάστηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

5.5.1 Μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών C95T5i έναντι του NO στο υπεριώδες

Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των C95T5i υλικών πραγματοποιήθηκε: α) στην κυβική γυάλινη κυψελίδα 0.001m^3 σε συνθήκες διαλείποντος έργου και β) στον κυλινδρικό αντιδραστήρα πακεταρισμένης κλίνης σε συνθήκες συνεχούς έργου. Η χρήση των δυο διαφορετικών συστημάτων έδωσε τη δυνατότητα μελέτης και σύγκρισης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού κάτω από διαφορετικές συνθήκες ροής αερίου ρύπου (σύστημα διαλείποντος και συνεχούς έργου).

Πιο αναλυτικά το ενδιαφέρον της μελέτης στράφηκε αρχικά στην αξιολόγηση της ικανότητας και των τριών υλικών τσιμέντου C95T5-2, C95T5-7 και C95T5-28 να αποικοδομούν το NO σε συγκεντρώσεις ρύπου ~ 400 ppb σε συνθήκες διαλείποντος έργου. Για την εκπόνηση των πειραμάτων το υλικό τοποθετήθηκε υπό τη μορφή στερεών σωματιδίων στο εσωτερικό της γυάλινης κυβικής κυψελίδας καλύπτοντας ολόκληρη την κάτω επιφάνεια (Εικόνα 5.10). Η συνολική επιφάνεια του υλικού που ήταν εκτεθειμένη στην ακτινοβολία ήταν 0.01 m^2 .



Εικόνα 5.10 Δείγμα C95T5i στον κυβικό αντιδραστήρα 0.001m^3

Η δημιουργία ρυπασμένης ατμόσφαιρας στον θάλαμο έγινε με εισαγωγή ποσότητας NO από τη φιάλη NO/N₂ χωρίς προηγούμενη ανάμειξή της με ρεύμα συνθετικού αέρα. Μετά την εισαγωγή του ρύπου στον θάλαμο και το τέλος του διαστήματος ομογενοποίησης έγινε μέτρηση της συγκέντρωσης του NO, και στη συνέχεια το σύστημα αφέθηκε για 30min σε ηρεμία οπότε και καταγράφηκε εκ νέου η συγκέντρωση του ρύπου. Σκοπός, στο σημείο αυτό, της παραμονής του υλικού στον θάλαμο με τον αέριο ρύπο χωρίς τη χρήση ακτινοβολίας καθώς και της μέτρησης της συγκέντρωσης του NO στο τέλος του διαστήματος αυτού ήταν μια πρώτη εκτίμηση της μεταβολής/μείωσης στη συγκέντρωση του ρύπου που οφείλεται στην προσρόφησή του στα τοιχώματα του θαλάμου, στην προσρόφησή του στην επιφάνεια του υλικού και τέλος σε απώλειες που οφείλονται σε τυχόν διαρροές από το σύστημα. Το επόμενο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας περιλάμβανε την ενεργοποίηση των λαμπτήρων ακτινοβολίας για την έναρξη της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Στο σημείο αυτό

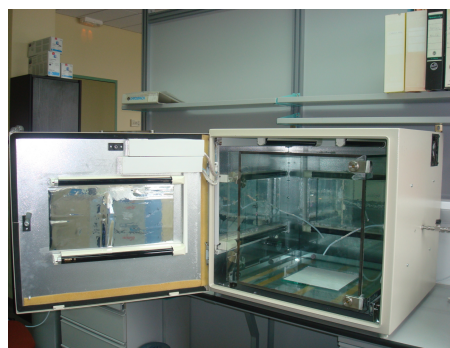
οι φωτοκαταλυτικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες μέγιστης έντασης υπεριώδους ακτινοβολίας προκειμένου να αξιολογηθεί η «βέλτιστη» φωτοκαταλυτική απόδοση του υλικού. Ο συνολικός χρόνος ακτινοβολήσης ορίστηκε στα 30 min. Στο τέλος της περιόδου ακτινοβολήσης έγινε μέτρηση της τελικής συγκέντρωσης του NO. Να αναφερθεί ότι στη φάση αυτή όπου χρησιμοποιείται ακτινοβολία η μείωση που παρατηρείται ανάμεσα στην τιμή της συγκέντρωσης του ρύπου που καταγράφεται πριν την έναρξη της περιόδου ακτινοβολήσης και στην τιμή της συγκέντρωσης που καταγράφεται στο τέλος της περιόδου ακτινοβολήσης αποδίδεται και στους τέσσερις μηχανισμούς απομάκρυνσης. Για την εκτίμηση της «καθαρής» φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού, της απαλλαγμένης από την επίδραση των παράπλευρων φαινομένων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα αναφοράς σε κενό θάλαμο κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Η χρήση του κυλινδρικού αντιδραστήρα έδωσε τη δυνατότητα αξιολόγησης της ικανότητας των δειγμάτων τσιμέντου να φωτοκαταλύουν το NO και υπό συνεχής συνθήκες ροής ρύπου. Το ενδιαφέρον στράφηκε αποκλειστικά στα δείγματα τσιμέντου 28 ημερών, C95T5-28d, και σε αντίστοιχες αρχικές συγκεντρώσεις ρύπου ($400 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Το υλικό τοποθετήθηκε κατά μήκος του γυάλινου σωλήνα πληρώνοντας το εσωτερικό του. Οι μετρήσεις αρχικά πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες μέγιστης έντασης υπεριώδους ακτινοβολίας προκειμένου να αξιολογηθεί η βέλτιστη φωτοκαταλυτική απόδοση του υλικού κάτω από τρεις διαφορετικούς ρυθμούς ροής ρύπου, έναν υψηλό ($650 \text{mL}/\text{min}$), έναν μέτριο ($\sim 450 \text{mL}/\text{min}$) και έναν χαμηλό ($\sim 200 \text{mL}/\text{min}$) δίνοντας έτσι και μια εικόνα της επίδρασης της ροής του συστήματος στην απόδοση του συστήματος. Στη συνέχεια πανομοιότυπα φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν και σε συνθήκες χαμηλότερης έντασης ακτινοβολίας, προερχόμενες από 1 και 2 λάμπες UV, προκειμένου να γίνει και μια πρώτη αποτίμηση της επίδρασης της ακτινοβολίας του συστήματος στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του NO.

Για την παροχή του ρύπου στον κυλινδρικό αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε φιάλη NO/N₂ συγκέντρωσης 450 ppb ενώ δεν έγινε ανάμειξη του NO με ρεύμα ξηρού αέρα πριν την εισαγωγή στον θάλαμο αντίδρασης. Αμέσως μετά την έναρξη της παροχής NO στον σωλήνα αντίδρασης και πριν την έναρξη της ακτινοβολήσης το σύστημα αφέθηκε να ισορροπήσει όπως και προηγουμένως. Όταν πλέον δεν παρατηρούταν οποιαδήποτε μεταβολή στην τιμή της συγκέντρωσης του ρύπου, έγινε ενεργοποίηση των λαμπτήρων και το σύστημα αφέθηκε και πάλι να ισορροπήσει αυτή τη φορά κάτω από την επίδραση της ακτινοβολίας, ενώ καταγραφόταν συνεχώς η τιμή της συγκέντρωσης του NO στην έξοδο του αντιδραστήρα. Μετά το πέρας της περιόδου ακτινοβολήσης και την απενεργοποίηση των λαμπτήρων έγινε και πάλι έλεγχος της αρχικής συγκέντρωσης του NO για την επιβεβαίωση της σταθερότητας του συστήματος.

5.5.2 Μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των υλικών CTM_n έναντι του NO κάτω από την επίδραση ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας

Για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των υλικών χρησιμοποιήθηκε και εδώ ως ρύπος στόχος το NO. Τα πειράματα έλαβαν χώρα στον κυβικό φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα χωρητικότητας 0.125m³ σε συνθήκες διαλείποντος έργου. Το υπό εξέταση υλικό τοποθετήθηκε στο κέντρο του θαλάμου. Το μέγεθος της επιφάνειάς του ήταν 0.055m² και ο λόγος επιφάνειας προς όγκο κυψελίδας (loading factor) 0.442 m² m⁻³ (Εικόνα 5.11). Η συγκέντρωση του ρύπου στο θάλαμο ρυθμίστηκε στα 200ppb (~250μg/m³) προσεγγίζοντας έτσι ακόμη περισσότερο τα περιβαλλοντικά επίπεδα.



Εικόνα 5.11 Κυβικός θάλαμος αντίδρασης 0.125m³ με το υλικό CTM_n

Για τη δημιουργία ρυπασμένης ατμόσφαιρας γνωστή ποσότητα NO εισήχθη στον θάλαμο από φιάλη NO/N₂ 10ppm χωρίς ανάμιξή της με ρεύμα ξηρού αέρα. Αμέσως μετά την εισαγωγή του ρύπου το σύστημα αφέθηκε για 20 λεπτά προκειμένου να γίνει πλήρης ομογενοποίηση της συγκέντρωσης του αερίου στον θάλαμο αντίδρασης. Ακολούθησε μέτρηση και καταγραφή της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου και αμέσως μετά ενεργοποίηση των λαμπτήρων και συνεχή καταγραφή της συγκέντρωσης του ρύπου στην έξοδο του αντιδραστήρα. Ο χρόνος ακτινοβόλησης ορίστηκε στα 45min.

Για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των υλικών, τα φωτοκαταλυτικά πειράματα εκπονήθηκαν τόσο κάτω από την επίδραση ορατούς φωτός όσο και κάτω από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα πειράματα εκπονήθηκαν σε συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας προκειμένου να εκτιμηθεί η βέλτιστη φωτοκαταλυτική ικανότητα των υλικών. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα αναφοράς σε θάλαμο που περιείχε α) μόνο το υπόστρωμα και β) πάστα τσιμεντοκονιάματος η οποία δεν είχε εμπλουτιστεί με το φωτοκαταλυτικό υλικό, για την αξιολόγηση και ποσοτικοποίηση της μείωσης στη συγκέντρωση του ρύπου που αντιστοιχεί σε παράπλευρα φαινόμενα και την επιβεβαίωση της φωτοκαταλυτικής ιδιότητας του υλικού.

5.5.3 Μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών CT10i και ZTi έναντι του NO και των οργανικών υδρογονανθράκων βενζολίου και τολουολίου (BT) στο υπεριώδες

Το ενδιαφέρον της μελέτης στο σημείο αυτό στράφηκε στη διερεύνηση της ικανότητας των επιφανειακά τροποποιημένων δομικών υλικών CT10i και ZTi να αποικοδομούν τόσο το NO όσο και τους οργανικούς ρύπους βενζόλιο και τολουόλιο (BT) κάτω από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών CT10i έναντι του NO έλαβε χώρα: α) στον κυβικό θάλαμο χωρητικότητας 0.125 m³ σε συνθήκες διαλείποντος έργου και β) στον κυβικό θάλαμο χωρητικότητας 0.001 m³ σε συνθήκες έργου. Η επιφάνεια του υπό μελέτη υλικού που τοποθετήθηκε στον μεγάλο θάλαμο και στη μικρή κυψελίδα ήταν 0.09 m² και 0.0064 m² αντίστοιχα. Η συγκέντρωση του NO στον θάλαμο αντίδρασης ορίστηκε στα 200ppb (250μg/m³). Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε συνθήκες μέγιστης έντασης υπεριώδους ακτινοβολίας (10 λαμπτήρες), ενώ ο χρόνος ακτινοβολήσης ορίστηκε στην 45min. Στην περίπτωση του συστήματος συνεχούς έργου ο ρυθμός του αέριου μίγματος ρυθμίστηκε στα 2-2.5L/min.

Τα πειράματα με στόχο τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης των CT10i έναντι των οργανικών ρύπων πραγματοποιήθηκαν στον κυβικό φωτοκαταλυτικό θάλαμο χωρητικότητας 0.125 m³ σε συνθήκες διαλείποντος έργου. Η επιφάνεια του υπό μελέτη υλικού που τοποθετήθηκε στον θάλαμο ήταν 0.09 m². Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες μέγιστης έντασης υπεριώδους ακτινοβολίας (10 λαμπτήρες) και ο χρόνος ακτινοβολήσης ορίστηκε στη 1h. Τόσο η αρχική συγκέντρωση του βενζολίου όσο και του τολουολίου στον θάλαμο ορίστηκε στα ~250μg/m³. Για τη δημιουργία ρυπασμένης ατμόσφαιρας βενζολίου και τολουολίου γνωστή ποσότητα αερίου εισήχθη στον θάλαμο από τη φιάλη μίγματος βενζολίου, τολουολίου, ξυλολίων (BTX) 10ppm χωρίς ανάμιξή της με ρεύμα ξηρού αέρα. Αμέσως μετά την εισαγωγή του ρύπου το σύστημα αφέθηκε για 20 λεπτά σε ηρεμία προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης ομογενοποίηση της συγκέντρωσης του αερίου μίγματος στον θάλαμο αντίδρασης. Ακολούθησε δειγματοληψία ποσότητας από το αέριο σε συμπαγές υπόστρωμα Tenax με στόχο τον προσδιορισμό της αρχικής συγκέντρωσης των ρύπων (C₀). Στη συνέχεια το σύστημα αφέθηκε για 30 λεπτά χωρίς ακτινοβολήση. Σε τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν λήψη δείγματος με σκοπό τον προσδιορισμό της μεταβολής της συγκέντρωσης των ρύπων ως προς τον χρόνο. Μετά το τέλος της περιόδου αυτής έγινε ενεργοποίηση των λαμπτήρων και λήψη δειγμάτων ανά τακτά χρονικά διαστήματα καθ' όλη τη διάρκεια της περιόδου ακτινοβολήσης προκειμένου να καταγραφεί και πάλι η μεταβολή της συγκέντρωσης των ρύπων κάτω από την επίδραση της ακτινοβολίας. Ακολούθησε η ανάλυση των λαμβανόμενων δειγμάτων στον αέριο χρωματογράφο.

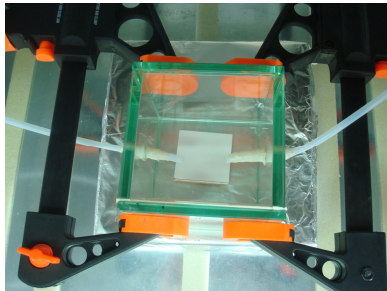
Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των ΖΤ_i υλικών έναντι των οργανικών ρύπων και του ΝΟ έλαβε χώρα στον κυβικό φωτοαντιδραστήρα χωρητικότητας 0.001m³ σε συνθήκες διαλείποντος και συνεχούς έργου αντίστοιχα. Οι τιμές της έντασης της ακτινοβολίας και του ρυθμού ροής ΝΟ στο θάλαμο ήταν ίδιες με αυτές που ορίστηκαν για τα υλικά CT10i. Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών έγινε αρχικά για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων, και ειδικότερα για συγκεντρώσεις ΝΟ C_{NO}=~250 μg/m³ και για συγκεντρώσεις βενζολίου, τολουολίου ίσες με C_{BT}=~90 μg/m³. Στοχεύοντας ωστόσο στην εξακρίβωση της ικανότητας των υλικών να διατηρούν τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες ακόμη και σε συνθήκες υψηλών αρχικών συγκεντρώσεων ρύπου χωρίς να εμφανίζουν προβλήματα απενεργοποίησης καταλύτη, φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν και σε επίπεδα συγκεντρώσεων ~1000ppb για το ΝΟ και ~250 μg/m³ για τα ΒΤ. Η συνολική επιφάνεια των υπό μελέτη υλικών στον θάλαμο αντίδρασης ήταν και στις δυο περιπτώσεις 0.0064m². Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ίδια με αυτή που περιγράφεται σε προηγούμενες παραγράφους. Ωστόσο στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι η εισαγωγή των οργανικών ρύπων στη μικρή κυψελίδα 0.001 m³ έγινε με ένεση κατάλληλης ποσότητας μίγματος ΒΤΧ . Για την εκτίμηση της επίδρασης των παράπλευρων φαινομένων σε όλες τις περιπτώσεις εκπονήθηκαν επίσης και πειράματα αναφοράς σε θάλαμο που περιείχε μόνο το υπόστρωμα κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

5.5.4 Μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών T0i και TN0i έναντι του ΝΟ κάτω από την επίδραση ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας

Στόχος της σειράς αυτής πειραμάτων ήταν την εξακρίβωση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των ντοπαρισμένων με άζωτο υλικών TN01, TN02, να αποικοδομούν τους αέριους ρύπους κάτω από την επίδραση της ορατής ακτινοβολίας. Για τη μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών επιλέχθηκε ως ρύπος-στόχος το ΝΟ. Τα πειράματα έλαβαν χώρα στον κυβικό φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα χωρητικότητας 0.001 m³ σε συνθήκες διαλείποντος έργου. Ο χρόνος ακτινοβολήσεως ορίστηκε στα 30min, η ακτινοβολήσεως των υλικών έγινε σε συνθήκες μέγιστης ακτινοβολία (10 λαμπτήρες), ενώ η αρχική συγκέντρωση του ρύπου ήταν ~350ppb. Η επιφάνεια του υπό μελέτη υλικού ήταν 0.0025 m². Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ίδια με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω για τα συστήματα διαλείποντος έργου.

Για την αξιολόγηση της επίδρασης της εισαγωγής αζώτου στο πλέγμα του TiO₂ στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των υλικών στο ορατό πραγματοποιήθηκαν δυο επιπλέον σειρές φωτοκαταλυτικών πειραμάτων. Η πρώτη περιλάμβανε την εκπόνηση φωτοκαταλυτικών πειραμάτων στο ορατό κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες για τα υλικά T01 και T02, τα οποία όπως ήδη έχει αναφερθεί σε προηγούμενες παραγράφους δεν

είχαν τροποποιηθεί με άζωτο, ενώ η δεύτερη σειρά περιλάμβανε την εκπόνηση πανομοιότυπων φωτοκαταλυτικών πειραμάτων και για τα τέσσερα υλικά κάτω από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Δεδομένου ότι σε κάθε μια από τις δυο κατηγορίες υλικών (ντοπαρισμένα και μη ντοπαρισμένα υλικά αντίστοιχα) το ένα από τα δυο υλικά δεν είχε υποστεί θερμική κατεργασία, σύγκριση των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων οδήγησε και στην εξαγωγή σημαντικών συμπερασμάτων σχετικά με επίδραση της θερμικής κατεργασίας του σχηματιζόμενου υμενίου στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Τέλος, για την επιβεβαίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα αναφοράς και για τα δυο είδη ακτινοβολίας σε κενό θάλαμο.



Εικόνα 5.12 Κυψελίδα $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ με φωτοκαταλυτικό πλακάκι TiO_2

5.5.5 Μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού NFT έναντι του NO κάτω από την επίδραση ορατού φωτός και υπεριώδους ακτινοβολίας. Επίδραση εξωτερικών παραγόντων και κινητική αποδόμησης ρύπου

Ο στόχος της σειράς αυτής των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων ήταν πολλαπλός. Το ενδιαφέρον στράφηκε αρχικά στη διερεύνηση της ικανότητας του ντοπαρισμένου με άζωτο και φθόριο sol-gel υμενίου NFT να αποικοδομεί το NO κάτω από την επίδραση ορατού φωτός σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και συγκέντρωσης ρύπου. Πέραν όμως αυτού βαρύτητα δόθηκε και σε άλλες δυο παραμέτρους. Η πρώτη αναφερόταν στη μελέτη της επίδρασης των εξωγενών παραγόντων της αρχικής συγκέντρωσης του NO και της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στη φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος και στον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, ενώ η δεύτερη στη μελέτη της διατήρησης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού, της ικανότητάς του να αναγεννιέται και στην πιθανότητα απενεργοποίησής του λόγω σχηματισμού στην επιφάνεια νιτρικών προϊόντων ως αποτέλεσμα της αντίδρασης φωτοαποικοδόμησης του NO .

Τα φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν στην κυβική κυψελίδα χωρητικότητας 0.001 m^3 υπό συνθήκες συνεχούς έργου με ρυθμό ροής αερίου ρεύματος (μίγμα NO /ξηρού αέρα) $2\text{-}2.5\text{L}/\text{min}$. Η επιφάνεια του υμενίου μετρήθηκε στα 0.0395m^2 . Για τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στη φωτοκαταλυτική

συμπεριφορά του υλικού και τη διερεύνηση της σχέσης ανάμεσα στην αρχική συγκέντρωση και στον ρυθμό αντίδρασης, φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν για πέντε αρχικές συγκεντρώσεις NO, $C_{NO}=200\text{ppbv}$, 400ppbv , 600ppbv , 800ppbv και 1000ppbv . Στο στάδιο αυτό τα πειράματα έλαβαν χώρα κάτω από συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας (10 λαμπτήρες). Η ρύθμιση της αρχικής συγκέντρωσης του NO έγινε με μεταβολή των αναλογιών της ροής των δυο αερίων του μίγματος. Για τη μελέτη της επίδρασης της έντασης της ακτινοβολίας στην απόδοση του συστήματος εξετάστηκε η φωτοκαταλυτική απόκριση του συστήματος και πάλι για τα πέντε αρχικές συγκεντρώσεις NO, $C_{NO}=200\text{ppbv}$, 400ppbv , 600ppbv , 800ppbv και 1000ppbv σε συνθήκες χαμηλότερης έντασης ακτινοβολίας, προερχόμενης από 1 και 2 λάμπες. Σε όλες τις περιπτώσεις ο χρόνος ακτινοβολήσης ορίστηκε στα 45min.

Για την αξιολόγηση της ικανότητας του ημιαγωγού να δίνει επαναλήψιμα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων. Η πρώτη περιλάμβανε την εκπόνηση διαδοχικών πανομοιότυπων φωτοκαταλυτικών κύκλων (απουσία ακτινοβολίας- ακτινοβολήση υλικού – τέλος ακτινοβολήσης) κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Συγκεκριμένα, μετά το τέλος της περιόδου ακτινοβολήσης και το τέλος του πρώτου φωτοκαταλυτικού κύκλου, το σύστημα αφέθηκε και πάλι σε ηρεμία προκειμένου να ισορροπήσει στη νέα κατάσταση κάτω από συνεχή ροή ρύπου και απουσία ακτινοβολίας. Η φάση αυτή σηματοδότησε και την έναρξη του δεύτερου κύκλου. Μετά την σταθεροποίηση του συστήματος στη νέα κατάσταση ισορροπίας, έγινε ενεργοποίηση και πάλι των λαμπτήρων και καταγραφή της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης. Σύγκριση της μεταβολής της συγκέντρωσης μεταξύ των κύκλων θεωρήθηκε ότι απεικονίζει την ικανότητα του υλικού να απενεργοποιείται και να δρα έναντι των αέριων ρύπων δίνοντας επαναλήψιμα αποτελέσματα. Ο δεύτερος τύπος των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων περιλάμβανε την επαναχρησιμοποίηση του NFT υλικού και την εκπόνηση των ίδιων φωτοκαταλυτικών πειραμάτων κάτω από τις ίδιες συνθήκες έντασης ακτινοβολίας και αρχικής συγκέντρωσης ρύπου, μετά το πέρασμα μεγάλης χρονικής περιόδου (μήνες) που περιλάμβανε εκτεταμένη χρήση του υλικού χωρίς καθαρισμό.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ο έλεγχος της καθαρότητας της επιφάνειας του υλικού και η πιθανότητα σχηματισμού και εναπόθεσης νιτρικού άλατος ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αποδόμησης του NO έγινε επίσης και με εφαρμογή της τεχνικής της ιοντικής χρωματογραφίας. Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων, η επιφάνεια του υλικού «ξεπλύθηκε» με ποσότητα απιονισμένου νερού μετά το πέρας των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων.

Για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχα φωτοκαταλυτικά πειράματα και κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως πειράματα αναφοράς για τη σύγκριση των λαμβανόμενων

αποτελεσμάτων και τη μελέτη των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κάτω από τα δυο διαφορετικά είδη ακτινοβολίας. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν επίσης και πειράματα αναφοράς σε κενό θάλαμο και θάλαμο που περιείχε μόνο το υπόστρωμα με απώτερο σκοπό την ποσοτικοποίηση της επίδρασης των παράπλευρων φαινομένων στο τελικό αποτέλεσμα και την επιβεβαίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού.



Εικόνα 5.13 Ιοντικός Χρωματογράφος Dionex ICS-1100 RFIC

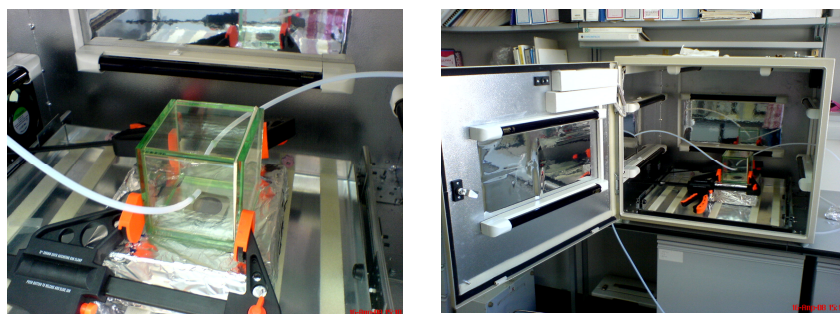
5.5.6 Μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών Si έναντι του NO και των πτητικών υδρογονανθράκων στο υπεριώδες. Επίδραση εξωτερικών παραγόντων και κινητική αποδόμησης ρύπων.

Στόχος της σειράς των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων ήταν την διερεύνηση της ικανότητας των υλικών νανοσωλήνων TiO_2 (Si) να φωτοκαταλύουν το NO και τους οργανικούς ρύπους βενζόλιο και τολουόλιο κάτω από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και συγκέντρωσης ρύπου. Παράλληλα όμως το ενδιαφέρον στράφηκε και σε άλλες δυο θεματικές κατηγορίες, η διερεύνηση των οποίων κρίθηκε καθοριστικής σημασίας για την ενσωμάτωση της κατηγορίας των υλικών αυτών σε μετέπειτα πρακτικές εφαρμογές. Η πρώτη κατηγορία αναφερόταν στη διερεύνηση της σχέσης ανάμεσα στα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων και στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών, ενώ η δεύτερη στόχο είχε αρχικά τη μελέτη της κινητικής αποικοδόμησης των εν λόγω ρύπων και τη διερεύνηση της σχέσης ανάμεσα στη συγκέντρωση του ρύπου και στον ρυθμό της αντίδρασης ($C-r_0$).

Ο χαρακτηρισμός των υλικών νανοσωλήνων αποτέλεσε σημαντικό κομμάτι της έρευνας για τη μελέτη της επίδρασης της δομής και της μορφολογίας τους στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική συμπεριφορά τους. Για τον χαρακτηρισμό των σχηματιζόμενων υλικών νανοσωλήνων στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά τεχνικές ανάμεσα στις οποίες: α) η μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης με πηγή πεδίου (*FE-SEM: field emission scanning electron microscopy*), β) η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (*XRD*:

X-ray powder diffraction) με χρήση ακτινοβολίας Cu K α , γ) η τεχνική της φασματοσκοπίας micro-Raman (Renishaw inVia Reflex) με σκέδαση εκπομπής (*back-scattering configuration*) χρησιμοποιώντας τις γραμμές διέγερσης (*excitation lines*) ενός Ar⁺ λέιζερ ($\lambda=514\text{nm}$) [Kontos, Katsanaki et al. 2010; 2012], και τέλος δ) η τεχνική της φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού σε μήκη κύματος 200-800nm. Η εφαρμογή των τεχνικών αυτών επέτρεψε τη μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας των σχηματιζόμενων υμενίων και έδωσε περαιτέρω πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή των υλικών.

Η εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών έναντι των πτητικών υδρογονανθράκων και η μελέτη της κινητικής αποδόμησης έγινε μέσω της εκπόνησης φωτοκαταλυτικών πειραμάτων στην κυβική κυψελίδα χωρητικότητας 0.001 m³ υπό συνθήκες διαλείποντος έργου. Η αρχική συγκέντρωση των ρύπων στον θάλαμο ήταν ~ 200μg/m³. Η εισαγωγή τους στον θάλαμο αντίδρασης έγινε με ένεση κατάλληλης ποσότητας αερίου μίγματος BTX. Τα πειράματα έλαβαν χώρα κάτω από συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας (10 λαμπτήρες), ενώ ο χρόνος ακτινοβολήσης ορίστηκε στα 90 min. Αντίστοιχα, η μελέτη της κινητικής αποδόμησης του NO έγινε σε συνθήκες συνεχούς έργου στην κυβική κυψελίδα χωρητικότητας 0.001 m³ και κάτω από συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας (10 λαμπτήρες) χρησιμοποιώντας πέντε αρχικές συγκεντρώσεις NO, C_{NO}=200ppbv, 400ppbv, 600 ppbv, 800 ppbv και 1000ppbv. Ο ρυθμός ροής του αερίου ρεύματος στο θάλαμο ορίστηκε στα 2-2.5L/min. Για τη μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ροής στην απόδοση του υλικού, φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν επίσης σε χαμηλότερο ρυθμό ροής αερίου ρεύματος της τάξης του 1-1.5 L/min.



Εικόνα 5.14 Άποψη α) κυψελίδας 1x10⁻³ m³ με το υλικό νανοσωλήνων Si και β) περιβαλλοντικού θαλάμου με την κυψελίδα και το φωτοκαταλυτικό υλικό

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκαν επίσης φωτοκαταλυτικά πειράματα μέτρησης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας νανοκρυσταλλικού υμενίου TiO₂ παρασκευασμένο με βάση την Degussa P25 χαρακτηριζόμενο από την ίδια γεωμετρική επιφάνεια (10 cm²) και με πάχος περίπου 5 μm [Arabatzi et al.2002]. Στόχος της μελέτης του υλικού αυτού ήταν η σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας και απόδοσης των υλικών νανοσωλήνων ως προς ένα υλικό το οποίο αποτελεί εμπορικά διαθέσιμο προϊόν και

χρησιμοποιείται συχνά ως προϊόν αναφοράς για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας μιας πληθώρας υλικών έναντι των αέριων και υγρών ρύπων, δίνοντας έτσι μια περισσότερο χειροπιαστή εικόνα της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών S_i .

Τα φωτοκαταλυτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής επιχείρησαν να δώσουν μια ολοκληρωμένη εικόνα της ικανότητας της τεχνολογίας της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης να απομακρύνει οργανικούς και ανόργανους ρύπους από το περιβάλλον, καταστρέφοντάς τους, συμβάλλοντας έτσι στη βελτίωση της ποιότητας του αέρα στο εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον. Παράλληλα όμως, η ενσωμάτωση της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας σε μια ευρεία γκάμα δομικών, οικοδομικών υλικών και υλικών νανοτεχνολογικών εφαρμογών, και στη συνέχεια η αξιολόγηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών αυτών σε πρότυπους φωτοκαταλυτικούς αντιδραστήρες αερίων ρύπων έθεσαν τις βάσεις για την προώθηση και περαιτέρω ανάπτυξη απλών, οικονομικών και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών και συστημάτων που μπορούν να βρουν άμεση πρακτική εφαρμογή.

Στα παρακάτω κεφάλαια γίνεται παρουσίαση και ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων καθώς και των κυριότερων συμπερασμάτων που εξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής εργασίας.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗΣ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΦΩΤΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΩΝ ΡΥΠΩΝ

Όπως ήδη αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο η εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών βασίστηκε στη μέτρηση της ποσότητας του ρύπου που απομακρύνεται φωτοκαταλυτικά κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και η οποία εκφράζεται με μείωση στη συγκέντρωσή του. Με βάση την παραπάνω αρχή μέτρησης, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών εκφράστηκε στη συνέχεια σύμφωνα με τις παραμέτρους [Strini et al.2005]:

α) της φωτοκαταλυτικής απόδοσης ($\eta\%$) η οποία εκφράζει το επί τοις εκατό (%) ποσοστό του ρύπου που απομακρύνεται φωτοκαταλυτικά κατά τη διάρκεια της πειραματικής διεργασίας και ορίζεται σύμφωνα με τις εξισώσεις 6.1 και 6.2:

$$\eta \% = \left[\frac{C_{\text{αρχ}} - C_{\text{τελ}}}{C_{\text{αρχ}}} \times 100 \right] - \{\text{Π.Α.}\% \} \quad (6.1)$$

$$\text{Π.Α}\% = \frac{C'_{\text{αρχ}} - C'_{\text{τελ}}}{C'_{\text{αρχ}}} \times 100 \quad (6.2)$$

όπου:

$C_{\text{αρχ}}$ και $C_{\text{τελ}}$: η αρχική και τελική συγκέντρωση του ρύπου στον θάλαμο αντίστοιχα κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); Π.Α.%: το επί τοις εκατό (%) ποσοστό του ρύπου, το οποίο απομακρύνεται κατά τη διάρκεια της πειραματικής διεργασίας από τους παράπλευρους μηχανισμούς (προσρόφηση στα τοιχώματα του θαλάμου, φωτόλυση, απώλειες) και υπολογίζεται από τη διαφορά ανάμεσα στην αρχική και τελική συγκέντρωση του ρύπου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναφοράς (blank tests); $C'_{\text{αρχ}}$ και $C'_{\text{τελ}}$: η αρχική και η τελική συγκέντρωση του ρύπου στον θάλαμο αντίστοιχα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναφοράς ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

- β) και τον ρυθμό φωτοκαταλυτικής οξειδωσης ή αλλιώς ρυθμό φωτοαποδόμησης (r), ο οποίος εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο ελαττώνεται ο ρύπος κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$), αποτελεί δηλαδή έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης φωτοκατάλυσης. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης ορίστηκε με βάση τις εξισώσεις 6.3 και 6.4 για το σύστημα διαλείποντος και συνεχούς έργου αντίστοιχα:

$$r = \frac{[C_{x\phi}]xV}{Axt} \quad (6.3)$$

$$r = \frac{[C_{x\phi}]xF}{A} \quad (6.4)$$

$$\text{όπου} \quad C_{x\phi} = [(C_{\text{αρχ}} - C_{\text{τελ}}) - C_{\text{Π.Α}}] \quad (6.5)$$

$$\text{και} \quad C_{\text{Π.Α}} = \frac{[C'_{\text{αρχ}} - C'_{\text{τελ}}]x\text{Π.Α}\%}{100} \quad (6.6)$$

όπου:

$C_{x\phi}$: η συγκέντρωση του ρύπου που απομακρύνεται φωτοκαταλυτικά ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); V: ο όγκος του αντιδραστήρα; A: η επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού υλικού (m^2); t: ο χρόνος ακτινοβολήσης (s); F: η ογκομετρική παροχή (m^3/s)

Ο υπολογισμός των παρακάτω φωτοκαταλυτικών παραμέτρων επέτρεψε την περιγραφή της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς των υπό εξέταση νανουλικών TiO_2 με κοινά κριτήρια και έδωσε έτσι τη δυνατότητα σύγκρισης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών κάτω

από την υπεριώδη και την ορατή ακτινοβολία ανεξάρτητα από τα διαφορετικά χαρακτηριστικά τους.

Μια πιο λεπτομερής εικόνα της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας και συμπεριφοράς των υλικών κάτω από τις διάφορες πειραματικές συνθήκες δόθηκε από τη διερεύνηση της κινητικής της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και τη μοντελοποίηση της σχέσης ανάμεσα στις τρεις βασικότερες παραμέτρους της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, την αρχική συγκέντρωση του ρύπου, την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και τον ρυθμό ροής του αέριου ρεύματος, και στον ρυθμό της αντίδρασης. Η ανάλυση αυτή επέτρεψε την περιγραφή των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στον φωτοαντιδραστήρα κάτω από τις υιοθετούμενες πειραματικές συνθήκες και τον υπολογισμό των αντίστοιχων κινητικών παραμέτρων που τα περιγράφουν. Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης τα πειραματικά μοντέλα που αναπτύχθηκαν συσχέτισαν τον ρυθμό φωτοαποικοδόμησης με κάθε μια από τις παραπάνω παραμέτρους ξεχωριστά. Η ανάπτυξη απλών μαθηματικών μοντέλων στηρίχθηκε από τη μια στην επιθυμία μας να απομονώσουμε την επίδραση της εκάστοτε μεταβλητής στην απόδοση του συστήματος και από την άλλη στην αδυναμία της ταυτόχρονης απεικόνισης σε μια και μόνο εξίσωση της εξάρτησης του ρυθμού αντίδρασης από όλους τους πιθανούς παράγοντες που δύνανται να τον επηρεάσουν λόγω της πολυπλοκότητας του φωτοκαταλυτικού φαινομένου. Ο υπολογισμός των κινητικών παραμέτρων έγινε στη συνέχεια με προσαρμογή των λαμβανόμενων πειραματικών δεδομένων στις καμπύλες που υπαγορεύονται από τα μοντέλα αυτά με τη χρήση υπολογιστικής τεχνικής (μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων) [Hoffman et al.1995; Zhao &Yang 2003].

Πιο αναλυτικά, για την απεικόνιση της εξάρτησης του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης από την αρχική συγκέντρωση του ρύπου αναπτύχθηκε ένα απλό μαθηματικό μοντέλο βασισμένο στις αρχές που υπαγορεύει το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood (LH). Το μοντέλο LH έχει χρησιμοποιηθεί σε αρκετές περιπτώσεις για την περιγραφή της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης μιας σειράς οργανικών ρύπων. Σύμφωνα με τις αξιώσεις του μοντέλου LH ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, r , για την περίπτωση μονομοριακής κάλυψης της επιφάνειας του καταλύτη από τα μόρια του ρύπου, είναι ανάλογος του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας, θ . Σε αυτή την περίπτωση ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται σύμφωνα με την εξίσωση 6.7 [Peral & Ollis 1992; Sauer & Ollis 1994; Biard et al.2007; Yang et al. 2007].

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta = k_r \frac{KC}{1 + KC} \quad (6.7)$$

όπου

r : ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης του ρύπου ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$); K : είναι η σταθερά προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη ($\text{m}^3/\mu\text{g}$); k_r : είναι η σταθερά της ταχύτητας ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{s}^{-1}$); και C η συγκέντρωση του αέριου ρύπου ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Η ανάπτυξη του εν λόγω μοντέλου στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε με γνώμονα τη σημασία της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία όπως ήδη έχει αναφερθεί σε προηγούμενες παραγράφους αποτελεί απαραίτητο και καθοριστικό βήμα για την μετέπειτα εξέλιξη και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας [Biard et al. 2007]. Καθώς το μοντέλο ενσωματώνει τις ισόθερμες ρόφησης στις κινητικές εξισώσεις των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων [Serpone and Pelizzetti 1989; Peral et al. 1997], στα πλαίσια της παρούσας εργασίας κρίθηκε ότι η χρήση του εν λόγω μοντέλου μπορεί να περιγράψει με μεγαλύτερη ακρίβεια τον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.

Για την απεικόνιση της επίδρασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στον ρυθμό της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε και εξετάστηκε ένα μαθηματικό μοντέλο δύναμης (εξίσωση 6.8), το οποίο στηρίχθηκε στους θεωρητικούς ισχυρισμούς που θέλουν την ύπαρξη γραμμικής σχέσης εξάρτησης: α) ανάμεσα στην ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας και στον ρυθμό φωτοκατάλυσης για εντάσεις ακτινοβολίας μικρότερες από έναν ήλιο και β) ανάμεσα στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης και στο τετράγωνο της έντασης της ακτινοβολίας για εντάσεις μεγαλύτερες από έναν ήλιο, με τη μετάβαση από το πρώτο στο δεύτερο καθεστώς να λαμβάνει χώρα όταν η ένταση της φωτεινής ροής πλησιάζει την τιμή της ηλιακής ακτινοβολίας 1sun ($I = 1000 \text{ W/m}^2$) (Κεφάλαιο 3.3.1) [Mo et al.2009]. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιήθηκε τόσο για την περίπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας όσο και του ορατού φωτός. Αξίζει να αναφερθεί ότι η ισχύς της σχέσης αυτής στην περίπτωση της ορατού φωτός παραμένει μέχρι σήμερα αδιευκρίνιστη, καθώς στο πεδίο αυτό η βιβλιογραφία της φωτοκατάλυσης είναι ακόμη ελλιπής εκτός από μια πρόσφατη εργασία [Yu 2009] όπου αναφέρεται η λογαριθμική αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης των εκπομπών NOx με αύξηση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, I , από 1.0 στα 13.0 W/m^2 . Ερωτήματα εγείρονται επίσης και σχετικά με την ισχύ της σχέσης αυτής και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων [Devahasdin et al.2003].

$$r = r' I^b \quad (6.8)$$

όπου:

r ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής οξειδωσης (ορισμένος με βάση την ακτινοβολούμενη επιφάνεια); r' : πειραματική σταθερά που σχετίζεται με τη ροή φωτονίων ($\mu\text{g/m}^2\text{s}^{-1}$); I : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μετρούμενη στην επιφάνεια του υλικού (W/m^2); b : εκθετική πειραματική σταθερά.

Στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι τόσο ο υπολογισμός των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων όσο και η μοντελοποίηση και η περιγραφή των σχέσεων ανάμεσα στον ρυθμό της αντίδρασης φωτοαποικοδόμησης και στις παραμέτρους της ακτινοβολίας και της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στηρίχθηκαν στην υπόθεση ότι η τιμή της συγκέντρωσης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη είναι ίδια με την τιμή της συγκέντρωσής του στο κύριο

μέρος του αερίου ρεύματος, όπως αυτή μετράται από το σύστημα ανάλυσης στην έξοδο του αντιδραστήρα, και ότι δεν παρατηρούνται διαβαθμίσεις στην κατανομή της συγκέντρωσης πάνω από την επιφάνεια του καταλύτη που οφείλονται σε αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας του ρύπου από και προς την επιφάνεια του καταλύτη. Η εγκυρότητα της υπόθεσης αυτής ενισχύθηκε με τη χρήση συστήματος ομογενοποίησης (ανεμιστήρα) μέσα στον θάλαμο αντίδρασης για την περίπτωση του συστήματος διαλείποντος έργου καθώς και με την υιοθέτηση σχετικά υψηλών τιμών ρυθμού ροής του αερίου ρεύματος πάνω από την επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού υλικού στην περίπτωση του συστήματος συνεχούς έργου. Η τελευταία δε επιλογή έγινε με γνώμονα τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που θέλουν την αύξηση του ρυθμού ροής του αερίου ρεύματος να οδηγεί σε μείωση της διαφοράς ανάμεσα στην επιφανειακή συγκέντρωση του ρύπου και τη συγκέντρωση στην αέρια μάζα λόγω αύξησης του ρυθμού μεταφοράς μάζας (convective mass transfer rate) (Κεφάλαιο 5.4.3).

Επιπλέον να αναφερθεί ότι στα πλαίσια της παρούσας μελέτης έγινε η υπόθεση ότι στην περίπτωση του συστήματος συνεχούς έργου το σύστημα βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση. Η υπόθεση της μόνιμης κατάστασης επέτρεψε τον προσδιορισμό των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων κάτω από καλά ορισμένες, ομογενείς και χρονικά αμετάβλητες συνθήκες (μόνιμες συνθήκες). Η υπόθεση της μόνιμης κατάστασης στηρίχθηκε στο γεγονός ότι στα πλαίσια της παρούσας μελέτης για τον υπολογισμό των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων όλες οι ροές μάζας στο εσωτερικό του συστήματος αφέθηκαν να προσεγγίσουν κατάσταση ισορροπίας. Ως κατάσταση ισορροπίας δε, ορίστηκε η κατάσταση στην οποία η παρατηρούμενη μεταβολή στη συγκέντρωση εξόδου του ρύπου ήταν μικρότερη του 5%.

Στις παρακάτω παραγράφους παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των τριών κατηγοριών νανοδομών TiO_2 έναντι των δυο κύριων κατηγοριών αστικών ρύπων (NO_x , VOCs) σε πρότυπους αντιδραστήρες και ολοκληρωμένα συστήματα επεξεργασίας αερίων ρύπων.

6.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΛΙΚΩΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΗ ΣΚΟΝΗ TiO₂ (Κατηγορία Α)

Η κατηγορία αυτή υλικών περιλάμβανε δυο διαφορετικά τσιμεντούχα υλικά και συγκεκριμένα: α) λευκό τσιμέντο με 5% TiO₂ 2, 7 και 28 ημερών (C95T5-2d, C95T5-7d C95T5-28d αντίστοιχα) και β) τσιμεντούχες πάστες εμπλουτισμένες με 5% και 10% σκόνη TiO₂ χημικά τροποποιημένη με Mn (CTMn5 και CTMn10 αντίστοιχα). Σε γενικές γραμμές σκοπός της πειραματικής ανάλυσης ήταν:

- ✓ η μελέτη της δυνατότητας ανάπτυξης τσιμεντούχων προϊόντων με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες μέσω της ενσωμάτωσης ενός σχετικά μικρού ποσοστού διοξειδίου του τιτανίου σε αυτά, και η αξιολόγηση της επαγόμενης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας τους με βάση την ικανότητά τους να αποικοδομούν το NO κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και συγκέντρωσης ρύπου
- ✓ η μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας των υλικών σε φωτοκαταλύτη στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική τους συμπεριφορά και απόδοση
- ✓ η μελέτη της επίδρασης της διαδικασίας γήρανσης στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και απόδοση του υλικού
- ✓ η μελέτη της δυνατότητας επέκτασης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών και στην περιοχή του ορατού με τροποποίηση της δομής τους με ιόντα μετάλλων, και η αξιολόγηση της επαγόμενης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας τους στην αποικοδόμηση το NO κάτω από την επίδραση ορατού φωτός σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και συγκέντρωσης ρύπου
- ✓ η μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών κάτω από διαφορετικές συνθήκες ροής ρύπου (συστήματα διαλείποντος και συνεχούς έργου) και έντασης ακτινοβολίας

6.2.1 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών C95T5_i έναντι του NO. Επίδραση του χρόνου γήρανσης στην αποδόμηση του ρύπου.

Η ικανότητα των δειγμάτων C95T5-2d, C95T5-7d και C95T5-28d να αποικοδομούν το NO σε συνθήκες περιβάλλοντος κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας εξετάστηκε αρχικά στον κυβικό φωτοαντιδραστήρα σε συνθήκες διαλείποντος έργου. Η αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών έγινε με τον υπολογισμό των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων της φωτοκαταλυτικής απόδοσης και του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης όπως αυτές ορίζονται από τις εξισώσεις (6.1) – (6.7). Για τον υπολογισμό των παραμέτρων πραγματοποιήθηκαν πειράματα αναφοράς σε κενό θάλαμο.

Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων απέδειξαν τη δυνατότητα ανάπτυξης φωτοκαταλυτικά ενεργών δομικών υλικών με βάση το τσιμέντο μέσω εμπλουτισμού τους με μικρή ποσότητα καταλύτη η οποία δεν ξεπερνά το 5% κ.β. Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα του πίνακα 6.1 και τα τρία δείγματα τσιμέντου εμφάνισαν υψηλή φωτοκαταλυτική δραστικότητα οδηγώντας σε πλήρη καταστροφή/απομάκρυνση του NO σε σύντομο χρονικό διάστημα (1h). Επιπλέον, μια πρώτη εξέταση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων δεν φάνηκε να επηρεάζεται ιδιαίτερα από τις φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υλικό. Ακόμη και για μικρούς χρόνους γήρανσης (2 και 7 ημερών) τα δείγματα βρέθηκαν να παρουσιάζουν έντονη φωτοκαταλυτική δραστικότητα με τις τιμές της φωτοκαταλυτικής απόδοσης να παραμένουν στα ίδια επίπεδα και για τους τρεις χρόνους ενυδάτωσης/γήρανσης.

Πίνακας 6.1 Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για τα υλικά C95T5i

ΥΛΙΚΟ	Ολική Απομάκρυνση (OA %)	Φωτοκαταλυτική Απόδοση (η%)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης (r: $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
Χωρίς Υλικό	35.8 (επίδραση παράπλευρων φαινομένων απομάκρυνσης NO)	-	-
C95T5-2d	99.7	63.9	0.012
C95T5-7d	99.7	63.9	0.013
C95T5-28d	99.7	63.9	0.014

Περαιτέρω εξέταση ωστόσο της τιμής των μετρούμενων ρυθμών φωτοαποικοδόμησης που ελήφθησαν και για τα τρία υλικά αποκάλυψε ότι η αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης προκάλεσε μια ανεπαίσθητη βελτίωση στη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του υλικού. αν και η βελτίωση είναι μικρή, το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να ερμηνευτεί με βάση τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που διατυπώθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής και θέλουν τη διαμόρφωση και σταθεροποίηση των τελικών μορφολογικών χαρακτηριστικών του υλικού του τσιμέντου, με κυριότερα το τελικό μέγεθος των σωματιδίων, το πορώδες, την τελική μορφή του δικτύου της εσωτερικής και επιφανειακής δομής του, το μέγεθος της ενεργού επιφάνειας του υλικού αλλά και το ποσοστό του περιεχόμενου νερού, να παίζουν σημαντικό ρόλο στην πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Όπως φαίνεται, η τελική δομή του τσιμέντου όπως αυτή διαμορφώνεται μετά από διάστημα 28 ημερών, πιθανότατα χαρακτηρίζεται από δομικά, μορφολογικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά τα οποία και οδηγούν σε υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστικότητα έναντι του NO κάτω από τις επιλεγμένες πειραματικές συνθήκες επηρεάζοντας και καθορίζοντας τις διεργασίες απορρόφησης της ακτινοβολίας και προσρόφησης των μορίων του ρύπου στην επιφάνεια

του υλικού, τις ταχύτητες επανασύνδεσης και μεταφοράς των φορέων φορτίου στην διεπιφάνεια καθώς και την αντίδραση του ρύπου με τις οξειδοαναγωγικές ρίζες.

Στη συνέχεια η μελέτη της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς και απόδοσης του τσιμέντου 28 ημερών έναντι του NO κάτω από συνεχείς συνθήκες αέριου ρύπου στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα πακεταρισμένη κλίνης κάτω από διαφορετικές συνθήκες ροής ρύπου (~200mL/min, ~450mL/min και 650mL/min) και για διαφορετικές συνθήκες έντασης ακτινοβολίας (1 και 2 λάμπες), έφερε στο φως τις απεριόριστες δυνατότητες τέτοιων συστημάτων στον τομέα της περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων έδειξαν ότι το υλικό εμφάνισε σε γενικές γραμμές αξιοσημείωτη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα τόσο κάτω από διαφορετικές συνθήκες έντασης ακτινοβολίας όσο και κάτω από διαφορετικούς ρυθμούς ροής ρύπου.

Πίνακας 6.2 Υπολογισμός φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για το υλικό C95T5-28 κάτω από διαφορετικές συνθήκες ρυθμού ροής ρύπου και έντασης ακτινοβολίας

<u>C95T2-28</u>	ΡΥΘΜΟΣ ΡΟΗΣ (mL/MIN)		
	200	450	650
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ (η%)	33.2%	25.1%	21.6%
	Ένταση ακτινοβολίας UV (ΓΙΑ ΡΥΘΜΟ ΡΟΗΣ ΤΩΝ 450 mL/MIN)		
	1 λάμπα	2 λάμπες	4 λάμπες
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ (η%)	8.2%	20.1%	25.1%

Ειδικότερα, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα του πίνακα 6.2, σε χρονικό διάστημα ακτινοβολίας 45 λεπτών η φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO έφτασε ακόμη και το 33% για ρυθμούς ροής ρύπου της τάξης των 200mL/min κάτω από συνθήκες μέγιστης ακτινοβολίας, ενώ διατηρήθηκε σε αρκετά υψηλά επίπεδα της τάξης του 21% ακόμη και στους υψηλούς ρυθμούς ροής ρύπου των 650mL/min. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι οι συνολικές απώλειες ρύπου από το σύστημα λόγω της επίδρασης των παράπλευρων μηχανισμών απομάκρυνσης NO ήταν αμελητέες (<4%) κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες. Σε αντίστοιχα υψηλά επίπεδα της τάξης του 20% βρέθηκε να κυμαίνεται η απόδοση του συστήματος σε συνθήκες χαμηλότερης έντασης ακτινοβολίας, προερχόμενης από 2 λάμπες, και για μέτριους ρυθμούς ροής ρύπου της τάξης των 450mL/min. Χαμηλές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις, οι οποίες ωστόσο δεν έπεσαν κάτω από το όριο του 8%, αναφέρθηκαν μόνο στην περίπτωση των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που εκπονήθηκαν σε συνθήκες ελάχιστης ακτινοβολίας, προερχόμενης από 1 λάμπα υπεριώδους. Ακόμη όμως

και κάτω από αυτές τις συνθήκες το υλικό φάνηκε να διατηρεί κάποια υποτυπώδη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υποδεικνύοντας έτσι τη δυνατότητα δράσης του ακόμη και σε εξωτερικές ή εσωτερικές συνθήκες χαμηλού φωτισμού.

Οι τιμές των φωτοκαταλυτικών μεγεθών σε διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολίας και ρυθμού ροής ρύπου αποκάλυψαν τη σημασία των εν λόγω παραμέτρων στη μετέπειτα πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Όπως έγινε αντιληπτό αύξηση του ρυθμού ροής στο σύστημα είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του υλικού, ενώ αντιθέτως μείωση του ρυθμού ροής επέφερε αύξηση της ολικής απόδοσης του συστήματος. Η επίδραση του ρυθμού ροής στο σύστημα ερμηνεύτηκε με βάση την επίδραση της παραμέτρου στον χρόνο παραμονής του ρύπου στον αντιδραστήρα και πάνω από την επιφάνεια του υλικού. Καταλαβαίνει κανείς ότι αύξηση του χρόνου παραμονής του ρύπου στον θάλαμο συνεπάγεται και αύξηση του χρόνου επαφής του ρύπου με το φωτοκαταλυτικό υλικό και συνεπώς αύξηση του αριθμού των μορίων του ρύπου που μπορούν να αντιδράσουν με τον φωτοκαταλύτη. Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί ότι το υλικό διατηρεί τη φωτοκαταλυτική του συμπεριφορά ακόμη και σε μικρούς χρόνους επαφής με το υλικό. Στη διατήρηση της συμπεριφοράς του υλικού πιστεύεται ότι συνέβαλε η γεωμετρία του αντιδραστήρα καθώς και ο τρόπος πλήρωσης του θαλάμου, παράγοντες οι οποίοι επέτρεψαν την επίτευξη καλύτερης επαφής των σωματιδίων του υλικού με τα μόρια του ρύπου.

Η επίδραση της μεταβολής της έντασης της ακτινοβολίας στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας φάνηκε να είναι πολύ πιο έντονη από ότι η επίδραση του ρυθμού ροής. Η μείωση της συνολικής έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας κατά 50% και 75% επέφερε σημαντική μείωση στην απόδοση του συστήματος, η οποία έφτασε σχεδόν το 22%. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει τη σημασία της ακτινοβολίας στην πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Χαμηλότερες εντάσεις ακτινοβολίας έχουν ως αποτέλεσμα την εκπομπή μικρότερου αριθμού φωτονίων στην επιφάνεια του υλικού και άρα την απορρόφηση μικρότερου αριθμού φωτονίων από τον ημιαγωγό, και κατ' επέκταση τον σχηματισμό μικρότερου αριθμού φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου και την πραγματοποίηση μικρότερου αριθμού φωτοοξειδοαναγωγικών αντιδράσεων ανάμεσα στους φορείς αυτούς και στα προσροφημένα μόρια του ρύπου. Όπως όμως αναφέρθηκε προηγουμένως, η διατήρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού ακόμη και σε χαμηλές συνθήκες εντάσεις ακτινοβολίας αποτελεί εξέχουσας σημασίας συμπέρασμα καθώς αποδεικνύει τις εξαιρετικές ικανότητες του υλικού να συμβάλλει έστω και αμυδρά στην αποκατάσταση της ποιότητας του αέρα ακόμη και σε συνθήκες ελάχιστου φωτισμού.

Σε γενικές γραμμές, η μελέτη της συμπεριφοράς του υλικού κάτω από διαφορετικές συνθήκες ροής ρύπου (στατικές και δυναμικές) και κάτω από διαφορετικές συνθήκες έντασης ακτινοβολίας επιβεβαίωσε τη δυνατότητα εφαρμογής φωτοκαταλυτικά ενεργού τσιμέντου σε

πραγματικά περιβάλλοντα όπως είναι το εξωτερικό και το εσωτερικό περιβάλλον. Η ικανότητα του υλικού από τη μια να φωτοοξειδώνει τον ρύπο κάτω από συνεχείς συνθήκες όσο αλλά και κάτω από στατικές συνθήκες ροής (σύστημα συνεχούς και διαλείποντος έργου αντίστοιχα) υπέδειξε ότι σε ένα συνεχώς δυναμικό περιβάλλον όπως είναι το εξωτερικό και το εσωτερικό περιβάλλον όπου η ύπαρξη ρευμάτων αέρα μεταβάλλουν τον χρόνο επαφής του ρύπου με τον καταλύτη, είναι εφικτή η σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του NO ακόμη και με χαμηλά ποσοστά εμπλουτισμού του δομικού υλικού σε διοξείδιο του τιτανίου (5%). Από την άλλη η ύπαρξη έστω και υποτυπώδους φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας σε μεταβλητές συνθήκες φωτισμού και χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, συνθήκες οι οποίες δύναται να υπάρξουν τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό περιβάλλον (συννεφιά, συνθήκες χαμηλού φωτισμού σε εσωτερικούς χώρους) και οι οποίες επηρεάζουν το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται από το υλικό, υπογραμμίζουν ότι τα υλικά αυτά δεν παύουν να διατηρούν τη φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα ακόμη και όταν οι εξωτερικές συνθήκες δεν είναι ιδιαίτερα ευνοϊκές.

6.2.2 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών CTM₁ έναντι του NO.

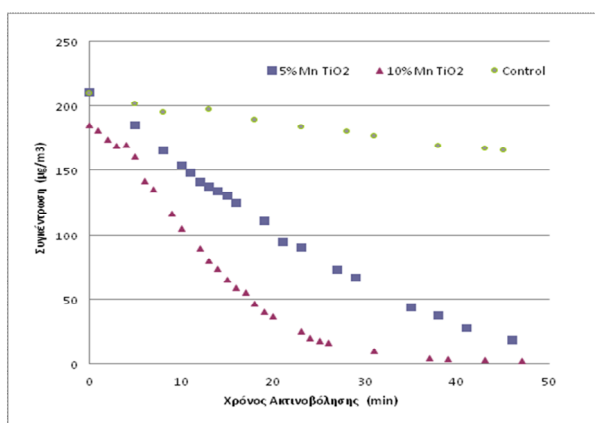
Επίδραση της περιεκτικότητας του υλικού σε σκόνη Mn/TiO₂ στην αποδόμηση του ρύπου και στην κινητική της αντίδρασης.

Η σειρά αυτή πειραμάτων επιχείρησε να δώσει κυρίως απάντηση σε δυο βασικά ερωτήματα. Το πρώτο αφορούσε το ερώτημα του κατά πόσο ο εμπλουτισμός του υλικού με χημικά τροποποιημένη σκόνη διοξειδίου του τιτανίου (Mn/TiO₂) καθιστά εφικτή την επέκταση της φωτοδραστηριότητας του υλικού έναντι του NO στο φάσμα του ορατού φωτός, και το δεύτερο στο ποια επίδραση έχει μια αύξηση στην περιεκτικότητα του υλικού σε καταλύτη στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Για την επίτευξη του σκοπού αυτού φωτοκαταλυτικά πειράματα εκπονήθηκαν τόσο κάτω από την επίδραση ορατού φωτός όσο και κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, ενώ πραγματοποιήθηκαν επίσης και πειράματα αναφοράς σε κενό θάλαμο και σε θάλαμο που περιείχε δείγμα τσιμεντοκονίας χωρίς ποσότητα σκόνης Mn/TiO₂ προκειμένου να υπολογιστεί το ποσό του NO που απομακρύνεται εξαιτίας της ύπαρξης παράπλευρων φαινομένων.

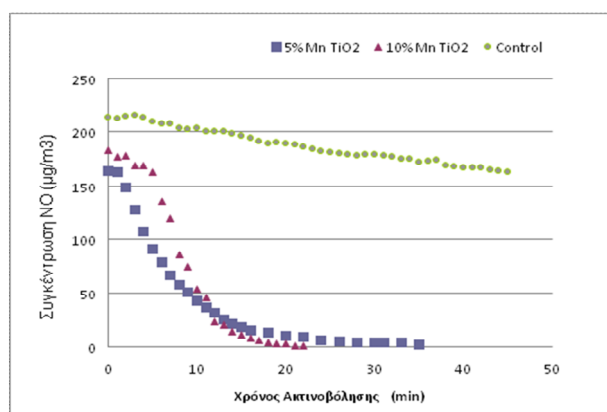
Σε γενικές γραμμές τα αποτελέσματα της πειραματικής μελέτης έφεραν στο φως τη δυνατότητα πλήρους «απομάκρυνσης» του NO τόσο κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία αλλά κυρίως στο ορατό φως υπογραμμίζοντας έτσι από τη μια την αποτελεσματικότητα της χημικής τροποποίησης του καταλύτη με μαγγάνιο ως τεχνική για την επέκταση της απορρόφησης του καταλύτη και στο ορατό και από την άλλη υποδεικνύοντας ότι περιεκτικότητες της τάξης του 5-10% σε φωτοκαταλύτη κρίνονται επαρκείς για την ανάπτυξη οικονομικά αποδεκτών και φωτοκαταλυτικά ενεργών δομικών υλικών προκειμένου να

χρησιμοποιηθούν σε περιβαλλοντικές πρακτικές εφαρμογές. Επιπλέον έγινε αντιληπτό ότι αύξηση του ποσοστού εμπλουτισμού σε καταλύτη οδήγησε σε ελαφρώς βελτιωμένες φωτοκαταλυτικές συμπεριφορές των υλικών και για τα δυο είδη ακτινοβολίας, οι οποίες ωστόσο έγιναν περισσότερο αισθητές στην περίπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας [Binas.Katsanaki. et al.2012].

Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα του σχήματος 6.1 που απεικονίζουν τη μεταβολή της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου που περιείχε τα υλικά CTMn5 και CTMn10, αμέσως μετά την παροχή ακτινοβολίας στο σύστημα (ενεργοποίηση λαμπτήρων) παρατηρήθηκε μια έντονη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του NO τόσο στο ορατό φως όσο και κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία, η οποία και οδήγησε σε πλήρη απομάκρυνση του ρύπου σε χρονικό διάστημα που δεν ξεπέρασε τη μιάμιση ώρα.



(α)



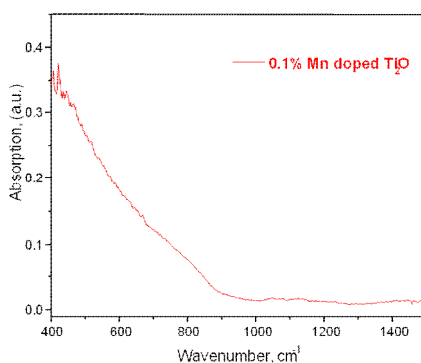
(β)

Σχήμα 6.1. Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης όπως ελήφθη από τα φωτοκαταλυτικά πειράματα που έγιναν για τα υλικά CTMn_i και από τα πειράματα αναφοράς κάτω από την επίδραση του α) ορατού φωτός και της β) υπεριώδους ακτινοβολίας σε διαλείποντος έργου σύστημα επεξεργασίας αερίων ρύπων.

Η σύγκριση της καμπύλης $C_{NO}-t$ που ελήφθη για τα ντοπαρισμένα υλικά CTMn_i με την αντίστοιχη καμπύλη που ελήφθη κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναφοράς (Control) οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η παρατηρούμενη μείωση στη συγκέντρωση του NO οφείλετο κατά κύριο στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των υλικών λόγω εμπλουτισμού τους με τη σκόνη Mn/TiO₂ και πολύ λιγότερο στους παράπλευρους μηχανισμούς απομάκρυνσης του NO. Όπως αποδείχτηκε στη συνέχεια, η μείωση της συγκέντρωσης του NO που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναφοράς δεν ξεπέρασε σε ποσοστό το 35% ενώ αποδόθηκε κυρίως σε φαινόμενα φωτόλυσης και λιγότερο στην προσρόφηση του NO στα τοιχώματα του θαλάμου και σε διαρροές από το σύστημα. Στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι

η μείωση της συγκέντρωσης του NO που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναφοράς σε κενό θάλαμο ήταν ίδια με την ποσότητα του ρύπου που απομακρύνθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σε θάλαμο που περιείχε πάστα τσιμεντοκονιάματος χωρίς ποσότητα Mn/TiO₂.

Πιο λεπτομερής εξέταση της καμπύλης C_{NO-t} αποκάλυψε τη διαφορετική συμπεριφορά των υλικών κάτω από τα δυο είδη ακτινοβολίας ως αποτέλεσμα τόσο του είδους της ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε καθώς και της περιεκτικότητας τους σε καταλύτη. Συγκεκριμένα, σύγκριση της κλίσης της καμπύλης C_{NO-t} που ελήφθη για τα υλικά CTMn5 και CTMn10 στο ορατό με την αντίστοιχη κλίση της καμπύλης C_{NO-t} που ελήφθη στο υπεριώδες αποκάλυψε ότι και στις δυο περιπτώσεις οι τιμές της φωτοκαταλυτικής απόδοσης και του ρυθμού φωτοαποδόμησης NO για το ίδιο χρονικό διάστημα ακτινοβολήσης ήταν χαμηλότερες στο ορατό σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές τους στο υπεριώδες. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η φωτοκαταλυτική οξειδωση του ρύπου στο υπεριώδες παρουσία των υλικών CTMn_i έλαβε χώρα σε διάστημα 25-35 λεπτών, ενώ ο απαιτούμενος χρόνος ακτινοβολήσης για την πλήρη απομάκρυνση του NO στην περίπτωση του ορατού ξεπέρασε τα 40 λεπτά. Η παρατηρούμενη διαφορά στη συμπεριφορά των υλικών για τα δυο είδη ακτινοβολίας αποδόθηκε στο διαφορετικό ποσοστό της προσπίπτουσας φωτεινής ροής που απορροφάται από το υλικό κάτω από τα δυο είδη ακτινοβολίας, υπόθεση η οποία στη συνέχεια επιβεβαιώθηκε από μετρήσεις απορρόφησης για το υλικό (Σχήμα 6.2), ενώ υπέδειξε και ως πιθανό παράγοντα τη χαμηλότερη ταχύτητα της αντίδρασης φωτοαποικοδόμησης του NO κάτω από το ορατό φως. Τέλος, σύγκριση της καμπύλης C_{NO-t} για το υλικό CTMn5 με την αντίστοιχη καμπύλη C_{NO-t} που ελήφθη για το υλικό CTMn10, αρχικά στο ορατό και στη συνέχεια στο υπεριώδες, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το υλικό MnT10 εμφάνισε μια ελαφρώς καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με το υλικό MnT5, αποτέλεσμα το οποίο και αποδόθηκε στη διαφορετική περιεκτικότητα του υλικού σε σκόνη Mn/TiO₂.



Σχήμα 6.2. Απορρόφηση νανοδομημένης σκόνης 0.1% MnTiO₂ σε διάφορα μήκη κύματος

Η επιβεβαίωση των παρατηρήσεων και των συμπερασμάτων που εξήχθησαν παραπάνω έγινε με την ποσοτικοποίηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών CTMn5 και CTMn10 και τον υπολογισμό των παραμέτρων της ολικής απομάκρυνσης NO (OA%), της φωτοκαταλυτικής απόδοσης (η%) και του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης (r). Πράγματι, από τα αποτελέσματα, τα οποία και συνοψίζονται στους πίνακες 6.3 και 6.4, έγινε αντιληπτό ότι η χημική τροποποίηση του διοξειδίου του τιτανίου με μαγγάνιο και η ενσωμάτωση του τροποποιημένου πλέον ημιαγωγού στο τσιμεντούχο δομικό υλικό είχε ως αποτέλεσμα την επέκταση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του ημιαγωγού στο φάσμα του ορατού φωτός. Ειδικότερα η ολική απομάκρυνση του NO στο ορατό, για μέγιστη διάρκεια ακτινοβολήσεως τα 45 λεπτά, βρέθηκε να ξεπερνά το 90% για το υλικό CTMn5 και να αγγίζει σχεδόν το 100% για το υλικό CTMn10. Ιδιαίτερα αξιοσημείωτο δε είναι το γεγονός ότι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού στο ορατό βρέθηκε να είναι αρκετά κοντά με αυτή που παρατηρήθηκε στο υπεριώδες με τις τιμές των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους.

Πίνακας 6.3 Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για τα υλικά CTMn_i στο ορατό

ΥΛΙΚΟ	Ολική Απομάκρυνση NO% (OA%)	%NO Φωτοκαταλυτική Αποδόμηση (η%)	Ρυθμός Φωτοαποικοδόμησης NO (r:μg m ⁻² s ⁻¹)
Κενός Θάλαμος/CTMn0	30.9 (Παράπλευρα Φαινόμενα)	-	-
CTMn5	92.4	62.4	0.129
CTMn10	98.8	68.8	0.130

* CTMn0: Τσιμεντοκονίαμα χωρίς σκόνη Mn:TiO₂

Πίνακας 6.4 Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για τα υλικά CTMn_i στο υπεριώδες

ΥΛΙΚΟ	Ολική Απομάκρυνση NO% (OA%)	%NO Φωτοκαταλυτική Αποδόμηση (η%)	Ρυθμός Φωτοαποικοδόμησης NO (r:μg m ⁻² s ⁻¹)
Κενός Θάλαμος/CTMn0	35 (Παράπλευρα φαινόμενα)	-	-
CTMn5	99.5	67.5	0.151
CTMn10	99.7	67.7	0.185

Περαιτέρω ανάλυση των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων έδειξε ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του τσιμεντοκονιάματος σε σκόνη Mn/TiO_2 είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς του υλικού, η οποία ωστόσο φάνηκε να είναι πολύ πιο έντονη στο υπεριώδες από ότι στο ορατό, αποτέλεσμα το οποίο έγινε ορατό από τη σημαντική αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης από $r=0.151\mu g/m^2s$ για το υλικό CTMn5 στην τιμή $r = 0.185\mu g/m^2s$ για το υλικό CTMn10. Η σημαντική αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης σηματοδοτεί τη σημαντική αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης αποικοδόμησης του NO ως κύρια αιτία πίσω από τη βελτιωμένη συμπεριφορά του υλικού CTMn10. Δεδομένης δε της υψηλότερης περιεκτικότητας του υλικού CTMn10 σε φωτοκαταλυτικό υλικό, η αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης και κατ' επέκταση η αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης μπορεί να ερμηνευτεί περαιτέρω με βάση τον αυξημένο αριθμό μορίων του καταλύτη που είναι διαθέσιμα να αντιδράσουν με τα προσροφημένα μόρια του ρύπου, ενώ παράλληλα στρέφει και το ενδιαφέρον και στον ρόλο που παίζει το μαγγάνιο στη φωτοκαταλυτική διεργασία καθώς εγείρει την υπόθεση ότι η παρουσία του σε μεγαλύτερα ποσοστά φαίνεται να διευκολύνει ακόμη περισσότερο τη διάχυση των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου στην επιφάνεια του καταλύτη δεσμευόντάς τα και εμποδίζοντας την επανασύνδεσή τους.

Στην αύξηση του αριθμού των τροποποιημένων μορίων του καταλύτη, η οποία και συνεπάγεται αύξηση του ποσοστού των απορροφούμενων φωτονίων, και στη μείωση της πιθανότητας επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου αποδόθηκε αρχικά και η καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του υλικού CTMn10 στο ορατό, η οποία και εκφράστηκε τόσο με αύξηση των παραμέτρων της ολικής απομάκρυνσης $OA\%$ όσο και της φωτοκαταλυτικής απόδοσης $\eta\%$ ($OA\%=92.4\%$ και $\eta\%=62.4\%$ για το CTMn5 και $OA\%=98.8\%$ και $\eta\%=68.8\%$ για το CTMn10). Ωστόσο, η μελέτη των αντίστοιχων τιμών του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης στο ορατό έδειξε ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του υλικού σε τροποποιημένο καταλύτη δε επηρέασε το ίδιο την ταχύτητα της αντίδρασης στο ορατό, σύμφωνα με τις τιμές του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης, ο οποίος παρέμεινε στα ίδια επίπεδα και για τα δυο υλικά. Η διαφορετική επίδραση της αύξησης της περιεκτικότητας του υλικού σε σκόνη $MnTiO_2$ από τη μια και οι γενικότερα χαμηλότερες τιμές του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης στο ορατό από την άλλη, οι οποίες και αποτέλεσαν έκφραση της χαμηλότερης ταχύτητας της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO στο ορατό, υπέδειξαν τη διαφορετική σημασία των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα πάνω στην επιφάνεια του υλικού κάτω από τα δυο διαφορετικά είδη ακτινοβολίας.

Η μελέτη της κινητικής της αντίδρασης του ρύπου και ο υπολογισμός της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης επέτρεψε τη διερεύνηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα πάνω στην επιφάνεια του υλικού και κυρίως τη μελέτη του ρόλου της ακτινοβολίας στην αντίδραση φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του ρύπου. Για την απεικόνιση της σχέσης

ανάμεσα στον ρυθμό της αντίδρασης και στη συγκέντρωση του ρύπου χρησιμοποιήθηκε το απλό μοντέλο πρώτης τάξης που φαίνεται από την εξίσωση 6.9. Η επιλογή του εν λόγω μοντέλου έγινε με βάση την εκθετική μορφή των καμπύλων $C_{NO} - t$ που ελήφθησαν για τα υλικά CTMn_i, η μορφή της οποίας υποδηλώνει την ύπαρξη κινητικής πρώτης τάξης. Λαμβάνοντας ωστόσο και τη σημασία της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη για την πορεία της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, έγινε η υπόθεση ότι στην πραγματικότητα η σταθερά της ταχύτητας εκφράζεται με βάση το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood αποτελώντας συνάρτηση τόσο της σταθεράς της ταχύτητας όσο και της σταθεράς προσρόφησης ($k_{app}=kK$) και ότι η κινητική της αντίδρασης φωτοαποικοδόμησης του NO είναι ψευδοπρώτης τάξης. Ο υπολογισμός της φαινόμενης σταθεράς ταχύτητας ψευδοπρώτης τάξης k_{app} έγινε σε αυτή την περίπτωση από την κλίση της καμπύλης του λογαρίθμου C/C_{in} ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης t μετά από προσαρμογή των αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση.

$$r = -\ln(C/C_{αρχ}) = k_{app} C \quad (6.9)$$

όπου:

k_{app} : η τιμή της φαινόμενης σταθεράς ταχύτητας για κινητική ψευδοπρώτης τάξης η οποία δίνεται με βάση το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood και είναι συνάρτηση της σταθεράς της ταχύτητας και της σταθεράς προσρόφησης $k_{app}=kK$

Στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι η καμπύλη που υπαγορεύει η εξίσωση ψευδοπρώτης τάξης 6.9 έρχεται σε συμφωνία με το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood όπως αυτό ορίζεται με βάση την εξίσωση 6.7. Σύμφωνα με τις αρχές του μοντέλου για πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου η τιμή παράγοντα KC είναι πολύ μικρότερη της μονάδας και μπορεί να απλοποιηθεί ($1 \ll KC$) οδηγώντας στην εξίσωση 6.9.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας η εφαρμογή του μοντέλου ψευδοπρώτης τάξης περιορίστηκε στην περιγραφή της σχέσης ανάμεσα στον αρχικό ρυθμό φωτοκαταλυτικής οξειδωσης και στη συγκέντρωση του ρύπου όπως αυτός ορίστηκε για τα 15 πρώτα λεπτά ακτινοβολήσης. Ο περιορισμός της μελέτης της αντίδρασης σε αρχικά στάδια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας έγινε με γνώμονα τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που θέλουν το απλό μοντέλο LH να ισχύει μόνο για αρχικούς χρόνους της αντίδρασης, υποστηρίζοντας ότι σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα αντιδράσεων παρατηρείται ο σχηματισμός ενδιάμεσων προϊόντων, τα οποία εναποτίθενται στην επιφάνεια και επηρεάζουν τον ρυθμό της αντίδρασης. Η επίδραση αυτή εκφράζεται με τους αντίστοιχους όρους KC , οι οποίοι πρέπει να ενσωματωθούν στην εξίσωση που υπαγορεύει το μοντέλο [Bouzaza & Laplace 2002; Kim & Hong 2002]. Λαμβάνοντας υπόψη την πολυπλοκότητα του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού και για τους λόγους απλότητας, ο υπολογισμός της φαινόμενης σταθεράς

ταχύτητας, k_{app} , περιορίστηκε στα πρώτα 15 λεπτά της αντίδρασης και ελήφθη από την κλίση της καμπύλης $\ln(C/C_{αρχ})-t$ του σχήματος 6.1, υποθέτοντας ότι στο χρονικό διάστημα αυτό ο σχηματισμός των προϊόντων της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης NO είναι αμελητέος και δεν επηρεάζει την τιμή της ταχύτητας της αντίδρασης. Επιπλέον, οι τιμές αυτές «διορθώθηκαν» με αφαίρεση της επίδρασης των παράπλευρων φαινομένων στην απόδοση του υλικού και στον ρυθμό της αντίδρασης ώστε να απεικονίσουν την καθαρή συνεισφορά της φωτοκατάλυσης. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 6.5

Πίνακας 6.5 Φαινόμενη σταθερά ταχύτητας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης k_{app} και καθαρός αρχικός ρυθμός φωτοαποικοδόμησης r_{net}^{in} για τα υλικά CTMn₅ στο ορατό και υπεριώδες φως

ΥΛΙΚΟ	k_{app} (min^{-1})	r_{net}^{in} ($\mu g\ m^{-2}\ s^{-1}$)
Vis		
MnT5	0.03	0.2
MnT10	0.09	0.33
UV		
MnT5	0.16	0.34
MnT10	0.29	0.46

Τα αποτελέσματα της παραπάνω ανάλυσης αποκάλυψε ότι η διαφορά στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών κάτω από την ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία ήταν απόρροια όχι μόνο του ποσοστού της ακτινοβολίας που απορροφάται από το υλικό αλλά και της διαφορετικής ταχύτητας αντίδρασης των οξειδοαναγωγικών ριζών με τα προσροφημένα μόρια του ρύπου. Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα του πίνακα 6.5 οι τιμές της φαινόμενης σταθεράς ταχύτητας βρέθηκαν να είναι σημαντικά πιο χαμηλές για το ορατό από ότι για το υπεριώδες, οδηγώντας έτσι σε χαμηλότερους συνολικά αρχικούς και κατ' επέκταση ολικούς ρυθμούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Το αποτέλεσμα αυτό δικαιολόγησε εν μέρει και τη διαφορετική επίδραση της αύξησης του ποσοστού εμπλουτισμού του υλικού σε καταλύτη στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική δραστηριότητά του.

Σε γενικές γραμμές αποδεικνύεται ότι η χαμηλότερη ταχύτητα της αντίδρασης στο ορατό ανάμεσα στα μόρια του ρύπου και στις οξειδοαναγωγικές ρίζες σε συνδυασμό με τη μικρότερη ικανότητα του υλικού να απορροφά και να αξιοποιεί αποτελεσματικά ολόκληρο το φάσμα της ορατής ακτινοβολίας, σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό που απορροφάται στο υπεριώδες, επηρεάζει την ικανότητα του ημιαγωγού να παράγει ηλεκτρόνια και οπές και να οδηγεί σε μικρότερη κατανάλωση των μορίων του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη και κατ' επέκταση σε μικρότερα ποσοστά ανακύκλωσή τους, φαινόμενο το οποίο αποτυπώνεται από τις χαμηλότερες τιμές της φωτοκαταλυτικής απόδοσης για το υλικό CTMn₅. Η αύξηση

του ποσοστού εμπλουτισμού σε φωτοκαταλύτη Mn/TiO₂ έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αρχικής φαινόμενης ταχύτητας και του αρχικού ρυθμού της αντίδρασης και για τα δυο είδη ακτινοβολίας, οδηγώντας μακροπρόθεσμα σε υψηλότερες φωτοκαταλυτικές αποδόσεις και ολικούς ρυθμούς αντιδράσεων. Ωστόσο, γίνεται αντιληπτό ότι αν και η αύξηση της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης (και κατ' επέκταση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης) βραχυπρόθεσμα φαίνεται να είναι μεγαλύτερη στο ορατό, μακροπρόθεσμα ωστόσο φαίνεται να μειώνεται σημαντικά οδηγώντας σε χαμηλότερες τιμές ολικών ρυθμών αποικοδόμησης και φωτοκαταλυτικών αποδόσεων.

6.2.3 Συμπεράσματα μελέτης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας δομικών υλικών εμπλουτισμένων με νανοδομημένη σκόνη TiO₂

Συνοψίζοντας τα κυριότερα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας δομικών υλικών εμπλουτισμένων με νανοδομημένη σκόνη TiO₂ έναντι του NO κάτω από την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

- Ο εμπλουτισμός τσιμεντούχων υλικών με ποσότητα φωτοκαταλύτη TiO₂ καθιστά τα εν λόγω υλικά φωτοκαταλυτικά ενεργά έναντι του NO σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας και σε επίπεδα συγκέντρωσης ρύπου αντίστοιχα με αυτά που καταγράφονται στο εξωτερικό περιβάλλον. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εξετάστηκαν δυο κατηγορίες δομικών υλικών, οι οποίες περιλάμβαναν λευκό τσιμέντο τροποποιημένο με ποσότητα 5% νανοδομημένης σκόνης TiO₂ Degussa P25 και τσιμεντοκονίαμα εμπλουτισμένο με ποσότητα 5% και 10% νανοδομημένης σκόνης TiO₂, χημικά τροποποιημένης με μαγγάνιο (Mn). Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών μετρήσεων έδειξαν ότι και οι δυο κατηγορίες υλικών χαρακτηρίζονται από αρκετά υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα έναντι του NO με τις τιμές του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης να κυμαίνονται κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία από 0.012-0.014 μg/m³ για τα υλικά C95T5_i και 0.151-0.185 μg/m³ τα υλικά CTMn_i, και τις τιμές της ολικής απομάκρυνσης να ξεπερνούν το 99% και για τα δυο υλικά σε διάστημα ακτινοβολίας μικρότερο των 40 min. Επιπλέον η χημική τροποποίηση του καταλύτη με μαγγάνιο και στη συνέχεια η ενσωμάτωση του πλέον τροποποιημένου ημιαγωγού στα δομικά αυτά υλικά αποδείχτηκε ιδιαίτερα αποδοτική τεχνική για την επέκταση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού και στο ορατό όπως φάνηκε από τις αρκετά υψηλές τιμές του λαμβανόμενου ρυθμού φωτοαποικοδόμησης που μετρήθηκε στα 0.129-0.130 μg/m³ και της ολικής απομάκρυνσης που άγγιξε το 98% σε συνθήκες περιβαλλοντικές συνθήκες. Το αποτέλεσμα αυτό υπογραμμίζει ότι η πρακτική εφαρμογή

των εν λόγω συστημάτων αποτελεί μια ελπιδοφόρα εναλλακτική προσέγγιση στα πλαίσια της προσπάθειας που έχει ξεκινήσει με στόχο την αντιμετώπιση της αέριας ρύπανσης.

- Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων τσιμέντου με 5% TiO_2 δεν βρέθηκε να επηρεάζεται σημαντικά με αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης/γήρανσης του υλικού. Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης παρατηρήθηκε μια ανεπαίσθητη αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης, ο οποίος έλαβε τη μέγιστή τιμή των $0.014\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ για το δείγμα των 28 ημερών, αποτέλεσμα το οποίο αποδόθηκε στα διαφορετικά δομικά, μορφολογικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά του τσιμέντου κατά τη διάρκεια της φυσικής αυτής διεργασίας. Ωστόσο, και τα άλλα δυο δείγματα τσιμέντου των 2 και 7 ημερών εμφάνισαν υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε διαλείποντος έργου σύστημα επεξεργασίας αέριου NO , με την ολική απομάκρυνση του NO να φτάνει σε επίπεδα της τάξης του 99% και τον ρυθμό φωτοαποικοδόμησης να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών $0.012\text{-}0.013\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$. Η δυνατότητα ανάπτυξης φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων ακόμη και σε πρώιμα στάδια δομής του τσιμέντου σε συνδυασμό με τους θεωρητικούς ισχυρισμούς και τα πειραματικά αποτελέσματα προηγούμενων μελετών που θέλουν την εισαγωγή του TiO_2 σε μικρές ποσότητες (<10% κ.β.) να μην επιδρά σημαντικά στη διαμόρφωση των φυσικών ιδιοτήτων του αρχικού υλικού (αντοχή σε θραύση, κάμψη, μέγεθος πόρων κοκ) αποτελεί εύρημα εξέχουσας σημασίας καθώς καθιστά τεχνολογικά εφαρμόσιμη την τροποποίηση των τσιμεντούχων δομών με TiO_2 .

Στα πλαίσια της εν λόγω πειραματικής μελέτης η αύξηση της περιεκτικότητας του υλικού σε σκόνη Mn/TiO_2 από 5% σε 10% οδήγησε σε βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού τόσο στο ορατό όσο και στο υπεριώδες. Η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού αποδόθηκε στο γεγονός ότι η αύξηση του ποσοστού σε Mn/TiO_2 έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των μορίων του καταλύτη που μπορούν να αντιδράσουν με τα προσροφημένα μόρια του ρύπου, την αύξηση του ποσού των φωτονίων που απορροφώνται από το υλικό, τη μείωση της πιθανότητας επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου καθώς και την ταχύτερη μεταφορά τους στην επιφάνεια ώστε να αντιδράσουν με τα προσροφημένα μόρια του ρύπου. Η επιβεβαίωση ωστόσο της ανάπτυξης φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων σε δομικά υλικά ακόμη και με μικρά ποσοστά εμπλουτισμού της τάξης του 5% αποτελεί εύρημα καίριας σημασίας. Το χαμηλό κόστος παρασκευής των υλικών αυτών και η δυνατότητα καθολικής εφαρμογής τους σε μια ευρεία γκάμα πρακτικών εφαρμογών σε συνδυασμό με τις αρκετά υψηλές τιμές φωτοκαταλυτικών αποδόσεων που δύναται να ληφθούν από τη χρήση και τέτοιων προϊόντων, δημιουργούν τις κατάλληλες

προϋποθέσεις για την άμεση και ευρεία εφαρμογή τους στον τομέα της αποκατάστασης της ποιότητας του αέρα στο εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους.

- Η εξάρτηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών από το ποσοστό εμπλουτισμού σε φωτοκαταλύτη βρέθηκε να είναι σε γενικές γραμμές εντονότερη κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία από ότι κάτω από το ορατό φως σύμφωνα με τις τιμές των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Οι χαμηλότερες τιμές των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων στο ορατό αποδόθηκαν σταδιακά μικρότερη ταχύτητα της αντίδρασης κάτω από την επίδραση του ορατού φωτός καθώς και στο μικρότερο ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που απορροφάται από το υλικό.
- Τέλος, σύγκριση των φωτοκαταλυτικών αποτελεσμάτων για το υλικό C95T5-28d ανάμεσα στα δυο διαφορετικού τρόπου λειτουργίας (διαλείποντος, συνεχούς έργου) και πλήρωσης συστημάτων επιβεβαιώνει την ικανότητα του υλικού να διατηρεί τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα κάτω από διαφορετικές συνθήκες ροής ρύπου, συνθήκες οι οποίες και χαρακτηρίζουν ένα δυναμικό περιβάλλον όπως είναι το εξωτερικό και εσωτερικό περιβάλλον. Σε συνεχείς συνθήκες ροής ρύπου η φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος κυμάνθηκε ανάμεσα στο 20-30% ανάλογα με τον ρυθμό ροής του αέριου ρεύματος. Τις εξαιρετικές ικανότητες του υλικού και τις απεριόριστες δυνατότητες της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας στην αποκατάσταση της ποιότητας του αέρα σε ένα συνεχώς μεταβαλλόμενο περιβάλλον αποδεικνύει και η διατήρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού ακόμη και σε χαμηλές συνθήκες έντασης ακτινοβολίας υποδεικνύοντας έτσι τη δυνατότητα φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO ακόμη και σε συνθήκες ελάχιστου φωτισμού. Ωστόσο η επίδραση της μεταβολής της έντασης της ακτινοβολίας στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας φάνηκε να είναι πολύ πιο έντονη από ότι η επίδραση του ρυθμού ροής του αερίου ρύπου. Μείωση της συνολικής έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας κατά 50% και 75% επέφερε σημαντική μείωση στην απόδοση του συστήματος, η οποία έφτασε σχεδόν το 22%. Το αποτέλεσμα αυτό υπογραμμίζει τον κεντρικό ρόλο που έχει η ακτινοβολία για την πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

6.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΥΜΕΝΙΑ/ ΣΤΡΩΜΑΤΑ TiO₂ (Κατηγορία Β)

6.3.1 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δομικών υλικών επιφανειακά τροποποιημένων με υμένια/στρώματα TiO₂ παρασκευασμένα από πάστα Degussa P25. Επίδραση του αριθμού των εναποτιθέμενων στρωμάτων στην απόδοση των υλικών.

Σκοπός της πειραματικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε ήταν:

- ✓ η μελέτη της δυνατότητας ανάπτυξης δομικών προϊόντων με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες μέσω της τροποποίησης της επιφάνειας των υποστρωμάτων με υμένια/στρώματα TiO₂, και η αξιολόγηση της επαγόμενης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας με βάση την ικανότητά τους να αποικοδομούν το NO και τους οργανικούς ρύπους βενζόλιο και τολουόλιο κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και συγκέντρωσης ρύπου
- ✓ η μελέτη της επίδρασης του αριθμού των εναποτιθέμενων στρωμάτων υλικού στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική συμπεριφορά και απόδοση των υλικών
- ✓ η μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών κάτω από διαφορετικές συνθήκες ροής ρύπου (αντιδραστήρες διαλείποντος και συνεχούς έργου) και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ρύπου

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών αξιολογήθηκε με βάση τις παραμέτρους της φωτοκαταλυτικής απόδοσης και του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης, η% και r, ενώ για τον σκοπό αυτό εκτιμήθηκε και η συνέργεια των παράπλευρων φαινομένων στην απομάκρυνση του ρύπου.

6.3.1.1 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών CT10_i έναντι του NO

Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου απέδειξαν ότι και τα πέντε υλικά ήταν φωτοκαταλυτικά ενεργά έναντι του NO σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και συγκέντρωσης ρύπου (250μg/m³), επιβεβαιώνοντας έτσι τη δυνατότητα ανάπτυξης δομικών υλικών με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες μέσω της εναπόθεσης και του σχηματισμού υμενίων/στρωμάτων TiO₂ στην επιφάνεια τους.

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του πίνακα 6.6 με εξαίρεση το υλικό CT101, το οποίο και αποτελούνταν από ένα στρώμα TiO_2 , η χρήση των υπόλοιπων τεσσάρων υλικών με 2, 3, 4 και 10 στρώματα φωτοκαταλύτη οδήγησε στην πλήρη «απομάκρυνση» του NO σε διάστημα 30min με τις τιμές της ολικής απόδοσης του συστήματος να ξεπερνούν το 95% και να αγγίζουν ακόμη και το 99%. Επιπλέον, ο υπολογισμός του ποσοστού του ρύπου που απομακρύνθηκε από το σύστημα εξαιτίας της παρουσίας παράπλευρων φαινομένων απομάκρυνσης του NO απέδειξε ότι κύρια αιτία της παρατηρούμενης μείωσης στη συγκέντρωση του ρύπου ήταν η φωτοκαταλυτική οξειδωση του ρύπου, με την καθαρή φωτοκαταλυτική απόδοση να ξεπερνά στις περισσότερες περιπτώσεις το 70% και τις τιμές του ρυθμού φωτοκαταλυτικής οξειδωσης να κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα μεταξύ των τιμών 0.4-0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$.

Πίνακας 6.6 Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για τα υλικά CT10i σε σύστημα επεξεργασίας αερίων ρύπων διαλείποντος έργου

ΥΛΙΚΟ	ΟΛΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ %	Φωτοκαταλυτική Απόδοση (η%)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης (r : $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
Χωρίς Υλικό	23.4 (Απώλειες)	-	-
CT101	77.1	54.4	0.34
CT102	97.1	73.7	0.39
CT103	95.8	72.4	0.50
CT104	98.1	74.7	0.65
CT1010	95.6	72.2	0.41

Μια πιο λεπτομερής ανάλυση των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων και κυρίως του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης έφερε στο φως τη σημασία της επίδρασης των μορφολογικών χαρακτηριστικών του σχηματιζόμενου ναοκρυσταλλικού υμενίου TiO_2 , όπως αυτά διαμορφώνονται με βάση τον αριθμό των εναποτιθέμενων στρωμάτων υλικού, στη μετέπειτα συμπεριφορά του υλικού κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία. Ειδικότερα, σύγκριση των τιμών των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για τα πέντε υλικά αποκάλυψε ότι η αύξηση του αριθμού των εναποτιθέμενων στρωμάτων TiO_2 οδήγησε αρχικά σε μια σταδιακή βελτίωση της δραστηριότητας του υλικού, η οποία και εκφράστηκε με αύξηση της τιμής της παραμέτρου r από την τιμή των $0.34 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ για το υλικό CT101 στην τιμή των $0.65 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}^{-1}$ για το υλικό CT104, το οποίο και αποτελούνταν συνολικά από 4 στρώματα TiO_2 . Η αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης ωστόσο δεν έγινε επ' αόριστον. Η εναπόθεση 10 στρώσεων υλικού πάστας TiO_2 επέφερε μείωση της τιμής της παραμέτρου r .

Η σταδιακή βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών με τη σταδιακή εναπόθεση περισσότερων του ενός στρωμάτων υλικού στην επιφάνεια του δομικού υποστρώματος υπογραμμίζει τη σημασία που έχουν τα επιφανειακά και μορφολογικά

χαρακτηριστικά του υμενίου στη μετέπειτα δραστικότητα του υλικού. Ειδικότερα, η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας των υλικών μπορεί να αποδοθεί στη σημαντική βελτίωση των επιφανειακών χαρακτηριστικών των σχηματιζόμενων υμενίων πιθανότητα εξαιτίας: α) της βελτίωσης του τρόπου κάλυψης της επιφάνειας του υποστρώματος και της κάλυψης ατελειών και κενών που τυχόν είχαν δημιουργηθεί (ή δεν έχουν καλυφθεί πλήρως) από τις προηγούμενες στρώσεις και αποτελούσαν «νεκρά σημεία/ ζώνες» της φωτοκαταλυτικής διεργασίας β) της αύξησης του πάχους του τελικού υμενίου, το οποίο ήταν περίπου 1-2μm για κάθε στρώμα υλικού και τέλος γ) μιας πιθανής αύξησης στην τραχύτητα και στην πολυπλοκότητα της επιφάνειας του τελικού υμενίου. Η αύξηση του πάχους του υμενίου οδηγεί σε μεγαλύτερη και αποτελεσματικότερη συλλογή της προσπίπτουσας υπεριώδους ακτινοβολίας, ενώ η αύξηση της πολυπλοκότητας και της τραχύτητας της επιφάνειας και η κάλυψη των νεκρών σημείων σχετίζεται με αύξηση της ενεργού επιφάνειας, βελτίωση της προσρόφησης του ρύπου και της επαφής του με τα μόρια του καταλύτη καθώς και βελτίωση της διεπιφανειακής μεταφοράς των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου με μείωση της πιθανότητας επανασύνδεσης τους.

Η θετική επίδραση όμως των μορφολογικών χαρακτηριστικών στη δραστικότητα των υμενίων αποδεικνύεται ότι δεν γίνεται επ' αόριστον. Η χαμηλότερη δραστικότητα του υλικού CT1010 υπέδειξε ότι υπάρχει μια οριακή τιμή εναποτιθέμενων στρωμάτων υλικού πέραν της οποίας περαιτέρω αύξηση της παραμέτρου αυτής αφήνει ανεπηρέαστη ή ακόμη και να δυσχεραίνει τη φωτοκαταλυτική δραστικότητα του υλικού. Όπως φαίνεται στην περίπτωση αυτή η εναπόθεση ενός τόσο μεγάλου αριθμού στρωμάτων TiO_2 (10 στρώσεις) πιθανότατα οδηγεί σε επιφανειακές μορφολογίες, οι οποίες φαίνεται να εμφανίζουν σημαντικές ατέλειες όπως είναι για παράδειγμα ο σχηματισμός συσσωματωμάτων και γενικότερα μεγάλων επιφανειακών συγκροτημάτων, κρατήρων κτλ. Οι μορφολογικές αυτές ατέλειες φαίνεται να εμποδίζουν την πλήρη και αποδοτική κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη από τα μόρια του ρύπου καθώς και την αποδοτική απορρόφηση των φωτονίων, και να ενισχύουν την επανασύνδεση των φορέων φορτίου παγιδεύοντας τους στις εκτενείς δομές τους. Ωστόσο ακόμη κάτω από αυτές τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες το υλικό CT1010 φαίνεται να διατηρεί μια αρκετά υψηλή φωτοκαταλυτική δραστικότητα του σύμφωνα με τις λαμβανόμενες τιμές των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων.

Η παρατηρούμενη μεταβολή του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης ως προς τον αριθμό των εναποτιθέμενων στρωμάτων επιβεβαιώθηκε και από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που έλαβαν χώρα στο συνεχούς έργου σύστημα επεξεργασίας αερίων ρύπων με ρυθμό ροής NO 2-2.5L/min. Όπως μπορεί να δει κανείς στον πίνακα 6.7 όπου και συνοψίζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων, αύξηση του αριθμού των στρωμάτων TiO_2 από 1 έως 4 στρώματα, οδήγησε σε σημαντική αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης, η τιμή του οποίου σχεδόν τριπλασιάστηκε σε σχέση με

αυτή που αναφέρθηκε για το υλικό CT101 (0.63 για το CT104 και $0.20 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ για το CT101 αντίστοιχα). Και πάλι περαιτέρω αύξηση των εναποτιθέμενων στρωμάτων στα 10 στρώματα είχε ως αποτέλεσμα την επιβράδυνση του ολικού ρυθμού φωτοαποδόμησης. Αντίστοιχη συμπεριφορά αναφέρθηκε και για την παράμετρο της φωτοκαταλυτικής απόδοσης $\eta\%$, η οποία βρέθηκε να αυξάνει 3 σχεδόν φορές πάνω και να αγγίζει το 50.1% για το υλικό CT104 συγκριτικά με τη χαμηλότερη τιμή του 14.2% που αναφέρθηκε για το υλικό CT101, και στη συνέχεια να μειώνεται και πάλι στα 37.3% για το υλικό CT1010.

Πίνακας 6.7 Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για τα υλικά CT10_i σε σύστημα συνεχούς έργου

ΥΛΙΚΟ	Φωτοκαταλυτική Απόδοση ($\eta\%$)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης ($r \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
Χωρίς Υλικό	-	-
CT101	14.2	0.20
CT102	29.8	0.35
CT103	40.2	0.52
CT104	50.1	0.63
CT1010	37.3	0.44

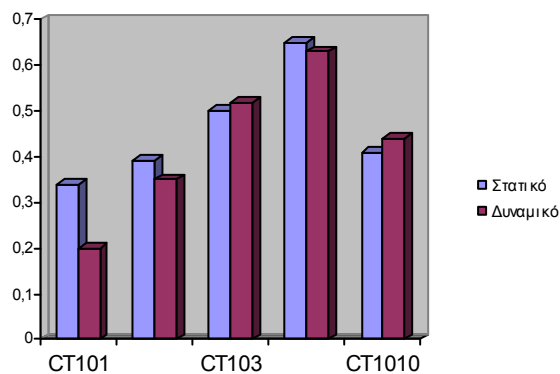
Να παρατηρηθεί στο σημείο αυτό ότι στα πλαίσια των πειραμάτων που εκπονήθηκαν στο συνεχούς έργου σύστημα NO κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες δεν παρατηρήθηκαν απώλειες λόγω παράπλευρων φαινομένων καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας των πειραμάτων αναφοράς, όπου η συγκέντρωση του NO στον θάλαμο αντίδρασης βρέθηκε να παραμένει σταθερή. Η σταθερότητα του συστήματος υπέδειξε ως πιθανές αιτίες το γεγονός ότι α) η επίδραση των παράπλευρων φαινομένων στο σύστημα ποσοτικά δεν ξεπέρασε το 5%, ποσοστό το οποίο εμπίπτει εντός των ορίων διακύμανσης της μονάδας μέτρησης της συγκέντρωσης των NO_x (αναλυτή αζωτοξειδίων) και ως εκ τούτου δεν δύναται να γίνει αντιληπτή, είτε το γεγονός ότι β) κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες ροής του αερίου ρεύματος η διάρκεια των φαινομένων της προσρόφησης και της φωτόλυσης ήταν πολύ σύντομη και η αποκατάσταση της ισορροπίας με επαναφορά της συγκέντρωσης πάλι στα αρχικά επίπεδα έγινε πολύ γρήγορα. Εξαιτίας της απουσίας σημαντικών παράπλευρων φαινομένων στα πλαίσια της παρούσας μελέτης η φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος ($\eta\%$) κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες αποτέλεσε και έκφραση της ολικής απομάκρυνσης του NO(OA%) από το σύστημα.

Επίσης να αναφερθεί ότι για τον υπολογισμό των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων η μέση τιμή της συγκέντρωσης του NO που καταγράφηκε στην έξοδο του συστήματος (αρχική κατάσταση ισορροπίας) λίγο πριν την έναρξη της ακτινοβολήσης ορίστηκε ως αρχική συγκέντρωση του ρύπου, $C_{αρχ}$, ενώ η αντίστοιχη τιμή της στο τέλος της περιόδου ακτινοβολήσης (τελική κατάσταση ισορροπίας) ορίστηκε ως τελική συγκέντρωση του NO,

$C_{TEΛ}$. Η χρήση των μέσων σταθμισμένων τιμών της συγκέντρωσης του NO μείωσε το ποσοστό σφάλματος στη μέτρηση της συγκέντρωσης του ρύπου και εξασφάλισε τον υπολογισμό των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων σε συνθήκες ισορροπίας.

Συγκρίνοντας τις τιμές των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων που ελήφθησαν για το σύστημα συνεχούς και διαλείποντος έργου παρατηρήθηκε ότι οι τιμές που ελήφθησαν για τη φωτοκαταλυτική απόδοση στο συνεχές έργο σύστημα επεξεργασίας NO ήταν χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές που καταγράφηκαν στην περίπτωση του διαλείποντος έργου. Οι χαμηλότερες τιμές της φωτοκαταλυτικής απόδοσης ωστόσο δεν θεωρήθηκαν έκφραση «κατώτερης» φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών ή αδυναμίας τους να χειριστούν περιβάλλοντα ρύπου που χαρακτηρίζονται από συνεχείς συνθήκες ροής αυτού. Σύγκριση και ανάλυση των αντίστοιχων τιμών των φωτοκαταλυτικών ρυθμών για τα δυο συστήματα έδειξε ότι οι τιμές της παραμέτρου r και για τα δυο συστήματα βρέθηκαν να είναι πολύ κοντά, αποτέλεσμα το οποίο αποκάλυψε την ύπαρξη παραπλήσιας φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς για τα υλικά ανεξάρτητα από τις υιοθετούμενες συνθήκες ροής NO. Εξαίρεση βρέθηκε να αποτελεί και πάλι το υλικό CT101, αποτέλεσμα το οποίο ερμηνεύτηκε με βάση τη σημασία της επίδρασης των χαρακτηριστικών του τελικού υμενίου στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική δραστηριότητά του.

Η αντιστοιχία των τιμών του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης για τα δυο διαφορετικής λειτουργίας συστήματα οδήγησε στο συμπέρασμα ότι σε αντίθεση με τη παράμετρο $\eta\%$, ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης, r , θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως μια κοινή μονάδα μέτρησης για την παρουσίαση και τη σύγκριση δύο διαφορετικών λειτουργικών συστημάτων εξαιτίας του ότι στον υπολογισμό της παραμέτρου λαμβάνεται υπόψη και η αρχική συγκέντρωση του ρύπου καθώς και η επιφάνεια του δείγματος αλλά και ο χρόνος ακτινοβολήσης. Αντιθέτως, η φωτοκαταλυτική απόδοση $\eta\%$ αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο που μπορεί να περιγράψει την συμπεριφορά ενός υλικού σε ένα συγκεκριμένο σύστημα και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας.



Σχήμα 6.3 Απεικόνιση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης NO για τα υλικά CT10_i και σύγκριση των δυο συστημάτων επεξεργασίας αερίου NO

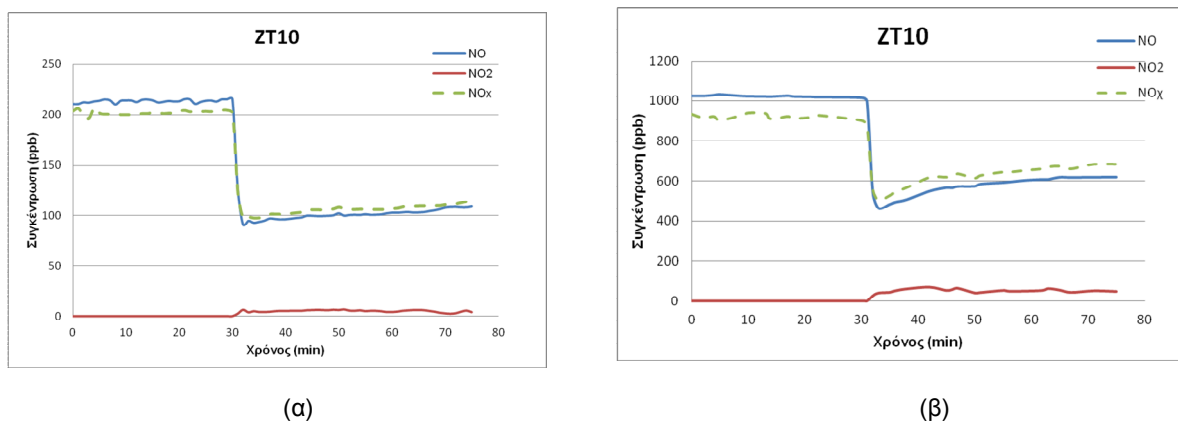
Σε γενικές γραμμές η ικανότητα των υλικών να φωτοοξειδώνουν το NO κάτω από διαφορετικές συνθήκες ροής αερίου ρύπου απέδειξε περίτρανα τις εξαιρετες δυνατότητες της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας και υπογράμμισε τη δυνατότητα εφαρμογής των υλικών αυτών σε περιβάλλοντα συνεχούς μεταβαλλόμενης ροής, όπως είναι το εξωτερικό και το εσωτερικό περιβάλλον όπου η ύπαρξη ρευμάτων αέρα μεταβάλλει συνεχώς τον χρόνο επαφής του ρύπου με τον καταλύτη, με σχετικά υψηλές τιμές των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων και μάλιστα με χαμηλά ποσοστά καταλύτη (10% κ.β). Επιπλέον αφήνει ανοικτό και το ενδεχόμενο ότι μια πιθανή αύξηση της περιεκτικότητας του υλικού σε καταλύτη θα μπορούσε να οδηγήσει σε ακόμη υψηλότερες τιμές φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας κάτω από διαφορετικές συνθήκες ροής ρύπου.

6.3.1.2 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών ZTi έναντι του NO και των οργανικών ρύπων βενζόλιο και τολουόλιο

Σε συνέχεια με τα προηγούμενα φωτοκαταλυτικά πειράματα, σκοπός της σειράς αυτής φωτοκαταλυτικών πειραμάτων ήταν η επιφανειακή τροποποίηση μεταλλικών υποστρωμάτων με νανοκρυσταλλικά υμένια/στρώματα TiO_2 για την ανάπτυξη φωτοκαταλυτικά ενεργών δομικών υλικών, τα οποία μπορούν να αποδειχθούν αποτελεσματικά στον χειρισμό του προβλήματος των αερίων ρύπων. Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών ZTi στο σημείο αυτό στράφηκε στην ικανότητά τους να αποικοδομούν το NO σε περιβάλλοντα χαμηλής συγκέντρωσης NO, $C_{NO} = 200$ ppb, αλλά και υψηλής συγκέντρωσης ρύπου $C_{NO} = 1000$ ppb, καθώς και στους οργανικούς ρύπους BT (βενζόλιο, τολουόλιο) σε αντίστοιχα χαμηλά και υψηλά περιβάλλοντα συγκέντρωσης ρύπων της τάξης των $C_{BT} = 80$ $\mu g/m^3$ και 200 $\mu g/m^3$ αντίστοιχα, προκειμένου να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της χρήσης επιφανειακά τροποποιημένων δομικών υλικών και στον χειρισμό των εκπομπών της κατηγορίας αυτής αστικών ρύπων, η οποία και αποτελεί ίσως τη σημαντικότερη και πιο δύσκολη στον χειρισμό κατηγορία αερίων ρύπων. Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών έναντι υψηλών συγκεντρώσεων ρύπων επιχείρησε δε να δώσει απάντηση στο ερώτημα του κατά πόσο μια μεταβολή στη συγκέντρωση του ρύπου μπορεί να επηρεάσει τη δραστηριότητα του υλικού και κατά πόσο τα υλικά μπορούν να διατηρήσουν την ικανότητά τους ακόμη και σε ακραίες συνθήκες ρύπου.

Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων έναντι του NO κάτω από συνεχείς συνθήκες ροής αερίου ρύπου απέδειξαν ότι και τα τέσσερα δομικά υλικά επιφανειακώς τροποποιημένα με 1, 5, 10 και 15 στρώματα TiO_2 ήταν φωτοκαταλυτικά ενεργά έναντι του NO και για τα δυο περιβάλλοντα αρχικής συγκέντρωσης NO. Αμέσως μετά την έναρξη της ακτινοβολήσεως παρατηρήθηκε μια γρήγορη και έντονη πτώση στην αρχική συγκέντρωση του NO στον θάλαμο, με τη συγκέντρωση του NO να λαμβάνει μια ελάχιστη τιμή στα πρώτα 5min

και στη συνέχεια να αυξάνεται και πάλι σιγά-σιγά προσεγγίζοντας ασυμπτωτικά μια νέα οριακή τιμή ισορροπίας στην έξοδο, όπως φαίνεται και στις γραφικές παραστάσεις του σχήματος 6.4 όπου απεικονίζεται ενδεικτικά η μεταβολή της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης για το υλικό ZT10. Η απότομη μείωση της συγκέντρωσης του NO στην αρχή και οι συγκριτικά χαμηλότερες τιμές της συγκέντρωσης του NO σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας σε σχέση με αυτές που αναφέρθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναφοράς, τα οποία και έδειξαν ότι η επίδραση των παράπλευρων φαινομένων ήταν αμελητέα (ποσοστό μικρότερο του 5%) οδήγησαν με ασφάλεια στο συμπέρασμα ότι η παρατηρούμενη μεταβολή στη συγκέντρωση του NO οφειλόταν αποκλειστικά και μόνο στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του υλικού.



Σχήμα 6.4 Τυπικά διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης των NO, NO₂, NO_x ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης όπως ελήφθη κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για το υλικό ZT10 σε συνθήκες μέγιστης έντασης υπεριώδους ακτινοβολίας και κάτω από συνεχείς συνθήκες ροής ρύπου (2-2.5L/min) για αρχικές συγκεντρώσεις (α) C_{NO} = 200ppb και (β) C_{NO} = 1000 ppb.

Ο υπολογισμός των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων $\eta\%$ και τ επιβεβαίωσε την ικανότητα των υλικών να φωτοκαταλύουν το NO ακόμη και κάτω από ακραίες συγκεντρώσεις ρύπου, υπογραμμίζοντας για ακόμη μια φορά τις απεριόριστες δυνατότητες των φωτοκαταλυτικών υλικών. Παράλληλα ενίσχυσε τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν παραπάνω για τα υλικά CT10_i (παράγραφος 6.3.1.2), σύμφωνα με τα οποία ο αριθμός των εναποτιθέμενων στρωμάτων επηρεάζει τη μετέπειτα φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του υμενίου ως αποτέλεσμα του τρόπου κάλυψης της επιφάνειας του υποστρώματος και της διαμόρφωσης του τελικού πάχους και της μορφολογίας του σχηματιζόμενου υμενίου. Πιο αναλυτικά, όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του πίνακα 6.8 και τα τέσσερα υλικά που εξετάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης και τα οποία είχαν τροποποιηθεί με 1 έως 15, εμφάνισαν σημαντική φωτοκαταλυτική δραστικότητα κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία ακόμη και σε περιβάλλοντα υψηλής συγκέντρωσης ρύπου. Με εξαίρεση το υλικό ZT01, η

φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών σε σύστημα συνεχούς έργου βρέθηκε να χαρακτηρίζεται από φωτοκαταλυτικές αποδόσεις που άγγιξαν σχεδόν ακόμη και το 40% και ρυθμούς φωτοαποικοδόμησης που έφτασαν σχεδόν μέχρι τα 2.8 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$. Σε γενικές γραμμές ωστόσο έγινε αντιληπτό ότι κάτω από τις δεδομένες συνθήκες ροής η φωτοκαταλυτική απόδοση των υλικών ήταν χαμηλότερη για περιβάλλοντα $\text{NO } C_{\text{NO}}=1000\text{ppb}$ ως προς αυτή που αναφέρθηκε για περιβάλλοντα $\text{NO } C_{\text{NO}}=200\text{ppb}$. Το αποτέλεσμα αυτό το οποίο και απέδειξε την ύπαρξη σχέσης εξάρτησης ανάμεσα στην αρχική συγκέντρωση του ρύπου και στην απόδοση του υλικού έρχεται σε συμφωνία με τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που θέλουν την παράμετρο αυτή να βρίσκεται ανάμεσα στους κρίσιμους παράγοντες που επηρεάζουν και καθορίζουν την εξέλιξη και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης αποδείχτηκε ότι για συγκεντρώσεις της τάξης μερικών εκατοντάδων ppb η αύξηση της συγκέντρωσης του NO είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης η% σε ποσοστό που ξεπέρασε ακόμη και το 50% σε ορισμένες περιπτώσεις.

Πίνακας 6.8 Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων όπως ελήφθησαν για τα 4 υλικά ZT_i σε συνεχούς έργου σύστημα επεξεργασίας NO για αρχικές συγκεντρώσεις ρύπου $C_{\text{NO}} = 200\text{ppb}$ και $C_{\text{NO}} = 1000 \text{ ppb}$.

ΥΛΙΚΟ	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ (η%)		Ρυθμός φωτοαποδόμησης ($r: \mu\text{g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	
	200	1000	200	1000
ZT01	29.3	6.5	0.18	0.47
ZT05	57.1	39.6	0.84	2.78
ZT10	47.2	38.7	0.69	2.70
ZT15	44.8	12.7	0.64	0.89

Αναλυτικότερη μελέτη των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων και σύγκριση των αντίστοιχων τιμών των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων που ελήφθησαν για τα υλικά ZT1-ZT15 και για τις δυο αρχικές συγκεντρώσεις NO, αποκάλυψε ότι κάτω από τις επιλεγμένες πειραματικές συνθήκες η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού φαίνεται να βελτιώνεται σημαντικά μετά από εναπόθεση περισσότερων του ενός στρωμάτων φωτοκαταλυτικού υλικού TiO_2 . Βρέθηκε δε να λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της μετά από εναπόθεση 5 στρωμάτων καταλύτη, καθώς η περαιτέρω επιφανειακή τροποποίηση του δομικού υποστρώματος με την εναπόθεση ενός σημαντικά μεγαλύτερου αριθμού στρωμάτων που έφτασε τα 15 στρώματα στο σύνολο οδήγησε σε μια σταδιακή μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού. Χαρακτηριστικά αναφέρεται η αύξηση της τιμής της παραμέτρου η% που αναφέρθηκε για το υλικό ZT5 σε επίπεδα υψηλής συγκέντρωσης NO (1000ppb), η τιμή της οποίας άγγιξε το 40% (η% =39.5%), παρουσιάζοντας μια αύξηση 6 φορές σχεδόν πάνω συγκριτικά με την τιμή των 6.5% που αναφέρθηκε για το υλικό ZT1, ενώ αξίζει να αναφερθεί ότι και για τα δυο

περιβάλλοντα αρχικής συγκέντρωσης NO η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών ZT10 και ZT15 βρέθηκε να είναι σημαντικά υψηλότερη, σχεδόν διπλάσια, ως προς αυτή που αναφέρθηκε για το υλικό ZT1. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τα υλικά CT10, μπορεί να συμπεράνει κανείς με ασφάλεια ότι η επιφανειακή τροποποίηση των υποστρωμάτων με υμένα αποτελούμενα συνολικά από 4-10 εναποτιθέμενα στρώματα υλικού TiO₂, οδηγεί σε βέλτιστες φωτοκαταλυτικές συμπεριφορές και ιδανικές σχέσεις απόδοσης-κόστους για τα παραγόμενα υλικά.

Λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση απόδοσης-κόστους που προέκυψε παραπάνω, η μελέτη της ικανότητας των εν λόγω υλικών να απομακρύνουν φωτοκαταλυτικά τους πτητικούς υδρογονάνθρακες επικεντρώθηκε αποκλειστικά στα υλικά ZT01 και ZT05. Στον πίνακα 6.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που έλαβαν χώρα στο σύστημα διαλείποντος έργου για δυο περιβάλλοντα αρχικής συγκέντρωσης ρύπου C_{BT}=80μg m⁻³ και C_{BT} = 200 μg m⁻³.

Πίνακας 6.9 Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων των ρυθμών φωτοαποικοδόμησης για το NO, το βενζόλιο και το τολουόλιο όπως ελήφθησαν για τα υλικά ZT01 και ZT05 από τα πειράματα φωτοκατάλυσης σε δυο περιβάλλοντα αρχικής συγκέντρωσης ρύπου.

ΥΛΙΚΟ	C _{NO} (μg m ⁻³)		C _{benzene} (μg m ⁻³)		C _{toluene} (μg m ⁻³)	
	250	1250	80	250	70	210
	Ρυθμός Φωτοαποικοδόμησης (r: μg m⁻² s⁻¹)					
ZT01	0.177	0.472	0.001	0.005	0.001	0.006
ZT05	0.84	2.78	0.003	0.01	0.002	0.013

Όπως ήταν αναμενόμενο η φωτοκαταλυτική ικανότητα των υλικών να απομακρύνουν το βενζόλιο και το τολουόλιο βρέθηκε να είναι σημαντικά χαμηλότερη ως προς αυτή που παρατηρήθηκε για το NO. Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός αποικοδόμησης του βενζολίου ήταν χαμηλότερος από ότι του τολουολίου. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να ερμηνευτεί εν μέρει με βάση τους θεωρητικούς ισχυρισμούς σύμφωνα με τους οποίους ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του ρύπου διαφέρει και εξαρτάται από το μοριακό του τύπο της ένωσης. Ειδικότερα, υποστηρίζεται ότι σε μίγμα ξυλολίων, τολουολίου και βενζολίου ταχύτερη φωτοαποικοδόμηση υφίστανται τα παράγωγα του ξυλολίου, ενώ το βενζόλιο και το τολουόλιο δείχνουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα εξαιτίας της σταθερότερης δομής του αρωματικού δακτυλίου τους. Επιπλέον, αναφέρεται ότι η διαφορά στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του υλικού έναντι του βενζολίου και του τολουολίου είναι αποτέλεσμα και της διαφορετικής προσρόφησης των δυο ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη με την πρώτη να εμφανίζει μικρότερη προσρόφηση από ότι η δεύτερη [Strini et al.

2005]. Παρόλα αυτά σε γενικές γραμμές φάνηκε ότι και τα δυο υλικά διατήρησαν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητά τους ακόμη και σε υψηλές συγκεντρώσεις των εν λόγω ρύπων.

6.3.1.3 Συμπεράσματα μελέτης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας δομικών υλικών επιφανειακά τροποποιημένων με νανοκρυσταλλικά υμένια/στρώματα TiO_2 παρασκευασμένα από πάστα Degussa P25

Συνοψίζοντας τα κυριότερα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας δομικών υλικών επιφανειακά τροποποιημένων με υμένια/στρώματα έναντι των δυο κύριων κατηγοριών αστικών ρύπων (NO , βενζόλιο, τολουόλιο) κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας αναφέρονται τα εξής:

- Η εναπόθεση υλικού TiO_2 στην επιφάνεια δομικών υλικών καθιστά τα εν λόγω υλικά φωτοκαταλυτικά ενεργά έναντι των αέριων ρύπων. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εξετάστηκαν δυο κατηγορίες δομικών υλικών, οι οποίες περιλάμβαναν κεραμικά και μεταλλικά πλακίδια επιφανειακά τροποποιημένα με νανοκρυσταλλικά στρώματα TiO_2 παρασκευασμένα από την εμπορικά διαθέσιμη σκόνη Degussa P25. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και οι δυο κατηγορίες υλικών εμφάνισαν αρκετά υψηλές τιμές φωτοκαταλυτικών αποδόσεων έναντι του NO καθώς και έναντι των πτητικών υδρογονανθράκων κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία και μάλιστα σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας και σε επίπεδα συγκεντρώσεων ρύπων αντίστοιχα με αυτά που καταγράφονται για το εξωτερικό περιβάλλον (συνθήκες περιβάλλοντος). Η επιβεβαίωση της ανάπτυξης φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων σε απλά δομικά υλικά αποτελεί εύρημα καίριας σημασίας. Λαμβάνοντας κανείς υπόψη το χαμηλό κόστος παρασκευής και τη δυνατότητα καθολικής εφαρμογής τους σε μια ευρεία γκάμα πρακτικών εφαρμογών σε συνδυασμό με τις αρκετά υψηλές τιμές φωτοκαταλυτικών αποδόσεων που δύναται να ληφθούν από τη χρήση τέτοιων προϊόντων, γίνεται αντιληπτό ότι τα υλικά αυτά αποτελούν μια ισχυρή εναλλακτική στον τομέα της αποκατάστασης της ποιότητας του αέρα στους εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους.
- Τις εξαιρετες ικανότητες των υλικών καθώς και τις απεριόριστες δυνατότητες της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας στην αποκατάσταση της ποιότητας του αέρα σε ένα συνεχώς μεταβαλλόμενο περιβάλλον απέδειξε και η διατήρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού ακόμη και σε συνθήκες υψηλής αρχικής συγκέντρωσης ρύπου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των μεταλλικών πλακιδίων με 1 και 5 στρώματα TiO_2 (ZT01 και ZT05) ακόμη και σε συγκεντρώσεις NO της τάξης των $C_{NO} = 1250 \mu g/m^3$ (1000ppb) και των BT της τάξης των

$C_{BT} = 200-250\mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα, και τα δύο υλικά διατήρησαν μια αρκετά καλή φωτοκαταλυτική συμπεριφορά με τον ρυθμό φωτοαποικοδόμησης για το NO να φτάνει τα $0.47\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ και τα $2.87\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ για τα υλικά ZT1 και ZT5 αντίστοιχα και τους ρυθμούς φωτοαποικοδόμησης για τα βενζόλιο και τολουόλιο να κυμαίνονται από $0.001\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ έως $0.006\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ αντίστοιχα.

- Η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των υλικών κάτω από δυο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ρύπου έδωσε μια πρώτη εικόνα της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του υλικού. Όπως αποδείχτηκε, σε συγκεντρώσεις της κλίμακας των ppb η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των υπό εξέταση οργανικών και ανόργανων ρύπων στον θάλαμο οδήγησε σε μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος.
- Η φωτοκαταλυτική ικανότητα των υλικών έναντι των οργανικών ρύπων του βενζολίου και του τολουολίου βρέθηκε να είναι σημαντικά χαμηλότερη ως προς αυτή που παρατηρήθηκε για το NO. Επιπλέον αποδείχτηκε ότι η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του τολουολίου ήταν υψηλότερη από αυτή του βενζολίου. Το αποτέλεσμα αυτό θεωρείται ότι είναι απόρροια της διαφορετικής ταχύτητας της αντίδρασης των εν λόγω ρύπων με τις οξειδοαναγωγικές ρίζες, καθώς και της διαφορετικής προσρόφησης τους στην επιφάνεια του καταλύτη, παράγοντες οι οποίοι με τη σειρά της εξαρτώνται από τον μοριακό τύπο της ένωσης και τη σταθερότητα του μορίου της.
- Ο αριθμός των εναποτιθέμενων στρωμάτων του φωτοκαταλύτη στην επιφάνεια του υποστρώματος για τον σχηματισμό του τελικού ναοκρυσταλλικού υμενίου βρέθηκε να παίζει σημαντικό ρόλο στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του υλικού. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αποδείχτηκε η ύπαρξη ενός βέλτιστου αριθμού εναποτιθέμενων στρωμάτων TiO_2 , πέραν του οποίου περαιτέρω αύξηση φάνηκε να δυσχεραίνει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού. Η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς του υλικού μέχρι της οριακής αυτής τιμής αποδόθηκε στη θετική επίδραση που μπορεί να έχει η αύξηση του αριθμού των στρωμάτων στη βελτίωση του τρόπου κάλυψης της επιφάνειας του υποστρώματος (με μείωση των ατελειών και γενικότερα των νεκρών σημείων στην επιφάνεια του υποστρώματος) και στην ανάπτυξη δομικά και μορφολογικά άρτιων υμενίων με βέλτιστο πάχος και βέλτιστα επιφανειακά και μορφολογικά χαρακτηριστικά (τραχύτητα και της πολυπλοκότητα). Οι παράγοντες αυτοί με την σειρά τους θεωρείται ότι επηρεάζουν την απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, το μέγεθος της ενεργού επιφάνειας και τέλος την πιθανότητα επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου. Σύγκριση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν και για τις δυο κατηγορίες υλικών CT10i και ZTi

οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η βέλτιστη τιμή του αριθμού των στρωμάτων κυμαίνεται μεταξύ 4-10 στρώματα.

- Η χρήση δυο διαφορετικού τρόπου λειτουργίας συστημάτων επεξεργασίας αέριων ρύπων επιβεβαίωσε τη δυνατότητα διατήρησης της φωτοκαταλυτικής ικανότητας του υλικού κάτω από διαφορετικές συνθήκες ροής ρύπου, συνθήκες οι οποίες χαρακτηρίζουν ένα δυναμικό περιβάλλον όπως είναι το εξωτερικό και εσωτερικό περιβάλλον. Επιπλέον, αποδείχτηκε ότι ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης αποτελεί πιο ακριβή παράμετρο για τη σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών κάτω από διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, ενώ αντίθετα η φωτοκαταλυτική απόδοση η% φάνηκε να αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο για την περιγραφή της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς του υλικού σε ένα δεδομένο σύστημα επεξεργασίας και για καλά ορισμένες συνθήκες λειτουργίας. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενα αποτελέσματα που ελήφθησαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

6.3.2 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δομικών υλικών επιφανειακά τροποποιημένων με υμένα TiO_2 παρασκευασμένα με την τεχνική λύματος-πηκτής (Α΄ Μέρος):

6.3.2.1 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστικότητας υλικών TiO_2 και $TiNO_2$ έναντι του NO . Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας του υμενίου στην απόδοση του υλικού.

Σκοπός της πειραματική ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε ήταν:

- ✓ η μελέτη της δυνατότητας ανάπτυξης δομικών υλικών με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες μέσω του σχηματισμού sol-gel υμενίων διοξειδίου του τιτανίου στην επιφάνεια του υλικού, και η αξιολόγηση της επαγόμενης φωτοκαταλυτικής δραστικότητας με βάση την ικανότητά τους να αποικοδομούν το NO κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και συγκέντρωσης ρύπου
- ✓ η μελέτη της δυνατότητας επέκτασης της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας των υλικών στην περιοχή του ορατού με τροποποίηση της δομής τους με μη-μεταλλικά στοιχεία, και η αξιολόγηση της επαγόμενης φωτοκαταλυτικής δραστικότητας τους στην αποικοδόμηση το NO κάτω από την επίδραση ορατού φωτός σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και συγκέντρωσης ρύπου
- ✓ η μελέτη της επίδρασης της θερμικής κατεργασίας του υλικού στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική συμπεριφορά και απόδοση των υλικών

Ακολουθώντας την πρότυπη διαδικασία, η αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας έγινε με βάση τον υπολογισμό των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων της φωτοκαταλυτικής απόδοσης $\eta\%$ και του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης r , ενώ για το σκοπό αυτό εκτιμήθηκε και η συνέργεια των παράπλευρων φαινομένων στην απομάκρυνση του ρύπου με την πραγματοποίηση πειραμάτων αναφοράς σε κενό θάλαμο κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων αποκάλυψε ότι και τα τέσσερα υλικά TiO_2 , $TiNO_2$, $TiNO_1$ και $TiNO_2$, αποτελούμενα από απλά και ντοπαρισμένα με άζωτο υμένα TiO_2 ήταν φωτοκαταλυτικά ενεργά έναντι του NO κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και σε επίπεδα συγκέντρωσης ρύπου αντίστοιχα με αυτά που καταγράφονται στο εξωτερικό περιβάλλον. Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα που συνοψίζονται στους πίνακες 6.10 και 6.11 με εξαίρεση το υλικό TiO_2 (κεραμικό πλακίδιο επιφανειακά τροποποιημένο με υμένιο TiO_2 , μη θερμικά επεξεργασμένο), το οποίο εμφάνισε τη χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστικότητα, τα υπόλοιπα τρία υλικά εμφάνισαν μια αρκετά καλή φωτοκαταλυτική συμπεριφορά έναντι του NO με τα ποσοστά της φωτοκαταλυτικής

απομάκρυνσης του NO (η%) να αγγίζουν το 60% για το υπεριώδες μετά από 30 λεπτά ακτινοβολίας.

Πίνακας 6.10 Φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των T0_i και TN0_i υλικών κάτω από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας

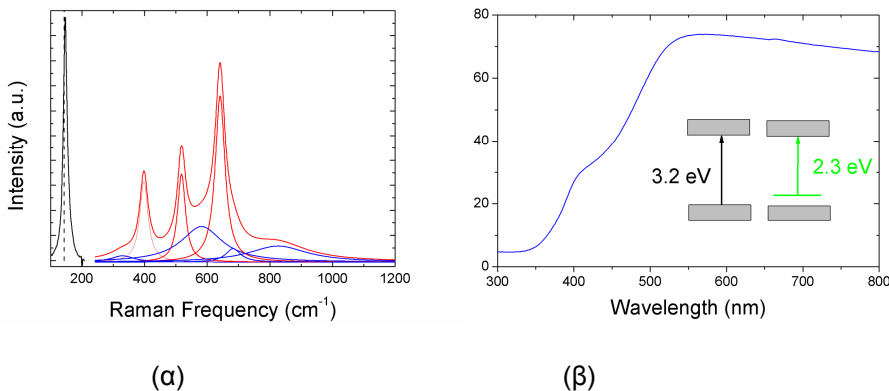
ΥΛΙΚΟ	Ολική Απομάκρυνση NO% (OA%)	% NO Φωτοκαταλυτική Αποδόμηση (η%)	Ρυθμός Φωτοαποικοδόμησης NO (r: $\mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$)
<i>Χωρίς υλικό</i>	37.0	-	-
T01	67.5	31.6	0.04
T02	99.7	63.9	0.057
TN01	98.8	62.9	0.057
TN02	99.6	63.7	0.057

Πίνακας 6.11 Φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των T0_i και TN0_i υλικών στο ορατό

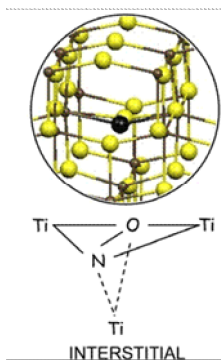
ΥΛΙΚΟ	Ολική Απομάκρυνση NO% (OA%)	% NO Φωτοκαταλυτική Αποδόμηση (η%)	Ρυθμός Φωτοαποικοδόμησης NO (r: $\mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$)
<i>Χωρίς υλικό</i>	34.5	-	-
T01	40.3	13.2	0.027
T02	73.9	46.8	0.049
TN01	51.5	24.4	0.035
TN02	82.4	55.3	0.054

Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των εν λόγω υλικών στο ορατό (Πίνακας 6.11) απέδειξαν ότι η χημική τροποποίηση του ημιαγωγού με ιόντα αζώτου και η «ενσωμάτωση» του τροποποιημένου πλέον ημιαγωγού στο δομικό υλικό οδήγησε σε αύξηση της απορρόφησης της ακτινοβολίας στο ορατό, δίνοντας έτσι ένα ελπιδοφόρο μήνυμα για τη χρήση της τεχνικής αυτή ως τεχνική επέκτασης της απορρόφησης του ημιαγωγού στο ορατό φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και το έναυσμα για την ανάπτυξη, βελτιστοποίηση και χρήση τέτοιων τροποποιημένων συστημάτων στον τομέα της περιβαλλοντικής αποκατάστασης για τον χειρισμό του προβλήματος της αέριας ρύπανσης. Ειδικότερα, σύγκριση των αντίστοιχων τιμών της φωτοκαταλυτικής απόδοσης που ελήφθησαν για τα ντοπαρισμένα και μη ντοπαρισμένα υλικά στο ορατό αποκάλυψε την ύπαρξη μιας διαφοράς στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των πρώτων έναντι των δεύτερων με την τιμή της παραμέτρου να εμφανίζει μια ελαφρώς βελτιωμένη τιμή στο ορατό και για τις δυο κατηγορίες ντοπαρισμένων υμενίων, TN01 TN02, σε σχέση με την τιμή της παραμέτρου για τα αντοπάριστα υμένα, T01 και T02.

Η διαφορά που παρατηρήθηκε στη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των υλικών στο ορατό αποδόθηκε στην επίδραση της εισαγωγής των ατόμων του αζώτου στο πλέγμα του TiO_2 . Όπως φάνηκε και από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από μετρήσεις ανάκλασης υπεριώδους-ορατού η εισαγωγή των ατόμων αζώτου είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού από 3.2 σε 2.3eV και τη μετατόπιση της απορρόφησης του ημιαγωγού σε μήκη κύματος πάνω από 500 nm, όπου και παρατηρήθηκαν ισχυρά φαινόμενα ανάκλασης όπως φαίνεται και από το Σχήμα 6.4β. Περαιτέρω εξέταση της δομής του ντοπαρισμένου υλικού με την εφαρμογή μετρήσεων φασματοσκοπίας Raman επιβεβαίωσε δε τα αποτελέσματα των μετρήσεων ανάκλασης υπεριώδους-ορατού και δικαιολόγησε την ύπαρξη διαφοράς στη φωτοδραστικότητα των ντοπαρισμένων υλικών στο ορατό σε σχέση με τα μη-ντοπαρισμένα υλικά. Η εμφάνιση κορυφών στα 585, 680 και 815 cm^{-1} (Σχήμα 6.4 (α)) υπέδειξε την εισαγωγή ιόντων αζώτου στο πλέγμα του καταλύτη και μάλιστα σε ενδοπλεγματικές θέσεις του TiO_2 ως επί το πλείστον κοντά στην επιφάνεια των σχηματιζόμενων νανοκρυστάλλων, των οποίων το μέγεθος υπολογίστηκε στη συνέχεια στα 8 nm περίπου.



Σχήμα 6.5 Τυπικά διαγράμματα (α) φασματοσκοπίας Raman και (β) τεχνικής ανάκλασης υπεριώδους-ορατού όπως ελήφθησαν για το υλικό TiO_2



Σχήμα 6.6 Σχηματική αναπαράσταση ενδοπλεγματικής τοποθέτησης του ατόμου του αζώτου στη δομή του TiO_2

Το δίχως άλλο, από τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων αποδείχτηκε η ικανότητα των επιφανειακά τροποποιημένων με TiO_2 δομικών υλικών να απομακρύνουν φωτοκαταλυτικά το NO αξιοποιώντας την υπεριώδη ακτινοβολία αλλά κυρίως το ορατό φως. Στο σημείο αυτό αξίζει να παρατηρηθεί ότι σε γενικές οι τιμές των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων στο ορατό ήταν χαμηλότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές που αναφέρθηκαν για το υπεριώδες. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σαφώς αναμενόμενο δεδομένου του διαφορετικού ποσοστού φωτεινής ροής που απορροφάται από το υλικό κάτω από τα δυο είδη ακτινοβολίας, ενώ μπορεί να ερμηνευτεί και από τις διαφορετικές ταχύτητες της αντίδρασης φωτοαποικοδόμησης του ρύπου [Binas,Katsanaki.et al.2011] και σαφώς δεν αποτελεί έκφραση μιας «κατώτερης» φωτοκαταλυτικής ικανότητας των υλικών να αποικοδομούν το NO στο ορατό.

Η μελέτη που εκπονήθηκε στο στάδιο αυτό ωστόσο έφερε στο φως και άλλο ένα συμπέρασμα εξέχουσας σημασίας. Ειδικότερα, η σύγκριση των αντίστοιχων τιμών των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων που ελήφθησαν για τα θερμικά επεξεργασμένα και μη υμένα αποκάλυψε την επίδραση της θερμικής κατεργασίας του εναποτιθέμενου υμενίου στη μετέπειτα συμπεριφορά και απόδοση του υλικού. Όπως γίνεται ορατό και από τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πινάκων 6.10 και 6.11 τα θερμικά επεξεργασμένα υμένα T02 και TN02 χαρακτηρίζονται από υψηλότερες τιμές των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων. Η βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των θερμικά κατεργασμένων υμενίων ερμηνεύτηκε με βάση τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που θέλουν τη θερμική κατεργασία να παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στη διαμόρφωση της τελικής κρυσταλλικής δομής του καταλύτη (δομή ανατάση ή ρουτιλίου) όσο και των μορφολογικών και επιφανειακών χαρακτηριστικών του υλικού (μέγεθος σωματιδίων, τραχύτητα, πολυπλοκότητα επιφάνειας), καθώς και στην τελική σύσταση του υμενίου (απομάκρυνση διαλύτη) αλλά και στη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης (ηλεκτρικές, αγώγιμες ιδιότητες του καταλύτη). Οι παράγοντες αυτοί δρουν καταλυτικά στην πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Μια πιο προσεχτική ωστόσο εξέταση των αποτελεσμάτων αποκάλυψε ότι η επίδραση της θερμικής κατεργασίας στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού φάνηκε να είναι ισχυρότερη για τα απλά/αντοπάριστα υλικά TiO_2 , T01 και T02, από ότι για τα ντοπαρισμένα, TN01 και TN02, τόσο κάτω από το ορατό φως όσο και κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία. Ειδικότερα, η τιμή της φωτοκαταλυτικής απόδοσης βρέθηκε να αυξάνεται 2 και 3 φορές στο υπεριώδες και το ορατό αντίστοιχα μετά από θερμική κατεργασία του υμενίου. Αντίθετα, η επίδραση της θερμικής κατεργασίας στην περίπτωση των ντοπαρισμένων υμενίων (TN01 και TN02) φάνηκε να γίνεται σημαντική μόνο κάτω από το ορατό φως. Χαρακτηριστικό είναι ότι ενώ στην περίπτωση του ορατού τόσο οι τιμές της φωτοκαταλυτικής απόδοσης όσο και του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης σχεδόν διπλασιάστηκαν μετά τη θερμική κατεργασία του υλικού (από $\eta\%=24.4$ η τιμή της $\eta\%$ γίνεται

$\eta\%=55.3$, ενώ από $r=0.035 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ η τιμή του r γίνεται $r=0.054\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$), στην περίπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας και οι δυο κατηγορίες υλικών, θερμικά και μη-θερμικά κατεργασμένα υμένα, βρέθηκαν να παρουσιάζουν παρόμοια φωτοκαταλυτική συμπεριφορά με τις τιμές των φωτοκαταλυτικών αποδόσεων να διαφέρουν ελάχιστα και τον ρυθμό φωτοαποικοδόμησης να παίρνει παραπλήσιες τιμές. Η διαφορετική επίδραση της θερμικής κατεργασίας για τα ντοπαρισμένα και μη-ντοπαρισμένα υμένα κάτω από τα δυο διαφορετικά είδη ακτινοβολίας τονίζει την πολυπλοκότητα του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης και υπογραμμίζει τη σημασία της επίδρασης των παραπάνω παραμέτρων, όπως είναι η κρυσταλλική δομή, η σύνθεση του ημιαγωγού, το μέγεθος των σωματιδίων, τα επιφανειακά χαρακτηριστικά κτλ., στην πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

6.3.2.2 Συμπεράσματα μελέτης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών T0₁ και TN0₁

Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας κεραμικών πλακιδίων επιφανειακά τροποποιημένων με ντοπαρισμένα και μη-ντοπαρισμένα με άζωτο sol-gel υμένα TiO_2 έναντι του NO κάτω από την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας οδήγησε στα εξής βασικά συμπεράσματα:

- Η εναπόθεση sol-gel υμενίων TiO_2 στην επιφάνεια δομικών υλικών καθιστά τα εν λόγω υλικά φωτοκαταλυτικά ενεργά έναντι του NO. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εξετάστηκαν κεραμικά πλακίδια επιφανειακά τροποποιημένα με τέσσερα διαφορετικά υμένα παρασκευασμένα με την τεχνική sol-gel, τα οποία διέφεραν τόσο όσο προς τη σύστασή τους όσο και ως προς την μετέπειτα κατεργασία τους (υλικά τροποποιημένα και μη με άζωτο, υλικά θερμικά κατεργασμένα και μη). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και οι 4 κατηγορίες υλικών εμφάνισαν αρκετά υψηλές τιμές φωτοκαταλυτικών αποδόσεων έναντι του NO κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία και μάλιστα σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας και σε επίπεδα συγκεντρώσεων ρύπου αντίστοιχα με αυτά που καταγράφονται για το εξωτερικό περιβάλλον. Με εξαίρεση το υλικό T0₁ (καθαρό υμένο TiO_2 χωρίς θερμική κατεργασία) η χρήση των υπόλοιπων υλικών οδήγησε στην πλήρη απομάκρυνση του NO από τον θάλαμο αντίδρασης σε διάστημα 30 λεπτών με τη φωτοκαταλυτική διεργασία να αποτελεί την κύρια αιτία πίσω από το αποτέλεσμα αυτό (η τιμή της φωτοκαταλυτικής απόδοσης ήταν περίπου 63% έναντι του ποσοστού των παράπλευρων απωλειών που ήταν περίπου 37%). Η επιβεβαίωση της ανάπτυξης φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων σε απλά δομικά υλικά μέσω της επιφανειακής τροποποίησής τους με υμένα sol-gel ενισχύει τα προηγούμενα αποτελέσματα που ελήφθησαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης και τονίζει τη σημασία της

φωτοκαταλυτικής διεργασίας ως ισχυρή εναλλακτική στον τομέα της αποκατάστασης της ποιότητας του αέρα.

- Η μελέτη των ντοπαρισμένων με άζωτο sol-gel υμενίων TiO_2 έφερε στο φως τη δυνατότητα επέκτασης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού και στο ορατό με καλές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις σε συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες. Συγκρίνοντας την απόδοση ντοπαρισμένων και μη-ντοπαρισμένων υμενίων έγινε αντιληπτή η υπεροχή της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των ντοπαρισμένων υμενίων στο ορατό. Σε γενικές γραμμές για χρονική διάρκεια ακτινοβολήσης 30min η φωτοκαταλυτική απόδοση των TN01 και TN02 υλικών υπολογίστηκε στο ~24% και στο ~55% αντίστοιχα και ο ρυθμός αποικοδόμησης στα $0.035 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ και $0.054 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι σε περίπτωση όπου δεν εμφανιστούν φαινόμενα απενεργοποίησης του καταλύτη είναι δυνατή η πλήρης απομάκρυνση/οξειδωση του αέριου ρύπου σε διάστημα μικρότερο από 2h σε διαλείποντος έργου σύστημα επεξεργασίας αερίων ρύπων. Περαιτέρω ανάλυση των χαρακτηριστικών του υμενίου (μετρήσεις μικροσκοπίας Raman και μετρήσεις ανάκλασης υπεριώδους-ορατού) αποκάλυψε τη μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού στα 2.3eV λόγω της εισαγωγής των ιόντων αζώτου σε ενδοπλεγματικές θέσεις του TiO_2 .
- Η θερμική κατεργασία των εναποτιθέμενων στην επιφάνεια υμενίων TiO_2 είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών. Ωστόσο σύγκριση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν για τροποποιημένα και μη sol-gel υμένια (υλικά T0i και TN0i) αποκάλυψε ότι η επίδραση αυτή ήταν εντονότερη για τα απλά υμένια TiO_2 από ότι για τα ντοπαρισμένα, με το υλικό T01 να εμφανίζει τη χειρότερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά.

6.3.3 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δομικών υλικών επιφανειακά τροποποιημένων με υμένια TiO_2 παρασκευασμένα με την τεχνική λύματος-πηκτής (B' Μέρος):

Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικού NFT, επίδραση εξωτερικών παραγόντων στη φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος και μελέτη της κινητικής αποδόμησης του ρύπου.

Σκοπός της πειραματικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε ήταν:

- ✓ η μελέτη της δυνατότητας επέκτασης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υμενίου TiO_2 να αποικοδομεί το NO σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας και σε συστήματα συνεχούς έργου κάτω από την επίδραση της ορατής ακτινοβολίας μέσω της τροποποίησής του με σύστημα φθορίου και αζώτου
- ✓ η διερεύνηση της σχέσης ανάμεσα στην αρχική συγκέντρωση του ρύπου και στη φωτοκαταλυτική απόδοση του υλικού και η μελέτη της κινητικής αποδόμησης του NO κάτω από τα δύο είδη ακτινοβολίας, υπεριώδη και ορατή
- ✓ η μελέτη της επίδρασης της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην απόδοση του συστήματος και στον ρυθμό της αντίδρασης και η μοντελοποίηση της σχέσης αυτής για χαμηλές και υψηλές συγκεντρώσεις του NO
- ✓ η μελέτη της ικανότητας του καταλύτη να αναγεννιέται και να δίνει επαναλήψιμα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα καθώς και η διερεύνηση της πιθανότητας απενεργοποίησής του λόγω σχηματισμού και συσσώρευσης νιτρικών προϊόντων στην επιφάνεια

6.3.3.1 Χαρακτηρισμός της επιφάνειας του NFT υλικού

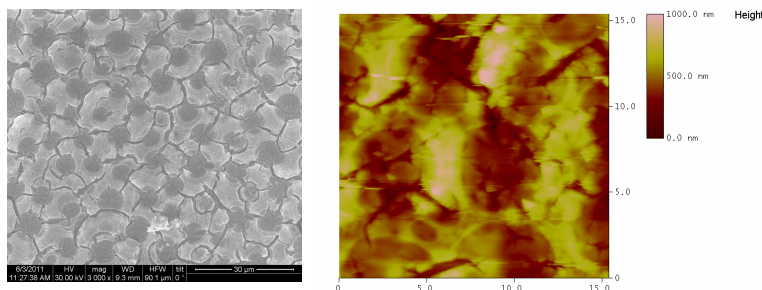
Ο χαρακτηρισμός του σχηματιζόμενου υμενίου αποτέλεσε σημαντικό κομμάτι της έρευνας. Κύριος στόχος ήταν η επιβεβαίωση της εισαγωγής του αζώτου και του φθορίου στο πλέγμα του TiO_2 , ενώ παράλληλα ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μελέτη της δομής των επιφανειακών και μορφολογικών του χαρακτηριστικών εξαιτίας της θεμελιώδους σημασίας που αυτά αποκτούν στη μετέπειτα πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπικής ανάλυσης φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (X-ray photoelectron spectroscopic analysis) επιβεβαίωσαν την εισαγωγή τ αζώτου και φθορίου στο πλέγμα του TiO_2 , οι ατομικές συγκεντρώσεις των οποίων βρέθηκαν να είναι της τάξης του 1.5% και 4.9% αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύθηκε από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της οπτικής απορρόφησης του υλικού, σύμφωνα με τα οποία η οπτική απορρόφηση βρέθηκε να εκτείνεται μέχρι και τα 510 nm υποδεικνύοντας έτσι τη μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού στα 2.43 eV [Kontos et al. 2011], καθώς και από τα

αποτελέσματα της ηλεκτρονικής παραμαγνητικής φασματοσκοπίας, τα οποία και αποκάλυψαν την παρουσία N-spin ειδών με υψηλή ευαισθησία στο ορατό φως υποστηρίζοντας έτσι την εμφάνιση συνεργούς δράσης ανάμεσα στις προσμίξεις φθορίου και αζώτου.

Από την άλλη, τα φάσματα που ελήφθησαν από την εφαρμογή των τεχνικών της περίθλασης ακτίνων X και της μικρο-φασματοσκοπίας Raman απέδειξαν την ανάπτυξη της κρυσταλλικής δομής του ανατάση ως κύρια φάση του υλικού και τη δομή του μπρουκίτη ως δευτερεύουσα. Τέλος τα αποτελέσματα της AFM και SEM (Σχήμα. 6.6) έφεραν στο φως την ανάπτυξη μια επιφάνειας με σχετικά μεγάλο επιφανειακό ανάπτυσμα ($136\text{m}^2/\text{g}$), υψηλό πορώδες (48%) χαρακτηριζόμενη μικροσκοπικά από μια σχετικά στενή κατανομή μεγέθους πόρων της τάξης των 2-10 nm και μια μεσοπορώδη δομή, και μακροσκοπικά μια μακροπορώδη τακτική επιφανειακή μορφολογία (macro porous regular morphology) με κυκλικούς κρατήρες διαμέτρου 5-8 μm και βάθους 400 nm περίπου.

Η ανάπτυξη μιας τέτοιας επιφανειακής μορφολογίας θεωρήθηκε ιδιαίτερα σημαντική για τη μετέπειτα συμπεριφορά του υμενίου καθώς θεωρείται ότι εξασφαλίζει μια σχετικά μεγάλης κλίμακας επιφανειακή τραχύτητα χωρίς ωστόσο να επηρεάζεται η προσρόφηση του υμενίου στο υπόστρωμα, αυξάνοντας έτσι την πραγματική ενεργό επιφάνεια και διευκολύνοντας την «ύγρανσή» της και την προσρόφηση των ρύπων σε αυτή.



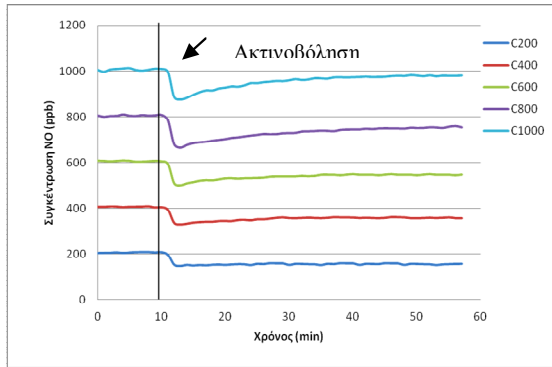
Εικόνα 6.1 Εικόνες SEM και AFM της επιφάνειας του NFT sol-gel υμενίου

6.3.3.2 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικού κάτω από συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας (10 λάμπες)

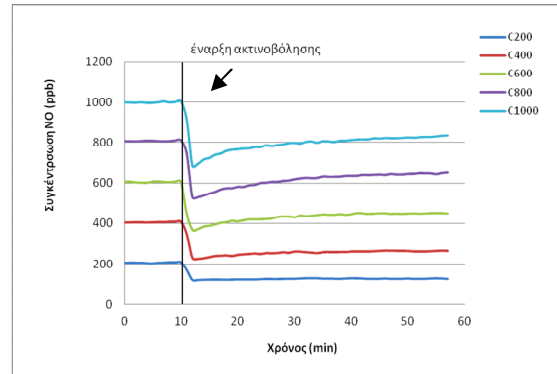
Κύριος στόχος του πρώτου μέρους της πειραματικής μελέτης ήταν η απόκτηση μιας πρώτης αλλά σαφούς εικόνας των φωτοκαταλυτικών δυνατοτήτων του NFT υλικού να αξιοποιεί πλήρως την ορατή/υπεριώδη ακτινοβολία και να αποικοδομεί το NO. Για την ικανοποίηση του στόχου αυτού και λαμβάνοντας υπόψη τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που υποστηρίζουν ότι όσο μεγαλύτερη η ένταση του φωτός που φθάνει στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη τόσο υψηλότερη και η απόδοση του υλικού, τα πειράματα έλαβαν χώρα υπό μέγιστη ένταση ακτινοβολίας για την παροχή της οποίας ενεργοποιήθηκαν όλοι οι λαμπτήρες

στον περιβαλλοντικό θάλαμο (10 λάμπες). Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού εξετάστηκε για πέντε περιβάλλοντα αρχικής συγκέντρωσης ρύπου και ειδικότερα για $C_{NO}=200, 400, 600, 800$ και 1000ppbv με απώτερο σκοπό την αξιολόγηση της ικανότητας του υλικού να διατηρεί τη δραστηριότητά του ακόμη και για υψηλές συγκεντρώσεις ρύπου, ενώ παράλληλα δόθηκε και η δυνατότητα μια πρώτης συσχέτισης της αρχικής συγκέντρωσης του NO με την απόδοση του υλικού.

Τα πειραματικά αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι το NFT υμένιο ήταν φωτοκαταλυτικά ενεργό έναντι του NO στο υπεριώδες αλλά κυρίως στο ορατό φως, υπογραμμίζοντας έτσι τη δυνατότητα χρήσης του σε καθημερινές πρακτικές εφαρμογές, και μάλιστα βρέθηκε να διατηρεί τη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα κάτω από συνεχείς συνθήκες ροής του ρύπου ακόμη και στις υψηλές συγκεντρώσεις. Όπως φαίνεται και από τις γραφικές παραστάσεις του σχήματος 6.7 όπου απεικονίζεται η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβόλησης, αμέσως μετά την παροχή ακτινοβολίας στο σύστημα (ενεργοποίηση λαμπτήρων) η τιμή της συγκέντρωσης του NO παρουσίασε μια έντονη διακύμανση λαμβάνοντας μια ελάχιστη τιμή όπου παρέμεινε για ένα σύντομο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια άρχισε σιγά-σιγά να αυξάνει προσεγγίζοντας μια νέα κατάσταση ισορροπίας στην έξοδο. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του NO που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων αποδείχτηκε ότι οφειλόταν αποκλειστικά και μόνο στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του NFT υλικού σύμφωνα δε και με τα αποτελέσματα των πειραμάτων αναφοράς που εκπονήθηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, τα οποία και παρουσιάζονται στο σχήμα 6.8, και που όπως φαίνεται από τα λαμβανόμενα διαγράμματα $C_{NO}-t$ κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες η συγκέντρωση του NO στον θάλαμο παρέμεινε σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου. Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο η σταθερότητα του συστήματος δεν αποδίδεται στην ανυπαρξία παράπλευρων φαινομένων αλλά αντιθέτως αποδίδεται είτε στη μικρή τους ένταση, η οποία ποσοτικά δεν ξεπερνά το 5% (όρια διακύμανσης αναλυτή μέτρησης αζωτοξειδίων), ή στη μικρή τους διάρκεια όπου η αποκατάσταση της ισορροπίας και η επαναφορά της συγκέντρωσης πάλι στα αρχικά επίπεδα γίνεται πολύ γρήγορα.

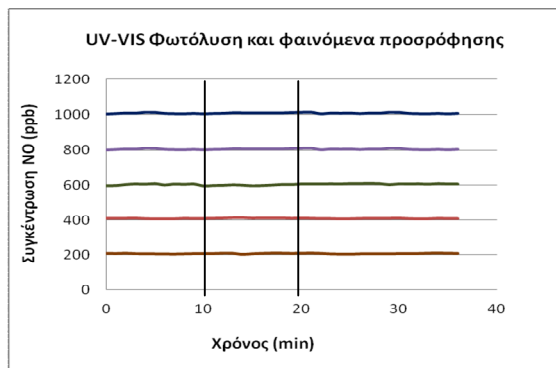


(α) -vis

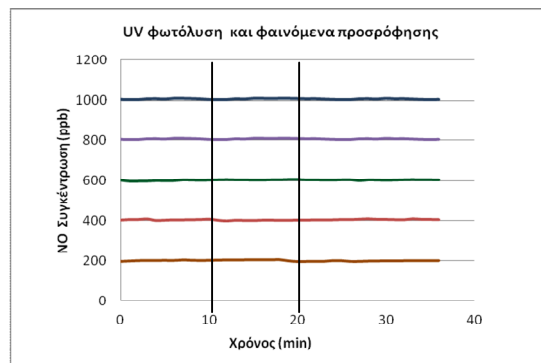


(β)-uv

Σχήμα 6.7 Μεταβολή της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο όπως καταγράφηκε κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν κάτω από την α) ορατή και β) υπεριώδη ακτινοβολία για το υλικό NFT. Στο διάγραμμα διακρίνονται δυο φάσεις: στην α' φάση (0-10min) το αέριο μείγμα οδηγείται μέσω της βασικής γραμμής μεταφοράς στον φωτοκαταλυτικό θάλαμο και το σύστημα αφήνεται σε ισορροπία χωρίς τη χρήση ακτινοβολίας. Κατά τη διάρκεια της β' φάσης (10-55 min) ενεργοποιούνται οι λαμπτήρες και το σύστημα αφήνεται να ισορροπήσει και πάλι στη νέα κατάσταση.



(α)



(β)

Σχήμα 6.8 Μεταβολή της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο όπως καταγράφηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναφοράς σε κενό θάλαμο που πραγματοποιήθηκαν κάτω από το α) ορατό φως και την β) υπεριώδη ακτινοβολία για το υλικό NFT. Στο διάγραμμα διακρίνονται τρεις φάσεις: στην α' φάση (0-10min) το αέριο μείγμα οδηγείται μέσω της γραμμής παράκαμψης στον αναλυτή προκειμένου να ρυθμιστεί η αρχική συγκέντρωση του NO. Στην β' φάση (10-20 min) το αέριο μείγμα οδηγείται μέσω της βασικής γραμμής μεταφοράς στον φωτοκαταλυτικό θάλαμο και το σύστημα αφήνεται σε ισορροπία χωρίς τη χρήση ακτινοβολίας. Στο σημείο αυτό εκτιμάται η μεταβολή στη συγκέντρωση του NO που οφείλεται σε τυχόν διαρροές και προσρόφηση του ρύπου στα τοιχώματα του θαλάμου. Κατά τη διάρκεια της γ' φάσης (20-36 min) ενεργοποιούνται οι λαμπτήρες και το σύστημα αφήνεται να ισορροπήσει και πάλι. Στο σημείο αυτό εκτιμάται η μεταβολή στη συγκέντρωση του NO που οφείλεται σε φαινόμενα φωτόλυσης.

Η ποσοτικοποίηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού NFT έναντι του NO έγινε με τον υπολογισμό της παραμέτρου της φωτοκαταλυτικής απόδοσης $\eta\%$ και του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης r όπως αυτές ορίζονται από τις εξισώσεις 6.1 και 6.4.

Πίνακας 6.12 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα NFT υλικού έναντι του NO σε συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας (10 λαμπτήρες) ορατού και υπεριώδους φωτός για πέντε αρχικές συγκεντρώσεις ρύπου

Συγκέντρωση	<i>200 ppb</i>	<i>400 ppb</i>	<i>600 ppb</i>	<i>800 ppb</i>	<i>1000 ppb</i>
$\eta_{vis} (\%)$	24.2	12.2	9.9	6.7	2.8
$\eta_{UV} (\%)$	38.6	35.0	25.9	20.1	17.4
$r_{vis} (\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ s})$	0.55	0.54	0.66	0.57	0.31
$r_{UV} (\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ s})$	0.86	1.50	1.61	1.76	1.83

Όπως φαίνεται από τα λαμβανόμενα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που συνοψίζονται στον πίνακα 6.12, το υλικό πράγματι εμφάνισε μια αρκετά καλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα κάτω από το ορατό φως σε συγκεντρώσεις ρύπου αντίστοιχες με αυτές που καταγράφονται στο εξωτερικό περιβάλλον (200ppb) σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Αξίζει να αναφερθεί ότι η τιμή της φωτοκαταλυτικής απόδοσης που υπολογίστηκε στα πλαίσια της παρούσας πειραματικής μελέτης για τις συγκεντρώσεις αυτές ($\eta = 24.2\%$) αποτελεί μια από τις υψηλότερες τιμές φωτοκαταλυτικών αποδόσεων που αναφέρθηκαν μέχρι τώρα στην βιβλιογραφία της φωτοκατάλυσης για το ορατό σε πραγματικές συνθήκες και είναι συγκρίσιμη με αυτή που έχει αναφερθεί από τους Yu et al. [2009] κατά τη διάρκεια φωτοκαταλυτικών πειραμάτων με στόχο τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υμενίων TiO_2 ντοπαρισμένα με άνθρακα, ενώ είναι ελαφρώς χαμηλότερη από αυτή που αναφέρθηκε από τους Yin et al. [2008], οι οποίοι στην εργασία τους ανέφεραν την επίτευξη φωτοκαταλυτικών αποδόσεων της τάξης του 27% από υμένια TiO_2 ντοπαρισμένα με άζωτο χρησιμοποιώντας ωστόσο ως πηγές ακτινοβολίας διόδους εκπομπής φωτός με μέγιστο εκπομπής στα 445 nm. Και στα πλαίσια της παρούσας μελέτης η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού στο υπεριώδες βρέθηκε να είναι υψηλότερη συγκριτικά με αυτή που αναφέρθηκε για το ορατό. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο δεδομένης της διαφορετικής δυνατότητας που εμφανίζει ο καταλύτης να αξιοποιεί τα δυο αυτά είδη ακτινοβολίας.

Για υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις ρύπου παρατηρήθηκε μια σταδιακή μείωση του ποσοστού του ρύπου που απομακρύνεται φωτοκαταλυτικά κάτω από τις δεδομένες συνθήκες ροής, σύμφωνα με τις χαμηλότερες τιμές της παραμέτρου $\eta\%$, ωστόσο η επίδραση βρέθηκε να είναι πολύ πιο έντονη στο ορατό φως όπου η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του NFT υλικού φάνηκε να δυσχεραίνεται σημαντικά για αρχικές συγκεντρώσεις NO πάνω από 600ppb. Ειδικότερα έγινε αντιληπτό ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του NO από τα 200ppb στα 400ppb οδήγησε αρχικά σε μια απώλεια της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του υλικού

κατά 50%, και στη συνέχεια οδήγησε σε σταδιακή αδρανοποίηση-απενεργοποίησή του καταλύτη με την τιμή της φωτοκαταλυτικής απόδοσης να πέφτει κάτω από το 7% και να αγγίζει το 2.8% για τις υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης των 800ppb και 1000ppb αντίστοιχα. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στο υπεριώδες όπου η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του NO είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος. Ωστόσο στην περίπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας η παρατηρούμενη μείωση δεν ξεπέρασε συνολικά σε ποσοστό το 55% και το υλικό φάνηκε να διατηρεί μια αρκετά υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ακόμα και σε υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις NO με τις τιμές της φωτοκαταλυτικής απόδοσης να ξεπερνάνε το 15% ακόμη για την υψηλότερη συγκέντρωση των 1000ppb.

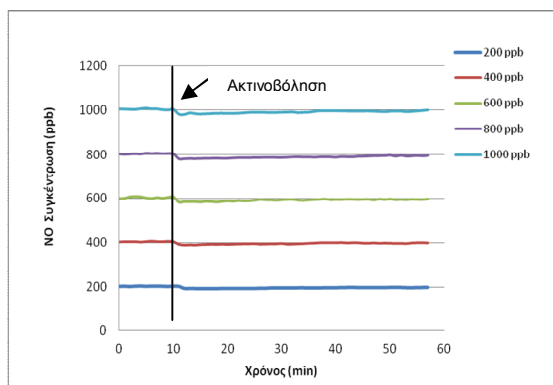
Τη διαφορετική επίδραση του είδους της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του υλικού επιβεβαίωσε και η μεταβολή του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης με αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου για τα δυο είδη ακτινοβολίας. Ειδικότερα παρατηρήθηκε ότι κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία η τιμή του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης παρουσίασε μια συνεχή ανοδική πορεία με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου λαμβάνοντας τη μέγιστη τιμή των $1.83\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ για συγκεντρώσεις της τάξης των $C_{\text{NO}}=1000\text{ppb}$. Από την άλλη μεριά η μελέτη των αντίστοιχων τιμών της παραμέτρου r στο ορατό αποκάλυψε τη σταδιακή εμφάνιση ενός είδους «κορεσμού» στον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO. Ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης βρέθηκε να αυξάνει αρχικά μέχρι τα 600ppb και στη συνέχεια να μειώνεται και πάλι λαμβάνοντας έτσι μια μέγιστη τιμή $r=0.66\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ και ορίζοντας ένα ανώτατο όριο ως προς το ποσό του NO που μπορεί να οξειδωθεί φωτοκαταλυτικά στη μονάδα του χρόνου και ανά επιφάνεια καταλύτη κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (ονομαστική ένταση ορατού φωτός $7.6\text{W}/\text{m}^2$, ρυθμός ροής αερίου ρύπου 2-2.5L/min, μέγεθος επιφάνειας τροποποιημένης με υλικό καταλύτη 0.00395m^2).

Η μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου και η εμφάνιση ανώτατου ορίου στη φωτοδραστικότητα του υλικού αποτέλεσε μια πρώτη ένδειξη των διαφορετικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κάτω από τα δυο αυτά διαφορετικά είδη ακτινοβολίας που όπως φαίνεται παίζουν καθοριστικό ρόλο στην πορεία και απόδοση της όλης φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

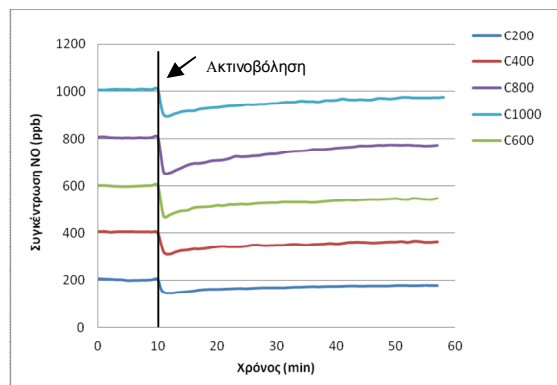
6.3.3.3 Επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού

Η συγκριτική μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών στο ορατό και στο υπεριώδες φως έδωσε μια πρώτη εικόνα της επίδρασης της ακτινοβολίας στη φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος. Ωστόσο σύμφωνα με θεωρητικούς ισχυρισμούς

η απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος δεν είναι συνάρτηση μόνο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας αλλά εξαρτάται και από την συνολική ένταση που φθάνει στην επιφάνεια του υλικού. Για τη διερεύνηση της σχέσης αυτής φωτοκαταλυτικά πειράματα εκπονήθηκαν σε συνθήκες χαμηλότερης έντασης ακτινοβολίας με μεταβολή του αριθμού των ενεργοποιημένων λαμπτήρων στο θάλαμο (1 και 2 λαμπτήρες). Στα σχήματα 6.9 και 6.10 και στον πίνακα 6.13 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων όπως ελήφθησαν από τα φωτοκαταλυτικά πειράματα που εκπονήθηκαν σε συνθήκες χαμηλότερης έντασης ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας.

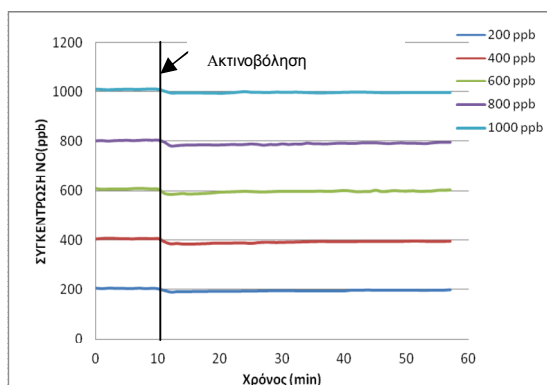


(α) 1-vis

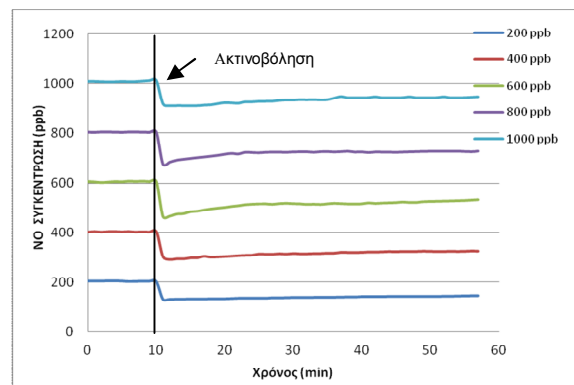


(β) 1-uv

Σχήμα 6.9 Μεταβολή της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβόλησης όπως καταγράφηκε κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν κάτω από την επίδραση α) 1 λάμπας Vis και β) 1 λάμπας UV για το υλικό NFT



(α) 2-vis



(β) 2-uv

Σχήμα 6.10 Μεταβολή της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβόλησης όπως καταγράφηκε κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν κάτω από την επίδραση α) 2 λαμπτήρων Vis και β) 2 λαμπτήρων UV για το υλικό NFT

Πίνακας 6.13 Συνοπτικός πίνακας των τιμών της φωτοκαταλυτικής απόδοσης η% όπως υπολογίστηκε από τα φωτοκαταλυτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κάτω από διαφορετικές συνθήκες έντασης ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας για πέντε αρχικές συγκέντρωσης NO

		Φωτοκαταλυτική Απόδοση η%				
		<i>200 ppb</i>	<i>400 ppb</i>	<i>600 ppb</i>	<i>800 ppb</i>	<i>1000 ppb</i>
	<i>Αριθμός λαμπτήρων</i>					
<i>visible</i>	<i>1</i>	<i>2.7</i>	<i>1.7</i>	<i>1.4</i>	<i>1.2</i>	<i>1.0</i>
	<i>2</i>	<i>3.7</i>	<i>2.3</i>	<i>2.1</i>	<i>1.4</i>	<i>1.3</i>
	<i>10</i>	<i>24.2</i>	<i>12.2</i>	<i>9.9</i>	<i>6.7</i>	<i>2.8</i>
<i>UV</i>	<i>1</i>	<i>12.1</i>	<i>10.4</i>	<i>9.1</i>	<i>4.2</i>	<i>3.5</i>
	<i>2</i>	<i>29.0</i>	<i>19.0</i>	<i>13.4</i>	<i>9.7</i>	<i>6.4</i>
	<i>10</i>	<i>38.6</i>	<i>35.0</i>	<i>25.9</i>	<i>20.1</i>	<i>17.4</i>

Τα λαμβανόμενα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που θέλουν την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να επηρεάζει την απόδοση του φωτοκαταλύτη και έρχονται σε συμφωνία με προηγούμενα αποτελέσματα και συμπεράσματα τα οποία παρουσιάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Η μείωση της έντασης της ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού έναντι του NO σύμφωνα με τις τιμές της παραμέτρου η%. Ωστόσο έγινε άμεσα ορατό ότι η μείωση της ακτινοβολίας του ορατού φωτός ήταν καθοριστικής σημασίας για την απόδοση του συστήματος όπου και παρατηρήθηκαν ανασταλτικά φαινόμενα, φαινόμενα «αδρανοποίησης» του καταλύτη, με τις τιμές της παραμέτρου να φθάνουν σχεδόν στο μηδέν για υψηλές τιμές της συγκέντρωσης του NO ($\eta < 1.5\%$ για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις των 800ppb και 1000ppb), υπογραμμίζοντας έτσι τη θεμελιώδη σημασία που έχει η ακτινοβολία για την μετέπειτα πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης σε χαμηλότερες εντάσεις ακτινοβολίας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες ροής του αερίου ρεύματος και για τη δεδομένη σχετικά μικρή επιφάνεια του υποστρώματος σε καταλύτη η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού δεν μπορεί να αντισταθμίσει τη μείωση του ποσού των φωτονίων που φτάνουν στην επιφάνειά του υλικού.

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης κρίθηκε σκόπιμο να υπολογιστεί το ποσό της φωτεινής ροής που απορροφάται από το υλικό κάτω από τα δυο είδη της ακτινοβολίας προκειμένου να έχουμε μια πλήρη και πιο σαφή εικόνα της επίδρασης του είδους και της έντασης ακτινοβολίας στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Ο υπολογισμός της φωτεινής ροής που απορροφάται από το υλικό έγινε με βάση την εξίσωση 6.10. Η εφαρμογή της εξίσωσης αυτής αποκάλυψε ότι το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται από το υλικό στο ορατό είναι σημαντικά μικρότερο από ότι στο υπεριώδες και ανέρχεται στο 11% και στο 72% της προσπίπτουσας ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας αντίστοιχα.

$$I_{abs} = \int I_i(\lambda)A(\lambda)d\lambda \quad (6.10)$$

όπου:

$I_i(\lambda)$: οι φασματικές αποκρίσεις της προσπίπτουσας ακτινοβολίας; και $A(\lambda)$: η απορρόφηση του υμενίου [Kontos et al.2011]

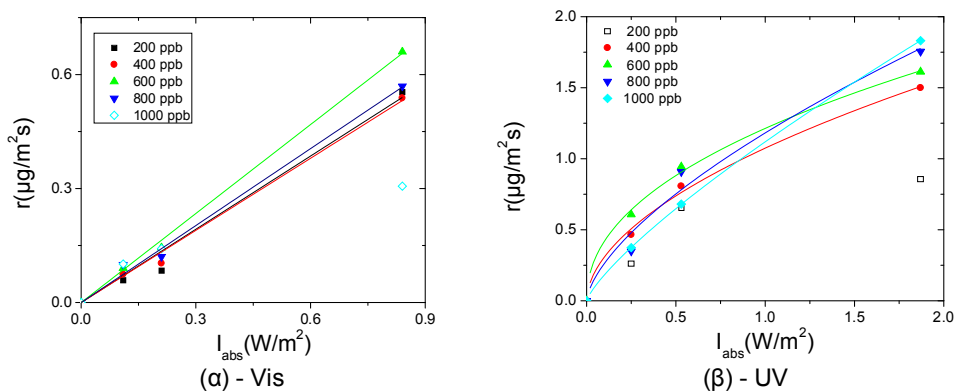
Η ποσοτικοποίηση της επίδρασης του είδους και της έντασης της ακτινοβολίας στον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αποδόμησης του ΝΟ και η περαιτέρω διερεύνηση και κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κάτω από τα δυο αυτά διαφορετικά είδη ακτινοβολίας στην επιφάνεια του καταλύτη έγινε με προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο δυνάμεως όπως αυτό ορίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση 6.8. Δεδομένου του διαφορετικού ποσού της ακτινοβολίας που απορροφάται από το υλικό για τα δυο διαφορετικά είδη ακτινοβολίας στα πλαίσια της παρούσας μελέτης η συσχέτιση των δυο αυτών μεταβλητών έγινε με βάση το ποσό της φωτεινής ροής που απορροφάται από τον καταλύτη, όπως αυτό υπολογίστηκε από την εξίσωση 6.10, αντί για το ποσό της φωτεινής ροής που προσπίπτει στην επιφάνεια του υλικού, θεωρώντας ότι έτσι η σύγκριση των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων θα είναι άμεση και πιο αντικειμενική.

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην καμπύλη δύναμης απέδειξε ότι η επίδραση της ακτινοβολίας ήταν διαφορετική κάτω από τα δυο είδη ακτινοβολίας, επιβεβαιώνοντας έτσι τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν σε προηγούμενες παραγράφους. Όπως γίνεται αντιληπτό και από τις γραφικές παραστάσεις του σχήματος 6.11, για συγκεντρώσεις ρύπου μεταξύ 200 και 800ppb φάνηκε να υπάρχει γραμμική σχέση εξάρτησης ανάμεσα στον ρυθμό φωτοαποικοδόμησης και στην ένταση της ορατής ακτινοβολίας. Στο εύρος αυτό συγκεντρώσεων η σταθερά της εξίσωσης b έλαβε την τιμή των $b=0.9\pm 0.1$ αποδεικνύοντας έτσι την τάση του συστήματος να αποκτήσει τα χαρακτηριστικά του πρώτου καθεστώτος. Για την υψηλότερη συγκέντρωση των 1000 ppb ωστόσο η σχέση αυτή φάνηκε να αποκλίνει σημαντικά από τη γραμμικότητα επαναφέροντας με αυτό τον τρόπο στο προσκήνιο την ύπαρξη ορίων στην φωτοκαταλυτική απόδοση του υλικού κάτω από τις επιλεγμένες πειραματικές συνθήκες. Από την άλλη μεριά, στην περίπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης φάνηκε να προσεγγίσει ασυμπτωτικά ένα πλατό σε συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας (10 λάμπες), αποτέλεσμα το οποίο έγινε περισσότερο ορατό για τη χαμηλότερη συγκέντρωση ΝΟ των 200ppb, απορρίπτοντας έτσι την ύπαρξη γραμμικής σχέσης εξάρτησης ανάμεσα στον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης και στην ένταση της ακτινοβολίας και υπογραμμίζοντας την τάση του συστήματος να αποκτήσει τα χαρακτηριστικά του δεύτερου καθεστώτος συσχέτισης όπου ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης μεταβάλλεται γραμμικά με την τετραγωνική ρίζα της φωτεινής ροής. Η προσαρμογή των δεδομένων στο

μοντέλο δυνάμειως οδήγησε στον υπολογισμό της αντίστοιχης σταθεράς για όλες τις συγκεντρώσεις μεταξύ 400-1000ppb, η οποία βρέθηκε να παίρνει την τιμή των $b=0.6 \pm 0.1$. Η συμπεριφορά του συστήματος στο υπεριώδες έγειρε το συμπέρασμα της ύπαρξης κινητικών ελεγχόμενων από φαινόμενα μεταφοράς μάζας κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία, αποτέλεσμα το οποίο σηματοδοτεί τη σημασία της προσρόφησης του ρύπου στην απόδοση του συστήματος και επιβεβαιώνει τα προηγούμενα αποτελέσματα.

Τέλος, σύγκριση της συμπεριφοράς του συστήματος κάτω από τα δυο είδη ακτινοβολίας αποκάλυψε ότι το όριο μετάβασης από το πρώτο στο δεύτερο καθεστώς μετατοπίστηκε από μερικές δεκάδες σε μερικά μόνο Wm^{-2} , αποτέλεσμα το οποίο ωστόσο αποδόθηκε στα γενικά χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης του NO (της τάξη των ppb) στον θάλαμο αντίδρασης.

Στο σημείο αυτό αξίζει να παρατηρηθεί ότι η τιμή της σταθεράς b δίνει επίσης μιας θεμελιώδους σημασίας πληροφορία σχετικά με το τι συμβαίνει στον ημιαγωγό. Σύμφωνα με τους ισχυρισμούς του μοντέλου η ισχύς του πρώτου καθεστώτος (γραμμική σχέση εξάρτησης μεταξύ r και I) στο ορατό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στην περίπτωση αυτή επικρατεί η κατανάλωση των φορέων φορτίου (e^-_{CB} και h^+_{VB}), ενώ αντίθετα στην περίπτωση του υπεριώδους η τάση του συστήματος να αποκτήσει τα χαρακτηριστικά του δεύτερου καθεστώτος (γραμμική σχέση εξάρτησης μεταξύ r και \sqrt{I}) εγείρει το συμπέρασμα ότι στο υπεριώδες επικρατεί η επανασύνδεσή τους.



Σχήμα 6.11 Διαγράμματα απεικόνισης του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης ως προς την ένταση της απορροφούμενης ακτινοβολίας στην περίπτωση του α) ορατού φωτός και β) της υπεριώδους ακτινοβολίας όπως ελήφθησαν για το υλικό NFT για πέντε αρχικές συγκεντρώσεις NO

Αξίζει να παρατηρηθεί ότι κατασκευάζοντας τα γραφήματα με βάση το ποσό της φωτεινής ροής που απορροφάται και όχι με βάση το ποσό που εκπέμπεται ή προσπίπτει στην επιφάνεια του υλικού οι τιμές του ρυθμού αντίδρασης που λαμβάνονται τόσο κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία όσο και κάτω από το ορατό φαίνεται να βρίσκονται αρκετά κοντά μεταξύ τους. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη ενός ποιοτικά παρόμοιου μηχανισμού αντίδρασης που περιγράφει τη φωτοοξειδωση του NO στην επιφάνεια των sol-

gel NFT υμενίων ανεξάρτητα από το είδος της ακτινοβολίας από το σύστημα και έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Yin et al.[2008], οι οποίοι κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών τους πειραμάτων χρησιμοποιώντας N-TiO₂ υμένια ανέφεραν αντίστοιχες τιμές αποδόμησης NO καθώς και αντίστοιχες τιμές φωτονικών και κβαντικών αποδόσεων κάτω από την επίδραση δυο διαφορετικών ακτινοβολιών μήκους κύματος 445 nm και 390nm. Σύμφωνα δε με τους Cantau et al.[2010] ο μηχανισμός της φωτοοξειδωσης του ρύπου εξαρτάται από τη σχέση φωτοκαταλύτη-συγκέντρωση ρύπου και μπορεί να είναι ίδια ακόμη και όταν η φωτοδιέγερση λαμβάνει χώρα στο υπεριώδες ή στο ορατό φως.

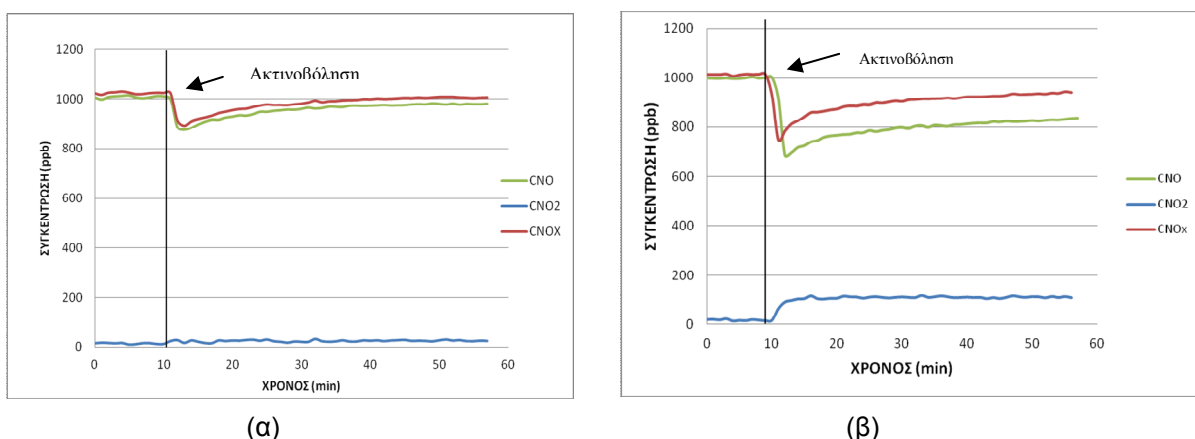
6.3.3.4 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του NO στον αρχικό ρυθμό φωτοκαταλυτικής οξειδωσης. Μοντέλο κινητικής αποδόμησης NO.

Για τη μελέτη της κινητική αποδόμησης του NO και την ποσοτική περιγραφή της σχέσης ανάμεσα στον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO και στην αρχική συγκέντρωση του ρύπου στη φάση αυτή χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood όπως αυτό ορίστηκε από την εξίσωση 6.7. Η υπόθεση της ισχύος του μοντέλου ενισχύθηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν και για τις πέντε συγκεντρώσεις ρύπου σε συνθήκες μέγιστης ακτινοβολίας. Όπως φάνηκε από τα αντίστοιχα διαγράμματα C_{NO}-t η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του NO φάνηκε να επιφέρει αρχικά μια έντονη αύξηση στον αρχικό ρυθμό της αντίδρασης για επίπεδα χαμηλών αρχικών συγκεντρώσεων ρύπου, σύμφωνα με την κλίση της καμπύλης C_{NO}-t, ο οποίος στη συνέχεια φάνηκε να παραμένει σχεδόν σταθερός για υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις NO. Σύμφωνα με τους Anderson et al.[1993] η συμπεριφορά αυτή έρχεται σε συμφωνία με τις βασικές παραδοχές του μοντέλου LH.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας η εφαρμογή του LH μοντέλου ωστόσο περιορίστηκε στην ανάλυση της σχέσης ανάμεσα στον αρχικό ρυθμό φωτοκαταλυτικής οξειδωσης (r_{αρχ}) και στην αρχική συγκέντρωση του ρύπου (C_{αρχ}) λόγω της πολυπλοκότητας των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα και οι οποίοι καθιστούν δύσκολη την ανάπτυξη ενός μοντέλου που θα δύναται να περιγράψει την εξάρτηση του ρυθμού της φωτοαποικοδόμησης από όλες τους παραμέτρους που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική διεργασία. Η πολυπλοκότητα των μηχανισμών γίνεται αντιληπτή αν κοιτάξει κανείς τα διαγράμματα C_{NO}-t. Όπως φαίνεται αμέσως μετά την έναρξη της ακτινοβόλησης παρατηρείται μια έντονη φωτοκαταλυτική δράση. Η δράση αυτή ωστόσο διαρκεί για μικρό χρονικό διάστημα, το οποίο δεν φαίνεται να ξεπερνά τα 5 λεπτά. Για χρόνους μεγαλύτερους του διαστήματος των 5 λεπτών, παρατηρείται μια σταθερή αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου, φαινόμενο το οποίο εγείρει την υπόθεση πιθανού κορεσμού και απενεργοποίησης του καταλύτη εξαιτίας του σχηματισμού, της εναπόθεσης και της συσσώρευσης προϊόντων οξειδωσης στην επιφάνειά

του. Υποθέτοντας ότι σε αυτό το μικρό αρχικό χρονικό διάστημα των 5 λεπτών η επίδραση του σχηματισμού και της εναπόθεσης των ενδιάμεσων προϊόντων στη φωτοκαταλυτική απόδοση θα είναι αμελητέα, η χρήση του απλού μοντέλου LH στο διάστημα αυτό κρίθηκε επαρκής για την ασφαλή περιγραφή της σχέσης εξάρτησης ανάμεσα στον ρυθμό οξειδωσης, όπως αυτός ορίστηκε για τα 5 πρώτα λεπτά ακτινοβολίας, και στην αρχική συγκέντρωση του NO.

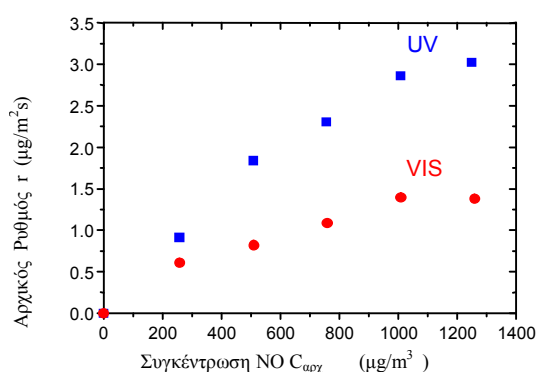
Στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι εκτός από την ανάλυση της συγκέντρωσης του NO για τη μελέτη της κινητικής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO, ελήφθησαν και μελετήθηκαν επίσης και τα πειραματικά προφίλ της συγκέντρωσης του NO₂ που παράχθηκε κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων. Σε γενικές γραμμές, η ποσότητα του παραγόμενου NO₂ δεν ξεπέρασε το 3-4% κάτω από την ορατή ακτινοβολία και το 8-10% περίπου κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία. Στο σχήμα 6.12 απεικονίζεται ενδεικτικά η μεταβολή της συγκέντρωσης των χημικών ειδών NO, NO₂ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης φωτοαποικοδόμησης του NO αρχικής συγκέντρωσης 1000ppb σε συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας. Αντίστοιχα χαμηλά ποσοστά μετατροπής του NO προς NO₂ έχουν επίσης καταγραφεί και από τους Devahasdin et al.[2003] και μπορούν να αποδοθούν στα πολύ χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης του ρύπου στην είσοδο. Θεωρώντας ότι το ποσοστό των παραγόμενων αζωτοξειδίων ήταν αρκετά μικρό (ιδιαίτερα κάτω από την ορατή ακτινοβολία) και μπορεί να παραληφθεί, για καθαρά λόγους ευκολίας, η συγκέντρωση του NO₂ δεν συμπεριλήφθηκε στην ανάλυση της κινητικής του NO και στο μοντέλο Langmuir-Hinshelwood.



Σχήμα 6.12 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης των χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση της φωτοκατάλυσης NO (NO, NO₂) και της συνολικής ποσότητας των αζωτοξειδίων (NO_x) ως προς τον χρόνο, όπως ελήφθησαν κατά την εκπόνηση των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων για το υλικό NFT σε περιβάλλον αρχικής συγκέντρωσης ρύπου C_{NO}=1000ppb και σε συνθήκες μέγιστης έντασης (α) ορατής και (β) υπεριώδους ακτινοβολίας

Ακολουθώντας την πρότυπη διαδικασία η αρχική τιμή του ρυθμού αντίδρασης, $r_{αρχ}$, υπολογίστηκε από την διαφορά ανάμεσα στην αρχική συγκέντρωση του ρύπου πριν την έναρξη της ακτινοβόλησης ($C_{αρχ}$) και στη τιμή της συγκέντρωσης 5 λεπτά μετά την έναρξη της ακτινοβόλησης ($C_{ακτ}$) στο σημείο όπου η καμπύλη C_{NO} - t παίρνει την ελάχιστη τιμή της.

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα του σχήματος 6.13, όπου απεικονίζεται η μεταβολή του αρχικού ρυθμού της αντίδρασης ως προς την αρχική συγκέντρωση, για χαμηλές σχετικά αρχικές συγκεντρώσεις NO (μέχρι και 800ppb) ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται σημαντικά με αύξηση της συγκέντρωσης εισόδου, ενώ για υψηλότερες συγκεντρώσεις φαίνεται να παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστος από περαιτέρω μεταβολές της τιμής της συγκέντρωσης.



Σχήμα 6.13 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του NO στον αρχικό ρυθμό φωτοκαταλυτικής οξειδωσης κάτω από την επίδραση της ορατής και της υπεριώδους ακτινοβολίας

Η απότομη αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης στα χαμηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης NO και η επακόλουθη ηπιότερη μεταβολή του σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του ρύπου αποτέλεσε τυπική συμπεριφορά της κινητικής που υπαγορεύει το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood (LH) [Dionysiou et al. 2001; Bouzaza & Laplace 2002; Kim & Hong 2002; Deveau et al. 2007]. Συνεπώς ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση 6.11 κατ' αναλογία της εξίσωσης που αναφέρθηκε στην παράγραφο 6.1:

$$r_{αρχ} = k \theta = \frac{k KC_{αρχ}}{1 + KC_{αρχ}} \quad (6.11)$$

όπου:

$r_{αρχ}$: ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης όπως αυτός ορίζεται από την εξίσωση 6.12

Η περιγραφή του φαινομένου της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO με βάση τον μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood επιβεβαιώνει τη σημασία της προσρόφησης του ρύπου στη μετέπειτα πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η έντονη αύξηση του ρυθμού αντίδρασης σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις του ρύπου υποδεικνύει ότι αρχικά το

ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας του καταλύτη από τα μόρια του ρύπου είναι αρκετά μικρό με ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό φωτοκαταλυτικά ενεργών θέσεων να παραμένει ελεύθερο. Σε αυτό το στάδιο η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου οδηγεί σε μεγαλύτερα ποσοστά προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη και κατ' επέκταση σε πιο αποτελεσματική κάλυψη της επιφάνειας και υψηλότερα ποσοστά αντίδρασης [Dionysiou et al. 2001; Loddo et al. 2006; Deveau et al. 2007]. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου ωστόσο έχει ως αποτέλεσμα τον σταδιακό κορεσμό των ενεργών κέντρων και τη σταδιακή μείωση της κατανάλωσης των μορίων του ρύπου μέσω της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Η ολόενα και μικρότερη κατανάλωση των μορίων του ρύπου σε υψηλότερες συγκεντρώσεις εκδηλώνεται με τη μετάβαση της κινητικής φωτοαποικοδόμησης από πρώτη τάξη σε μηδενικής τάξης, όπου ο ρυθμός της αντίδρασης τείνει να προσεγγίζει ένα πλατό παραμένοντας σταθερός. Μικρότερη κατανάλωση δε συνεπάγεται και μικρότερη «ανακύκλωση» των μορίων μέσω των διεργασιών της προσρόφησης-κατανάλωσης-εκρόφησης, η οποία μακροπρόθεσμα οδηγεί στη μείωση της τιμής της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Σε γενικές γραμμές γίνεται αντιληπτό ότι για συγκεντρώσεις ρύπου έως και 800ppb παρατηρείται γραμμική αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης με την αρχική συγκέντρωση του NO. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου οδηγεί σε φαινόμενα κορεσμού, όπου ο ρυθμός της αντίδρασης προσεγγίζει μια οριακή τιμή.

Η επίδραση των παραπάνω μηχανισμών αποδείχτηκε ωστόσο να είναι διαφορετική κάτω από τα δυο είδη ακτινοβολίας. Παρατηρήθηκε μια εντονότερη αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης στο υπεριώδες, ενώ αντίθετα η μεταβολή της παραμέτρου αυτής στο ορατό φως ήταν ηπιότερη. Δεδομένης της ισχύος της υπόθεσης της μόνιμης κατάστασης που επιτυγχάνεται στο σύστημα, εγείρεται το συμπέρασμα ότι το αποτέλεσμα αυτό είναι απόρροια της διαφορετικής επίδρασης της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, η οποία και αποτελεί το κυβερνόν στάδιο της διεργασίας κάτω από τα δυο είδη της ακτινοβολίας. Την υπόθεση αυτή ενισχύει και η παρατήρηση ότι οι αρχικοί ρυθμοί της αντίδρασης που επιτυγχάνονται υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι σχεδόν διπλάσιοι με αυτούς που παρατηρούνται στο ορατό. Η αναλογία της σχέσης αυτής βρίσκεται σε συμφωνία με την αναλογία που περιγράφει το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται από το υλικό για τα δυο είδη της ακτινοβολίας αλλά κυρίως υποδεικνύει ότι η ταχύτητα της αντίδρασης είναι πιο χαμηλή στο ορατό. Αξίζει να αναφερθεί στο σημείο αυτό ότι η αναλογία της σχέσης αυτής αποδεικνύει επίσης ότι ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του ρύπου είναι ίδιος ανεξάρτητα από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην καμπύλη που υπαγορεύει το μοντέλο LH και εφαρμογή της μεθόδου της γραμμικής παλινδρόμησης οδήγησε στην εκτίμηση και τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου LH και της σταθεράς προσρόφησης σύμφωνα με την εξίσωση 6.12. Αξίζει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο ότι σύμφωνα με τις

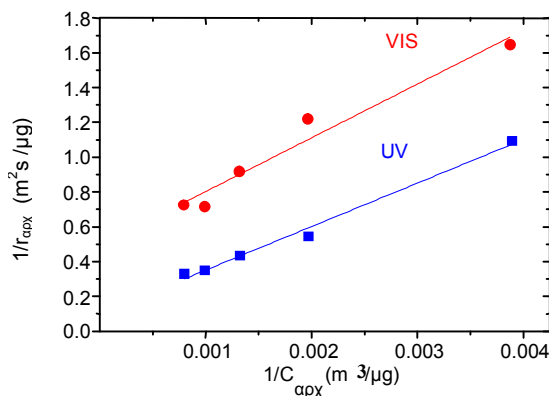
αρχές της κινητικής, η σταθερά προσρόφησης μπορεί να υπολογιστεί από τις ισόθερμες ρόφησης του καταλύτη στο σκοτάδι (dark adsorption isotherms). Ωστόσο τα αποτελέσματα μια σειράς πειραματικών μελετών απέδειξαν ότι η τιμή της σταθεράς ρόφησης που υπολογίζεται με αυτό τον τρόπο είναι σημαντικά διαφορετική από την αντίστοιχη τιμή της σταθεράς που ορίζεται από τα κινητικά δεδομένα που προκύπτουν κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία [Hoffman et al.1995; Xu & Langford 2000; Bouzaza & Laplanche 2002; Zhao & Wang 2003]. Ως εκ τούτου στα πλαίσια της παρούσας μελέτης κρίθηκε καλύτερος ο πειραματικός υπολογισμός των εν λόγω σταθερών με βάση την εξίσωση 6.12.

$$1/r_{\text{αρχ}} = 1/kK (1/C_{\text{αρχ}}) + 1/k \quad (6.12)$$

όπου:

$r_{\text{αρχ}}$ ο ρυθμός ροής ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$), k : η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης ($\mu\text{g m}^{-2}\text{min}^{-1}$), K : η σταθερά προσρόφησης ($\text{m}^3\mu\text{g}^{-1}$) και $C_{\text{αρχ}}$ η αρχική συγκέντρωση του ρύπου (mg m^{-3})

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.14 το μοντέλο παλινδρόμησης παρουσίασε μια αρκετά καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, επιβεβαιώνοντας έτσι την LH φύση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του NO. Αξίζει ωστόσο να αναφερθεί ότι στην περίπτωση του ορατού φωτός σχέση με την αντίστοιχη που παρατηρείται στο υπεριώδες τα δεδομένα εμφανίζουν μεγαλύτερη διασπορά, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι πιθανότατα η υπόθεση της αμελητέας επίδρασης της συγκέντρωσης των σχηματιζόμενων προϊόντων στην απόδοση του συστήματος δεν ισχύει απόλυτα ακόμη και σε αυτό το μικρό χρονικό διάστημα των 5 λεπτών.



Σχήμα 6.14 Διαγράμματα Langmuir –Hinshelwood του αντίστροφου ρυθμού αντίδρασης ως προς την αντίστροφη τιμή της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου κάτω από την επίδραση μέγιστης έντασης υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων K , k απέδειξαν ότι κάτω από την ορατή ακτινοβολία η χημική αντίδραση ήταν πράγματι σημαντικά πιο αργή σε σχέση με αυτή που εκτυλίσσεται κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία.

Συγκεκριμένα, η τιμή της σταθεράς της χημικής αντίδρασης, k , βρέθηκε να είναι πέντε φορές μικρότερη κάτω από το ορατό φως σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή της που υπολογίστηκε κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία (Πίνακας 6.14). Πιο λεπτομερής εξέταση των αποτελεσμάτων του πίνακα 6.14 έδειξε ότι η χαμηλή ταχύτητα της χημικής αντίδρασης στο ορατό δεν ήταν απόρροια της μικρότερης κάλυψης της επιφάνειας του υλικού από τα μόρια του ρύπου, καθώς η τιμή της σταθεράς ρόφησης στο ορατό, K , βρέθηκε να είναι σημαντικά υψηλότερη από την αντίστοιχη τιμή της κάτω από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, αλλά αντιθέτως φαίνεται να είναι αποτέλεσμα του μικρότερου ποσοστού των φωτοεπαγόμενων οξειδοαναγωγικών φορέων φορτίου που σχηματίζονται και αντιδρούν με τα μόρια του ρύπου εξαιτίας του μικρότερου ποσοστού της ακτινοβολίας που απορροφάται από το υλικό. Κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία, η χαμηλότερη τιμή της σταθεράς ρόφησης από την άλλη υπέδειξε τη συμμετοχή ενός μικρότερου αριθμού ενεργών κέντρων της επιφάνειας του καταλύτη στη φωτοκαταλυτική διεργασία, που όμως παρόλα αυτά εμφανίζουν μια αρκετά υψηλή δραστικότητα επιτρέποντας σε ένα μεγαλύτερο αριθμό μορίων NO να αντιδράσει. Το φαινόμενο αυτό έγινε ορατό από την υψηλότερη τιμή της σταθεράς της χημικής αντίδρασης k και του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης r . Αντίθετα όπως φαίνεται η χαμηλή ταχύτητα της αντίδρασης κάτω από την επίδραση του ορατού είχε ως αποτέλεσμα τη χαμηλή κινητικότητα των μορίων NO στην επιφάνεια του καταλύτη και κατ' επέκταση τον κορεσμό της, φαινόμενο στο οποίο και αποδόθηκαν οι συνολικά χαμηλότερες τιμές της παραμέτρου της φωτοκαταλυτικής απόδοσης $\eta\%$ που αναφέρθηκαν προηγουμένως στο κεφάλαιο αυτό.

Πίνακας 6.14 Κινητικές παράμετροι αποδόμησης NO όπως αυτές υπολογίστηκαν με βάση το μοντέλο Langmuir Hinshelwood σε συνθήκες μέγιστης έντασης ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας.

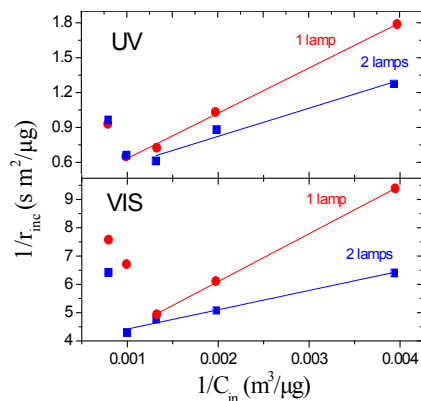
	k ($\text{mg m}^{-2}\text{min}^{-1}$)	K (m^3mg^{-1})	k_{app} (m min^{-1})
VIS	0.122	1.594	0.19
UV	0.596	0.402	0.24

Όπου $k_{\text{app}} = kK$, η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας ψευδοπρώτης τάξης

Ανεξάρτητα από τη διαφορετική βαρύτητα που έχουν τα δύο αυτά φαινόμενα στην εξέλιξη της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας κάτω από την επίδραση των δυο ακτινοβολιών να παρατηρηθεί ότι ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης που εκφράζεται από το μοντέλο LH είναι συνάρτηση και των δυο παραμέτρων, k και K . Κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, αποδεικνύεται ότι το μοντέλο Langmuir Hinshelwood μπορεί να περιγράψει με ικανοποιητική ακρίβεια τη φωτοκαταλυτική οξειδωση του NO.

6.3.3.5 Κινητική αποδόμησης NO κάτω από συνθήκες χαμηλότερης έντασης ακτινοβολίας

Η ανάλυση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στον ρυθμό της αντίδρασης σε διαφορετικές εντάσεις ακτινοβολίας με βάση την κινητική που υπαγορεύει το μοντέλο LH επιβεβαίωσε την πολυπλοκότητα των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του υλικού κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.15, όπου παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα $1/r$ vs $1/C$, για χαμηλότερες εντάσεις ακτινοβολίας σε χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης NO που φθάνουν έως και τα 600 ppb παρατηρείται η ύπαρξη μιας γραμμικής σχέσης ανάμεσα στις δυο παραμέτρους. Στις υψηλότερες όμως συγκεντρώσεις των 800 ppb και 1000 ppb εμφανίζεται μια μάλλον ανεξέλεγκτη διακύμανση, η οποία και οδηγεί συνολικά σε μια κακή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο.



Σχήμα 6.15 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του NO στον αρχικό ρυθμό φωτοαποικοδόμησης κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που εκπονήθηκαν για το υλικό NFT κάτω από συνθήκες χαμηλότερης έντασης ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας (1 και 2 λάμπες)

Η αδυναμία προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στην καμπύλη που υπαγορεύει το μοντέλο LH κάτω από τόσο χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας μπορεί να δικαιολογηθεί με βάση τους ισχυρισμούς που θέλουν το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood να εφαρμόζεται ικανοποιητικά μόνο για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων. Έτσι, στα πλαίσια της παρούσας μελέτης περιορίζοντας την ανάλυση στα χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης NO όπου φαίνεται να υπάρχει μια γραμμική συσχέτιση των $r_{αρχ}$ και $C_{αρχ}$ μεταβλητών υπολογίστηκαν στη συνέχεια οι τιμές της φαινόμενης σταθεράς ταχύτητας, k_{app} , από την κλίση των λαμβανόμενων καμπυλών. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 6.15.

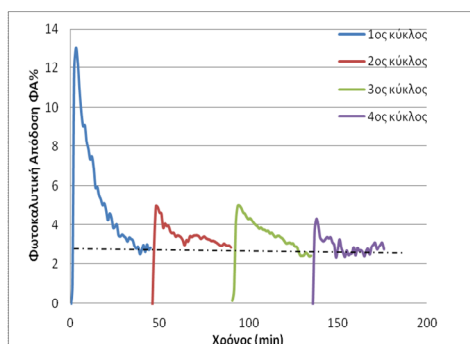
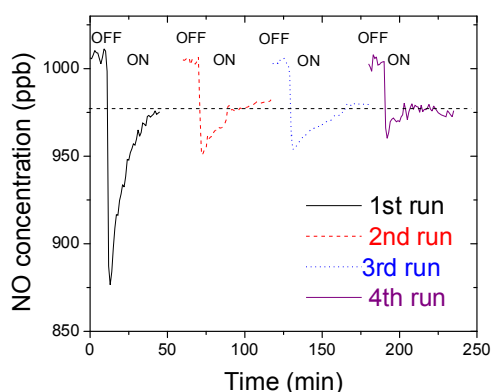
Πίνακας 6.15 Φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO που έλαβε χώρα στην επιφάνεια του NFT υλικού κάτω από διαφορετικές συνθήκες έντασης ορατού και υπεριώδους φωτός

k_{app} (m min ⁻¹)	Vis	UV
10 lamps	0.19	0.25
2 lamps	0.09	0.24
1 lamps	0.04	0.15

Τα αποτελέσματα της μελέτης αποκάλυψαν ότι σε συνθήκες χαμηλότερης έντασης ακτινοβολίας στο ορατό η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται σημαντικά οδηγώντας συνολικά σε μια σημαντική επιβράδυνση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Αντιθέτως, στην περίπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας αποδεικνύεται ότι ακόμη και σε χαμηλότερες εντάσεις το υλικό διατηρεί μια σημαντική φωτοκαταλυτική δράση όπως φαίνεται από τις σχετικά υψηλές τιμές του k_{app} .

6.3.3.6 Αναπαραγωγισιμότητα καταλύτη και ταυτοποίηση κατάλοιπων της φωτοκαταλυτικής διεργασίας στην επιφάνεια

Η ικανότητα του NFT υλικού να επανερργοποιείται και να επαναχρησιμοποιείται για την αποδόμηση του NO δίνοντας επαναλήψιμα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα εκτιμήθηκε αρχικά μέσω της διεξαγωγής τεσσάρων διαδοχικών, πανομοιότυπων φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, τα οποία και περιλάμβαναν την εφαρμογή διαδοχικών κύκλων ενεργοποίησης/απενεργοποίησης των λαμπτήρων για την ακτινοβολία και παύση της ακτινοβολίας του υλικού αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα του σχήματος 6.16, όπου απεικονίζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που ελήφθησαν για το υλικό σε περιβάλλον υψηλής συγκέντρωσης ρύπου 1000ppb, καθώς και τα αποτελέσματα του πίνακα 6.16, το υλικό φάνηκε να διατηρεί σταθερή τη φωτοκαταλυτική του επίδοση ακόμα και κάτω από ακραίες συγκεντρώσεις του αέριου ρύπου. Τόσο η τιμή της φωτοκαταλυτικής απόδοσης όσο και του ρυθμού φωτοαποδόμησης βρέθηκαν να διατηρούνται στα ίδια επίπεδα και για τους 4 φωτοκαταλυτικούς κύκλους. Ωστόσο, σε αρχικούς χρόνους της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης η δραστηριότητα του υλικού βρέθηκε να είναι πιο έντονη στον πρώτο κύκλο συγκριτικά με τους υπόλοιπους τρεις όπου η τιμή του αρχικού ρυθμού φωτοαποικοδόμησης βρέθηκε να είναι αρκετά χαμηλότερη.



Σχήμα 6.16 Απεικόνιση της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης όπως καταγράφηκε κατά τη διάρκεια των επαναληπτικών φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για το υλικό NFT στο ορατό σε συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας (10 λαμπτήρες) για συγκεντρώσεις ρύπου της τάξης των 1000 ppb. Η οριζόντια γραμμή σηματοδοτεί την κοινή κατάσταση ισορροπίας που επετεύχθη και για τους 4 διαδοχικούς κύκλους.

Πίνακας 6.16. Τιμές φωτοκαταλυτικών παραμέτρων NO για το υλικό NFT όπως υπολογίστηκαν για 4 διαδοχικούς πανομοιότυπους φωτοκαταλυτικούς κύκλους σε συνθήκες μέγιστες έντασης ακτινοβολίας για περιβάλλον αρχικής συγκέντρωσης NO της τάξης των 1000 ppb

	η%	r(μg m ⁻² s ⁻¹)
1 ^{ος} Κύκλος	2.8	0.31
2 ^{ος} Κύκλος	3.0	0.33
3 ^{ος} Κύκλος	2.9	0.32
4 ^{ος} Κύκλος	2.9	0.32

Αν και βραχυπρόθεσμα το υλικό φάνηκε να διατηρεί τις φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες, η συνεχής και εκτεταμένη χρήση του χωρίς κάποιον ενδιάμεσο καθαρισμό αποκάλυψε ότι μακροπρόθεσμα επέρχονται αλλαγές στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητά του. Η επανάληψη των αρχικών φωτοκαταλυτικών πειραμάτων όπως αυτά περιγράφηκαν στην παράγραφο 6.3.3.2 και η σύγκριση των αντίστοιχων φωτοκαταλυτικών παραμέτρων αποκάλυψε τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού, η οποία στις περισσότερες περιπτώσεις άγγιξε το ποσοστό του 50% (Πίνακας 6.17). Ως αιτία της μερικής «αδρανοποίησης» του καταλύτη θεωρήθηκε ο σχηματισμός και η συσσώρευση νιτρικού άλατος (HNO₃) στην επιφάνεια του καταλύτη.

Πίνακας 6.17. Συγκριτικά αποτελέσματα πρώτου και δεύτερου κύκλου φωτοκαταλυτικών πειραμάτων με στόχο τη μελέτη της διατήρησης της δραστηριότητας του NFT υλικού έναντι του NO

η %	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ				
	200 ppb	400 ppb	600 ppb	800 ppb	1000 ppb
UV-VIS					
<i>2 Λάμπες</i>					
Μετά	2.4	1.9	1.2	1.0	0.8
Πριν	3.7	2.3	2.1	1.4	1.3
<i>10 Λάμπες</i>					
Μετά	11.9	6.3	3.4	2.6	1.6
Πριν	24.2	12.2	9.9	6.7	2.8
	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ				
UV					
<i>2 Λάμπες</i>					
Μετά	12.0	9.5	8.4	6.8	3.4
Πριν	29.0	19.0	13.4	9.7	6.4
<i>10 Λάμπες</i>					
Μετά	21.1	13.5	12.9	12.2	11.1
Πριν	38.6	35.0	25.9	20.1	17.4

Η πιθανότητα απενεργοποίησης του υλικού εξαιτίας του σχηματισμού και της εναπόθεσης νιτρικών προϊόντων στην επιφάνεια του NFT υμενίου κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO επιβεβαιώθηκε από τα αποτελέσματα της ιοντικής χρωματογραφίας. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστά φωτοκαταλυτικά πειράματα στο ορατό σε περιβάλλον αρχικής συγκέντρωσης NO $C_{NO}=1000ppb$ κάτω από συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας (10 λαμπτήρες) και χρόνο ακτινοβολίας 2 ώρες. Η έκπλυση της επιφάνειας του υλικού με ποσότητα απιονισμένου νερού και η ανάλυση του εν λόγω διαλύματος με την τεχνική της ιοντικής χρωματογραφίας αποκάλυψε την ύπαρξη νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια του καταλύτη, η ποσότητα των οποίων προσδιορίστηκε στα $mNO_{3(exp)}=17.6\mu g$. Λαμβάνοντας υπόψη και τη μικρή ποσότητα NO₂ που ανιχνεύτηκε και μετρήθηκε στην αέρια φάση, η παρουσία μια τέτοιας ποσότητας νιτρικών στην επιφάνεια του καταλύτη επιβεβαίωσε τους ισχυρισμούς του προτεινόμενου μηχανισμού φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO που θέλουν το HNO₃ να αποτελεί το κύριο προϊόν της αντίδρασης [Devahasdin et al.2003; Ohko et. al. 2009].

Στο στάδιο αυτό εκτιμήθηκε και η ποσότητα του HNO₃ που θα έπρεπε θεωρητικά να παραχθεί κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σύμφωνα με το ισοζύγιο μάζας

του αζώτου προκειμένου να γίνει σύγκριση με την αντίστοιχα πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή. Ειδικότερα, σύμφωνα λοιπόν με το ισοζύγιο μάζας του αζώτου στην επιφάνεια του NFT υμενίου, το ποσό του NO το οποίο μετατρέπεται σε NO_3^- ($m\text{NO}_{\text{NO}_3}$) υπολογίζεται από τη διαφορά του ποσού του ρύπου που απομακρύνεται από το αέριο ρεύμα μέσω της φωτοκαταλυτικής διεργασίας ($m\text{NO}_{\text{vis-phot}}$) και του ποσού του NO_2 που ανιχνεύεται στην αέρια φάση ($m\text{NO}_{\text{NO}_2}$) σύμφωνα με τις εξισώσεις 6.13-6.15:

$$m\text{NO}_{\text{NO}_3} = m\text{NO}_{\text{vis-phot}} - m\text{NO}_{\text{NO}_2} \quad (6.13)$$

με:

$$m\text{NO}_{\text{vis-phot}} = \int_0^{120 \text{ min}} ([\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}(t)]_{\text{vis}}) F dt \quad (6.14)$$

$$m\text{NO}_{\text{NO}_2} = \int_0^{120 \text{ min}} [\text{NO}_2(t)]_{\text{vis}} F dt \quad (6.15)$$

όπου:

$[\text{NO}]_{\text{in}}$: η συγκέντρωση του NO στην είσοδο ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); $[\text{NO}(t)]_{\text{vis}}$ and $[\text{NO}_2(t)]_{\text{vis}}$ είναι η μεταβλητές ως προς τον χρόνο τιμές της συγκέντρωσης του NO και NO_2 αντίστοιχα όπως καταγράφονται στην έξοδο του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων στο ορατό ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); F: η παροχή του αέριου ρεύματος ($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$).

Ο υπολογισμός των ποσοτήτων που ορίζονται από τα ολοκληρώματα έδωσε τα αντίστοιχα ποσά $m\text{NO}_{\text{vis-phot}} = 9.25 \mu\text{g}$ και $m\text{NO}_{\text{NO}_2} = 1.97 \mu\text{g}$, ενώ η διαφορά τους υπολογίστηκε ίση με $m\text{NO}_{\text{NO}_3} = 7.28 \mu\text{g}$. Το ποσό αυτό βρέθηκε να αντιστοιχεί σε ποσότητα νιτρικών ίση με $m\text{NO}_3^-_{(\text{theo})} = 15.1 \mu\text{g}$, η οποία θεωρητικά θα έπρεπε να ανιχνευτεί στην επιφάνεια του καταλύτη μετά το τέλος του φωτοκαταλυτικού πειράματος. Όπως φαίνεται η πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή των $m\text{NO}_3^-_{(\text{exp})} = 17.6 \mu\text{g}$ βρέθηκε να είναι πολύ κοντά με τη θεωρητικά προσδιοριζόμενη $m\text{NO}_3^-_{(\text{theo})} = 15.1 \mu\text{g}$ επιβεβαιώνοντας έτσι τον θεωρητικό μηχανισμό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης NO με τη διαφορά να αποδίδεται σε πειραματικά σφάλματα.

Η παραπάνω ανάλυση απέδειξε ότι μετά τη διενέργεια εκτεταμένων φωτοκαταλυτικών πειραμάτων συνολικής διάρκειας περίπου 10 ωρών χωρίς ενδιάμεσο καθαρισμό των υμενίων ποσότητα $m\text{NO}_3^-_{(\text{exp})} = 17.6 \mu\text{g}$, η οποία και αντιστοιχεί σε ποσότητα $0.28 \mu\text{mol HNO}_3$ και η οποία βρέθηκε συσσωρευμένη στην επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού υμενίου βάρους 19mg , αποτέλεσε την αιτία μερικής απενεργοποίησης του καταλύτη σε ποσοστό περίπου

50%. Αξίζει να αναφερθεί ότι το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τους Ohko et al.[2009], οι οποίοι σε εργασία τους υποστήριξαν ότι ένα υμένιο με τέτοιο βάρος μπορεί συνολικά να αντέξει ένα συνολικό ποσό συσσωρευμένου HNO_3 της τάξης των 0.76 μmol πριν τη σημαντική απενεργοποίησή του.

6.3.3.7 Συμπεράσματα μελέτης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας NFT υλικού

Συνοψίζοντας τα κυριότερα συμπεράσματα της μελέτης που έλαβε χώρα με στόχο την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των sol-gel υμενίων TiO_2 τα οποία είχαν τροποποιηθεί χημικά με άζωτο και φθόριο, έναντι του NO κάτω από την επίδραση ορατού και υπεριώδους φωτός μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

- Το υλικό αποδεικνύεται φωτοκαταλυτικά ενεργό έναντι του NO στο ορατό σε πραγματικές συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και συγκέντρωσης ρύπου (συνθήκες περιβάλλοντος). Η μέγιστη τιμή της φωτοκαταλυτικής απόδοσης που καταγράφηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας κάτω από αυτές τις συνθήκες (24.2%) αποτελεί μια από τις υψηλότερες τιμές φωτοκαταλυτικών αποδόσεων που αναφέρθηκαν μέχρι τώρα στη βιβλιογραφία της φωτοκατάλυσης για το ορατό σε πραγματικές συνθήκες.
- Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των υλικών κάτω από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που ελήφθησαν στο ορατό έδωσαν μια πλήρη και σαφή εικόνα της επίδρασης του είδους της ακτινοβολίας στην απόδοση του φωτοκαταλύτη. Σε γενικές γραμμές, η τιμή της φωτοκαταλυτικής απόδοσης η% των ντοπαρισμένων υμενίων στο υπεριώδες βρέθηκε να είναι 1.5 έως και 6 φορές μεγαλύτερη από ότι στο ορατό και ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης 3 φορές περίπου μεγαλύτερος. Η υψηλότερη απόδοση του υλικού στο υπεριώδες αποδείχτηκε ότι είναι απόρροια του διαφορετικού ποσοστού του φωτός που απορροφάται από το υλικό κάτω από την ορατή και την υπεριώδη ακτινοβολία, το οποίο αντιστοιχεί στο 11% και 72% της προσπίπτουσας ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας αντίστοιχα, καθώς και της διαφορετικής ταχύτητας της αντίδρασης με την αντίδραση να είναι συγκριτικά πιο αργή στο ορατό από ότι στο υπεριώδες.
- Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου βρέθηκε να επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού. Η επίδραση αυτή ωστόσο είναι διαφορετική κάτω από τα δυο είδη ακτινοβολίας, ορατό και υπεριώδες. Αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου (εύρος τιμών μεταξύ 200-1000ppb) σε συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας στο ορατό ($7.6\text{W}/\text{m}^2$) έφερε στο φως την ύπαρξη ανώτατου ορίου στη φωτοκαταλυτική επίδοση του υλικού με τον ολικό ρυθμό φωτοκαταλυτικής οξειδωσης

να λαμβάνει μια μέγιστη τιμή ($0.6\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$) και στη συνέχεια να μειώνεται και πάλι για υψηλότερες συγκεντρώσεις ρύπου. Αντιθέτως, κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία η τιμή της παραμέτρου r παρουσίασε μια συνεχή ανοδική πορεία με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου και έλαβε τη μέγιστη τιμή για την υψηλότερη συγκέντρωση των $C_{\text{NO}}=1000\text{ppb}$. Η ύπαρξη μεγίστου αποτελεί έκφραση της διαφορετικής ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη κάτω από τα δύο είδη ακτινοβολίας, υποδεικνύοντας ως σημαντικά χαμηλότερη την ταχύτητα της αντίδρασης στο ορατό. Σαν αποτέλεσμα αυτού κάτω από τις δεδομένες συνθήκες ακτινοβολίας η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου πέραν μιας ορισμένης τιμής οδηγεί σταδιακά στην ολοένα και μικρότερη κατανάλωση των μορίων του ρύπου στην επιφάνεια και κατά συνέπεια τον κορεσμό των ενεργών κέντρων του καταλύτη. Ωστόσο υποστηρίζεται ότι η τιμή της βέλτιστης αυτής συγκέντρωσης αποτελεί συνάρτηση τόσο των χαρακτηριστικών του υλικού όσο και των πειραματικών συνθηκών που υιοθετήθηκαν στο εν λόγω σύστημα επεξεργασίας του αέριου ρύπου. Αλλαγή των πειραματικών συνθηκών ενδέχεται να οδηγήσει σε διαφορετικές τιμές της οριακής συγκέντρωσης και του μεγίστου ρυθμού φωτοαποικοδόμησης.

- Η εξάρτηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης από τη συγκέντρωση του ρύπου και η κινητική αποδόμησης του NO μπορεί να δοθεί και για τα δύο είδη ακτινοβολίας με αρκετά μεγάλη επιτυχία για αρχικούς χρόνους της αντίδρασης από το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood. Η περιγραφή του φαινομένου της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO με βάση των μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood φέρνει στο φως τη σημασία της προσρόφησης του ρύπου για τη μετέπειτα πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η χρήση του μοντέλου LH σε αρχικούς χρόνους της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σηματοδότησε την πολυπλοκότητα του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO.
- Ο υπολογισμός των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Langmuir-Hinshelwood από τα δεδομένα που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων επιβεβαίωσε τη χαμηλότερη ταχύτητα της αντίδρασης φωτοαποικοδόμησης στο ορατό όπως φάνηκε από τη σημαντικά χαμηλότερη τιμή της σταθεράς της ταχύτητας k , και αποκάλυψε την εμφάνιση ισχυρότερων φαινομένων ρόφησης ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη στο ορατό με την τιμή της σταθεράς ρόφησης να παίρνει σχεδόν τριπλάσιες τιμές στο ορατό από τις αντίστοιχες τιμές που αναφέρθηκαν για το υπεριώδες.
- Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού σε συνθήκες χαμηλότερης έντασης ακτινοβολίας αποκάλυψε τον καθοριστικό ρόλο που παίζει η ακτινοβολία

στην πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Μείωση της έντασης της προσπίπτουσας ορατής ακτινοβολίας από 7.6W/m^2 σε 1W/m^2 και 2W/m^2 (εντάσεις ακτινοβολίας για 10, 1 και 2 λαμπτήρες ορατού αντίστοιχα) είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων της φωτοκαταλυτικής απόδοσης και του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης οδηγώντας σχεδόν σε φαινόμενα απενεργοποίησης του καταλύτη ($\eta\%=1-2\%$). Αντίστοιχη μεταβολή αναφέρθηκε και κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία, με τις αντίστοιχες τιμές ωστόσο των παραμέτρων να παίρνουν σημαντικά υψηλότερες τιμές. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που θέλουν την ένταση της ακτινοβολίας να επιδρά σημαντικά στη φωτοδραστικότητα του καταλύτη. Παρόλα αυτά, αξίζει να σημειωθεί ότι το υλικό εμφανίζει μια αρκετά καλή φωτοδραστικότητα (24.4%) και μάλιστα σε συνθήκες έντασης ακτινοβολίας, οι οποίες είναι πλησίον του φυσικού φωτισμού μιας ημέρας με έντονη ηλιοφάνεια (14.9W/m^2), ενώ δύναται να ενεργοποιηθεί και σε συνθήκες χαμηλού φυσικού φωτισμού, όπως είναι μια συννεφιασμένη μέρα 1.58W/m^2 . Αν λάβει δε κανείς υπόψη του και το μικρό ποσοστό του φωτός που απορροφάται από το υλικό κάτω από την ορατή ακτινοβολία (11%) γίνεται αντιληπτό ότι στην πραγματικότητα η εν λόγω συμπεριφορά του υλικού οφείλεται σε ποσότητα φωτονίων, η συνολική ένταση των οποίων αντιστοιχεί σε τιμές 0.84W/m^2 , 0.012W/m^2 και 0.22W/m^2 αντίστοιχα.

- Η μελέτη της σχέσης ανάμεσα στον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO και στην ένταση της απορροφούμενης ακτινοβολίας για συγκεντρώσεις ρύπου από 200-800ppb έφερε στο φως την ύπαρξη γραμμικής σχέσης εξάρτησης ανάμεσα στις δυο αυτές παραμέτρους στο ορατό με τη σταθερά b να λαμβάνει την τιμή $b=0.9\pm 0.1$ (πρώτο καθεστώς). Για υψηλότερες συγκεντρώσεις η εξάρτηση αυτή βρέθηκε να αποκλίνει σημαντικά από τη γραμμικότητα, υποδηλώνοντας και επαναφέροντας με αυτό τον τρόπο στο προσκήνιο την ύπαρξη ορίων στη φωτοκαταλυτική απόδοση του υλικού κάτω από τις επιλεγμένες πειραματικές συνθήκες. Στην περίπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας η προσαρμογή των δεδομένων στο μοντέλο δυνάμως και ο υπολογισμός της αντίστοιχης σταθεράς, η οποία έλαβε την τιμή $b=0.6\pm 0.1$ για όλες τις συγκεντρώσεις μεταξύ 400-1000 ppb, υποδήλωσε την τάση του συστήματος να αποκτήσει τα χαρακτηριστικά του δεύτερου καθεστώτος συσχέτισης των δυο αυτών μεταβλητών, όπου ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης μεταβάλλεται γραμμικά με την τετραγωνική ρίζα της φωτεινής ροής (δεύτερο καθεστώς). Επιπλέον αποδείχτηκε ότι το όριο της μετάβασης από το πρώτο στο δεύτερο καθεστώς μετατοπίστηκε από μερικές δεκάδες σε μερικά μόνο Wm^{-2} , αποτέλεσμα το οποίο αποδόθηκε στα χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης του NO (ppb).

- Η μελέτη της σχέσης ανάμεσα στον αρχικό ρυθμό αποδόμησης και στην αρχική συγκέντρωση του ρύπου σε συνθήκες χαμηλής έντασης ακτινοβολίας αποκάλυψε την ισχύ του μοντέλου Langmuir-Hinshelwood σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου. Ο υπολογισμός της φαινόμενης σταθεράς ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης για τα δύο είδη ακτινοβολίας απέδειξε ότι σε συνθήκες χαμηλότερης έντασης ακτινοβολίας παρατηρείται σημαντική μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης στο ορατό οδηγώντας σε σημαντική επιβράδυνσή της ($k_{app}=0.04\text{m/min}$), σε αντίθεση με το υπεριώδες όπου το υλικό διατηρεί μια αρκετά υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ακόμη και για ελάχιστες τιμές έντασης ακτινοβολίας σύμφωνα με την τιμή της ταχύτητας της αντίδρασης, η οποία βρέθηκε να παίρνει αρκετά υψηλές τιμές $k_{app}=0.15\text{m/min}$.
- Η μελέτη της ικανότητας του υλικού να αναγεννιέται δίνοντας επαναλήψιμα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα αποκάλυψε ότι βραχυπρόθεσμα το υλικό διατηρεί τις φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες δίνοντας αναπαραγωγίσιμα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα ακόμη και σε υψηλές συγκεντρώσεις ρύπου. Μακροπρόθεσμα ωστόσο η εκτεταμένη χρήση του υλικού επιφέρει αλλαγές στην απόδοση του, οι οποίες και αποδίδονται στον σχηματισμό, την εναπόθεση και τη συσσώρευση νιτρικού άλατος στην επιφάνεια του καταλύτη. Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης ποσότητα νιτρικών ίση με $17.6\mu\text{g}$ μετρήθηκε στην επιφάνεια του καταλύτη με εφαρμογή της μεθόδου της ιοντικής χρωματογραφίας μετά από 2ωρη ακτινοβολία του υλικού κάτω από το ορατό για συγκεντρώσεις ρύπου $\text{NO } C_{\text{NO}}=1000\text{ppb}$. Η επιβεβαίωση του σχηματισμού νιτρικού άλατος έρχεται σε συμφωνία με τον προτεινόμενο μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO όπως προτάθηκε από τους Devahasdin et al. [2003], σύμφωνα με τον οποίο το νιτρικό οξύ αποτελεί το κύριο προϊόν της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO.

6.4 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΛΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ TiO_2

(ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ Γ)

Σκοπός της πειραματική ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε ήταν:

- ✓ η μελέτη της ικανότητας των υλικών να αποικοδομούν το NO και τους οργανικούς υδρογονάνθρακες, βενζόλιο και τολουόλιο κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε συνθήκες συνθήκες περιβάλλοντος
- ✓ η μελέτη της επίδρασης του χρόνου ανοδίωσης και του χρόνου θερμικής κατεργασίας του υμενίου στα τελικά μορφολογικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων, και η μελέτη της επίδραση των χαρακτηριστικών αυτών στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών
- ✓ η διερεύνηση της κινητικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων
- ✓ η διερεύνηση της σχέσης ανάμεσα στην αρχική συγκέντρωση του NO και στην απόδοση του συστήματος και η μελέτη της κινητικής αποδόμησης του ρύπου
- ✓ η μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ροής του αέριου ρεύματος στη φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος, και τέλος
- ✓ η μελέτη της ικανότητας του καταλύτη να αναγεννιέται και να δίνει επαναλήψιμα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα καθώς και η διερεύνηση της πιθανότητας απενεργοποίησης του καταλύτη λόγω σχηματισμού και συσσώρευσης νιτρικών στην επιφάνειά του

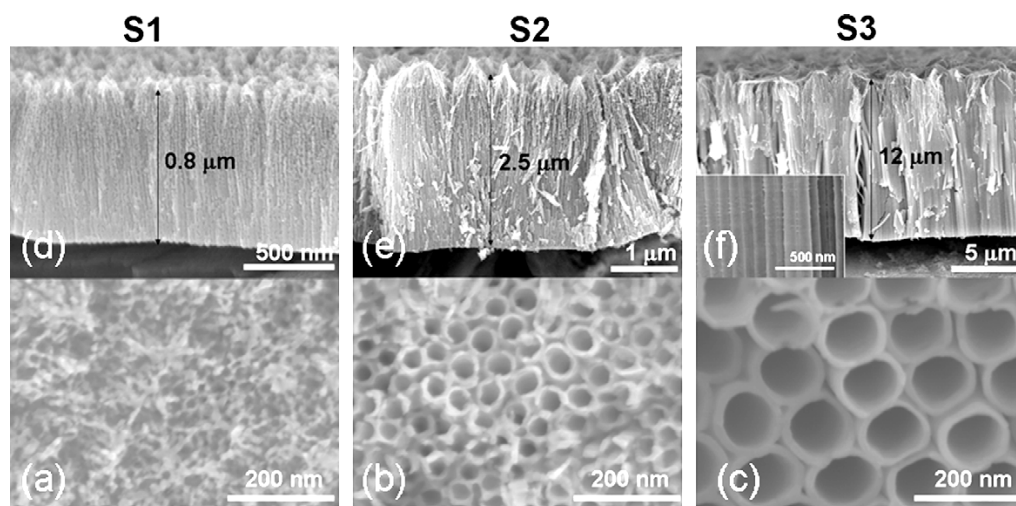
Για την απόκτηση μιας ολοκληρωμένης εικόνας σχετικά με την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των νανοσωλήνων πραγματοποιήθηκαν επίσης: α) πειράματα αναφοράς σε κενό θάλαμο προκειμένου να εκτιμηθεί η συνέργεια των παράπλευρων φαινομένων στην απομάκρυνση των ρύπων και β) φωτοκαταλυτικά πειράματα κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες σε δείγμα υμενίου Degussa P25 για τη σύγκριση της δραστηριότητας των υλικών νανοσωλήνων με ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό.

6.4.1 Χαρακτηρισμός της επιφάνεια των υλικών

Ο χαρακτηρισμός των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων, ο οποίος και αποτέλεσε θεμελιώδους σημασίας κομμάτι της πειραματικής μελέτης των υλικών νανοσωλήνων, επιβεβαίωσε τη δυνατότητα σχηματισμού αυστηρά οργανωμένων συστοιχιών νανοσωλήνων TiO_2 με την τεχνική της ανοδίωσης, χαρακτηριζόμενες από ιδιαίτερα λεία τοιχώματα. Επιπλέον επιβεβαίωσε τη δυνατότητα μεταβολής και ελέγχου των δομικών και μορφολογικών τους χαρακτηριστικών (μήκους, πάχους, διαμέτρου) μέσω της μεταβολής και

του ελέγχου των πειραματικών παραμέτρων του δυναμικού οξειδωσης και του χρόνου ανοδίσωσης [Macak & Schmucki 2006; Albu et al. 2007; Macak et al. 2007; Kontos et al. 2009].

Πιο αναλυτικά, η εφαρμογή της μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης για τα υλικά S1-3, τα αποτελέσματα της οποίας και παρουσιάζονται στις εικόνες 6.2, επιβεβαίωσαν τον σχηματισμό ιδιαίτερα συμπαγών και ομοιόμορφων συστοιχιών νανοσωλήνων πιτανίας κάθετα προσανατολισμένων στο μεταλλικό υπόστρωμα μετά από εφαρμογή της μεθόδου ποτενσιοστατικής ανοδίσωσης στα 120 V. Όπως φαίνεται και από τις εικόνες κάτοψης (a-c) οι σχηματιζόμενοι νανοσωλήνες εμφάνισαν ομοιόμορφα χαρακτηριστικά, ενώ βρέθηκαν να είναι πυκνά και άρτια δομημένοι ο ένας δίπλα στον άλλο. Σύγκριση ωστόσο των μορφολογικών χαρακτηριστικών των υλικών S1-S3 αποκάλυψε ότι η πυκνότητα των συστοιχισμένων νανοσωλήνων στην επιφάνεια του υποστρώματος μεταβλήθηκε ως προς τον συνολικό χρόνο ανοδίσωσης, και ειδικότερα φάνηκε ότι αύξηση του χρόνου ανοδίσωσης είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαμέτρου των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων και εξαιτίας αυτού τη μείωση της χωρικής πυκνότητας τους στο υπόστρωμα. Επιπλέον, από τις λαμβανόμενες εικόνες διατομής (e-f), οι οποίες και ελήφθησαν από ραγισμένα στρώματα (*cracked layers*) του υλικού μετά από κάμψη του, παρατηρήθηκε ότι η μεταβολή του χρόνου ανοδίσωσης επηρέασε και το μήκος των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων, όπου και αποδείχτηκε ότι η αύξηση του χρόνου ανοδίσωσης είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους τους. Τέλος η λήψη εικόνας υψηλής ανάλυσης (ένθετο του σχήματος (f)) έφερε στο φως το λείο χαρακτήρα της επιφάνειας των τοιχωμάτων των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων.



Εικόνα 6.2 Εικόνες κάτοψης (a-c) και εικόνες διατομής (d-f) των υλικών νανοσωλήνων TiO_2 S_i, όπως ελήφθησαν με εφαρμογή της μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM). Υψηλότερης ανάλυσης εικόνα του δείγματος S3 φαίνεται στο ένθετο (f).

Όπως χαρακτηριστικά φαίνεται παρακάτω από τα αποτελέσματα του πίνακα 6.18 όπου και συνοψίζονται οι τιμές των παραμέτρων μεγέθους όπως αυτές υπολογίστηκαν με βάση την ανάλυση FE-SEM, η μέση εσωτερική διάμετρος (D) των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 15-80nm με μεταβολή του χρόνου ανοδίωσης, ενώ μεταβολή παρουσίασε και το μήκος των νανοσωλήνων, η τιμή του οποίου κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 0.8-12 μ m. Η μεταβολή του χρόνου ανοδίωσης δεν φάνηκε ωστόσο να επηρεάζει το πάχος του τοιχώματος (w) των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων, το οποίο παρέμεινε σταθερό και για τα τρία δείγματα λαμβάνοντας την τιμή $w=10$ nm.

Πίνακας 6.18 Μορφολογικά χαρακτηριστικά, μήκος L και εσωτερική διάμετρος D και τιμές του παράγοντα τραχύτητας G και του πορώδους P όπως υπολογίστηκαν για τα υλικά νανοσωλήνων Si

ΔΕΙΓΜΑ	S1	S2	S3
Μήκος L (μ m)	0.8	2.5	12
Διάμετρος D (nm)	16	27	80
Παράγοντας Τραχύτητας G (Roughness Factor)	119	305	785
Πορώδες P (Porosity)	0.27	0.39	0.67

Στον πίνακα 6.18 παρουσιάζονται επίσης και οι τιμές α) του γεωμετρικού συντελεστή τραχύτητας G [Kontos et al.2009], ο οποίος αντιπροσωπεύει το λόγο των κυλινδρικών (εσωτερικών και εξωτερικών) και επίπεδων (πάνω και κάτω) επιφανειών τις συστοιχίας των νανοσωλήνων ως προς την αντίστοιχη προβαλλόμενη περιοχή, και δίνει μια εικόνα της πραγματικής επιφάνειας που αναπτύχθηκε στο καταλυτικό υλικό, και β) του συντελεστή πορώδους (P), ο οποίος αποτελεί σημαντική παράμετρο για την εκτίμηση της φωτοδραστικότητας του υλικού καθώς σχετίζεται με τη διάχυση των ρύπων στο εσωτερικό του καταλύτη. Ο υπολογισμός των μεγεθών αυτών έγινε με βάση τις εξισώσεις 6.16 και 6.17.

$$G = \frac{4\pi L(w + D)}{\sqrt{3}(D + 2w)^2} + 1 \quad (6.16)$$

όπου

G ο συντελεστής τραχύτητας; L : το μήκος των νανοσωλήνων (μ m); D : η εσωτερική διάμετρος του σωλήνα (μ m); και w : πάχος του τοιχώματος (μ m)

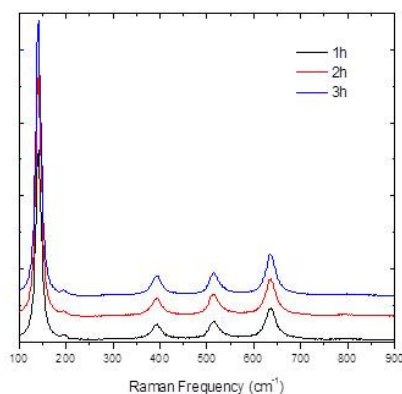
$$P = 1 - \frac{2\pi w(w + D)}{\sqrt{3}(D + 2w)^2} \quad (6.17)$$

όπου

P : ο συντελεστής πορώδους; D : η εσωτερική διάμετρος του σωλήνα (μ m); και w : πάχος του τοιχώματος (μ m)

Η μεταβολή, αύξηση, του συντελεστή τραχύτητας και του συντελεστή πορώδους ως αποτέλεσμα της μεταβολής, αύξησης, του χρόνου ανοδίωσης των υμενίων αποκάλυψε τη σημασία της παραμέτρου αυτής στην ανάπτυξη των δομών νανοσωλήνων. Όπως αποδεικνύεται η αύξηση του χρόνου ανοδίωσης οδήγησε σε σημαντική αύξηση της γεωμετρικής τραχύτητας και του πορώδους της επιφάνειας ως αποτέλεσμα της αύξησης του μήκους και της εσωτερικής διαμέτρου του σχηματιζόμενου νανοσωλήνα. Οι υψηλές τιμές του συντελεστή τραχύτητας σηματοδοτούν ότι το νανοδομημένο σωληνοειδές σχήμα των δομών αυτών παρέχει μια πραγματικά εκτεταμένη ενεργό επιφάνεια για την προσρόφηση του ρύπου και την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με προηγούμενες θεωρητικές και πειραματικές μελέτες [Macak & Schmucki 2007; Kontos et al. 2009].

Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων Χ και της φασματοσκοπίας Raman έδειξαν ότι η μετέπειτα θερμική κατεργασία των υμενίων έπαιξε σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της κρυσταλλικής δομής του αρχικά άμορφου ανοδιωμένου υλικού. Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.17 όπου και παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για τα υλικά νανοσωλήνων S1-3, η θερμική ανόπτηση του υλικού οδήγησε στον σχηματισμό της κρυσταλλικής δομής του ανατάση σύμφωνα με τις λαμβανόμενες κορυφές στα 141, 394, 514 και 635 cm^{-1} . Αξίζει να σημειωθεί ωστόσο ότι η κύρια κορυφή του ανατάση εμφανίστηκε ελαφρώς μετατοπισμένη κατά 3 cm^{-1} και διευρυμένη κατά 6 cm^{-1} περίπου (στα 145.3 cm^{-1}), αποτέλεσμα το οποίο επιβεβαιώθηκε μετά από σύγκριση της λαμβανόμενης καμπύλης με την αντίστοιχη που ελήφθη από καθαρό δείγμα ανατάση και το οποίο αποδόθηκε στην εμφάνιση περιορισμών κατά τη διάδοση των φωτονίων στους πολυκρυσταλλικούς νανοσωλήνες. Στην περίπτωση του δείγματος S1 πέραν της δομής του ανατάση στα λαμβανόμενα φάσματα φάνηκαν και μερικά ίχνη της δομής του ρουτιλίου, αποτέλεσμα το οποίο έγινε ορατό με την εμφάνιση κόκκινου χρώματος στο οπτικό μικροσκόπιο.

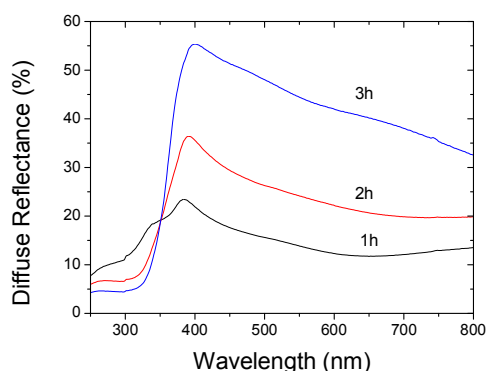


Σχήμα 6.17 Φάσματα Raman όπως ελήφθησαν για τα υλικά νανοσωλήνων S1

Περαιτέρω ανάλυση των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων επέτρεψε και τον υπολογισμό του μεγέθους των σχηματιζόμενων κρυσταλλινών, το μέγεθος των οποίων βρέθηκε να λαμβάνει μια τιμή περίπου στα 8.5 nm, προσεγγίζοντας σε μέγεθος το πάχος του τοιχώματος του υλικού [Likodimos et al.2008].

Σε αναλογία με τα αποτελέσματα των τεχνικών XRD και Raman, τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας ανάκλασης ορατού-υπεριώδους έφεραν στο φως την εμφάνιση ισχυρών φαινομένων ανάκλασης για τα θερμικά κατεργασμένα υμένια σε μήκη κύματος πάνω από 380 nm. Σήματα που παρατηρήθηκαν σε μικρότερα μήκη κύματος ($\mu < 300$ nm) αποδόθηκαν αποκλειστικά στο μεταλλικό υπόστρωμα της τιτανίας. Σύγκριση των φασμάτων που ελήφθησαν για τα θερμικά κατεργασμένα υλικά με τα αντίστοιχα που ελήφθησαν για τα αρχικά άμορφα δείγματα έδειξε ότι η θερμική ανόπτηση του υλικού επέφερε μια μείωση στην ενέργεια που εκπέμπεται κατά τις μεταβάσεις μεταξύ των στοιβάδων του ενεργειακού χάσματος (energy gap transitions) κατά 20-30%, ένα αποτέλεσμα το οποίο έχει αναφερθεί στο παρελθόν και από τους Chu et al. [2005] και οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η θερμική ανόπτηση του υλικού είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργειακού χάσματος του υλικού στα 3.2 eV επιβεβαιώνοντας έτσι το σχηματισμό της κρυσταλλικής δομής του ανατάση.

Στο σημείο αυτό αξίζει να παρατηρηθεί ότι στο φάσμα ανάκλασης του υλικού S1 η κορυφή που αντιστοιχεί στο μεταλλικό υπόστρωμα βρέθηκε μετατοπισμένη στα 340 nm πάνω στο σήμα που προέκυψε για το TiO_2 . Το αποτέλεσμα αυτό υπέδειξε ότι στην περίπτωση αυτή η υπεριώδης ακτινοβολία που προσπίπτει στην επιφάνεια του υλικού δεν απορροφάται πλήρως αλλά αντιθέτως ένα μέρος της διαφεύγει καθώς αντανακλάται στη διεπιφάνεια που σχηματίζεται ανάμεσα στο υμένιο και στο μεταλλικό υπόστρωμα. Ένα τέτοιο σήμα δεν παρατηρήθηκε στα φάσματα ανάκλασης των υλικών S2 και S3. Το αποτέλεσμα αυτό έγηρε το συμπέρασμα ότι σε αυτές τις περιπτώσεις το βάθος διείσδυσης του υπεριώδους φως ήταν μικρότερο από το πάχος του σχηματιζόμενου υμενίου.

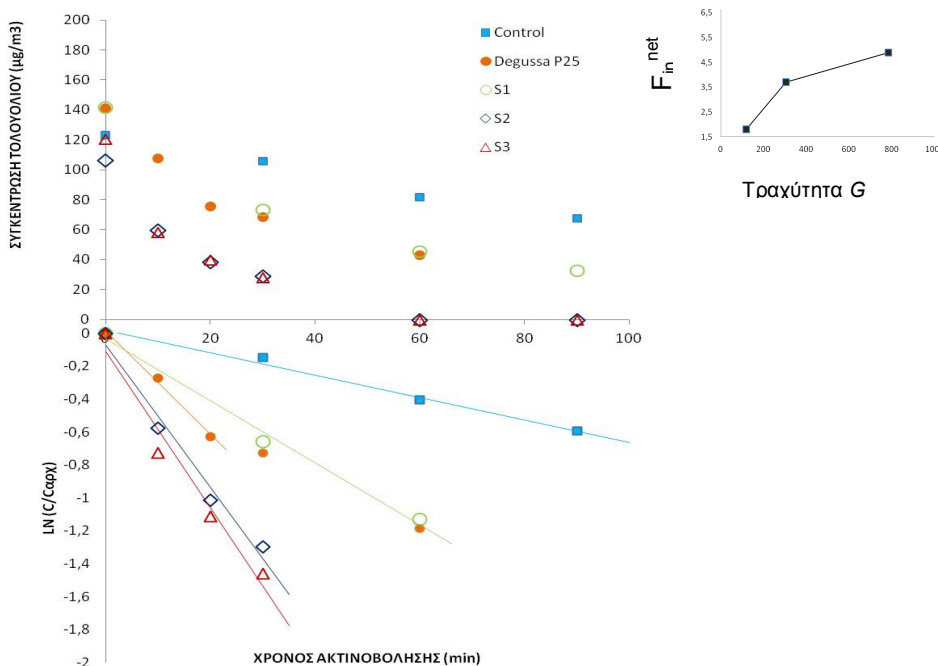


Σχήμα 6.18. Φάσματα ανάκλασης υπεριώδους-ορατού όπως ελήφθησαν για τα υλικά Si

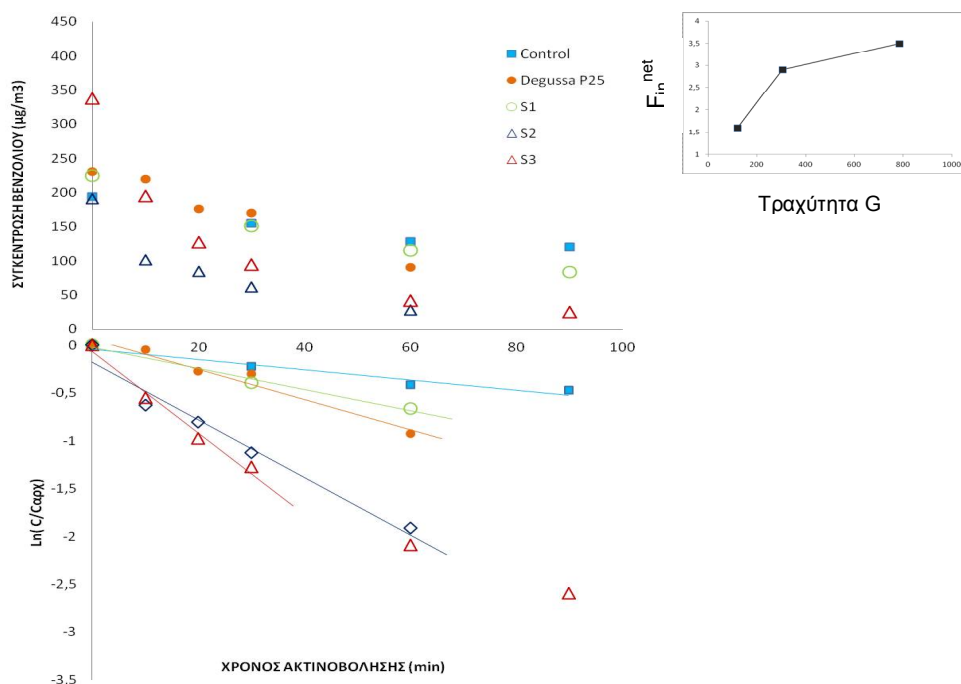
6.4.2 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των Si υλικών έναντι των οργανικών ρύπων. Μοντέλο κινητικής αποδόμησης βενζολίου και τολουολίου

Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων απέδειξαν ότι και τα τρία υλικά εμφάνισαν αξιόλογη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα έναντι των οργανικών ρύπων σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και αρχικών συγκεντρώσεων ρύπων. Ωστόσο έγινε αντιληπτό ότι η αποδόμηση του τολουολίου ήταν υψηλότερη σε σχέση με αυτή που παρατηρήθηκε έναντι του βενζολίου, φτάνοντας ακόμη και σε ποσοστά 100%, αποτέλεσμα το οποίο έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενα αποτελέσματα και συμπεράσματα τα οποία παρουσιάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής (Κεφάλαιο 6.3.1.2).

Στα σχήματα 6.19 και 6.20 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των ρύπων του τολουολίου και του βενζολίου ως προς τον χρόνο ακτινοβόλησης όπως ελήφθη κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων στο υπεριώδες σε συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υμενίου Degussa P25 εναποτιθέμενο σε γυαλί μικροσκοπίου κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.



Σχήμα 6.19 Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν για τα υλικά Si κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων με στόχο τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης τολουολίου καθώς και των πειραμάτων αναφοράς που πραγματοποιήθηκαν σε κενό θάλαμο και θάλαμο με Degussa P25. α) Πάνω: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης του τολουολίου ως προς τον χρόνο και β) κάτω: Λογαριθμικά διαγράμματα. Στο ένθετο απεικονίζεται η σχέση ανάμεσα στον αρχικό ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και στον συντελεστή τραχύτητας.



Σχήμα 6.20 Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν για τα υλικά Si κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων με στόχο τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης βενζολίου, καθώς και των πειραμάτων αναφοράς που πραγματοποιήθηκαν σε κενό θάλαμο και θάλαμο με υμένιο Degussa P25. α) Πάνω: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης του τολουολίου ως προς τον χρόνο και β) κάτω: Λογαριθμικά διαγράμματα. Στο ένθετο απεικονίζεται η σχέση ανάμεσα στον αρχικό ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και στον συντελεστή τραχύτητας.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα του σχήματος 6.19 και 6.20 και τα τρία υλικά S1, S2, S3 εμφάνισαν πολύ καλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα έναντι του τολουολίου και του βενζολίου με τα ποσοστά της ολικής απομάκρυνσης των εν λόγω ρύπων να ξεπερνούν το 50% και να αγγίζουν μέχρι και το 100% σε διάστημα ακτινοβολήσης 90min. Συγκρίνοντας τις τιμές των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων που αναφέρθηκαν και για τα τρία υλικά, για άλλη μια φορά η αποδόμηση του τολουολίου βρέθηκε να είναι υψηλότερη σε σχέση με αυτή που παρατηρήθηκε έναντι του βενζολίου, αποτέλεσμα το οποίο έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενα αποτελέσματα και συμπεράσματα τα οποία παρουσιάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, και επιβεβαιώνει τους ισχυρισμούς που θέλουν τη διαφορετική αποικοδόμηση των εν λόγω ρύπων να οφείλεται στο διαφορετικό ποσοστό προσρόφησης τους στην επιφάνεια του καταλύτη όσο και στις διαφορετικές ταχύτητες αντίδρασης των μορίων με τις οξειδοαναγωγικές ρίζες.

Ωστόσο περαιτέρω εξέταση των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων αποκάλυψε ότι τα υλικά S2 και S3 εμφάνισαν καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με το υλικό S1 και για τους δυο ρύπους με τις τιμές της ολικής απομάκρυνσης (OA%) και του ρυθμού

φωτοαποικοδόμησης (r) να είναι σημαντικά υψηλότερες και για τους δυο ρύπους για τα υλικά αυτά σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές τους που αναφέρθηκαν για το υλικό S1. Το αποτέλεσμα αυτό αποδόθηκε στα διαφορετικά μορφολογικά χαρακτηριστικά που εμφανίζουν τα εν λόγω υλικά. Ειδικότερα, όπως έγινε αντιληπτό ότι η μεγαλύτερη διάμετρος των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων που αναφέρθηκαν για τα υλικά S2 και S3 σε σχέση με το υλικό S1 καθώς και το μεγαλύτερο μήκος των νανοσωλήνων, αποτέλεσαν χαρακτηριστικά τα οποία φάνηκε να επιδρούν θετικά στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του υλικού. Τα χαρακτηριστικά αυτά βρέθηκαν να παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη μιας πραγματικά εκτεταμένης ενεργού επιφάνειας με υψηλό πορώδες, όπως αποδείχτηκε από τις υψηλές τιμές του γεωμετρικού συντελεστή τραχύτητας και του συντελεστή πορώδους, παράμετροι οι οποίοι είναι προφανώς ιδιαίτερα σημαντικοί για την αποτελεσματικότερη απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, την αποτελεσματικότερη προσρόφηση του ρύπου, τη διάχυση των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου στην επιφάνεια του καταλύτη, τη μείωση της πιθανότητας επανασύνδεσής τους, καθώς και την απομάκρυνση των σχηματιζόμενων προϊόντων της αντίδρασης που εναποτίθενται στην επιφάνεια, επηρεάζοντας έτσι και καθορίζοντας την ταχύτητα και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών S2 και S3 αποκάλυψε ότι αν και τα δυο αυτά υλικά εμφάνιζαν διαφορές στα μορφολογικά τους χαρακτηριστικά (μήκος και διάμετρος σωλήνα) παρόλα αυτά δεν φάνηκε αρχικά να παρουσιάζουν κάποια σημαντική διαφορά στη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά τους έναντι των οργανικών ρύπων, ειδικά στην περίπτωση του τολουολίου όπου αναφέρθηκαν ίδιες τιμές αποδόσεων.

Τη σημασία των μορφολογικών και επιφανειακών χαρακτηριστικών στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του συστήματος καθώς και τα σημαντικά πλεονεκτήματα που μπορεί να έχει η χρήση τέτοιων νανοπορώδων δομών TiO_2 όπως είναι οι συστοιχίες νανοσωλήνων τιτανίας, υπογράμμισε η επίτευξη υψηλότερων τιμών για τις φωτοκαταλυτικές παραμέτρους που αναφέρθηκαν για τα υλικά νανοσωλήνων συγκριτικά με τις χαμηλότερες τιμές των μεγεθών αυτών που αναφέρθηκαν για το υμένιο της Degussa P25. Ειδικότερα, έγινε αντιληπτό ότι τα υλικά S2 και S3 παρουσίασαν σημαντικά καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με το υμένιο της Degussa P25, ενώ αντίστοιχη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα βρέθηκε να παρουσιάζει το υλικό S1 με το υμένιο της Degussa P25. Το αποτέλεσμα αυτό είναι εξέχουσας σημασίας για δυο λόγους. Από τη μια η καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υμενίων νανοσωλήνων S2 και S3 έναντι αυτού της Degussa P25 υπογραμμίζει τη δυνατότητα ανάπτυξης ακόμη πολύ πιο αποδοτικών δομών από δομές που μέχρι τώρα είχαν μονοπωλήσει το ενδιαφέρον του εμπορικού κόσμου, ενώ τονίζει και τη σημασία για περαιτέρω έρευνα και μελέτη της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας και των φωτοκαταλυτικών συστημάτων. Από την άλλη ενισχύει τους ισχυρισμούς που θέλουν τα εγγενή μορφολογικά

και επιφανειακά χαρακτηριστικά των υλικών να σχετίζονται και να καθορίζουν την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Πιο αναλυτικά, συγκρίνοντας τα χαρακτηριστικά των δυο αυτών δομών αποδεικνύεται ότι το βελτιωμένο πορώδες και η αυξημένη τραχύτητα της επιφάνειας των υμενίων νανοσωλήνων, η ανοικτή δομή του σχηματιζόμενου δικτύου τους και η κάθετη στην επιφάνεια σε μία μόνο διάταξη των νανοσωματιδίων, τα οποία βρίσκονται τοποθετημένα το ένα δίπλα στο άλλο, σε αντίθεση με το μεγαλύτερο μέγεθος των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων (περίπου 25 nm) του υμενίου της Degussa P25, το μικρότερο πορώδες και την ακανόνιστη τραχύτητα της επιφάνειάς του, φαίνεται να προσφέρουν μέγιστη ενεργό επιφάνεια. Η ανάπτυξη μιας τέτοιας πραγματικά εκτεταμένης ενεργού επιφάνειας φαίνεται να συμβάλλει αποτελεσματικά στην αύξηση της προσρόφησης των μορίων του ρύπου και να επιτρέπει τη μεγαλύτερη αλλά και πιο ομοιογενή κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη (βέλτιστη κάλυψη της επιφάνειας) εξασφαλίζοντας έτσι μέγιστη δυνατή επαφή των μορίων του ρύπου με τον φωτοκαταλύτη. Ταυτόχρονα οδηγεί σε μείωση και της πιθανότητας επανασύνδεσης των φορέων φορτίου μεταξύ των γειτονικών νανοσωματιδίων καθώς ξεπερνά την απαίτηση για μονοδιάστατη μεταφορά φορτίου (φαινόμενο που χαρακτηρίζει τα ακινητοποιημένα υμένα της Degussa P25) και καθιστά δυνατή τη διανυσματική μεταφορά του φορτίου κατά μήκος των σωλήνων (φαινόμενο το οποίο έχει επιβεβαιωθεί από πρόσφατες μετρήσεις Raman).

Επιπλέον, ένας άλλος σημαντικός παράγοντας στον οποίο πιθανότατα αποδίδεται επίσης η χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υμενίου της Degussa P25 σε σχέση με τα υλικά S1 και S2, αποτελεί πιθανότατα η αδυναμία των τελευταίων να απομακρύνουν από την επιφάνεια τα σχηματιζόμενα τελικά προϊόντα της αντίδρασης, με τη σταδιακή συσσώρευση τους στην επιφάνεια να αποτελεί αιτία μερικής ή ολικής «απενεργοποίησης» του καταλύτη εξαιτίας της κατάληψης από αυτά των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια [Liu et al. 2008]. Όπως υποστηρίζεται τα τυχαία δομημένα και συνδυασμένα δίκτυα νανοσωματιδίων που σχηματίζονται στην επιφάνεια των υμενίων της Degussa P25 και που συνολικά οδηγούν στο σχηματισμό ελικοειδών καναλιών [Macak et al. 2007a; Liu et al. 2008] καθιστούν την απομάκρυνση των (παρα)προϊόντων της αντίδρασης δύσκολη, εμποδίζοντας έτσι την προσρόφηση νέων μορίων του ρύπου. Η ανάπτυξη μιας αυστηρά οργανωμένης δομής με ομοιόμορφα και ελεγχόμενα επιφανειακά χαρακτηριστικά, και κυρίως με αυστηρά καθορισμένο μέγεθος νανοδομών και ευθύγραμμα κανάλια μεταξύ των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων, καθώς και το αυξημένο πορώδες της επιφάνειας στην περίπτωση των νανοσωλήνων φαίνεται να καθιστούν ευκολότερη την απομάκρυνση των σχηματιζόμενων προϊόντων και να διευκολύνουν τη μετέπειτα προσρόφηση των μορίων των ρύπων, οδηγώντας σε συνολικά υψηλότερες τιμές φωτοκαταλυτικών αποδόσεων.

Για την περιγραφή της κινητικής αποδόμησης των εν λόγω οργανικών ρύπων κάτω από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε το γραμμικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης Langmuir-Hinshelwood. Η επιλογή του μοντέλου έγινε με βάση την εκθετική μορφή των καμπυλών $C_{bez}-t$ και $C_{tot}-t$ καθώς και την αρκετά καλή συσχέτιση του λογαρίθμου του λόγου $(C/C_{αρχ})$ ως προς τον χρόνο t , ενώ παράλληλα έγινε και η υπόθεση ότι ο παράγοντας KC ($1 \ll KC$) μπορεί να παραλειφθεί θεωρώντας ότι η συγκεντρώσεις των ρύπων στο σύστημα είναι πολύ χαμηλές. Η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της κινητικής ψευδοπρώτης τάξης υπολογίστηκε ως συνάρτηση της σταθεράς αντίδρασης, k , και του συντελεστή προσρόφησης, K , ($k_{app}=kK$) σύμφωνα με τις αξιώσεις του μοντέλου L-H από τις κλίσεις των αντίστοιχων καμπυλών $\ln(C/C_{αρχ})-t$ των σχημάτων 6.19 και 6.20 αφού πρώτα η τιμή των αντίστοιχων μεγεθών «διορθώθηκαν» με αφαίρεση της επίδρασης των παράπλευρων φαινομένων στη απόδοση του υλικού και στον ρυθμό της αντίδρασης.

Η χρήση του μοντέλου και η μελέτη της κινητικής της αντίδρασης των ρύπων έγινε και για τα τρία υλικά S1-3 για όλη τη διάρκεια των 60 πρώτων λεπτών ακτινοβολίας καθώς η φωτοκαταλυτική αποδόμηση και των δυο ρύπων βρέθηκε να ακολουθεί αρκετά καλά και για τα τρία υλικά το γραμμικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης. Στην περίπτωση ωστόσο του υμενίου Degussa P25 η μελέτη της κινητικής περιορίστηκε στα πρώτα 20 λεπτά καθώς για μεγαλύτερους χρόνους ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης φάνηκε να προσεγγίζει μια οριακή τιμή και η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού φάνηκε να παρεμποδίζεται σημαντικά υπονοώντας την πιθανή απενεργοποίηση του καταλύτη περιορίζεται πιθανότατα εξαιτίας του σχηματισμού και της εναπόθεσης στην επιφάνεια του υμενίου ενδιάμεσων προϊόντων, παραπροϊόντων, ή προϊόντων της αντίδρασης.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον υπολογισμό της φαινόμενης σταθεράς ταχύτητας k_{app} αλλά και του αρχικού ρυθμού της φωτοκαταλυτικής δράσης βρέθηκαν σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν παραπάνω. Όπως αποδείχτηκε τα υλικά S2 και S3 εμφάνισαν καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά συγκριτικά με το υλικό S1 και το υμένιο της Degussa P25. Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε ωστόσο αποκάλυψε και την καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του δείγματος S3 συγκριτικά με αυτή που αναφέρθηκε για το υλικό S2, αποτέλεσμα το οποίο στη συνέχεια αποδόθηκε στα μορφολογικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά του υλικού και κυρίως στην υψηλότερη τιμή του συντελεστή γεωμετρικής τραχύτητας G , παράμετρος η οποία καθορίζει το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας του καταλύτη από τα μόρια του ρύπου και σχετίζεται με τον παράγοντα θ της κινητικής Langmuir –Hinshelwood. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στους πίνακες 6.19 και 6.20.

Πίνακας 6.19 Παράμετροι φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών Si έναντι του τολουολίου: ολική απομάκρυνση OA%, φαινόμενη σταθερά ταχύτητας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης k_{app} και αρχικός ρυθμός φωτοαποικοδόμησης, r_{net}^{in} .

Δείγμα	OA%	k_{app} (10^{-2} min^{-1})	r_{net}^{in} ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$)
P25	70	2.3	2.6
S1	68	1.3	1.8
S2	100	3.6	3.7
S3	100	4.2	4.9

Πίνακας 6.20 Παράμετροι φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών Si έναντι του βενζολίου: ολική απομάκρυνση OA%, φαινόμενη σταθερά ταχύτητας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης k_{app} και αρχικός ρυθμός φωτοαποικοδόμησης, r_{net}^{in} .

Δείγμα	OA%	k_{app} (10^{-2} min^{-1})	r_{net}^{in} ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$)
P25	50	0.7	1.3
S1	49	0.6	1.6
S2	85	1.7	2.9
S3	88	2.6	3.5

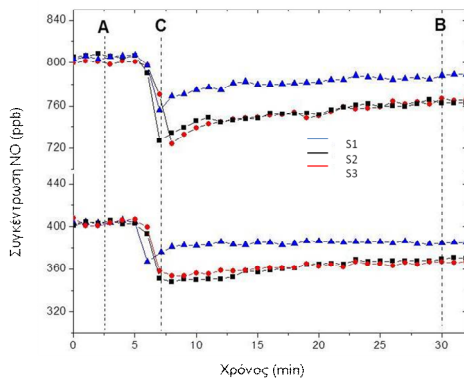
Τέλος, αξίζει στο σημείο αυτό να παρατηρηθεί ότι η ισχύς του γραμμικού μοντέλου Langmuir-Hinshelwood υπέδειξε την ύπαρξη γραμμικής συσχέτισης ανάμεσα στον αρχικό ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και στον γεωμετρικό συντελεστή τραχύτητας καθώς όπως προαναφέρθηκε ο παράγοντας αυτός σχετίζεται με τον παράγοντα θ της κινητικής Langmuir-Hinshelwood. Ωστόσο στα πλαίσια της παρούσας μελέτης η συσχέτιση των τιμών της παραμέτρου r_{net}^{in} με την μεταβλητή G έφερε στο φως την εμφάνιση μια τάσης κορεσμού με τον αρχικό ρυθμό της αντίδρασης να προσεγγίζει ασυμπτωτικά ένα πλατό, όπως φαίνεται στα ένθετα των σχημάτων 6.19 και 6.20. Ειδικότερα βρέθηκε ότι η αύξηση του συντελεστή τραχύτητας είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του αρχικού ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Ωστόσο για μήκος νανοσωλήνων μεγαλύτερο από 2.5 μm , τιμή η οποία και αντιστοιχεί στο υλικό S2, η αύξηση της τιμής της παραμέτρου r_{net}^{in} φάνηκε να είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με την αύξηση που παρατηρήθηκε για τιμές μήκους μικρότερες των 2.5 μm δίνοντας έτσι μια εικόνα σταδιακού κορεσμού. Αντίστοιχη τάση κορεσμού είχε

αναφερθεί στο παρελθόν και από τους Liu et al.[2008] κατά τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης φαινόλης σε δείγμα νανοσωλήνων TiO_2 παρασκευασμένο με την τεχνική της ανοδίωσης. Ο «κορεσμός» στη δραστικότητα του υλικού όπως αυτή εκφράζεται από το ρυθμό φωτοαποικοδόμησης μπορεί να αποδοθεί τόσο στην εμφάνιση ενός είδους «κορεσμού» ως προς την ικανότητα του υλικού να απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία όσο και στην εμφάνιση περιορισμών στη διάχυση των μορίων του ρύπου αλλά και των σχηματιζόμενων προϊόντων φωτοκατάλυσης μέσα στα σωληνοειδή κανάλια του υλικού. Στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι σε γενικές γραμμές οι σχετικά χαμηλές τιμές του ρυθμού φωτοαποδόμησης οφείλονται στις εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις των υπό εξέταση ρύπων [Kim & Hong 2002].

6.4.3 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστικότητας των Si υλικών έναντι του NO. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης και του ρυθμού ροής του NO στον ρυθμό φωτοκαταλυτικής οξειδωσης. Μοντέλο κινητικής αποδόμησης NO.

Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων απέδειξαν ότι και τα τρία υλικά νανοσωλήνων S1-3 ήταν φωτοκαταλυτικά ενεργά έναντι του NO και για τα πέντε περιβάλλοντα αρχικής συγκέντρωσης ρύπου ($C_{\text{NO}} = 200, 400, 600, 800$ και 1000ppb) κάτω από συνθήκες μέγιστης έντασης υπεριώδους ακτινοβολίας ($I_{\text{uv}} = 2.6 \text{W/m}^2$) και για τους δυο ρυθμούς ροής του αερίου ρεύματος στον θάλαμο αντίδρασης ($F_1 = 1-1.5 \text{Lmin}^{-1}$ και $F_2 = 2-2.5 \text{Lmin}^{-1}$). Όπως φάνηκε και από τα διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης του ρύπου ως προς τον χρόνο ακόμη και σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ρύπου, της τάξης των 800ppb και 1000ppb , αμέσως μετά την ενεργοποίηση των λαμπτήρων ακτινοβολίας παρατηρήθηκε μια απότομη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του NO (Σχήμα 6.21 σημείο C). Να αναφερθεί ότι στο σχήμα 6.21 απεικονίζονται ενδεικτικά οι τυπικές καμπύλες μεταβολής της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσεως όπως ελήφθησαν για αρχικές συγκεντρώσεις ρύπου 400ppb και 800ppb με ρυθμό ροής ρεύματος $2-2.5 \text{L/min}$. Αντίστοιχα διαγράμματα $C_{\text{NO}}-t$ ελήφθησαν και για υπόλοιπες συγκεντρώσεις NO. Η μείωση αυτή, η οποία και ήταν έκφραση της άμεσης απόκρισης του φωτοκαταλυτικού συστήματος στην παροχή ακτινοβολίας σύμφωνα και με τα λαμβανόμενα αποτελέσματα των πειραμάτων αναφοράς όπου φάνηκε η απουσία σημαντικών παράπλευρων φαινομένων κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, έδωσε μια πρώτη εικόνα της αρχικής φωτοκαταλυτικής δραστικότητας των υλικών, η οποία και ορίζει τη βέλτιστη τιμή της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του συστήματος όπως ήδη έχει αποδειχτεί από σε προηγούμενα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, καθώς για μεγαλύτερους χρόνους ακτινοβολήσεως η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του ρύπου προσέγγιζε μια νέα κατάσταση ισορροπίας με τον αρχικό ρυθμό να επιβραδύνεται σταδιακά και να λαμβάνει μια νέα χαμηλότερη τιμή στην νέα

αυτή κατάσταση (σημείο B) από ότι είχε στα πρώτα λεπτά της φωτοκαταλυτικής διεργασίας (σημείο C).



Σχήμα 6.21 Μεταβολή της συγκέντρωσης του NO ως προς τον χρόνο ακτινοβολήσης όπως ελήφθη για τα υλικά Si κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών μετρήσεων σε αρχικές συγκεντρώσεις ρύπου 400 και 800 ppb και σε συνεχούς έργου σύστημα NO με ρυθμό ροής ρύπου 2-2.5 L/min

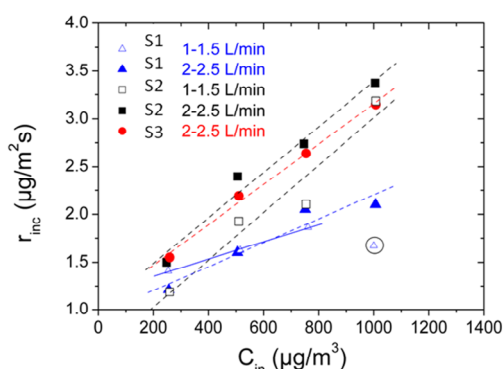
Η ποσοτικοποίηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία με τον υπολογισμό των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων της φωτοκαταλυτικής απόδοσης ($\eta\%$), του ρυθμού φωτοαποδόμησης (r) επιβεβαίωσε την ικανότητα των υλικών να αποικοδομούν το NO κάτω από διαφορετικές συνθήκες ροής αερίου ρεύματος και σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του ρύπου. Σύγκριση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν για τα τρία υλικά νανοσωλήνων έδειξαν ότι το υλικό S1 παρουσίασε τη χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα συγκριτικά με τα υλικά S2 και S3, φαινόμενο το οποίο και έγινε έντονα ορατό στις υψηλότερες συγκεντρώσεις του NO, ενώ παράλληλα έγινε αντιληπτό ότι τα υλικά S2 και S3 εμφάνισαν παρόμοια φωτοκαταλυτική συμπεριφορά. Η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των υμενίων S1-3 έναντι του NO επιβεβαίωσε τα αντίστοιχα αποτελέσματα και συμπεράσματα που εξήχθησαν από τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών έναντι των πτητικών υδρογονανθράκων και ενίσχυσε τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που θέλουν τα διαφορετικά μορφολογικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά των σχηματιζόμενων υλικών να βρίσκονται πίσω από τη διαφορετική φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα [Kontos, Katsanaki et al. 2010]. Επιπλέον έγινε σαφές ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου οδήγησε σε μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών ανεξάρτητα από τις συνθήκες ροής ρύπου στον θάλαμο, ενώ αποδείχτηκε ότι η σχέση αυτή είναι συνάρτηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών του υλικού με τα S2 και S3 να εμφανίζουν σχεδόν διπλάσιες τιμές των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων σε σχέση με αυτές που αναφέρονται για το υλικό S1 παρά τη γενική πτωτική τάση των μεγεθών αυτών.

Πίνακας 6.21. Συγκεντρωτικός πίνακας φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για τα υλικά S1 όπως υπολογίστηκαν με βάση τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που εκπονήθηκαν στο υπεριώδες σε συνθήκες μέγιστης έντασης ακτινοβολίας για πέντε περιβάλλοντα αρχικής συγκέντρωσης NO και για δυο διαφορετικούς ρυθμούς ροής.

	Συγκέντρωση NO (ppb)	Φωτοκαταλυτική Απόδοση η (%)			Ρυθμός Φωτοαποδόμησης r (μg/m ² s)		
		S1	S2	S3	S1	S2	S3
2-2.5 L/min	200-210	13.3	16.8	17.3	1.11	1.35	1.41
	400-410	4.7	9.5	9.3	0.84	1.64	1.59
	600-610	4.3	6.2	6.7	1.05	1.59	1.69
	800-810	2.3	4.8	4.9	0.79	1.65	1.66
	1000-1010	2.1	4.6	4.8	0.94	1.92	1.64
1-1.5 L/min	200-210	19.2	21.8	22.6	0.980	1.051	1.19
	400-410	10.7	13.1	13.8	1.114	1.242	1.44
	600-610	6.6	8.5	8.2	0.939	1.247	1.27
	800-810	3.7	4.4	6.0	0.752	0.955	1.23
	1000-1010	2.2	3.2	4.4	0.550	0.695	1.10

Τέλος, η σύγκριση των αντίστοιχων τιμών των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων κάτω από τους δυο ρυθμούς ροής έδειξε ότι ο επιλεγμένος ρυθμός ροής επηρέασε τη φωτοκαταλυτική επίδοση των υλικών οδηγώντας συνολικά σε υψηλότερες τιμές της φωτοκαταλυτικής απόδοσης (η%) για τους χαμηλότερους ρυθμούς ροής των 1-1.5L/min. Ωστόσο δε φάνηκε να επηρεάζει τις τιμές του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης r, οι τιμές των οποίων παρέμειναν σε παρόμοια επίπεδα με εκείνα που επετεύχθησαν κάτω από τους υψηλότερους ρυθμούς ροής των 2-2.5L/min. Η διαφορά στις τιμές της παραμέτρου η% φάνηκε ωστόσο να γίνεται σχεδόν ασήμαντη στις υψηλότερες συγκεντρώσεις του NO και ειδικά για τα επίπεδα αρχικής συγκέντρωσης του NO των 800 και 1000 ppb. Το αποτέλεσμα αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ενώ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις ρύπου ο χρόνος παραμονής του ρύπου στον θάλαμο και πάνω από την επιφάνεια του υλικού φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση του συστήματος καθορίζοντας τον χρόνο επαφής του ρύπου με τον καταλύτη, σε υψηλές συγκεντρώσεις αντίθετα η ταχύτητα του αέριου ρεύματος μάλλον δεν επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική απόδοση. Σε τέτοιες μεγάλες συγκεντρώσεις ο κορεσμός της επιφάνειας του καταλύτη από τα μόρια του ρύπου επέρχεται σχετικά γρήγορα και επομένως η μεταφορά του ρύπου στην επιφάνεια δεν αποτελεί πλέον το κυρίαρχο στάδιο της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Η σημασία της προσρόφησης του ρύπου στη φωτοκαταλυτική διεργασία επιβεβαιώθηκε και από τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης με βάση το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood. Η συσχέτιση ανάμεσα στον αρχικό ρυθμό φωτοαποδόμησης ($r_{αρχ}$) όπως αυτός ορίστηκε στα πέντε πρώτα λεπτά της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, στο σημείο δηλαδή όπου η συγκέντρωση του NO λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της καθώς η αύξηση που παρατηρήθηκε σε διάστημα μεγαλύτερο των 5 λεπτών θεωρήθηκε ότι οφείλεται στον σχηματισμό και την εναπόθεση στην επιφάνεια του καταλύτη προϊόντων της αντίδρασης, και στη συγκέντρωση του ρύπου οδήγησε στις γραφικές παραστάσεις του σχήματος 6.22. Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα του σχήματος 6.22, για χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων ρύπου η αύξηση της συγκέντρωσης του NO μέχρι και τα 800 ppb είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση του $r_{αρχ}$. Για υψηλότερες συγκεντρώσεις της τάξης των 1000 ppb ωστόσο η τιμή του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης φάνηκε να παραμένει ανεπηρέαστη ή ακόμη και να μειώνεται ενισχύοντας έτσι τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που θέλουν το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood να ισχύει μόνο για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων. Περιορίζοντας την ανάλυση σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου (οπότε $KC \ll 1$) υπολογίστηκε η φαινόμενη σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης, k_{app} , από την κλίση της ευθείας $r_{in}-C_{in}$ του σχήματος 6.22. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο πίνακα 6.22.



Σχήμα 6.22 Γραφική απεικόνιση της σχέσης ανάμεσα στον αρχικό ρυθμό φωτοαποικοδόμησης και στην αρχική συγκέντρωση του NO όπως ελήφθη για τα υλικά Si κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων κάτω από δυο διαφορετικούς ρυθμούς ροής.

Πίνακας 6.22 Φαινόμενη σταθερά ταχύτητας ψευδοπρώτης τάξης για την αντίδραση φωτοαποικοδόμησης NO στην επιφάνεια των υλικών Si. Αποτελέσματα για δυο ρυθμούς ροής (2-2.5 L/min και 1-1.5 L/min)

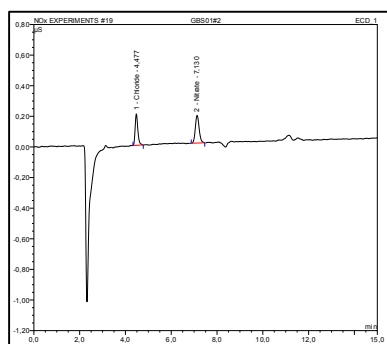
	$k_{app} (10^{-3} \text{ min}^{-1})$
S1 (low flow)	1.17
S1 (high flow)	1.86
S2 (low flow)	2.48
S2 (high flow)	2.37
S3 (high flow)	2.11

Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα του πίνακα 6.22, υψηλότερες τιμές της σταθεράς ταχύτητας για αντίδραση ψευδοπρώτης τάξης αναφέρθηκαν για τα υλικά S2 και S3 συγκριτικά με το υλικό S1. Στη φάση αυτή έγινε επίσης αντιληπτή και μια μικρή πτώση στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού S3. Όσον αφορά την επίδραση του ρυθμού ροής στην αρχική ταχύτητα της αντίδρασης δεν φάνηκε να παρατηρείται κάποια τάση, ενισχύοντας έτσι τα αποτελέσματα που θέλουν το ρυθμό ροής να μην επηρεάζει τον ρυθμό της αντίδρασης.

6.4.4 Αναπαραγωγισιμότητα καταλύτη και ταυτοποίηση κατάλοιπων της φωτοκαταλυτικής διεργασίας στην επιφάνεια

Η πιθανότητα σχηματισμού νιτρικών προϊόντων στην επιφάνεια των υμενίων νανοσωλήνων ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO επιβεβαιώθηκε τόσο από τα αποτελέσματα της ιοντικής χρωματογραφίας όσο και από τα αποτελέσματα των τεχνικών φασματοσκοπίας Raman και SEM. Η επιβεβαίωση της συσσώρευσης νιτρικών προϊόντων στην επιφάνεια των υλικών επιβεβαίωσε και τα προηγούμενα αποτελέσματα που εξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

Ειδικότερα, από τα ιοντικά χρωματογραφήματα, τα οποία και ελήφθησαν μετά από ξέπλυμα της επιφάνειας των υλικών με ποσότητα απιονισμένου νερού, βρέθηκε ποσότητα νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια και των τριών υλικών S1, S2 και S3 (Σχήμα 6.23). Η ποσότητα των νιτρικών που μετρήθηκε για τα υλικά S2 και S3 δε βρέθηκε να είναι υψηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή που προσδιορίστηκε για το υλικό S1, αποτέλεσμα το οποίο και αποδόθηκε στην υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δύο πρώτων έναντι του τελευταίου (Πίνακας 6.23).

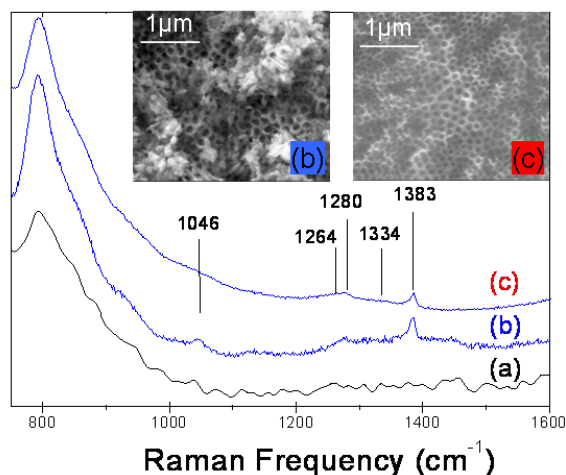


Σχήμα 6.23 Τυπικό γράφημα ιοντικής χρωματογραφίας όπως ελήφθη για το υλικό S1

Πίνακας 6.23. Ποσότητα νιτρικών που προσδιορίστηκε πειραματικά με εφαρμογή της τεχνικής της ιοντικής χρωματογραφίας στην επιφάνεια των υλικών Si.

	$C_{NO_3^-}$ (μg)
S1	4.8
S2	5.5
S3	5.3

Τα φάσματα Raman καθώς και οι εικόνες SEM, επιβεβαίωσαν τα αποτελέσματα της ιοντικής χρωματογραφίας και επέτρεψαν την περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης των «κατάλοιπων» της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του NO στη μετέπειτα συμπεριφορά και δραστηριότητα του υλικού. Η εξέταση των φασμάτων Raman έφερε στο φως την ύπαρξη και άλλων μικρότερων κορυφών πέραν εκείνων που αντιστοιχούν στο TiO_2 (Σχήμα 6.24). Οι πιο έντονες στα 1046cm^{-1} και 1383cm^{-1} αποδόθηκαν σε δονήσεις ελεύθερων ιόντων NO_3^- $\nu_{\text{sym}}(NO_2)$, ενώ οι πιο ασθενείς στα 1264 και 1334cm^{-1} αποδόθηκαν σε ίχνη ιόντων NO_2^- [Hadjivanon 2000]. Τέλος, από τα φάσματα φάνηκε και η ύπαρξη μιας επιπλέον κορυφής, σχετικά μικρής έντασης, στα 1280cm^{-1} , η οποία και αποδόθηκε σε νιτρώδη στοιχεία προσδεμένα σε κέντρα τιτανίας (bidentate nitrit) ($\nu_{\text{sym}}(NO_2)$) [Sergent et al. 2007].



Σχήμα 6.24 Φάσματα Raman όπως ελήφθησαν για το υλικό S3 (a) πριν και (b) μετά τα φωτοκαταλυτικά πειράματα NO καθώς και (c) μετά τον καθαρισμό της επιφάνειας των υμενίων. Στο ένθετο παρουσιάζονται εικόνες SEM images όπως ελήφθησαν (b) μετά το πέρας των πειραμάτων και (c) μετά το καθαρισμό της επιφάνεια του υλικού.

Από τις εικόνες SEM που ελήφθησαν αμέσως μετά την ολοκλήρωση των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων για το υμένιο S3 (ένθετη εικόνα (b) στο σχήμα 6.24) αποκαλύφθηκε ο σχηματισμός εκτεταμένων συγκροτημάτων σωματιδίων (συσσωματώματα) στο πάνω μέρος της επιφάνειας του υμενίου, τα οποία βρέθηκαν να μπλοκάρουν ένα σχετικά μεγάλο μέρος της συνολικής επιφάνειας του υμενίου δικαιολογώντας έτσι τη σταδιακή απώλεια της φωτοκαταλυτικής του δράσης. Ο καθαρισμός της επιφάνειας του υλικού με νερό

και τη χρήση τεχνικών υπερήχων στη συνέχεια φάνηκε να οδηγεί σε πλήρη απομάκρυνση των εναποτιθέμενων στην επιφάνεια υπολειμμάτων της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σύμφωνα με τις μετέπειτα εικόνες SEM (Σχήμα 6.24 ένθετο (c)). Ωστόσο πιο προσεχτική μελέτη των αποτελεσμάτων της φασματοσκοπίας Raman για το υλικό S3 μετά από τον καθαρισμό του έδειξε ότι παρατηρήθηκαν κάποιες μικρότερης έντασης σήματα, τα οποία αντιστοιχούσαν στην ύπαρξη νιτρωδών και νιτρικών ιόντων. Αντίστοιχα σήματα ωστόσο δεν βρέθηκαν στην περίπτωση των δυο άλλων υμενίων νανοσωλήνων TiO_2 . Η διατήρηση των σημάτων οδήγησε στο συμπέρασμα της παρουσίας επιμολύνσεων στο υλικό, οι οποίες και δεν μπόρεσαν να απομακρυνθούν με τον καθαρισμό του υλικού, πιθανότατα γιατί τα προϊόντα βρίσκονταν στους πόρους των νανοσωλήνων. Η ύπαρξη επιμολύνσεων στους σωλήνες και η εμφάνιση μιας μόνιμης πλήρωσης, δηλητηρίασης ουσιαστικά, των πόρων του υλικού δικαιολόγησε την παρατηρούμενη πτώση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας που αναφέρθηκε για το υλικό S3 κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων έναντι του NO και επισήμανε την αδυναμία ολικής αναγέννησης του καταλύτη με τις ίδιες αρχικές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες.

6.4.5. Συμπεράσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των Si υλικών

Συνοψίζοντας τα κυριότερα συμπεράσματα της μελέτης με στόχο την εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών νανοσωλήνων TiO_2 διαφορετικού χρόνου ανοδίωσης και θερμικής κατεργασίας (S1-3) να αποικοδομούν τις δυο κύριες κατηγορίες αστικών ρύπων μπορούν να παρατηρηθούν τα εξής:

- Τα υλικά αποδεικνύονται φωτοκαταλυτικά ενεργά έναντι των δυο κύριων κατηγοριών αέριων ρύπων στο υπεριώδες σε πραγματικές συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και συγκέντρωσης ρύπου (συνθήκες περιβάλλοντος). Τα ποσοστά απομάκρυνσης των οργανικών ρύπων σε σύστημα επεξεργασίας αερίων ρύπων διαλείποντος έργου ξεπέρασαν το 80% αγγίζοντας μάλιστα το 100% για το τολουόλιο, ενώ σημαντικά ποσοστά της τάξης του 13-18% αναφέρθηκαν για την φωτοαποικοδόμηση του NO σε συνεχές σύστημα για αρχικές συγκεντρώσεις ρύπων $\sim 250\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Ο τρόπος και οι συνθήκες παρασκευής των νανοσωλήνων βρέθηκε να παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των τελικών δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων. Όπως αποδείχτηκε η εφαρμογή της τεχνικής της ποτενσιοστατικής ανοδίωσης μεταλλικού υποστρώματος τιτανίου οδήγησε στον σχηματισμό άρτια δομημένων συστοιχιών νανοσωλήνων, κάθετα προσανατολισμένων στο υπόστρωμα, χαρακτηριζόμενων από υψηλή οργάνωση, ομοιομορφία και λεία τοιχώματα. Περαιτέρω μελέτη απέδειξε ότι η

μεταβολή του χρόνου ανοδίωσης επηρέασε τη μορφολογία των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων. Ειδικότερα αύξηση του χρόνου ανοδίωσης βρέθηκε να επιφέρει αύξηση της μέσης εσωτερικής διαμέτρου και του μήκους των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων αλλά ωστόσο δεν φάνηκε να επηρεάζει το πάχος των τοιχωμάτων τους. Η αύξηση του μήκους και της εσωτερικής διαμέτρου των νανοσωλήνων οδήγησε σε σημαντική αύξηση της γεωμετρικής τραχύτητας και του πορώδους της επιφάνειας. Σημαντικό ρόλο βρέθηκε να παίζει και η μετέπειτα θερμική ανόπτηση των υλικών, η οποία οδήγησε στον σχηματισμό της κρυσταλλικής δομής του ανατάση από το άμορφο αρχικά υλικό.

- Η μελέτη και σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών έναντι των αερίων ρύπων απέδειξε ότι τα μορφολογικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά των σχηματιζόμενων νανοσωλήνων ως αποτέλεσμα της μεθόδου και των συνθηκών παρασκευής τους, επηρεάζουν και καθορίζουν τη μετέπειτα φωτοκαταλυτική τους συμπεριφορά και απόδοση. Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων και για τις δυο κατηγορίες ρύπων έδειξαν ότι τα υλικά S2 και S3, τα οποία και χαρακτηρίζονταν από τις υψηλότερες τιμές του μήκους και της εσωτερικής διαμέτρου των νανοσωλήνων καθώς και από τις υψηλότερες τιμές του γεωμετρικού συντελεστή τραχύτητας και του συντελεστή πορώδους, εμφάνισαν καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με το υλικό S1, το οποίο και χαρακτηριζόταν από τις μικρότερες τιμές των αντίστοιχων παραμέτρων. Η καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών S2 και S3 αποδόθηκε ακριβώς σε αυτά τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, τα οποία φαίνεται να συμβάλλουν στην αποτελεσματικότερη απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και την αποτελεσματικότερη προσρόφηση του ρύπου, στην ευκολότερη διάχυση των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου στην επιφάνεια του καταλύτη και στη μείωση της πιθανότητας επανασύνδεσής τους, ενώ ενδέχεται και να συμβάλλουν στην απομάκρυνση των σχηματιζόμενων προϊόντων της αντίδρασης που εναποτίθενται στην επιφάνεια οδηγώντας σε αναγέννηση των ενεργών κέντρων της επιφάνειας του καταλύτη. Οι διαφορές στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των υλικών S2 και S3, με το υλικό S3 να χαρακτηρίζεται από υψηλότερες τιμές των εν λόγω παραμέτρων, αποτέλεσαν επίσης την αιτία πίσω από την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του δεύτερου έναντι του πρώτου.
- Με εξαίρεση το υλικό S1, τα υλικά S2 και S3 εμφάνισαν σημαντικά καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα από αυτή που αναφέρθηκε για το υμένιο της Degussa P25 με τις τιμές των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων να είναι σχεδόν διπλάσιες για τα S2 και S3, υπογραμμίζοντας έτσι την ανεκτίμητη συμβολή τέτοιων υλικών σε

μελλοντικές περιβαλλοντικές εφαρμογές αποκατάστασης της ποιότητας αέρα. Το αποτέλεσμα αυτό αποδόθηκε στα σημαντικά μορφολογικά και δομικά πλεονεκτήματα που εμφανίζουν οι δομές αυτές και τα οποία φαίνεται να ξεπερνούν τα προβλήματα που εμφανίζουν τα ακινητοποιημένα παραδοσιακά υμένα της Degussa P25 όπως είναι για παράδειγμα το μεγαλύτερο μέγεθος των σωματιδίων του υλικού, το μικρότερο πορώδες της επιφάνειας, η ακανόνιστη τραχύτητα και η ύπαρξη ακανόνιστου δικτύου με διακλαδώσεις μεταξύ των νανοδομών.

- Η μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του NO (200-1000ppb) στη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των νανοσωλήνων επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν σε προηγούμενες μελέτες στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Σε συνθήκες μέγιστης έντασης UV ακτινοβολίας ($2.6\text{W}/\text{m}^2$) και κάτω από δυο διαφορετικούς ρυθμούς ροής του αερίου ρεύματος στον θάλαμο αντίδρασης, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε συνολικά σε μείωση του συνολικού ποσοστού του ρύπου που απομακρύνεται από το σύστημα, όπως φάνηκε από τις τιμές των παραμέτρων της ολικής απομάκρυνσης και της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Σε αντιστοιχία με τα προηγούμενα αποτελέσματα και συμπεράσματα η μείωση της απόδοσης του υλικού σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του ρύπου οδήγησε στο συμπέρασμα ότι κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες ροής του αερίου ρεύματος και για τη δεδομένη σχετικά μικρή επιφάνεια του καταλύτη η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού δεν μπόρεσε να αντισταθμίσει την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου με αποτέλεσμα την ολοένα και μικρότερη κατανάλωση των μορίων του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη και κατά συνέπεια τον κορεσμό των ενεργών του κέντρων.
- Σε συνέχεια με τα συμπεράσματα που εξήχθησαν προηγουμένως αναφέρεται ότι η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του υλικού για διάφορα περιβάλλοντα αρχικής συγκέντρωσης ρύπου βρέθηκε να αποτελεί συνάρτηση των χαρακτηριστικών του υλικού. Σύγκριση της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς των τριών διαφορετικών υλικών νανοσωλήνων έδειξε ότι για δεδομένο ρυθμό ροής του αερίου ρεύματος στον θάλαμο οι τιμές των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων για υψηλότερες συγκεντρώσεις ρύπου βρέθηκαν να είναι σε γενικές γραμμές αρκετά υψηλότερες για τα S2 και S3 σε σχέση με το S1, υλικά τα οποία όπως ήδη αναφέρθηκε χαρακτηρίζονταν από τις υψηλότερες τιμές των μορφολογικών παραμέτρων.
- Η κινητική αποδόμησης των υπό εξέταση οργανικών και ανόργανων ρύπων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων βρέθηκε να περιγράφεται με αρκετά μεγάλη επιτυχία σε αρχικούς χρόνους και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου από το γραμμικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood και για τα δυο συστήματα επεξεργασίας αερίων ρύπων

(διαλείποντος και συνεχούς έργου) καθώς αποδεικνύεται ότι πέραν μια ορισμένης τιμής τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα φαίνεται να επιδρούν ανασταλτικά στην εξέλιξη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με τον ρυθμό αποικοδόμησης να προσεγγίζει ένα ανώτατο όριο εξαιτίας της ολοένα και μικρότερης κατανάλωσης των μορίων του ρύπου και του κορεσμού των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη. Η περιγραφή του φαινομένου της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των εν λόγω ρύπων με βάση τον μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood φέρνει στο φως τη σημασία της προσρόφησης του ρύπου για τη μετέπειτα πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Υπολογισμός των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου και συγκεκριμένα της φαινόμενης σταθεράς ταχύτητας επιβεβαίωσε τη υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών S2 και S3 σε αρχικούς χρόνους της αντίδρασης σε σχέση με αυτή που αναφέρθηκε για το υλικό S1 και το υμένιο της Degussa P25.

- Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού σε συνθήκες χαμηλότερου ρυθμού ροής ρύπου απέδειξε ότι ο ρυθμός ροής μέσα στον θάλαμο και πάνω από την επιφάνεια του υλικού επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος σε περιβάλλοντα σχετικά χαμηλής αρχικής συγκέντρωσης ρύπου. Μείωση του ρυθμού ροής σε ποσοστό 40-50% οδήγησε συνολικά σε υψηλότερες φωτοκαταλυτικές αποδόσεις έναντι του NO για χαμηλές συγκεντρώσεις έως και 600ppb. Η μεταβολή του ρυθμού ροής άφησε ανεπηρέαστο τον ρυθμό φωτοαποικοδόμησης, οι τιμές του οποίου παρέμεινε σε παρόμοια επίπεδα με εκείνα που επετεύχθησαν για υψηλότερους ρυθμούς ροής (2-2.5L/min). Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ωστόσο η διαφορά της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών κάτω από τους δυο ρυθμούς ροής φάνηκε να γίνεται ασήμαντη. Η θετική επίδραση του ρυθμού ροής στην απόδοση του υλικού σε χαμηλές συγκεντρώσεις του NO αποδόθηκε στην αύξηση του χρόνου παραμονής του στον θάλαμο και κατ' επέκταση σε αύξηση του χρόνου επαφής του με τον καταλύτη. Σε υψηλές συγκεντρώσεις ωστόσο φαίνεται ότι η ταχύτητα μεταφοράς του ρύπου στην επιφάνεια δεν επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική διεργασία καθώς ο κορεσμός της επιφάνειας του καταλύτη από τα μόρια του ρύπου φαίνεται να επέρχεται σχετικά γρήγορα.
- Ο σχηματισμός και η συσσώρευση νιτρικών και νιτρωδών ενώσεων στην επιφάνεια των υλικών ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO αποτέλεσε την αιτία πίσω από τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μεθόδου της ιοντικής χρωματογραφίας και των μετρήσεων της μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης και της φασματοσκοπίας Raman. Η ανίχνευση νιτρικών προϊόντων στην επιφάνεια των υλικών έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας καθώς και με τον προτεινόμενο

μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του ΝΟ τονίζοντας ότι αυτός είναι ανεξάρτητος από το υλικό πάνω στο οποίο λαμβάνει χώρα η διεργασία της φωτοκατάλυσης. Ωστόσο στα πλαίσια της παρούσας πειραματικής μελέτη παρατηρήθηκε μια μόνιμη πλήρωση των πόρων του καταλύτη (fouling) του καταλύτη, η οποία και υπέδειξε την αδυναμία ανάκτησης της αρχικής φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού. Ο καθαρισμός της επιφάνειας του υλικού φάνηκε να απομακρύνει τη συσσωρευμένη επιφανειακά ποσότητα των νιτρικών/νιτρώδων ιόντων, παρόλα αυτά δεν κατάφερε να απομακρύνει την ποσότητα των προϊόντων φωτοκατάλυσης στους πόρους των νανοσωλήνων, τα οποία και παρέμειναν πληρώνοντας τους και καθιστώντας τους πλέον ανενεργούς σε μελλοντικές εφαρμογές αποκατάστασης της ποιότητας του περιβάλλοντος.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εξετάστηκε και μελετήθηκε ένας σημαντικός αριθμός υλικών που φαίνεται να κεντρίζουν το ενδιαφέρον των ερευνητών τις τελευταίες δεκαετίες κάτω από διαφορετικές συνθήκες έντασης ακτινοβολίας, αρχικής συγκέντρωσης και ρυθμού ροής ρύπου. Τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της παρούσας μελέτης απέδειξαν τις μοναδικές ιδιότητες των υλικών αυτών και τις εξαιρετικές δυνατότητες που μπορεί να έχει η εφαρμογή τους στον τομέα της αποκατάστασης της ποιότητας του αέρα τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό περιβάλλον. Στις παρακάτω σελίδες γίνεται μια ανακεφαλαίωση των κυριότερων συμπερασμάτων που εξήχθησαν από την παρούσα πειραματική ανάλυση.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΠΤΙΚΕΣ

Στην εργασία αυτή το ενδιαφέρον στράφηκε στο διοξείδιο του τιτανίου, τον ημιαγωγό που έχει κεντρίσει για περισσότερο από δυο δεκαετίες το ενδιαφέρον των ερευνητών εξαιτίας των εξαιρετών φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του, και μελετήθηκε ο τρόπος καθώς και οι απαιτούμενες συνθήκες προκειμένου η εφαρμογή του σε ένα εναλλασσόμενο περιβάλλον όπως είναι το εξωτερικό και εσωτερικό περιβάλλον, να αποτελέσει μια αποδοτική εναλλακτική πρόταση αντιρρύπανσης αλλά και απορρύπανσης έναντι των κλασσικών μεθόδων στα πλαίσια της προσπάθειας που έχει ξεκινήσει με σκοπό την αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής ρύπανσης.

Έτσι λοιπόν εκμεταλλευόμενοι την ιδιότητα του διοξειδίου του τιτανίου να παράγει οξειδωτικά μέσα μετά από ακτινοβολήσή του με υπεριώδη ακτινοβολία, υλικά δόμησης όπως τσιμέντο και τσιμεντοειδή επιχρίσματα, κεραμικά και μεταλλικά πλακίδια καθώς και γυαλί τροποποιήθηκαν με τον εν λόγω φωτοκαταλύτη και μελετήθηκε ο βαθμός επίδρασής τους στην αποικοδόμηση αέριων χημικών ενώσεων, και συγκεκριμένα στην αποικοδόμηση του μονοξειδίου του αζώτου και των οργανικών ρύπων βενζόλιο και τολουόλιο, ενώσεις οι οποίες βρίσκονται μεταξύ των στοχοποιημένων ενώσεων των περιβαλλοντικών κανονισμών εξαιτίας των σοβαρών επιπτώσεών τους στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον. Μέρος των υλικών τροποποιήθηκε περαιτέρω χημικά με εισαγωγή στο πλέγμα του καταλύτη μεταλλικών και αμέταλλων ιόντων προκειμένου να εξεταστεί η δυνατότητα επέκτασης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών και στο ορατό φάσμα της ακτινοβολίας. Τέλος

μεταξύ των δομών TiO_2 που αναπτύχθηκαν και εξετάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής διατριβής δεν θα μπορούσαν να λείπουν και οι αυτοοργανωμένες συστοιχίες νανοσωλήνων TiO_2 , οι οποίες τα τελευταία χρόνια φαίνεται να κεντρίζουν το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας εξαιτίας των σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν ως προς τις υπόλοιπες δομές TiO_2 .

Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των εν λόγω υλικών επικεντρώθηκε αποκλειστικά σε συγκεντρώσεις ρύπων της τάξης των ppb και κάτω από συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε φωτοκαταλυτικούς αντιδραστήρες και ολοκληρωμένα συστήματα φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αερίων ρύπων, ο σχεδιασμός και η λειτουργία των οποίων ακολουθούν τις υποδείξεις του διεθνούς προτύπου ISO 22197-1:2007 [ISO 2007]. Έμφαση δόθηκε και στη μελέτη της επίδρασης μια σειράς παραμέτρων στην απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων, και συγκεκριμένα στο είδος και την ένταση της ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνειά του, στην αρχική συγκέντρωση του ρύπου καθώς και στις συνθήκες ροής του αερίου μέσα στον αντιδραστήρα και πάνω από την επιφάνεια του υλικού. Παράλληλα εξετάστηκε και η επίδραση της περιεκτικότητας του υλικού σε TiO_2 καταλύτη στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του υλικού καθώς και των δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών του όπως αυτά διαμορφώνονται με βάση τη μέθοδο και τις συνθήκες παρασκευής του. Τέλος, στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής έγινε και προσπάθεια μιας πρώτης μοντελοποίησης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με την ανάπτυξη και αξιολόγηση πειραματικών μοντέλων που περιγράφουν την εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής αντίδρασης από την ένταση της ακτινοβολίας και την αρχική συγκέντρωση του εκάστοτε ρύπου (κινητική αποδόμησης) στα συγκεκριμένα συστήματα επεξεργασίας αερίων ρύπων και κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες.

Ανακεφαλαιώνοντας τα συμπεράσματα που εξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής εργασίας έχουμε να παρατηρήσουμε τα εξής:

Σ1. Όλα τα υλικά τα οποία μελετήθηκαν, με εξαίρεση τα δείγματα που δεν περιείχαν ποσότητα TiO_2 και χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα αναφοράς, παρουσίασαν σημαντική δραστηριότητα στη φωτοοξειδωση του NO σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας και σε επίπεδα συγκέντρωσης ρύπου $\sim 250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα με τα αυτά που καταγράφονται για το πραγματικό περιβάλλον (ενδεικτική τιμή σε επιβαρυμένες περιοχές). Οι τιμές του ρυθμού φωτοκαταλυτικής οξειδωσης έναντι του NO βρέθηκαν να κυμαίνονται από $0.012 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ έως και $1.46 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ανάλογα με το είδος και τη χημική σύσταση του υλικού.

Σ2. Αρκετά χαμηλότερη συγκριτικά με αυτή που αναφέρθηκε για το NO αλλά εξίσου σημαντική αποδείχτηκε και η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών έναντι των οργανικών ενώσεων του βενζολίου και του τολουολίου (BT) κάτω από συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας και για συγκεντρώσεις ρύπου που δεν ξεπέρασαν τα $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Σε γενικές γραμμές οι τιμές του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης κυμάνθηκαν από $0.001 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ έως $0.058 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ για το βενζόλιο και από $0.001 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ έως $0.082 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ για το τολουόλιο αντίστοιχα ανάλογα με το είδος και τη χημική σύσταση του υλικού. Οι υψηλότερες τιμές της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του τολουολίου συγκριτικά με αυτές που αναφέρθηκαν για το βενζόλιο αποδόθηκε στην υψηλότερη ταχύτητα αντίδρασης του πρώτου με τις φωτοεπαγώμενες οξειδοαναγωγικές ρίζες στην επιφάνεια του καταλύτη. Το αποτέλεσμα αυτό έγινε ορατό και από τις υψηλότερες τιμές του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης καθώς και τις τιμές της σταθεράς ταχύτητας για κινητική ψευδοπρώτης τάξης, οι τιμές της οποίας βρέθηκαν σχεδόν διπλάσιες για το τολουόλιο σε σχέση με αυτές που παρατηρήθηκαν για το βενζόλιο ($1.3 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$ έως $4.2 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$ για το τολουόλιο και μεταξύ $0.6 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$ έως $2.6 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$ για το βενζόλιο). Άλλος ένας πιθανός παράγοντας, στον οποίο αποδίδεται η υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού έναντι του τολουολίου, είναι και η ισχυρότερη προσρόφηση που εμφανίζει ο ρύπος αυτός στην επιφάνεια του TiO_2 σε σχέση με αυτή που εμφανίζει το βενζόλιο.

Σ1-2 Η δραστηριότητα των υλικών έναντι των αερίων ρύπων (οργανικών και ανόργανων) απέδειξε πως ένα απλό και ευρέως διαθέσιμο οξείδιο μετάλλου, όπως είναι το TiO_2 , μπορεί με σχετικά απλές χημικές διεργασίες που ρυθμίζουν τα επιφανειακά του χαρακτηριστικά να γίνει ένα ισχυρό εργαλείο πρακτικών φωτοκαταλυτικών εφαρμογών. Η δυνατότητα δε παρασκευής του τόσο με την μορφή σκόνης όσο και με την μορφή λεπτών υμενίων και γενικότερα στρωμάτων υλικού καθιστά εφικτή την ενσωμάτωση ή/και εναπόθεσή του καταλύτη σε μια ευρεία γκάμα δομικών υλικών όπως τσιμεντοκονιάματα, μεταλλικές και κεραμικές επιφάνειες, γυαλί και γενικότερα επιφάνειες δομικών υλικών. Τα υλικά αυτά μπορούν εύκολα να αποκτήσουν πρωτοποριακές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα της εύκολης χρήσης του τόσο σε βιομηχανικό επίπεδο όσο και σε καθημερινές εφαρμογές.

Σ3 Μεταξύ των τριών κατηγοριών υλικών TiO_2 που αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής, τα υλικά νανοσωλήνων (Κατηγορία Γ) βρέθηκαν να εμφανίζουν την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στην αποδόμηση/οξείδωση των υπό εξέταση αερίων ρύπων συγκριτικά με τις υπόλοιπες δυο κατηγορίες υλικών κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (μέγιστες συνθήκες έντασης ακτινοβολίας, συγκεντρώσεις ρύπου πλησίον αυτών που καταγράφονται για το εξωτερικό

περιβάλλον). Οι τιμές του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης r που ελήφθησαν για τα υλικά αυτά κατά τη φωτοκαταλυτική οξειδωση του NO σε συγκεντρώσεις ρύπου $\sim 250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και για εντάσεις υπεριώδους ακτινοβολίας $2.6 \text{ W}/\text{m}^2$ ήταν σημαντικά υψηλότερες, της τάξης του $0.98\text{-}1.41 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων αυτών που ελήφθησαν για τα υλικά στα οποία το διοξείδιο του τιτανίου βρισκόταν με τη μορφή ναοκρυσταλλικού υμενίου/στρώματος εναποτιθέμενο στην επιφάνεια τους (Κατηγορία Β), αλλά και για τα υλικά στα οποία ο καταλύτης είχε προστεθεί με τη μορφή νανοδομημένης σκόνης (Κατηγορία Α). Για τις κατηγορίες αυτές οι τιμές της παραμέτρου βρέθηκαν να κυμαίνονται μεταξύ $0.04\text{-}0.85 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ και $0.012\text{-}0.19 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ αντίστοιχα. Αξίζει να αναφερθεί ότι από τα υλικά που μελετήθηκαν στο σύνολο, τη χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα κάτω από αυτές τις πειραματικές συνθήκες βρέθηκαν να εμφανίζουν οι κατηγορίες C95T5_i και T0_i, TN0_i, για τις οποίες οι τιμές του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης δεν ξεπέρασαν τα $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$. Αντίστοιχα συμπεράσματα εξήχθησαν και για την περίπτωση των οργανικών ρύπων όπου η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών Si βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη τουλάχιστον κατά μια τάξη μεγέθους (οι τιμές του r κυμάνθηκαν μεταξύ $0.022\text{-}0.058 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ για το βενζόλιο και $0.03\text{-}0.082 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ για το τολουόλιο) συγκριτικά με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα που παρατηρήθηκε για τα υλικά ZTi (οι τιμές του r δεν ξεπέρασαν τα $0.003 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ και για τους δύο ρύπους). Η διαφορετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών υπογράμμισε τη θεμελιώδη σημασία που έχουν τα τελικά μορφολογικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά του υλικού, ως αποτέλεσμα του τρόπου με τον οποίο βρίσκεται ενσωματωμένο το TiO₂ σε αυτά καθώς και του τρόπου παρασκευής του α) στην απορρόφηση της ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια του υλικού, β) στην αξιοποίησή της για την παραγωγή των οξειδοαναγωγικών φορέων φορτίου (e⁻ και h⁺), γ) στην προσρόφηση και επαφή των μορίων του ρύπου με τα μόρια του φωτοκαταλύτη καθώς και δ) στις ταχύτητες αντίδρασης και επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων οξειδοαναγωγικών μέσων.

Πιο αναλυτικά, λαμβάνοντας υπόψη τα δομικά, μορφολογικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά και των τριών κατηγοριών υλικών TiO₂ στα πλαίσια της παρούσας μελέτης αποδείχτηκε ότι η ανάπτυξη ανοικτών δομών που χαρακτηρίζονται από μικρό μέγεθος σωματιδίων, μεγάλο πορώδες επιφάνειας, υψηλή οργάνωση δομών TiO₂ και επιφανειακή ομοιογένεια με ελεγχόμενα και αναπαραγωγίσιμα μορφολογικά χαρακτηριστικά, ιδιότητες που εμφανίζουν τα υλικά αυτό-οργανομένων νανοσωλήνων, συγκριτικά με τη χρήση ακινητοποιημένων νανοδομημένων υμενίων φωτοκαταλύτη ή νανοδομημένης σκόνης TiO₂ παρέχουν α) εκτεταμένη επιφάνεια για την πιο αποτελεσματική συλλογή της ακτινοβολίας και την ευκολότερη διάχυση των μορίων του ρύπου μέσα στους πόρους του υλικού και β) μειώνουν αποτελεσματικά την πιθανότητα

επανασύνδεσης των φορέων φορτίου μεταξύ των γειτονικών νανοσωματιδίων. Η ανωτερότητα των υλικών αυτών για την αποδόμηση των αερίων ρύπων φάνηκε και από τις υψηλότερες τιμές των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων που ελήφθησαν για τα υλικά αυτά ως προς υμένια καθαρής Degussa P25.

Σ4 Περιεκτικότητες μέχρι 10% σε TiO_2 βρέθηκαν να είναι επαρκείς για την ανάπτυξη υλικών με βέλτιστες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής εργασίας, σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών τσιμεντοκονίας με περιεκτικότητα 5% κ.β. και 10% κ.β. σε καταλύτη (Κατηγορία A, υλικά CTMn5 και CTMn10), αποκάλυψε ότι αν και αύξηση του ποσοστού του TiO_2 από 5% σε 10% στο υλικό οδήγησε σε βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας της τσιμεντοκονίας, ωστόσο, η διαφορά στη μετρούμενη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών δεν ήταν ιδιαίτερα μεγάλη. Η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας αποδόθηκε στην αύξηση των μορίων του καταλύτη και κατ' επέκταση στην αύξηση του ποσού της απορροφούμενης ακτινοβολίας καθώς και των φωτοεπαγόμενων οξειδωτικών μέσων. Παράλληλα θεωρήθηκε ότι η αύξηση των ντοπαρισμένων μορίων του καταλύτη επέδρασε θετικά και στη μείωση της πιθανότητας επανασύνδεσης των φορέων φορτίου μέσω του εγκλωβισμού τους από τα άτομα του μετάλλου. Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας λευκού τσιμέντου με περιεκτικότητα 5% σε TiO_2 συμπλήρωσε και ενίσχυσε τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής αποδεικνύοντας για ακόμη μια φορά την άριστη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των υλικών έναντι του NO με χαμηλές περιεκτικότητες του υλικού σε καταλύτη.

Η δυνατότητα λήψης αρκετά υψηλών τιμών φωτοκαταλυτικών αποδόσεων μέσω της τροποποίησης των υλικών με πολύ μικρές ποσότητες φωτοκαταλύτη, της τάξης του 5-10%, είναι αποτέλεσμα καίριας σημασίας για την άμεση και ευρεία εφαρμογή τους στον τομέα της αποκατάστασης της ποιότητας του αέρα στο εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους καθώς αποδεικνύει τη δυνατότητα ανάπτυξης φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων σε απλά δομικά υλικά με αρκετά χαμηλό κόστος παρασκευής.

Σ5 Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας κεραμικών και μεταλλικών πλακιδίων, επιφανειακά τροποποιημένων με νανοκρυσταλλικό υλικό TiO_2 , το οποίο αποτελούνταν από διαφορετικό αριθμό στρωμάτων υλικού (Κατηγορία B, υλικά CT10_i και ZT_i), αποκάλυψε την ύπαρξη ενός βέλτιστου αριθμού εναποτιθέμενων στρωμάτων υλικού TiO_2 στην επιφάνεια του υποστρώματος για την επίτευξη υψηλών φωτοκαταλυτικών αποδόσεων έναντι των αερίων ρύπων. Ειδικότερα, βρέθηκε ότι τα υλικά αποτελούμενα από 4 και 5 στρώσεις υλικού εμφάνισαν την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στο υπεριώδες για διαφορετικές συνθήκες ροής και για διαφορετικές συγκεντρώσεις ρύπου σε σχέση με τα αντίστοιχα υλικά των οποίων η επιφάνεια είχε τροποποιηθεί με μικρότερο ή μεγαλύτερο αριθμό εναποτιθέμενων στρωμάτων (1,2,3, 10 και 15

στρώματα). Το αποτέλεσμα αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μια βέλτιστη τιμή του αριθμού εναποτιθέμενων στρωμάτων καταλύτη, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 4-10 στρώσεις, και η οποία οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς του υλικού πιθανότατα ως αποτέλεσμα της βελτίωσης α) του τρόπου κάλυψης της επιφάνειας του υποστρώματος (μείωση νεκρών σημείων) β) των επιφανειακών και μορφολογικών χαρακτηριστικών του υμενίου (τραχύτητα, πολυπλοκότητα επιφάνειας) και γ) του πάχους του τελικού υμενίου (το οποίο αυξάνει 1-2μm περίπου για κάθε επιπλέον στρώμα υλικού). Και εδώ αποδεικνύεται η δυνατότητα ανάπτυξης φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων σε απλά δομικά υλικά με μικρές ποσότητες φωτοκαταλύτη όπως αυτές ορίζονται από τον αριθμό των στρώσεων και συνεπώς με αρκετά χαμηλό κόστος παρασκευής.

- Σ6** Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας sol-gel υμενίων TiO_2 θερμικά κατεργασμένων και μη, εναποτιθέμενων στην επιφάνεια κεραμικού πλακιδίου (Κατηγορία Β, υλικό TiO_2 και TiNO_2) αποκάλυψε τη σημασία που έχει η μετέπειτα θερμική κατεργασία του εναποτιθέμενου υμενίου TiO_2 στην επιφάνεια του υποστρώματος για την επίτευξη υψηλών φωτοκαταλυτικών αποδόσεων έναντι των αερίων ρύπων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της πειραματικής μελέτης τα θερμικά κατεργασμένα υμένια εμφάνισαν υψηλότερες τιμές των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων έναντι του NO σε σχέση με τα θερμικά κατεργασμένα υμένια. Η επίδραση της θερμικής κατεργασίας στη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των υλικών αποδόθηκε στη σημασία που έχουν οι διεργασίες της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου και της διαμόρφωσης της τελικής σύστασης του υμενίου, της πυροσυσσωμάτωσης, της ανάπτυξης της κρυσταλλικής δομής του φωτοκαταλύτη, και της διαμόρφωσης των τελικών επιφανειακών και μορφολογικών χαρακτηριστικών του υμενίου (μέγεθος των νανοσωματιδίων του υλικού, τραχύτητα, πολυπλοκότητα επιφάνειας) στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του τελικού υλικού.
- Σ7** Η εισαγωγή ατόμων μεταλλικών και αμέταλλων στοιχείων στη δομή του φωτοκαταλύτη TiO_2 οδήγησε σε επέκταση της φωτοευαισθητοποίησης του καταλύτη και στο φάσμα του ορατού φωτός. Όπως αποδείχτηκε, τα υλικά, τα οποία τροποποιήθηκαν χημικά με μαγγάνιο (Mn), άζωτο (N) αλλά και σύστημα αζώτου-φθορίου (N-F), με εξαίρεση τα δείγματα που δεν περιείχαν ποσότητα χημικά τροποποιημένου TiO_2 και χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα αναφοράς, παρουσίασαν σημαντική ικανότητα στη φωτοκαταλυτική οξειδωση του NO σε συνθήκες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας και σε επίπεδα συγκέντρωσης ρύπου αντίστοιχα με τα αυτά που καταγράφονται για το πραγματικό περιβάλλον ($\sim 250\mu\text{g}/\text{m}^3$). Οι τιμές της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών έναντι του NO βρέθηκαν να κυμαίνονται από $0.035\mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ έως $0.13 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$

ανάλογα με το είδος και τη χημική σύσταση του υλικού. Η επίτευξη σημαντικών φωτοκαταλυτικών αποδόσεων στο ορατό αποτελεί ένα ελπιδοφόρο μήνυμα για την πρακτική εφαρμογή των εν λόγω υλικών τόσο στους εσωτερικούς χώρους όσο και στους εξωτερικούς.

- Σ8** Σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των ντοπαρισμένων υλικών κάτω από τα δυο είδη ακτινοβολίας, ορατό και υπεριώδες, έδειξε ότι σε γενικές γραμμές η τιμή της φωτοκαταλυτικής απόδοσης $\eta\%$ των υλικών στο υπεριώδες ήταν έως και 6 φορές μεγαλύτερη από ότι στο ορατό και ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης r αντίστοιχα 3 φορές μεγαλύτερος ανάλογα με το είδος και τη χημική σύσταση του υλικού. Η υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση του υλικού στο υπεριώδες δεν αποτελεί έκφραση κατώτερης φωτοκαταλυτικής ικανότητας των υλικών στο ορατό, αλλά αποδίδεται στο διαφορετικό ποσοστό του φωτός που απορροφάται από το υλικό κάτω από την ορατή και την υπεριώδη ακτινοβολία καθώς και στη διαφορετική ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ανάμεσα στα μόρια του ρύπου (NO) και στις ρίζες OH[·] κάτω από τα δυο διαφορετικά είδη ακτινοβολίας. Όπως αποκαλύφθηκε από μετρήσεις απορρόφησης για το υλικό NFT (υμένιο TiO₂ ντοπαρισμένο με σύστημα αζώτου/φθορίου) το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφήθηκε από το υλικό κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων αντιστοιχούσε στο 11% και 72% της συνολικής ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας που έφθανε στην επιφάνεια του υλικού αντίστοιχα. Επιπλέον από τη μελέτη της κινητικής αποδόμησης του NO έγινε αντιληπτό ότι η αντίδραση αποδόμησης του ρύπου στο ορατό ήταν σημαντικά πιο αργή, σύμφωνα με τις χαμηλότερες τιμές της σταθεράς της ταχύτητας αντίδρασης k , σε σχέση με αυτή που παρατηρείται στο υπεριώδες.
- Σ9** Τα επίπεδα της αρχικής συγκέντρωσης των ρύπων βρέθηκαν να επηρεάζουν σημαντικά τη μετέπειτα φωτοκαταλυτική συμπεριφορά και απόδοση των υλικών. Αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του NO από τα 200ppb έως τα 1000ppb επέφερε μείωση στην τιμή της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των υλικών τόσο κάτω από την υπεριώδη όσο και κάτω από την ορατή ακτινοβολία. Χαρακτηριστικά αναφέρεται η σημαντική μείωση που παρατηρήθηκε για το NFT υμένιο ακτινοβολία στο ορατό σε συγκεντρώσεις ρύπου πάνω από 600ppb, η οποία και ξεπέρασε το 50%. Αντίστοιχη επίδραση με αυτή που αναφέρθηκε για το NO βρέθηκε να έχει και η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των οργανικών ρύπων του βενζολίου και του τολουολίου στο θάλαμο από $\sim 80\mu\text{g}/\text{m}^3$ σε $\sim 200\mu\text{g}/\text{m}^3$ κατά τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας μεταλλικών πλακιδίων επιφανειακά τροποποιημένων με 1 και 5 στρώματα υλικού TiO₂ όπου και παρατηρήθηκε μείωση της τιμής της παραμέτρου $\eta\%$ στο υπεριώδες. Ωστόσο ακόμη και σε περιβάλλοντα υψηλής συγκέντρωσης οργανικών

και ανόργανων ρύπων τα υλικά βρέθηκαν να διατηρούν μια έστω υποτυπώδη φωτοκαταλυτική δραστικότητα.

Σ10 Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του υλικού βρέθηκε να είναι συνάρτηση του είδους της ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε. Σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του NFT υμενίου στο ορατό και στο υπεριώδες έφερε στο φως την ύπαρξη ενός είδους κορεσμού στον ρυθμό φωτοαποικοδόμησης του NO στο ορατό, υπογραμμίζοντας έτσι την ύπαρξη ενός ανώτατου ορίου ως προς το ποσό των μορίων του ρύπου που μπορεί να οξειδωθεί φωτοκαταλυτικά κάτω από τις χρησιμοποιούμενες πειραματικές συνθήκες. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρήθηκε ωστόσο κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία όπου η τιμή της παραμέτρου βρέθηκε να αυξάνεται περαιτέρω. Εντονότερη βρέθηκε επίσης να είναι και η μείωση της τιμής της φωτοκαταλυτικής απόδοσης στο ορατό με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του NO οδηγώντας σε αποδόσεις της τάξης των 1-2%, ενώ αντιθέτως στην περίπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας τα υλικά βρέθηκαν να διατηρούν μια αρκετά υψηλή φωτοκαταλυτική δραστικότητα, η οποία δεν έπεσε κάτω του 15%.

Η ύπαρξη μεγίστου στην ικανότητα του υλικού να αποικοδομεί το NO με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου αποδόθηκε στην ολοένα και μικρότερη κατανάλωση των μορίων του ρύπου που προσροφόνται στην επιφάνεια του καταλύτη και στον σταδιακό κορεσμό των ενεργών κέντρων του κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες εξαιτίας των χαμηλών ταχυτήτων της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης κάτω από το ορατό φως.

Σ11 Η κινητική της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης τόσο του NO όσο και των οργανικών ενώσεων βενζολίου και τολουολίου στην επιφάνεια των υπό εξέταση υλικών TiO_2 έρχεται σε συμφωνία με τις αρχές της ετερογενούς κατάλυσης και μπορεί να περιγραφεί με αρκετά μεγάλη ακρίβεια από το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood. Η ισχύς του μοντέλου Langmuir-Hinshelwood στα πλαίσια της παρούσας μελέτης υπογράμμισε τη σημασία της προσρόφησης του ρύπου στην όλη φωτοκαταλυτική διεργασία. Για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων η κινητική φωτοκαταλυτικής αποδόμησης μπορεί να περιγραφεί με αρκετή ακρίβεια από ένα απλό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης, της μορφής $r = -dC/dt = k_{app} C$, όπου η φαινόμενη σταθερά της ταχύτητας, k_{app} , ορίζεται με βάση το μοντέλο L-H και αποτελεί συνάρτηση της σταθεράς ρόφησης K και της σταθεράς ταχύτητας k ($k_{app}=kK$). Το απλό γραμμικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης βρίσκεται σε συμφωνία με το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood καθώς για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων ο παράγοντας είναι $KC \ll 1$ και μπορεί να παραλειφθεί από την εξίσωση.

- Σ12** Το απλό μαθηματικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood, όπως αυτό ορίζεται για την περίπτωση μονομοριακής κάλυψης της επιφάνειας του καταλύτη, βρέθηκε να ισχύει για αρχικούς χρόνους της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και για την περιγραφή του αρχικού ρυθμού της αντίδρασης, $r_{αρχ}$, αποτέλεσμα το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων θεωρητικών και πειραματικών μελετών. Σύμφωνα με τα διαγράμματα C-t που ελήφθησαν για τα VOCs και το NO σε μεγαλύτερους χρόνους παρατηρείται σχηματισμός και συσσώρευση προϊόντων της αντίδρασης φωτοκατάλυσης στην επιφάνεια του καταλύτη, τα οποία και επηρεάζουν τη μετέπειτα εξέλιξη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και η επίδραση των οποίων πρέπει να ενσωματωθεί σε ένα πολυπλοκότερο μοντέλο. Το χρονικό διάστημα ωστόσο για το οποίο ισχύει το απλό μοντέλο LH βρέθηκε να ποικίλει ανάλογα με το είδος του φωτοκαταλυτικού υλικού και τη συγκέντρωση του ρύπου. Ο περιορισμός της χρήσης του μοντέλου Langmuir-Hinshelwood σε αρχικούς χρόνους της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σηματοδοτεί την ύπαρξη μιας βέλτιστης τιμής χρόνου, στην οποία ο ρυθμός φωτοοξειδωσης του ρύπου παίρνει τη μέγιστη τιμή του πριν αρχίσει μετά να μειώνεται προσεγγίζοντας την τιμή ισορροπίας.
- Σ13** Ο υπολογισμός των παραμέτρων του μοντέλου Langmuir-Hinshelwood k και K κάτω από τα δυο είδη ακτινοβολίας (ορατό, υπεριώδες) έφερε στο φως τα διαφορετικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του υλικού. Συγκεκριμένα αποκαλύφθηκε ότι κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία η αντίδραση φωτοοξειδωσης ήταν σημαντικά γρηγορότερη με την τιμή της σταθεράς ταχύτητας να είναι σχεδόν πενταπλάσια από αυτή που υπολογίστηκε στο ορατό ($k_{UV}=0.596 \text{ mg/m}^2\text{min}^{-1}$ και $k_{vis}=0.122 \text{ mg/m}^2\text{min}^{-1}$ αντίστοιχα). Σε αντίθεση με τη σταθερά ταχύτητας k η σταθερά ρόφησης K στο υπεριώδες βρέθηκε να είναι τρεις φορές μικρότερη από ότι στο ορατό ($K_{UV}= 0.402\text{m}^3/\text{mg}$ και $K_{vis}=1.594 \text{ m}^3/\text{mg}$).
- Σ14** Η μελέτη της επίδρασης της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού έφερε στο φως την εξέχουσα σημασία που έχει η ακτινοβολία στο μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και επιβεβαίωσε τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που υποστηρίζουν ότι, εκτός του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, και η ποσότητα της φωτεινής ροής (ένταση ακτινοβολίας) που φθάνει στην επιφάνεια του υλικού και απορροφάται από αυτό επηρεάζει την απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων TiO_2 . Η σημαντική μείωση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε ποσοστά που έφτασαν το 80% επέφερε σημαντική μείωση στην απόδοση καθώς και στον ολικό ρυθμό της αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO κάτω από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας αλλά και ορατής ακτινοβολίας. Η επίδραση της μεταβολής της έντασης της ακτινοβολίας βρέθηκε ωστόσο να είναι εντονότερη στην περίπτωση του ορατού

φωτός όπου και παρατηρήθηκε σχεδόν αδρανοποίηση του καταλύτη ($\eta\% \sim 1\%$). Το αποτέλεσμα αυτό αποδόθηκε στη σημαντική μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα κάτω από την ορατή ακτινοβολία σε συνδυασμό με το μικρότερο ποσοστό της ακτινοβολίας που απορροφάται από το υλικό. Κάτω από τις συνθήκες χαμηλότερης έντασης ακτινοβολίας η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, k_{app} , στο ορατό βρέθηκε να μειώνεται έως και 80%, ενώ αντιθέτως η παρατηρούμενη μείωση στο υπεριώδες δεν ξεπέρασε το 40% με το υλικό να διατηρεί μια αρκετά καλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ακόμη σε συνθήκες χαμηλότερης έντασης σύμφωνα με τις σχετικά υψηλές τιμές της k_{app} . Μέτρηση ωστόσο του ποσοστού της ακτινοβολίας που απορροφάται στο ορατό και στο υπεριώδες φως από το υλικό αποκάλυψε ότι η παρατηρούμενη μείωση των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων αντιστοιχούσε σε μειώσεις της συνολικής πυκνότητας του φωτός που απορροφάται από το υλικό από τα 2.6 W/m^2 στα 1.9 W/m^2 για την υπεριώδη ακτινοβολία, και από τα 7.6 W/m^2 στα 0.8 W/m^2 για το ορατό.

Σ15 Η προσαρμογή των δεδομένων στο μοντέλο δυνάμει $r=r' \rho$ και ο υπολογισμός της πειραματικής σταθεράς b έφερε στο φως την ύπαρξη γραμμικής σχέσης εξάρτησης του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης από την ένταση της ακτινοβολίας (πρώτο καθεστώς) στο ορατό για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου έως 800 ppb ($b=0.9 \pm 0.1$). Αντιθέτως, στην περίπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας η τιμή της αντίστοιχης σταθεράς υπολογίστηκε στο $b=0.6 \pm 0.1$ για συγκεντρώσεις ρύπου NO μεταξύ $400\text{-}1000 \text{ ppb}$, αποδεικνύοντας ότι ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης μεταβάλλεται γραμμικά με την τετραγωνική ρίζα της ροής των φωτονίων (δεύτερο καθεστώς). Η τιμή της σταθεράς συσχέτισης σύμφωνα με τους Egerton και King [1979] αποτελεί έκφραση της σημασίας της χημικής αντίδρασης στο φωτοοξειδοαναγωγικό φαινόμενο καθώς καθορίζεται από τις ταχύτητες κατανάλωσης και επανασύνδεσης των φορέων φορτίων e^-_{CB} και h^+_{VB} . Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης αποδείχτηκε ότι στο ορατό επικρατεί η κατανάλωση των φορτίων e^-_{CB} και h^+_{VB} ενώ στο υπεριώδες η επανασύνδεσή τους.

Σ16 Στα πλαίσια της εργασίας αυτής η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών εξετάστηκε τόσο σε αντιδραστήρες διαλείποντος όσο και σε αντιδραστήρες συνεχούς έργου προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των συνθηκών ροής του ρύπου στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών. Σε γενικές γραμμές τα υλικά βρέθηκαν να διατηρούν μια αρκετά καλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και κάτω από δυναμικές συνθήκες ροής ρύπου. Η διατήρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών σε συνεχείς συνθήκες ροής ρύπου υπογραμμίζει τα σημαντικά οφέλη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας για την αποκατάσταση της ποιότητας του αέρα καθώς αποδεικνύει τη δυνατότητα απομάκρυνσης των εν λόγω ρύπων κάτω από διαφορετικές συνθήκες ροής ρύπου, συνθήκες που χαρακτηρίζουν ένα δυναμικά εναλλασσόμενο

περιβάλλον όπως είναι τα εξωτερικό και το εσωτερικό περιβάλλον. Σύγκριση των φωτοκαταλυτικών αποτελεσμάτων που ελήφθησαν για τα ίδια υλικά ανάμεσα στα δυο διαφορετικού τρόπου λειτουργίας συστήματα επεξεργασίας αέριων ρύπων έδειξε ότι οι τιμές των φωτοκαταλυτικών αποδόσεων στο συνεχούς έργου σύστημα ήταν χαμηλότερες από τις αντίστοιχες που υπολογίστηκαν για το σύστημα διαλείποντος έργου. Σε αντίθεση με τη φωτοκαταλυτική απόδοση ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης βρέθηκε να κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και για τα δυο συστήματα, αποδεικνύοντας έτσι ότι το μέγεθος αυτό αποτελεί πιο ακριβή παράμετρο για τη σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών σε αντίθεση με τη φωτοκαταλυτική απόδοση η %, η οποία μπορεί να περιγράψει τη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του υλικού για ένα δεδομένο σύστημα επεξεργασίας και για καλά ορισμένες συνθήκες λειτουργίας.

Σ17 Η μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ροής του NO στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υλικών νανοσωλήνων στο υπεριώδες αποκάλυψε ότι μείωση του ρυθμού ροής του αέριου ρύπου από τα 2-2.5L/min στα 1-1.5L/min είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος, η οποία και εκδηλώθηκε με αύξηση στις τιμές των φωτοκαταλυτικών αποδόσεων για το χαμηλότερο ρυθμό ροής των 1-1.5L/min. Ανεπηρέαστες φάνηκαν να παραμένουν από τη μεταβολή της παραμέτρου οι τιμές του ολικού ρυθμού και της ταχύτητας φωτοαποικοδόμησης. Ωστόσο, σε επίπεδα υψηλότερων αρχικών συγκεντρώσεων του αέριου ρύπου, η διαφορά μεταξύ των φωτοκαταλυτικών αποδόσεων έγινε σχεδόν ασήμαντη. Το αποτέλεσμα αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις ρύπου ο χρόνος παραμονής του ρύπου στο θάλαμο και πάνω από την επιφάνεια του υλικού παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση του συστήματος καθορίζοντας τον χρόνο επαφής του ρύπου με τον καταλύτη. Σε υψηλές συγκεντρώσεις αντίθετα η ταχύτητα του αέριου ρεύματος δεν επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική απόδοση καθώς σε τέτοιες μεγάλες συγκεντρώσεις ο κορεσμός της επιφάνειας του καταλύτη από τα μόρια του ρύπου επέρχεται σχετικά γρήγορα και επομένως η μεταφορά του ρύπου στην επιφάνεια δεν επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική διεργασία.

Σ18 Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων με στόχο τη φωτοκαταλυτική οξειδωση του NO έρχονται σε συμφωνία με τον προτεινόμενο μηχανισμό φωτοαποδόμησης των NOx των Devahasdin et al. Από τα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα επιβεβαιώθηκε ο σχηματισμός NO₂ και NO₃⁻ κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Όπως έγινε αντιληπτό όμως το NO₂ δεν αποτέλεσε το κύριο προϊόν της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Ένα μέρος του σχηματιζόμενου NO₂ μετρήθηκε στην αέρια φάση, ενώ το υπόλοιπο οξειδώθηκε περαιτέρω προς NO₃⁻, το οποίο αποτέλεσε το κύριο προϊόν της αντίδρασης και το οποίο ανιχνεύτηκε στην

επιφάνεια των υλικών χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας καθώς και με τη χρήση των τεχνικών της φασματοσκοπίας Raman και SEM, μετά το πέρας των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων. Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης η μετρούμενη ποσότητα του παραγόμενου NO₂ που ανιχνεύτηκε στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας δεν ξεπέρασε το 3-4% κάτω από το ορατό φως και το 8-10% για την περίπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας για όλα τα περιβάλλοντα αρχικής συγκέντρωσης NO. Η συγκέντρωση δε των νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια βρέθηκε να ακολουθεί τη σειρά φωτοδραστικότητας των υλικών, δηλαδή όσο πιο ισχυρά φωτοκαταλυτικό ήταν το υλικό τόσο μεγαλύτερη και η συγκέντρωση των νιτρικών στην επιφάνεια.

Σ19 Η συσσώρευση νιτρικών προϊόντων στην επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού υλικού ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO αποτέλεσε μακροπρόθεσμα την αιτία μερικής αδρανοποίησης του καταλύτη. Ειδικότερα παρατηρήθηκε ότι μακροπρόθεσμα η εκτεταμένη χρήση των υλικών στις ίδιες συνθήκες χωρίς τη δυνατότητα καθαρισμού του υλικού επιφέρει σημαντικές αλλαγές στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητά τους οδηγώντας σε φαινόμενα μερικής ή ολικής απενεργοποίησης. Όπως αποδείχτηκε η εναπόθεση και η συσσώρευση νιτρικών προϊόντων στην επιφάνεια του υλικού οδηγεί σε σημαντική μείωση του αριθμού των φωτοκαταλυτικά ενεργών κέντρων με τον σχηματισμό εκτεταμένων συσσωματωμάτων ρύπου στην επιφάνεια. Οι δομές αυτές μπλοκάρουν την προσρόφηση και διάχυση των μορίων του ρύπου, ενώ παρεμποδίζουν και την απορρόφηση της ακτινοβολίας καθώς και την διάχυση των φορέων φορτίου στην επιφάνεια προκειμένου να έρθουν σε επαφή με τα μόρια του ρύπου αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα επανασύνδεσής τους. Βραχυπρόθεσμα ωστόσο τα υλικά φαίνεται να διατηρούν τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες δίνοντας αναπαραγωγίσιμα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα ακόμη και σε υψηλές συνθήκες συγκέντρωσης ρύπου, καθώς η ποσότητα των σχηματιζόμενων νιτρικών προϊόντων είναι μικρή και η εναπόθεση και η συσσώρευση τους στην επιφάνεια του καταλύτη δεν επηρεάζει τη συμπεριφορά και δράση του καταλύτη.

Σ20 Ο καθαρισμός της επιφάνειας των υλικών με απιονισμένο νερό ή/και με τη χρήση υπερήχων αποδεικνύεται αποτελεσματικός για την πλήρη απομάκρυνση των υπολειμμάτων της φωτοκαταλυτικής διεργασίας από την επιφάνεια των υλικών. Ωστόσο στα πλαίσια της παρούσας μελέτης η εν λόγω τεχνική καθαρισμού δεν μπόρεσε να απομακρύνει υπολείμματα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας από τους πόρους των νανοδομημένων υλικών νανοσωλήνων οδηγώντας έτσι σε μια μόνιμη πλήρωση, δηλητηρίαση, του καταλύτη, αποτέλεσμα το οποίο στη συνέχεια επισήμανε την αδυναμία αναγέννησης του υλικού προκειμένου να αποκτήσει και πάλι τις αρχικές του φωτοκαταλυτικές επιδόσεις.

Ανακεφαλαιώνοντας, τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της παρούσας διατριβής απέδειξαν τις μοναδικές ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου και τις εξαιρετες δυνατότητες που μπορεί να έχει η ενσωμάτωσή του σε απλά δομικά υλικά, όπως τσιμέντο και τσιμεντούχα κονιάματα, κεραμικά και μεταλλικά πλακίδια εμπορίου, αλλά και γυαλιού, στον τομέα της αποκατάστασης της ποιότητας του αέρα τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό περιβάλλον. Σε γενικές γραμμές, όλα τα φωτοκαταλυτικά υλικά, τα οποία μελετήθηκαν, παρουσίασαν σημαντική δραστικότητα τόσο έναντι του NO, όσο και των οργανικών ρύπων. Ωστόσο επιβεβαιώθηκε ότι τόσο η μορφολογία του καταλύτη, όσο και ο τρόπος με τον οποίο είναι ενσωματωμένος στο υλικό καθώς και η συνολική ποσότητα που χρησιμοποιείται, επιδρά στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Ιδιαίτερα αξιόλογη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά βρέθηκε να εμφανίζουν οι δομές αυτοργανωμένων νανοσωλήνων διοξειδίου του τιτανίου, οι οποίες και αποτέλεσαν σημαντικό κομμάτι της παρούσας έρευνας. Αρκετά επίσης σημαντικές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις αναφέρθηκαν και για τα χημικώς τροποποιημένα νανοκρυσταλλικά υμένα/στρώματα διοξειδίου του τιτανίου, δίνοντας το έναυσμα για περαιτέρω ενασχόληση με το αντικείμενο. Το δίχως άλλο, τα ληφθέντα αποτελέσματα αποδεικνύουν τη δυνατότητα άμεσης ενσωμάτωσης και χρήσης των νέων αυτών υλικών και της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε καθημερινές πρακτικές εφαρμογές ως προηγμένη τεχνολογία αντιρρύπανσης.

Από την άλλη η μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων και της επίδρασης των βασικών παραγόντων της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, της αρχικής συγκέντρωσης αλλά και του ρυθμού ροής του αερίου ρύπου στον θάλαμο και πάνω από την επιφάνεια του υλικού, στον ρυθμό και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας ανέδειξε την πολυπλοκότητα του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης. Παράλληλα όμως έφερε στο φως και τη θεμελιώδη σημασία που έχουν οι παράμετροι αυτοί στην απορρόφηση της ακτινοβολίας, η οποία και προσπίπτει στην επιφάνεια του υλικού, στην αξιοποίησή της για την παραγωγή των οξειδοαναγωγικών φορέων φορτίου (e^- και h^+), στην πιθανότητα επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων οξειδοαναγωγικών μέσων, και τέλος στην προσρόφηση και επαφή των μορίων του ρύπου με τα μόρια του φωτοκαταλύτη.

Σε γενικές γραμμές πιστεύεται ότι η επιλογή και η εξέταση της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας των παραπάνω υλικών ικανοποίησε τον στόχο της παρούσας διδακτορικής διατριβής α) να μελετήσει όσο το δυνατόν μια αρκετά μεγάλη κατηγορία υλικών που φαίνεται να προκαλούν το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια με σκοπό την ευρύτατη χρησιμοποίησή τους σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, καθώς και β) να ρίξει περισσότερο φως στην επίδραση παραγόντων όπως είναι ο τρόπος που βρίσκεται ενσωματωμένη η ποσότητα του διοξειδίου του τιτανίου στα υλικά, η περιεκτικότητά τους σε καταλύτη καθώς και τα μορφολογικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά των τελικών υλικών στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική δράση τους.

Επιπλέον, η μελέτη των δυο κύριων κατηγοριών αστικών ρύπων σε συνήθεις συνθήκες περιβάλλοντος και πραγματικές συγκεντρώσεις πιστεύεται ότι συνέβαλε σημαντικά στην απόκτηση περαιτέρω γνώσεων όσο αφορά τη φωτοκατάλυση των εν λόγω αερίων ρύπων σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, καλύπτοντας έτσι τα κενά της υπάρχουσας βιβλιογραφίας και δίνοντας απαντήσεις σε αρκετά ερωτήματα σχετικά με την δυνατότητα ανάπτυξης και εφαρμογής τέτοιων συστημάτων για την εξυγίανση και αποκατάσταση της ποιότητας του αέρα στο εξωτερικό και στο εσωτερικό περιβάλλον. Στην επίτευξη του εγχειρήματος αυτού πιστεύεται ότι συνέβαλε και η μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων της ακτινοβολίας, της συγκέντρωσης και της ροής των ρύπων στην απόδοση της φωτοκαταλυτικών συστημάτων καθώς μέσω των πειραματικών μοντέλων που αναπτύχθηκαν δύναται να προβλεφθεί η συμπεριφορά τους σε ένα δυναμικά εναλλασσόμενο περιβάλλον, όπως είναι το εξωτερικό και εσωτερικό περιβάλλον.

Τέλος, η κατασκευή και η εξέταση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών στους πρότυπους φωτοκαταλυτικούς αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής αποτελεί ίσως τη σημαντικότερη επίτευξη της παρούσας ερευνητικής εργασίας καθώς επιτρέπει τη λήψη αποτελεσμάτων και την εξαγωγή συμπερασμάτων με βάση κοινώς αποδεκτά κριτήρια.

Από όσα αναφέρθηκαν παραπάνω καθίσταται σαφές ότι η χρήση καινοτόμων φωτοκαταλυτικών υλικών μόνο θετικά αποτελέσματα μπορεί να έχει στην προσπάθεια βελτίωσης της ποιότητας του αέρα με επωφελείς σαφώς συνέπειες για την ανθρώπινη υγεία και γενικότερα του περιβάλλοντος. Η παρούσα εργασία αποδεικνύει τις μεγάλες προοπτικές που εμφανίζει η ανάπτυξη και εφαρμογή της τεχνολογίας του διοξειδίου του τιτανίου. Ωστόσο οι προοπτικές έρευνας και ανάπτυξης του έργου της παρούσας διατριβής εξακολουθούν να είναι απεριόριστες. Σε συνέχεια με τα αποτελέσματα της διδακτορικής αυτής διατριβής, περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη είναι απαραίτητη με σκοπό:

- την περαιτέρω βελτίωση των δομών που παρουσιάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής καθώς και την ανάπτυξη νέων φωτοκαταλυτικά ενεργών υλικών που θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε καθημερινές πρακτικές εφαρμογές, συνδυάζοντας τέτοια απλά δομικά, οικοδομικά υλικά αλλά και γενικότερα υλικά επένδυσης χώρων, με διάφορες δομές διοξειδίου του τιτανίου
- τη διεξοδικότερη μελέτη των μηχανισμών φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης τόσο των οργανικών και των ανόργανων ρύπων, με κύρια σημεία ενδιαφέροντος τη μελέτη των ενδιάμεσων προϊόντων καθώς και των προϊόντων των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων,
- την ανάπτυξη πιο λεπτομερών μοντέλων που περιγράφουν τις διεργασίες αυτές με βάση τα απλά μαθηματικά μοντέλα που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (π.χ. ενσωμάτωση της επίδρασης του παράγοντα της ακτινοβολίας στην

εξίσωση κινητικής, μελέτη του πεδίου της ακτινοβολίας και πώς αυτό επηρεάζει την κινητική της αντίδρασης)

- τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των δομών που παρουσιάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής σε πιο σύνθετες πειραματικές συνθήκες που να προσεγγίζουν ακόμη περισσότερο τις συνθήκες που χαρακτηρίζουν το εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον (π.χ. μίγματα ρύπων, διαφορετικές συνθήκες υγρασίας, υψηλότερες θερμοκρασίες κτλ.), καθώς και
- τη χρήση και επεξεργασία των εργαστηριακών αποτελεσμάτων για την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση της λειτουργίας μεγαλύτερης κλίμακας φωτοκαταλυτικών συστημάτων επεξεργασίας αερίων ρύπων, και τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς των υλικών αυτών έναντι των αέριων ρύπων κάτω από συνήθεις συνθήκες

Το δίχως άλλο η ενασχόληση με το αντικείμενο παραμένει ενεργή ώστε να διαδοθεί η αξία της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας και να εισαχθεί στην καθημερινή ζωή της ελληνικής και ευρωπαϊκής πραγματικότητας. Κύριο ερώτημα ωστόσο είναι το κατά πόσο έτοιμη είναι η αγορά να πειστεί και τελικά να χρησιμοποιήσει τα υλικά αυτά έστω και με οριακά μεγαλύτερο κόστος από τα ήδη υπάρχοντα. Λαμβάνοντας όμως υπόψη ότι:

- δεν υπάρχει τεχνολογία που να παρέχει αντίστοιχες δυνατότητες περιβαλλοντικής αποκατάστασης και αντιμικροβιακής προστασίας με μικρό κόστος, μεγάλη σταθερότητα και συνεχή τρόπο, χωρίς κόστος συντήρησης ή ανάγκη αναλωσίμων.
- υπάρχει μια διαρκώς αυστηρότερη κρατική και ευρωπαϊκή νομοθεσία, η οποία γίνεται συνεχώς αυστηρότερη και η συμμόρφωση με τους κανόνες αυτούς είναι αναπόφευκτη
- υπάρχει μια αναπτυσσόμενη περιβαλλοντική συνείδηση ανάμεσα στους πολίτες
- τα τελικά προϊόντα ανήκουν στην κατηγορία των λειτουργικών ναυλικών καταλαμβάνοντας ολοένα και μεγαλύτερο μερίδιο αγοράς την τελευταία δεκαετία αφού συνθέτουν κατασκευές χαμηλού κόστους και πολλαπλών ιδιοτήτων
- το αγαθό του υψηλού βιοτικού επιπέδου είναι άμεσα συνυφασμένο με την απουσία ρύπων και μικροβιακού φόρτου και κατόπιν αυτού τα καινούργια προϊόντα μπορούν να αποτελέσουν βασικά στοιχεία εξοπλισμού κατοικιών και δημοσίων χώρων βελτιώνοντας την αισθητική, τη λειτουργικότητα και ελαττώνοντας το κόστος συντήρησης και καθαρισμού

πιστεύεται ότι σύντομα η φωτοκαταλυτική τεχνολογία θα αποτελέσει το επίκεντρο σημαντικής εμπορικής δραστηριότητας στο άμεσο μέλλον.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abdullah M., Low G.K.C., Mathews R.W., (1990). Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic Carbon over Illuminated Titanium Dioxide, *J. Phys.Chem.*,94, 6820
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *ATSDRToxFAQsTM for benzene, toluene, xylene*
- Alberici, R.M, Jardim W.E., (1997). Photocatalytic Destruction of VOCs in the Gas-Phase using Titanium Dioxide, *Applied Catal Environ*, 14, 55-68
- Albu, S. P., Ghicov, A., Macak, J. M., Schmuki, P., (2007). 250 μm long anodic TiO₂ nanotubes with hexagonal self-ordering, *phys. stat. sol. (RRL)*, 1 (2), R65-R67
- Anderson, M.A., Yamazakinishida, S., Salvador, C.M., (1993) IN Photocatalytic purification and treatment of water and air, *Elsevier, Amsterdam*, 405
- Anpo, M., Ichihashi, Y., Yashimata, H., (1997). Development of active titanium oxide catalyst for removal Of NO_x and visible sensitive second generation titanium oxide photocatalyst, *Petrotech*, 20(1, 66-72
- Anpo, M., Takeuchi, M., Ikeue, K., Dohshi, S. (2002). Design and development of titanium oxide photocatalysts operating under visible and UV light irradiation: the applications of metal ion-implantation techniques to semiconducting TiO₂ and Ti/zeolite catalysts, *Current Opinion in Solid State and Material Science*, 6, 381-388
- Anpo, M., Takeuchi, M. (2003).The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation,*J Catalys*, 216, 505-516
- Ao,C.H., Lee, S.C., Mak, C.L., Chan, L.Y., (2003).Photodegradation of Volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂; Promotion versus inhibition effects of NO, *Applied Catalysis B Environm*, 42, 119-129
- Ao,C.H., Lee, S.C., Zous, S.C., Mak, C.L., (2004).Inhibition Effect of SO₂ and NO_x and VOCs during the photodegradation of synchronous indoor air pollutants at parts per billion (ppb) level by TiO₂, *Applied Catalysis B Environm*, 49, 187-193
- Ao,C.H., Lee, S.C., (2005). Indoor air purification by photocatalyst TiO₂ immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner, *Chem Eng Sci*, 60, 131-140
- Ao, Y., Xu, J.,Zhang, S., Fu, D., (2010). A one-pot method to prepare N-doped titania hollow spheres with high photocatalytic activity under visible light, *Applied Surface Science*, 256, 2754-2758

- Arabatzis, I. M., Antonaraki, S., Stergiopoulos, T., Hiskia, A., Papaconstantinou, E., Bernard, M. C., Falaras, P., (2002). Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO₂ catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 149, (1-3), 237.
- Arabatzis, I.M., Spyrellis, N., Loizos, Z., and Falaras, P., (2005). Design and Theoretical Study of a Packed-Bed Reactor, *Journal of Materials Processing Technology*, 161, pp.224-228
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., (2001). Visible-light photocatalysis in N-doped titanium oxides, *Science*, 293, 269-271
- Augugliaro, V., Coluccia, S., Loddo, V., Marchese, I et al., (1999). Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on TiO₂ catalysts: mechanistic aspects and FTIR investigation, *Applied Catalysis B: Environ*, 20, 15-27
- Austin, B.S., Greenfield, S.M., Weir B., Anderson, G.E., Behar.,J.V., (1992). Modeling the indoor environment, *Environ Sci Technol*, 26, 851-858
- Auvinen J., Wirtanen,L. (2008). The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality,*Atmospheric Environ*,37, 4101-4112
- Bahnemann, D., Bockelmann, D., Golish, R., Hilgendorff, M., Weichgrebe, D., in: Ollis, D.F, Al-Ekabi H., (Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, 1993 , 301.**
- Ballari, M.M., Hunger, M., Husken,G., Brouwers, J.H, (2010). NO_x Photocatalytic degradation employing concrete pavement with titanium dioxide: a kinetic study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 95 (3-4), 245-254
- Belver, C., Lopez-Munoz, M.J., Coronado., J.M., Soria.J., (2003). Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors, *Appl Cat B:Environ*, 46, 497-509
- Benoit-Marquie, F., Wilkenhoner, U., Simon, V., Braun, A., Oliveros, E., Maurette, M.T., (2000). VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst part I:1-butanol and 1-butylamine, *J Photochem Photobiol A:Chem*,132, 225-232
- Biard, P-F., Bouzaza, A., Wolbert, D., (2007).Photocatalytic degradation of two volatile fatty acids in an annular plug-flow reactor; kinetic modeling and contribution of mass transfer, *Environ Sci*, 41, 2908-2914
- Bickley, R.I., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J.S., Palmisano, L., Tilley, R.J., (1991).A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts *J. Solid State Chem.*, 92 178.
- Birnie, M., Riffat, S., Gillot, M., (2006). Photocatalytic Reactors: design for effective air purification, *International Journal of Low-Cost Technologies*, 1(1), 47-58

- Binas, V. D., Sambani, K., Maggos, T., **Katsanaki, A.**, Kiriakidis G. (2012), Synthesis and photocatalytic activity of Mn – doped TiO₂ nanostructure powders under UV and Visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114, 79-86
- Blanco J., Avila P., Bahamonde A., Alvarez E., Sanchez B., Romero M.(1996).Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst, *Catal. Today*, 29, 437-442.
- Bouzaza A., Laplanche A., (2002) Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: comparative study of some TiO₂ supports, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 150, 207-212.
- Bouzaza A., Vallet, C., Laplanche A., (2006). Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using annular flow reactor-determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process, *J Photochem Photobiol A: Chem*, 177, 212-217
- Bowering, N., Walker, G.s., Harrison, P.G. (2006). Photocatalytic decomposition and reduction reaction of nitric oxide over Degussa P25, *Applied Catalysis B:Environmental* , 62, 208-216
- Brown,S.K., Sim, M.R., Abramshon,M.J., Gray, C. N., (1994). Concentration of Organic Compounds in Indoor Air- A Review, *Indoor Air Int J Indoor Air Qual Clim*, 4, 123-134
- Cantau, C., Pigot, T., Dupin, J-C., Lacombe, S.**,(2010). N-doped TiO₂ by low temperature synthesis: Stability, photo-reactivity and singlet oxygen formation in the visible range, *J. Photochem. Photob. A: Chem.* 216, 201–208
- Cao L., Huang A., Spiess F.-J., Suib S.L. (1999). Gas- phase Oxidation of 1- Butene Using Nanoscale TiO₂ Photocatalysts, *J. Catal.*, 188, 48-57.
- Cao, L.X., Gao, Z., Suib, S.L., Obee, T.N, Hay, S.O., Freithaut, J.D., (2000). Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO₂ catalysts: studies of deactivation and regeneration, *J Catalysis* , 196, 253-261
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *J Progress in Solid State Chemistry*, 32(1-2), 33-177
- Cassar, L., Pepe, C., Tognon, G., Guerrini, G.L., Amadelli, R., (2003). in *Proc. 11th Int. Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)*, Vol. IV (Durban, South Africa, 2003) p. 2012.
- Cassar, L., (2004). Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air, *MRS Bulletin*/may 2004.
- Castro, T., Madronich, S, Rivale, S., et al.(2001). The influence of aerosol in Photochemical smog in Mexico City, *Atmos Environm*, 35, 1765-1772
- Chacravorty, D., G., A.K., (1993). Nanomaterials, *Chem Advanc Materials*, 217-235

- Chapuis, Y., Kivana, D., Guy, C., Kirchnerova, J., (2002). Photocatalytic oxidation of volatile organic compounds using fluorescent visible light, *J Air & Waste Management Assoc*, 52, 845-54
- Chen H.Y., Zahraa O., Bouchy M., (1997), Inhibition of the absorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108, 37-44.
- Chen D, Li.F., Ray, A. (2000). Effects of mass transfer and catalyst layer thickness on photocatalytic reaction, *AIChE*, 46(5), 1034-1045
- Cheng, M., Brown, S.K., (2003). VOCs Identified in Australian Indoor Air and Product Emissions Environment, *Proceedings of National Clean Air Conference*, 23-7, Newcastle, Nov
- Chen, X, Mao, S.S, (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications, *J Chem Rev*, 107(7), 2891-2959
- Choi W., Termin A., Hoffmann M.R., (1994). The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *J. Phys. Chem.*, 98, 13669-13679.
- Choi, H.,H., K., HJ., (2004). Environmental nanotechnology for the control of indoor air quality, *Kobunja Kwabak Kwa Kisul*, 15, 191-197
- Choi, W.Y., Termin, A., Hoffman, M.R., (1994). The role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO₂-corellation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics, *Journal of Physical Chem*, 98,13669-13679
- Chu, S-Z, Inoue, S., Wada, K., Hishita, S., Kurashima, K., (2005). Self-Organized Nanoporous Anodic Titania Films and Ordered Titania Nanodots/Nanorods on Glass, *Adv. Funct. Mater.* 15 1343-1349.
- Colombo D.P., R.M.Bowman, Jr, (1996). Does interfacial charge transfer compete with charge carrier's recombination? A femtosecond diffuse reflectance investigation of TiO₂ nanoparticles, *J.Phys.Chem.*, 100, 18445.
- Coltrain, B.K., Melpolder, S.M., Salva, J.M., *Proc. IV Int. Conf. Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Edt. D.R. Ulmann, D.R. Ulrich, Wiley, New York, 1989.
- Cox, R.M., (1983). Sensitivity of Forest Plant Reproduction to Long Range Transported Air Pollutants, *New Phytologist*, 95, 269-276
- Dalton**, J.S., Janes, P.A., Nicholson J.A., et al. (2002). Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach, *J Environ Pollut*, 120, 415-422
- Degussa Company Literature (2002). *Degussa, Aerosols and Silanes: Titanium dioxide as photocatalysts*, TI,1243

Demeestere K., Dewulf J., Langenhove H.V. (2003). Gas- solid adsorption of selected organic compounds on titanium dioxide Degussa P25, *Chem Eng Sci.*, 58,2225-2267.

Devahasdin, S., Fan, C., Jr Li K, et al. (2003). TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics, *J Photochem Photobiol A*, 156,161-170

Deveau, P-A., Arsac, F., Thivel, P-X., Ferronato, C., Delpéch, F., Chovelon, J-M., Kaluzny, P., Monnet, C., (2007). Different methods in TiO₂ photodegradation mechanism studies: Gaseous and TiO₂-adsorbed phases, *J. Hazard. Mater.*, 144, 692–697

Devi, L., Kottam, N., Murthy, B., Kumar, S., (2010). Enhanced photocatalytic activity of transition metal ions Mn²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ doped polycrystalline titania for the degradation of Aniline Blue under UV/solar light, *J. of Molecular Catalysis A*, 328 (1-2), 44-52.

Dipple, L.A., Raupp, G.B.,(1990). Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide, *Cat Lett*, 4, 345-354

Dibble, J.A., and Raupp, G.B., (1992). Fluidized-Bed Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Contaminated Airstreams, *Environmental Science and Technology*, 26, 492-295

Dickson, W., (1980). Properties of Acidified Waters In Ecological Impact of Acid Precipitation, edited by D.Drablos and A.Tollan, 75-83, Sandenford, Norway, Oslo

Dijkstra, M.F.J, Michorius, A., Buwalda, A., Panneman, H.J., Winkelman, J.G.M, Beenackers, A.A.C.M, (2001). Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation, *Catalysis Today*, 66, 487-494

Dionysiou, D.D., Suidan, M.T., Baudin, I., Laïné, J.M., Huang, T.L., (2001). TiO₂ assisted photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water: effect of type of catalyst, catalyst loading, initial contaminant concentration and solution characteristics, *Water Sci Technol.* 1, 139-147

Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004, «*On the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products and amending*», Directive 1999/13/EC.

Di Valentin, C. Finazzi, E. , Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Czoska, A. M., Paganini, M. C., Giamello, E., (2008). Density Functional Theory and Electron Paramagnetic Resonance Study on the Effect of N–F Co-doping of TiO₂, *Chem. Mater.*, 20 (11), 3706.

Dore, C.J., (2003). 15th Annual Report from the UK National Atmospheric Emissions Inventory (NAEI), «UK Emissions Inventory of Air Pollutants from 1970 to 2001», National Environmental Technology Centre

Doucet, N., Bocquillon, F., Zahraa, O., Bouchy, M., (2006). Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor, *Chemosphere*, 65, 1188-1196

- Drablos, D., Tollan, A., (1980). *Ecological Impact of Acid Precipitation*, Sandefjord, Norway, Oslo
- Eagerton, T.A., King, C.J., (1979). The influence of light intensity on photoactivity on TiO₂ pigmented systems, *J of oil & colour chemists association*, 62, 386-391
- Eckholm, E.P., (1977). *The picture of health: Environmental sources of disease*, New York and London, Norton
- Einaga H., Futamura S., Ibusuki T., (2002), Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst, *Appl. Catal., B:Environmental*, 387, 215-225
- Elsom, D.M, (1992). *Atmospheric pollution, a global problem*, Blackwell 2nd Edition
- Environment Canada, (1981) *Downwind The Acid Rain Story*, Ottawa: Environment Canada
- Environment Canada, (1984) *The Acid Rain Story*, Ottawa: Environment Canada.
- Esterkin, C.R., Negro, A.C., Alfano, O.M., and Cassano, A.E., (2005). Air Pollution Remediation in a Fixed-Bed Photocatalytic Reactor Coated with TiO₂, *AIChE J.*, 51, 2298-2310
- Estivill, I.S, Hargreaves, D.M, Li Puma, G., (2007). Evaluation of Intrinsic Photocatalytic Oxidation Kinetics of Indoor Air Pollutants, *Environ Sci. Technol*, 41, 2028-2035
- EU, The Council of the European Union, Directive 1999/30/EC, (1999). «*Relating to Limit Values for Sulphur Dioxide, Nitrogen Dioxide and Oxides of Nitrogen, Particulate Matter and Lead in Ambient Air*»
- Farrell, A., (2001). Multi-lateral Emission Trading: Lessons from Inner State NO_x Control in United States, *Energy Policy*, 29, 1061-1072
- Fisk, W.J., Rosenfeld, A.H., (1997). Estimates of improved productivity and health from better indoor environments, *Indoor Air*, 7, 158-172
- Folli, A., Campbell, S.B., Anderson, J.A., Macphee, D.E., (2011). Role of TiO₂ surface hydration on NO oxidation photo-activity, *J Photochem Photobiol A*, 220, 85-93.
- Fox, M.A, (1983). Organic heterogeneous photocatalysis: chemical conversions sensitized by irradiated semiconductors, *Acc Chem Res*, 16 (9), 314-321
- Fox, M.A., Dulay, M.T (1993). Heterogeneous photocatalysis, *Chem Review*, 93, 341-357
- Freeman, H.M., (1989). *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, Mc Grow Hill, NY
- Frank, S.N., Bard, A.J., (1977)a. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at TiO₂ powder, *J Am. Chem. Soc*, 99, 303-304

- Frank, S.N., Bard, A.J., (1977)b. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders, *J Phys. Chem.*, 81, 1484-1488
- Friendlander, S.K., (1997). *Smoke, Dust and Haze*, New York: Wiley
- Fu, X.Z., Zeltner, W.A., Anderson M.,A., (1995). The gas phase photocatalytic mineralization on benzene on porous titania-based catalysts, *Appl Catal B Environ*, 6, 209-224
- Fu, X.Z., Zeltner, W.A., Anderson (1996), M.,A., The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts, *Appl.Catal.B. Environ.*, 6, 209-224
- Fujishima, A., Honda., K., (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrolysis, *Nature*, 238:37-8
- Fujishima, A., Hashimoto K., Watanabe, T. (1999). *TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, BKC Inc., Tokyo
- Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk., D.A, (2000). Titanium dioxide photocatalysis, *J Photochem Photobiol C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21
- Fujishima, A., (2002). *Nanotechnology and Photocatalysis: Important Science and Technology for Comfortable Atmosphere*, presented at the Shanghai International Nanotechnology Cooperation Symposium (SINCS 2002), Shanghai, China, July 30–Aug 1
- Fujishima, A., Zhang, X.T., (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *Comptes Rendus Chimie*, 9, 750-760
- Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A., (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.*, 63, 515-582.
- Garcia, F.,** Holgado, J.P, Jubero, F., Golzalez-Elipe, A.R., (2002). Phase mixing in Fe/TiO₂ thin films prepared by ion beam-induced chemical vapor deposition: optical and structural properties, *Surface and Coating Technology*, 158/159, 552-557
- Gerischer H., Heller A. (1992)., Photocatalytic oxidation of Organic Molecules at TiO₂ Particles by Sunlight in Aerated Water, *J Electrochem Soc.*, 139, 113-118
- Ghicov, A., Schmuki , P., (2009). Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures, *Chem. Commun.*, 20 ,2791-2808
- Gleiter, H., (1989). Nanocrystalline materials, *Prog Mater Science*,33, 223-315
- Gobulko, N.V., Nanovskaya, M.I, Romm, I.P., Ozerin, A.N., (2001). Hydrolysis of titanium alkoxides: thermochemical, electron microscopy, SAXS Studies, *Journal Of Sol-Gel Science and Technology*,20, 245-261

Gómez, M., Rodríguez, J., Lindquist, S-E., Granqvist, C.G., (1999). Photoelectrochemical studies of dye-sensitized polycrystalline titanium oxide thin films prepared by sputtering, *Thin Solid Films*, 342 148.

Gong, D., Grimes, C.A, Varghese, O.K., Hu, W.C., Singh, R.S., Chen Z., et al. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *J Mater Res*, 16, 3331-3334

Guo, T., Bai, Z.P., Wu, C., Zhu, T., (2008). Influence of relative humidity on photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO₂ loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation, *Appl Cat B: Environ*, 79, 171-178

Haagen-Smit, A.J., (1952). Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog, *Industrial Engineering Chemistry*, 44, 1342-1346

Hadjiivanov, K.I., (2000). Identification of Neutral and charged N_xO_y Surface Species by IR Spectroscopy, *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 42, 71-144.

Hager, S., Bauer, R., (1999). Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV radiated titanium dioxide, *Chemosphere*, 38(7), 1549-1559

Hager, S., Bauer, R., Kudielka G., (2000). Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organics over titanium oxide, *Chemosphere*, 41, 1219-1225

Hamad, S., Catlow, C., Woodley, S.M., Lago, S., Mejias, J.A., (2005). Structure and stability of small TiO₂ nanoparticles, *Journal Phys Chem B*, 109, 15741-15748

Harrison, p., (1991). *Indoor Air Pollution: Health Impacts and the Establishment of Guidelines*, www.Empho.org.uk

Harvey, H.H, (1980). *Widespread and dispersed changes in the biota of North American lakes and rivers coincident with acidification*, In *Ecological impact of acid precipitation*, Edited by Drablos and Tollan, 75-83, Sandfejord, Norway, Oslo

Hashimoto, K., Wasada K., Toukai N., Kominami H., Kera Y. (2000). Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide over titanium (IV) oxide nanocrystals large size areas, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 136, 103-109.

Hashimoto, K., Wasada K., Osaki, M., Shono, E., Adachi, K., Toukai, N., Kominami H., Kera Y. (2001). Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide over Titania-Zeolite composite Catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere, *Applied Catal B: Environ*, 30, 429-436.

Hashimoto, K., Irie H., Fujishima, A., (2007). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *AAPPS Bulletin* 17, 12-28.

Hattory, A., Tada, H., (2001). High photocatalytic activity of F-doped TiO₂ films on glass, *J of Sol-gel Science and Technology*, 22, 47-52

Haymore, C., Odom, R., Economic Effects of poor IAQ, *EPA Journal*, 19(4), 28-29

Heck R.M., (1999). Catalytic abatement of nitrogen oxides: stationary applications, *Catal Today*, 53, 519-523

Heller, A., (1995). Chemistry and Applications of Photocatalytic Oxidation of Thin Organic Films, *Acc Chem Res*, 28, 503-508

Hench, L.L., West, J.K. (1990). The sol-gel process, *Chemical Reviews*, 90 (1), 33-72

Hennezel, D., Pichat, O.P, Ollis, D.F., (1998). Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCl pretreated TiO₂: by products and mechanisms, *J Photochem Photobiol A: Chemistry*, 118, 197-204

Hermann J.M., (1995). Heterogeneous Photocatalysis: An emerging discipline involving multiphase systems, *Catalysis Today*, 24, 157-164

Hermann J.M., (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53, 113-129

Hermann J.M., (2005). Heterogeneous photocatalysis: State of art and present application, *Top. Catal*, 34, 49-65

Herrmann, J.M, Peruchon, L., Puzenat, E., and Guillard, C., Photocatalysis: From Fundamentals to Self-cleaning Glass Application. In: Baglioni, P., Cassar, L., editors. *Proceedings international RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction materials*, 8–9 October 2007, Florence, Italy.

Hoffman, M.R, Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, T., (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem Review*, 95, 69-96

Hoffmann, (2002). *Tomorrow's Energy*, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, USA.

Hong, X., Wang, Z, Cai, W, et al. [2005]. Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide, *Chem Mater*, 17, 1548-1552

Huang, A., Cao, L., Cheng, J., Spiess, F.J. et al. (1999). Photocatalytic degradation of triethylamine on titanium oxide thin films, *Journal of Catalysis*, 188, 40-47

International Agency for Research on Cancers (IARC). (1987). *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans*, Supplement 7

IARC, (2004). *Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man*, WHO, Geneva

Ibusuki, T., Takeuchi, K., (1994). Removal of low concentration of nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis, *J Mol Catal*, 88, 93-102

Ichiura, H., Kitaoka, T., Tanaka, H., (2003). Photocatalytic oxidation of Nox using composite sheets containing TiO₂ and a metal compound, *Chemosphere*, 51, 855-860

IEH (2001). Indoor air quality at home: Final report on DETR Contract EPG 1/5/12 (Web Report W7) Leicester, UK, Institute for Environmental and Health

Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O., Sugihara, S., (2003). Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping, *App Cat B: Environ*, 42, 403-409

Ireland J.C., Klostermann P., Rice E.W., Clark R.M. (1993). Inactivation of Escherichia coli by titanium dioxide photocatalytic oxidation *Appl Environ Microb.*, 59, 1668-1670

Irie, H., Watanabe, Y., Hashimoto, K., (2003). Carbon-doped anatase TiO₂ powders as a visible-light sensitive photocatalyst, *Chem Lett*, 32, 772-773

Ishibashi, K., Nosaka, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A. (1998). Time-Dependent Behavior of Active Oxygen Species Formed on Photoirradiated TiO₂ Films in Air, *J. Phys. Chem. B*, 102(12) 2117-2120.

Ishibashi, K., Fujishima, A., Watanabe, T. Hashimoto, K, (2000). Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalysts, *J Photochem Photobiol A: Chem*, 134, 139-142

Ishihara, S., Furutsuka, T., (1996). Removal of NO_x or its conversion into harmless gases by charcoals and composites of metal oxides, *Prepr Pap-Am Chem Soc Div Fuel Chem*, 41, 289-292

Jacoby, W.A., (1993). Destruction of trichloroethylene in air via semiconductor mediated gas-solid heterogeneous photocatalysis, PhD Dissertation, Department of Chemical Engineering, University of Colorado, USA

Jacoby, W.A., Blake, D.M., Noble, R.D., Koval, C.A., (1995). Kinetics of the oxidation of trichloroethylene in air via heterogeneous photocatalysis, *J Catal*, 157, 87-96

Jacoby, W.A., Blake, D.M., Fennell, J.A, Boutler, J.E., Vargo, L.M, George, M.C., (1996). Heterogeneous photocatalysis for control of volatile organic compounds in indoor air, *J Air & Waste Manage Assoc*, 46, 891-898

Jia, C., Batterman, S., Godwin, C., (2008). VOCs in Industrial, Urban and Suburban Neighborhoods, Part 1: Indoor and Outdoor Concentrations, Variation and Risk Drivers, *Atmos Environ*, 42, 2083-2100

Jo W.K., Park J.H., Chun H.D., (2002) Photocatalytic destruction of VOCs for in vehicle air cleaning, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148, 109-119.

Jo, W.K., Yang, C-H., (2009). Feasibility of a tandem photocatalytic oxidation-adsorption system for removal of monoaromatic compounds at concentration in the sub-ppm-range, *Chemosphere*, 77, 236-241

- Kamat, P.V., Meisel, D., (2002). Nanoparticles in advanced oxidation processes, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7, 282-287
- Kaneko M., Okura I., (2002). *Photocatalysis Science and Technology*, Springer
- Kaneko, S., Chen, Y., Westerhoff, P., Crittenden, J.C., (2007). Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: impact of current density and solution conditions, *Scripta Materialia*, 56, 373-376f
- Karakitsou, K.E., Verykios, X.E., (1993). Effects of altermultivalent cation doping of titania on its performance as a photocatalyst for water cleavage, *J Phys Chem*, 97, 1184-1189
- Khan, F.I, and Ghoshal, A.Kr, (2000). Removal of Volatile Organic Compounds from Polluted Air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13, 527-545
- Kikutsi Y., Sunada K., Ioda T., Hashimoto K., Fujishima A. (1997). Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 106,51-56.
- Kim, J.S., Itoh,K., Murabayashi, M, (1996). Photocatalytic degradation of trichloroethylene on TiO₂ sol-gel thin films in gas phase: Effects of humidity on reaction rates, and analysis of products, *Jokohama Kakuritsu Daigaku Kankyo Kagaku Kankyo Senta Kiyō*, 22, (1), 17-21
- Kim. Y.,M.,Harrad, S., Harrison, R.M., (2001). Concentration and Sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments, *Environ Science & Technol*, 35, 997-1004
- Kim,S.B., Hong, S.C (2001). Kinetic Study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst, *Applied Catalysis B:Environmental*, 35, 305-315
- Kim, S.B., Hong, S.C., (2002). Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst, *Appl Catal B:Environ*, 35, 305-315
- Kim, S.B., and Hwang, H.T., and Hong, S.C., (2002). Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds at the Gas-solid Interface of a TiO₂ Photocatalyst, *Chemosphere*, 48, 437
- Klein, R.M, Perkins, T.D., (1987). Cascades of causes and effects of forest decline, *Ambio*, 16, 86-93
- Klosek, S., Raftery, D., (2001) Visible -light-driven V-doped TiO₂ photocatalyst and its photooxidation of ethanol, *J Phys Chem B*, 105, 2815-2819
- Kontos, A.I., Kontos, A.G., Tsoukleris, D.S., Vlachos, G.D., Falaras, P., (2007). Superhydrophilicity and photocatalytic property of nanocrystalline titania sol-gel films, *Thin Solid Films*, 515 7370-7375.
- Kontos, A.G., Kontos, A.I., Tsoukleris, D.S., Likodimos, V., Kunze, J., Schmuki, P., Falaras, P., (2009). Photo-induced effects on self-organized TiO₂ nanotube arrays: the influence of surface morphology, *Nanotechnology*, 20, 45603-45612.

- Kontos, A.G., **Katsanaki, A.**, Likodimos, V., Maggos T., Kim, D., Vasilakos, C., Schmuki, P., Falaras P., (2010). Photocatalytic Degradation of Gas Pollutants on Self-assembled Titania Nanotubes, *Chem Phys Lett*, 490(1-3), 58-62
- Kontos, A.G., Pelaez, M., Likodimos, V., Vaenas, N, Dionysiou, D. D., Falaras, P., (2011). Visible light induced wetting of nanostructured N–F co-doped titania films, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 10, 350–354
- Kontos, A.G., **Katsanaki, A.**, Likodimos, V., Maggos T., Kim, D., Vasilakos, C., Dionysiou, D. D., Schmuki, P., Falaras, P. (2012). Continuous flow photocatalytic oxidation of nitrogen oxides over anodized nanotubular titania films, *Chemical Engineering Journal*, 179, 151-157
- Krost K., Pelizzari, E.D., Walburn, C.G., Hubbard, A.A., (1982). Collection and Analysis of Hazardous Organic Emissions, *Anal Chem*, 54, 810-817
- Ku, Y., Ma, C.M., Shen, Y.S., (2001). Decomposition of Gaseous Trichloroethylene in a Photoreactor with TiO₂-Coated Nonwoven Fiber Textile, *Applied Catalysis B*, 34, 181-190
- Kwon, S. Fan, M., Cooper, A.T. Yang, H., (2008). Photocatalytic applications of micro- and Nano-TiO₂ in environmental engineering, *Crit. Rev. Env. Sc. Tec.*, 38 197-226.
- Lackhoff M, Prieto X, Nestle N, Dehn F, Niessner R. (2003). Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement—influence of semiconductor type and cement ageing. *Applied Catalysis B: Environmental* , 43, 205–16
- Larson, S.A, Widegren, J.A., Falconer, J.E. (1995). Transient studies of 2-propanol photocatalytic oxidation on titania, *J Cat*, 157, 611-625
- Larson, S.A., Falconer, J.L., (1997). Initial reaction steps in photocatalytic oxidation of aromatics, *Catalysis Letters*, 44, 57-65
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, and A.M., (1993). Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93, pp.671-698
- Li, X.Z., Li, F.B., Yang, C.I., Ge, W.K., (2001). Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation, *J Photochem Photobiol A:Chem*, 141, 209-217
- Li, B.R, Wang, X.H., Yan, M.Y., Li, L..T, (2003). Preparation and characterization of nano-powder, *Mater Chem Phys*, 78, 184-188
- Li, X. H., Xu, Z.L., Yu, L.X, Xie, C., et al. (2005). Photocatalytic degradation of gas-phase toluene over nano-TiO₂/SiO₂, *Julin Daxue, Lixueban*, 43, 247-251
- Lichtin, N.N., Avudaithai, M., (1996). TiO₂-Photocatalyzed Oxidative Degradation of CH₃CN, CH₃OH, C₂HCl₃, and CH₂Cl₂ Supplied as Vapors and in Aqueous Solution under Similar Conditions, *Environ Science Techno*, 30 (6), 2014-2020

- Likodimos, V., Stergiopoulos, T., Falaras, P., Kunze, J., Schmuki, P. (2008). Phase Composition, Size, Orientation, and Antenna Effects of Self-Assembled Anodized Titania Nanotube Arrays: A Polarized Micro-Raman Investigation, *J. Phys. Chem. C*, 112 (33) 12687.
- Lin, S.S., Chen, S.C., Hung, Y.H., (2009). TiO₂ nanoceramic films prepared by ion beam assisted evaporation for optical application, *J Ceram Internat*, 35 (9), 1581-1586
- Lindquist, S.E., (1993). New method in the clean-up of oil spills at sea, *Kemisk Tidskrift*, 105, 24-26
- Linsebigler A.G., Lu, A.G., Yates, J.T.Jr., (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chem Review*, 95(3), 735-758
- Lim, TH, Jeong, S.M., Kim, S.D, Gyenis, G., (2000). Photocatalytic decomposition of NO on TiO₂ particles, *J of Photochem Photobiol A: Chemistry*, 134, 209-217
- Limmer, S.J., Seraji, S., Wu, Y., Chou, T.P., Nguyen, C., Cao, G.Z., (2002). Template-based growth of various oxide nanorods by sol-gel electrophoresis, *Adv Funct Mater*, 12, 59
- Lin, D., Cao, G., Ma, Y., et al. (2009). Enhanced photocatalytic degradation properties of nitrogen-doped titania nanotube arrays, *Trnas Nonferrous Met Soc China*, 19, 1583-1587
- Litter M.I. (1999). Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems, *Appl. Catal. B:Environmental*, 23, 89-114.
- Little, J.C., Hodgson, A.T., Gadgil, A.J., (1994). Modeling Emissions of Volatile organic compounds from new carpets, *Atmospheric Environ*, 28, 227-234
- Liu, Z., Zhang, X., Nishimoto, S., Murakami, T., Fujishima, A., (2008). Efficient Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde by Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays, *Arrays Environ. Sci. Technol.*, 42, (22), 8547.
- Liu, S., J. Yu, W. Wang, (2010). Effects of annealing on the microstructures and photoactivity of fluorinated N-doped TiO₂, *Phys Chem Chem. Phys.*, 12, 12308–12315
- Livage, J., (1991). Vanadium pentoxide gels, *Chemistry of materials*, 3, 578-593
- Loddo, V., Addamo, M., Augugliaro, V., Palmisano L., Schiavello, M., (2006). Optical Properties and Quantum Yield Determination in Photocatalytic Suspensions, *AICHE J*, 52, 2565-2574
- Luo, Y., Ollis, D.F., (1996). Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity, *J Catal*, 163, 1-11
- Macak, J.M., Schmuki, P., (2006). Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes, *Electrochem Acta*, 52 (3), 1258**
- Macak, J. M., Zlamal, M., Krysa, J., Schmuki, P., (2007). Self-Organized TiO₂ Nanotube Layers as Highly Efficient Photocatalysts, *Small*, 3 (2) 300-304

- Macak, J.M. H. Tsuchiya 1, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, Schmuki, P., (2007). TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Curr. Opin. Solid St. M.*, 11 (2007) 3-18.
- Maggos, T., Bartzis, J.G., Leva, P., Kotzias, D., (2007). Application of photocatalytic technology for NO_x removal, *Appl. Phys. A*, 89, 81–84.
- Maira, A.J., Yeung, K.L., Lee, C.Y., Yue, P.I., Chan, C.K., (2000). Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts, *J Cat*, 192, 185-196
- Maira A.J., Yeung K.L., Soria J., Coronado J.M., Belver C., Lee C.Y., Augugliaro V., (2001). Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂ catalysts, *Appl. Cata., B: Environmental*, 29, 327-336.
- Maira A.J., Coronado J.M., Augugliaro V., Yeung K.L., Conesa J.C., Soria J. (2001). Fourier Transform Infrared Study of the Performance of Nanostructured TiO₂ Particles for the Photocatalytic Oxidation of Gaseous Toluene, *J Catal.*, 202, 413- 420.
- Mao, L.Q., Li, Q.L., Dang, H.X., Zhang, Z.J, (2005). Synthesis of nanocrystalline TiO₂ with high photoreactivity and large specific surface area by sol-gel method, *Mater Res Bull*, 40, 201-208
- Marci, G, Addamo, M., Augugliaro, V., Coluccia, S., et al. (2003). Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: comparison of degradation performance in humidified air in water and in water containing zwitterionic surfactant, *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 160, 105-114
- Matthews, R.W.,(1987).Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide, *J.Physic Chem*, 91, 3328-3333
- S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M.R. Hoffmann, (1994). Time-resolved microwave conductivity. Part 1.TiO₂ photoreactivity and size quantization, *Trans. Faraday Soc.*, 90 3315-3322
- Martin, S.T., Herrmann, H., Hoffmann, M.R., (1994). Time-resolved microwave conductivity. Part 2. Quantum-sized TiO₂ and the effect of adsorbates and light intensity on charge-carrier dynamics, *Trans. Faraday Soc.*, 90 3323.
- Meininghaus, R., Salthammer, T., Knoppel, H., (1999). Interaction of volatile organic compounds with indoor materials-a small screening method, *Atmospheric Environ*, 33, 2395-2401
- Mendez-Roman R., Cardona-Martinez N., (1998). Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene, *Catal Today*, 40, 353-365.

- Miller, R., Fox, R., (1993). Treatment of organic contaminants in air by photocatalytic oxidation: A commercialization perspective In *Photocatalytic purification and Treatment of Water and Air* edited by Ollis, D.F., Al-Ekabi, H., Amsterdam
- Mills, A., Le Hunte, S., (1997). An overview of semiconductor photocatalysis, *J Photochem Photobiol A*, 108, 1-35
- Miser, L.P., Rabiei, D.E., Yadav, R.T, Hajaligol, M.R., (2003). The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles, *Appl Catalysis B: Environ*, 43, 151-162
- Miyauchi, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., (2000)a. Photoinduced Surface Reactions on TiO₂ and SrTiO₃ Films: Photocatalytic Oxidation and Photoinduced Hydrophilicity *Chem. Mater.* 12, 3-5.
- Miyauchi, M., Nakajima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K., (2000)b. A highly hydrophilic thin film under 1W/cm² UV illumination, *Adv. Mater.*, 12 1923–1927.
- Mo, J.H., Yang, Y.P. (2005). Novel insight of VOC removal performance of photocatalytic oxidation reactors, *Indoor air*, 15, 291-300
- Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J.J. Zhao, R., (2009). Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review, *Atmospheric Environment*, 43, 2229-2246
- Molhave, L., (1989). The sick buildings and other buildings with indoor climate problems, *Environ Int*, 15, 65-74
- Mor, G. K., Varghese, O. K. , Paulose, M., Grimes, C. A, (2005). Transparent Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays via Anodization of Titanium Thin Films, *Adv. Funct. Mat.*, 15 (8), 1291-1296
- Mor, G. K., Varghese, O. K. , Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C. A, (2006). A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, *Sol Energy Mat Sol Cells*, 90 (14), 2011-2075
- Nagaveni, K., Hegde M.S., Madras, G. (2004). Structure and Photocatalytic Activity of Ti_{1-x}M_xO_{2±δ} (M = W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) Synthesized by Solution Combustion Method, *J. Phys. Chem. B*, 108 (52), 20204-20212**
- Nakano, M., Kikuyama, M., Hasegawa, T., Ito, T. Sakurai, K. Hiraishi, K. Hashimura, E. Adachi, M., (1995). The first observation of O₂⁻ generation at real time in vivo from non-Kupffer sinusoidal cells in perfused rat liver during acute ethanol intoxication *FEBS Lett.*, 372 , 140-143.
- Nakajima, A., Fujishima, K., Hashimoto, T., Watanabe, (1999). Preparation of transparent super hydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate, *Adv. Mater.*, 11 1365–1368.

- Nam, W., Kim, J., and Han, G., (2002). Photocatalytic Oxidation of Methyl Orange in a Three-Phase Fluidized Bed Reactor, *Chemosphere*, 47, 1019-1024
- Namieshnik, J., Gorecki, T., Kozdronzabiegla, B., Kukasiak, J., (1992). Indoor Air Quality (IAQ), Pollutants, Their Sources and Concentration Levels, *Building Environment*, 27, 339-356
- Negishi, N., Iyoda, T., Hashimoto, K., Fujishima, A., (1996). Preparation of transparent TiO₂ thin film photocatalyst and its photocatalytic activity, *Chem Lett*, 841-842
- Nimlos M.R., Wolfrum E.J., Brewer M.L., Fennell J.A., Bintner G. (1996), Gasphase Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethanol: Pathways and Kinetic Modelling, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3102-3110
- Noguchi, T., Fujishima, A., Sawunytamw, P., Hashimoto, K., (1998). Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO₂ film, *Environ Sci Technol*, 32, 3831-3833
- Nosaka, Y., Fukuyama, H., (1997). Application of Chemiluminescent Probe to the Characterization of TiO₂ Photocatalysts in Aqueous Suspension, *Chem. Lett.* 4, 383-384.
- Nosaka, Y., Yamashita, Y., Fukuyama, H., (1997). Application of Chemiluminescent Probe to Monitoring Superoxide Radicals and Hydrogen Peroxide in TiO₂ Photocatalysis, *J. Phys. Chem. B*, 101 (3), 5822-5827.
- Obee, T.N., (1996). Photooxidation of sub-part-per-million toluene and formaldehyde levels on titania using a glass-plate reactor, *Environ Sci Technol*, 30, 3578-3584
- Obee T.N., Brown, RT., (1995). TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminants levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene and 1-3 butadiene, *Environ Sci Technol*, 29, 1223-1231
- Obee, T.N., Hay, S.O., (1997). Effects of moisture and temperature on the photooxidation of ethylene on titania, *Environ Sci Technol*, 31, 2034-2038
- Obuchi, E, Sakamoto, T., Nakano, G.B., (1999). Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO₂/SiO₂ catalyst, *Chem Engin Sci*, 54, 1525-1530
- OEHHA (2007). California's Office of Environmental Health Hazard Assessment, www.oehha.ca.gov
- Ohko Y., Hashimoto K., Fujishima A. 1997, Kinetics of Photocatalytic Reactions under Extremely Low-Intensity UV Illumination on Titanium Dioxide Thin Films. *J. Phys. Chem. A.*, 101, 8057-8062.
- Ohko, Y., Nakamura, Y., Negishi, N., Matsuzawa, S., Takeuchi, K., (2009). Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide using TiO₂ thin films under continuous UV light illumination, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 205 28-33

Ollis, D.F., (2000). Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water, *Comptes Rendus De l'Academie des Sciences Serie Ii Fascicule*, 3, 405-411

Patkar, A.N., Laznow, J., (1992). Hazardous air pollution control technologies, *Hazmat World*, 2, 28

Park, H., Choi, W., (2004). Effects of TiO₂ surface fluorination on photocatalytic reactions and photoelectrochemical behaviors, *Journal of Phys Chem B*, 108 (13), 4086-4093

Pelaez, M., De la Cruz, A. A., Stathatos, E., Falaras, P., Dionysiou, D. D., (2009). Visible light-activated N-F-codoped TiO₂ nanoparticles for the photocatalytic degradation of microcystin-LR in water, *Catalysis Today*, 144 (1-2), 19-25

Pelaez, M., Falaras, P., Likodimos, V., Kontos, A.G., De laCruz, A.A., O' Shea, K., Dionysiou, D.D., (2010). Synthesis, structural characterization and evaluation of sol-gel-based NF-TiO₂ films with visible light-photoactivation for the removal of microcystin-LR, *Appl. Catal. B:Envir.*, 99, 378-387.

Peral, J., Domenech, X., Ollis, D.F., (1997). Heterogeneous Photocatalysis for purification, Decontamination and deodorization of air, *J Chem Technol Biotechnol*, 70, 117-140

Pernyeski, T., Dekany, I., (2003). Photocatalytic Degradation of hydrocarbons by bentonite and TiO₂ in aqueous suspensions containing surfactants, *Colloids Surfaces A: Physicochem Ang Aspects*, 230, 191-199

Peng, F., Cai, L., Yu, H., Wang, H., Yang, J., (2008). Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity, *J Solid State Chem*, 181, 130-136

Pengyi Z., Fuyan L., Gang Y., Qing C., Wanpeng Z. (2003). A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV, *J. Photochem. Photobiol.*, 156, 189-194.

Phillips, L.A., Raupp, G.B., (1992). Infrared spectroscopic investigation of gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene, *J Mol Cat*, 77, 297-311

Pichat, P., Disdier, J., Hoang-Van. C., Mas, D., Goutailler, G., Gaysse, C., (2000). Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis, *Catal Today*, 63, 363-369

Piera, E., Ayllon, J.A., Domenech, X., Peral, J., (2002). TiO₂ deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol, *Cat Today*, 76, 259-270

Ping-Lu, J., Wang, J., Raj, R., (1991). Solution precursor chemical vapor deposition of titanium oxide thin films, *Thin Solid Films*, 204 L13.

Plog, B, (1988). *Fundamentals of Industrial Hygiene*, National Safety Council, Chicago

- Rasko J., Kecskes T., Kiss J. (2004). Formaldehyde formation in the interaction of HOOCH with Pt supported on TiO₂, *J Catal.*, 224, 261-268.
- Ray, I., (1997). Adsorption with activated carbon, *Chemical Processing*, 11, 32
- Rao K.V.S., Subrahmanyam M., Boule P., (2004). Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity, *Appl. Catal. B: Environmental*, 49, 239-249.
- Rigas, F., (2003). *Επιστήμη και τεχνολογία περιβάλλοντος*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2003
- Robertson, P.K.J.,(1996). Semiconductor Photocatalysis: an environmental friendly acceptable alternative production technique and effluent treatment process,*J Cleaner Prod*, 4 (3-4), 203-212
- Ruan, C., Paulose, M., Varghese, O.K., Mor, G.K., Grimes, C.A. (2005). Fabrication of highly oriented TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte, *J Phys Chem B*, 109, 15754-15759
- Ruhl, M.G., (1993). Recover VOCs via adsorption on activated carbon, *Chemical Engineering Progress*, July, 37-41
- Sakai H., Baba R., Hashimoto K., Kubota Y., Fujishima A. (1999). Selective Killing of a Single Cancerous T24 Cell with TiO₂ Semiconducting Microelectrode under Irradiation, *Chem. Lett.*, 24, 185
- Sanchez, B., Cardona, A.I., Romero, M., Avila, P., Bahamonde, A., (1999). Influence of temperature on gas-phase photo-assisted mineralization of TCE using tubular and monolith catalysts, *Cat Today*, 54, 369-377
- Sano, T., Negishi, N., Takeuchi, K., Matsuzawa, S., (2004). Degradation of toluene and acetaldehyde with Pt-loaded TiO₂ catalyst and parabolic trough concentrator, *Solar Energy*, 77, 543-552
- Sauer, M.L., Ollis, D.F., (1994). Aceton oxidation in a photocatalytic monolith reactor, *J Catal*, 149, 81-91
- Sauer, M.L., Ollis, D.F., (1996)a. Catalyst deactivation in gas-solid photocatalysis, *J Cat*, 163, 215-217
- Sauer, M.L., Ollis, D.F., (1996). Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air, *J Catal*, 158(2), 570-581
- Sclafani, A. Herrmann, J.M. (1996) Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem.*, 100 (32), 13655-13661.
- Sclafani A., Mozzanega M.N., Herrmann J.M. (1997). Influence of Silver Deposits on the Photocatalytic Activity of Titania, *J. Catal.*, 168, 117-120
- Sciavello, M., (1997), *Heterogeneous Photocatalysis*, John Wiley & Sons Ltd,

- Sergent, N., Epifani, M., Comini, E., Faglia, G., Pagnier, T., (2007). Interactions of nanocrystalline tin oxide powder with NO₂: A Raman spectroscopic study, *Sensor Actuator B*, 126, 1-5
- Serpone, N., Pelizzetti, E., (1989). Adsorption-desorption, related mobility and reactivity in photocatalysis, In *Photocatalysis: Fundamentals and applications*, Wiley, N.Y
- Serpone, N., Lawless, D., Disdier, J., Hermann, J., (1994). Spectroscopic, photoconductivity and photocatalytic studies of TiO₂ colloids: naked and with the lattice doped with Cr⁺³, Fe⁺³ and V⁺⁵ cations, *Langmuir*, 10, 643-652
- Serpone, N., Emeline, A.V., (2002). Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis, *Int J Photoenergy*, 4, 91-131.
- Shelimov, B.N., Tolkachev, N.N., Tkachenco, O.P., Baeva, G.N., Klementiev, K.V., et al. (2008). Enhancement effect of TiO₂ Dispersion over alumina on the photocatalytic removal of NO_x Admixtures from O₂-N₂ flow, *J Photochem Photobiol A: Chem*, 195, 81-88
- Shen, T.T, Schmidt, C.,E, Card, T.R, (1993). *Assessment and Control of VOC Emission from Waste Water Treatment and Disposal Facilities*, Van Nostrand Reinhold, New YorkDun-Con
- Shen Y.S. and Ku Y. (2002), Decomposition of gas-phase trichloroethene by the UV/ TiO₂ process in the presense of ozone, *Chemosphere*, 46, 101-107.
- Sirisuk, A., Hill, C.G., Anderson, M.,A (1999). Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania support on glass rings, *Catalysis Today*, 54(1), 159-164
- Sopyan, I., Marasawa, S., Hashimoto, K., Fujishima, A., (1994). Highly efficient TiO₂ film photocatalyst, degradation of gaseous acetaldehyde, *Chem Lett*, 723-726
- Sopyan, I., Watanabe, M., Marasawa, S., Hashimoto, K., Fujishima, A., (1996)a. Efficient TiO₂ powder and film photocatalysts with rutile crystal structure, *Chem Lett*, 69-70
- Sopyan, I., Watanabe, M., Marasawa, S., Hashimoto, K., Fujishima, A., (1996)b. A film type photocatalyst incorporating highly active TiO₂ powder fluoresin binder: photocatalytic activity and long-term stability, *J Electroanal Chem*, 415, 183-186
- Sreekantan, S., Hazan, R., Lockman, Z., (2009). Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanotubes formed by anodization method, *Thin Solid Films*, 518, 16-21
- Stenzel, M.H., (1993). Remove organics by activated carbon adsorption, *Chemical Engineering Progress*, 89(4), 36
- Strini, A., Cassese, S., Schiavi, L., (2005). Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas-phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor, *Applied Catalysis B: Environ*, 61, 90-97

- Suewen, R., Warnecj, P., (1994). *Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants*, 1-137
- Sun, L., Bolton, J.R., (1996). Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO₂ suspensions, *J.Phys.Chem.*, 100, 4127.
- Takeda, N.T., Torimoto, S., Sampath,S., Kuwabata, S., Yoneyama, H., (1995). Effects of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde, *J Phys Chem*, 99(24), 9986-9991
- Takeuchi, K., (1996). Air cleaning materials functioning by natural energy, *Kogyo Zairyo*, 44(8), 106-109
- Tang, Y., Tao, J., Zhang, Y., Wu, T., Tao., H-J., Zhu, Y-R. (2009). Preparation of TiO₂ nanotube of glass by anodization of Ti films at room temperature, *Trans Nonferrous Met Soc China*, 19, 192-198
- Tao, Y., Wu, C.Y., Mazyck, D.W., (2006). Degradation of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration, *Chemosphere*, 65,35-42
- Tatsuma T., Tachibana S.-I., Miwa T., Tryk D.A. Fujishima A. (1999). Remote Bleaching of Methylene Blue by UV-irradiated TiO₂ in the gas-phase *J.Phys.Chem. B*, 103, 8033-8035.
- Tomasic, V., Jovic, F., Gomzi, Z., (2008). Photocatalytic oxidation of toluene in the gas-phase: Modeling an annular photocatalytic reactor, *Cat Today*, 137, 350-356
- Tompkins, D.T., (2001). Evaluation of photocatalytic air cleaning capability: a literature review and engineering analysis, *ASHARE Research project*, PR 1134
- Tsoukleris D.S., Arabatzis I.M., Maggos Th., Kontos A.I., Vassilakos Ch., Ibhaddon A., Falaras P., (2005). *Heterogeneous photocatalytic Oxidation of VOC'S in a packed bed photoreactor*, IEEEES 2005, 3-7 July, Kos, Greece
- Tsoukleris D., Maggos T., Vasilakos C., Falaras P. (2007). Photocatalytic degradation of VOCs on TiO₂ embedded glass spherules, *Catalysis Today*,129 (1-2),96-101
- Sun, Y., Fang, L.,Wyon, D.P., Wisthaler, A., Lagercrantz L.Strom-Tesjen,, P. (2008). Experimental research on photocatalytic oxidation air purification technology applied to aircraft cabins, *Building and Enviorn*,43, 258-268
- Turchi, C.S., Rabago, R., Jassal, A., (1995). Destruction of volatile organic compound (VOC) emissions by photocatalytic oxidation (PCO):benchscale test results and cost analysis, *Technology Transfer Report*,SEMATECH, Inc
- Umebayashi, T., Yamaki, T., Tanaka, S., Assai, K., (2003).Visible-light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂, *Chem Lett*, 32, 330-331

- USEPA US Environmental Protection Agency,, (1987). "Total Exposure assessment Methodology (TEAM) Study", Report 600/6-87/002a. Environmental Protection Agency, Washington DC
- USEPA (1990)a, *Cancer Risk from Outdoor Exposure to air Toxics*, PA-450/1-90-004a
- USEPA (1990)b, *Reducing Risk: Setting Priorities and Strategies for Environmental Protection*
- USEPA, (1995)a. "Indoor Air Facts-No7-Residential Air Cleaners"
- USEPA (1995)b, US Consumer Product Safety, Commission Office of Radiation and Indoor Air (6604J), *The inside story* A guide to indoor air quality, EPA Document
- USEPAC, Indoor air facts No.7- Residential Air Cleaners
- VanOsdell, D.W., Owen, M.K., L.Jaffe, and L.E. Sparks(1996). VOC Removal at Low Contaminant Concentrations Using Granular Activated CarboN, *J Air & Waste Management*,46, 883-890
- Wallace, L.A., (1986). *Cancer Risk from organic chemicals in homes. In: Proceeding of Environmental Risk Management*, APCA, Pittsburg, P.A., 14-24
- Wan, J., Yan, X., Ding, J., Wang, M., Hu, K., (2009). Self-organized highly ordered TiO₂ nanotubes in organic aqueous system, *Mater Charact*, 60, 1534-1540
- Wang, R., Hashimoto, K. Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., Watanabe, T., (1997). Light-induced amphiphilic surfaces *Nature*, 388,431.
- Wang, K.H, Tsai, H.H.,Hsieh, Y.H., (1998). The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bed, *Applied Catalysis B:*, 17, 3131-320
- Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., Watanabe, T., (1998)b. Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces, *Adv. Mater.* 10 135–138.
- Wang, R., Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K., (1999). Studies of Surface Wettability Conversion on TiO₂ Single-Crystal Surfaces, *J. Phys.Chem. B*, 103 (12), 2188.
- Wang J.H., Ray, M.B., (2000). Application of ultraviolet photooxidation to remove organic pollutants in gas-phase, *Separat. Purif. Technol.*, 19, 11-20.
- Wang, H., Wu, Z. Zhao, W., Buan, B., (2007)a. Photocatalyticoxidation of nitrogen oxides using TiO₂ loading on woven glass fabric, *Chemosphere*, 66, 185-190
- Wang, S., Ang, H.M, Tade, M.O., (2007). Volatile Organic Compounds in the Indoor Environment and Photocatalytic Oxidation: State of Art, *Environment International*,33, 694-705
- Wang, J., W.Z, Li, H., Cui, Y., Du, Y., (2010). Visible light-driven nitrogen doped TiO₂ nanoarrays films: preparation and photocatalytic activity,*J of Alloys and Compounds*, 494, 372-377

- Wargocki, P., Wyon, D.P., Sundell, J., Clausen, G., Fanger, O., (2000). The effects of outdoor air supply rate in an office on perceived air quality, Sick Building Syndrome (SBS), Symptoms and Productivity, *Indoor Air*, 10, 222-236
- Wark, K., Warner, C.F., (1976). *Air pollution: Its origin and control*, New York: IEP- Dun-Connolly
- William, J.C., Lead, P.E., (1997). VOC control strategies in plant design, IN Chemical processing: Project Engineering Annual, 44
- Wu, Z.B., Gu, Z.L., Zhao, W.R., Wang, H.Q., (2007). Photocatalytic oxidation of gaseous benzene over nanosized TiO₂ prepared by solvothermal method, *Chinese Science Bulletin*, 52, 3061-3067
- Wu, Z., Guo, S., Wang, H., Liu, Y., Synthesis of immobilized TiO₂ nanowires by anodic oxidation and their gas phase photocatalytic properties, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1692.
- Xie, Y., Li, Y., Zhao, X., (2007)., Low-temperature preparation and visible-light-induced catalytic activity of anatase F–N-codoped TiO₂, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 277 (1-2), 119-126
- Xu, Y., Langford, C.H., (2000). Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity, *J Photochem Photobiol A*, 133 (1-2), 67-71
- Xu, A.W., Gao, Y., Hu, X.Q., (2002). The preparation, characterization and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles, *J Catal*, 207 (2), 151-157
- Xu Y., Wu, H-H., Zhu, B-L., Wang, S-R., Huang, W-P., Wu, S-H., Zhang, S-M., (2008). Preparation, Characterization and photocatalytic activity of F-doped TiO₂ nanotubes, *Cat Lett*, 12 (1-2), 165-171
- Yamazaki, S., Fu, X.Z., Anderson M.A., Hori, K., (1996). Chlorinated by-products from the photoassisted catalytic oxidation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in the gas phase using porous TiO₂ pellets, *J Photochem Photobiol A: Chem*, 97, 175-179
- Yamazaki, S., (1999). Kinetic studies of oxidation of ethylene over a TiO₂ photocatalyst, *J Photochem Photobiol A: Chem*, 121, 55-61
- Yang, R., Zhang, Y.P., Zu, Q.J., Mo, J.H., (2007). A mass transfer based method for measuring the reaction coefficients of a photocatalyst, *Atmospheric Environ*, 41, 1221-1229
- Yanxin C., Yi J., Wenzhao L., Rongchao J., Shaozhen T., Wenbin H., (1999) Adsorption and interaction of H₂S/SO₂ on TiO₂, *Catal Today*, 50, 39-47
- Yates, H.M., Nolan, M.G., Sheel, D.W., Pemble, M.E., (2006). The role of nitrogen doping on the development of visible light-induced photocatalytic activity in thin TiO₂ films grown on glass by chemical vapor deposition, *Journal Photochem Photobiol A: Chem*, 179, 213-223

- Yazamaki-Nishida, S., Nagano, K.J., Philips, L.A., Cervera-March, S., and Anderson, M.A., (1993). Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Gas Phase using Titanium Dioxide Pellets, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 70, 95-99
- Yin, S., Liu, B., Zhang, P., Morikawa, T., Yamanaka, K., Sato, T., (2008). Photocatalytic Oxidation of NO_x under Visible LED Light Irradiation over Nitrogen-Doped Titania Particles with Iron or Platinum Loading. *J. Phys. Chem. C*, 112, 12425–12431
- Yoffe, A.D., (1993). Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems, *Adv. Phys.* 42 (2), 173-262
- Yorina, S., Paulose, M., Varghese, O.K., Mor, G.K., Grimes, C.A, (2007) Fabrication of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays using dimethylsulfoxide electrolytes, *J Phys Chem C*, 111, 13770-13776
- Yu, J.G, Zhao, X.J., Du, J.C., Chen, W.M., (2000). Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO₂ anatase coating by sol-gel processing, *Journal of Sol-gel Sci Technol*, 17, 163-171
- Yu, J.C., (2001) Testing the efficacy of photocatalytic building materials on the treatment of ambient air pollution. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 222 U32–U32.
- Yu, J.G., Yu, H.G., Cheng, X.J., Zhao, J.C., Yu, J.C., Ho, W.K., (2003). The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition, *J Phys Chem b*, 107, 13871-2400
- Yu, X., Li, Y., Ge, W., Yang, Q., Zhu, N., Kalantar-Zadeh, K., (2006). Formation of nanoporous titanium oxide films on silicon substrates using an anodization process, *Nanotechnology*, 17, 808-814
- Yu, X., Li, X., Wlodarski, W., Kandasamy, S., Kalantar-Zadeh, K., (2008). Fabrication of nanostructures TiO₂ by anodization: a comparison between electrolytes and substrates, *Sensors and Actuators B*, 130, 25-31
- Yu, Q.L., H. Brouwers, H.J., (2009). Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 454–461
- Yuan, Z.Y, Su, B.L., (2004). Titanium oxide nanotubes, nanofibers, nanowires, *Colloid Surface, A: physicochem, Eng Aspects*, 241, 173
- Yue, L., Wangm H, M Wu, Z-B. (2007). Characterization of metal doped-titanium dioxide and behaviors on photocatalytic oxidation of nitrogen oxides, *J Environ Sci*, 19, 1505-1509
- Zeltner, W.A., Hill, C.G., Anderson M.A, (1993). Supported titania for photodegradation, *Chemtech*, 23, 21
- Zhang, C.C., Wang, R., Zakaria, J. Y., Ying, (1998). Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts, *J., Phys. Chem. B* 102, 10871-10878.

- Zhang, Q.H., Gao, I., Guo, J.K., (2000). Effect of hydrolysis conditions on morphology and crystallization of nanosized TiO₂ powder, *J European Ceramics Soc*, 20, 2153-2158
- Zhang L., Macyk. W., Lange, C., Maier, W.F., Antonius, C., et al. (2000). Visible light detoxification and charge generation by transition metal chloride modified titania, *Chemistry A European Journal*, 6, 379-384
- Zhang, J., Hu, Y., Matsuoka, M., Yamashita, H., Minagawa, M., Hidaka, H., Anpo, M., (2001). Relationship between the local structures of titanium dioxide photocatalysts and their reactivities in the decomposition of NO, *J Physical Chem B*, 105, 8395-8398
- Zhang, S.C., Zheng, Z.L., Wang, J.H, Chen, L.M., (2006). Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO₂ film at ambient temperature, *Chemosphere*, 65, 2282-2288
- Zhang, J., Wu, Y., Xing M., Leghari, S.A.K., Sajjad, S., (2010). Development of modified N doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides, *Energy Environ. Sci.* 3, 715–726.
- Zhao, J., Yang, X, (2003). Photocatalytic Oxidation for indoor air purification: A literature review, *Build Environm*, 38, 645-654
- Zorn, M.E., Tompkins, D.T., Zeltner, W.A., Anderson, M.A., (1999). Photocatalytic oxidation of acetone vapor on TiO₂/ZrO₂ thin films, *Applied Catal B: Environ*, 23, 1-8
- Zorn, M.E., Tompkins, D.T., Zeltner, W.A., Anderson, M.A., (2000). Catalytic and photocatalytic oxidation of ethylene on titania-based thin-films, *Environ Sci Technol*, 34, 5206-5210
- Zuo, G.M, Chen, J.N, Chen, G.W., Li, T., and Miao, J., (2006). Study on Photocatalytic Degradation of Several Volatile Organic Compounds, *Hazard. Mater. B*, 128, 158
- Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M.Y., Aucouturier, M., (1999). Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy, *Surf Interface Anal*, 27, 629