

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

*ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ*

«Χημική Σύνθεση Νανοκόνεων Οξειδίου του Ψευδαργύρου από Υδατικά Διαλύματα και Μελέτη της Φωτοκαταλυτικής τους Απόδοσης για τη Διάσπαση Υδατικού Διαλύματος του Μπλε του Μεθυλενίου»

Ονοματεπώνυμο : Ηλιάδης Ιωάννης

Επιβλέπων Καθηγητής : Δημάδης Κώστας

Ιανουάριος 2011

«Χημική Σύνθεση Νανοκόνεων Οξειδίου του Ψευδαργύρου από Υδατικά Διαλύματα και Μελέτη της Φωτοκαταλυτικής τους Απόδοσης για τη Διάσπαση Υδατικού Διαλύματος του Μπλε του Μεθυλενίου»

«Chemical Synthesis of Zinc Oxide powder samples from Aqueous Solutions and study of their photocatalytic activity for the degradation of Methylene Blue»

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «Χημική Σύνθεση Νανοκόνεων Οξειδίου του Ψευδαργύρου από Υδατικά Διαλύματα και Μελέτη της Φωτοκαταλυτικής τους Απόδοσης για τη Διάσπαση Υδατικού Διαλύματος του Μπλε του Μεθυλενίου» εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Τεχνολογίες Προαστασίας Περιβάλλοντος» του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης σε συνεργασία με την Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών του Τ.Ε.Ι. Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νίκο Κατσαράκη, Αναπληρωτή Καθηγητή του ΤΕΙ Κρήτης, για την ανάθεση του θέματος αυτής της εργασίας. Η πολύτιμη επιστημονική βοήθεια που μου παρείχε, το άμεσο ενδιαφέρον και η εμπιστοσύνη που μου έδειξε συντέλεσαν όχι μόνο στην επιτυχή επίτευξη των στόχων της παρούσας εργασίας, αλλά και στην άριστη συνεργασία μας. Επίσης ουσιαστική ήταν η συνεισφορά του κατά την συγγραφή της εργασίας, με χρήσιμες συμβουλές και παρεμβάσεις σε κάθε δυσκολία που συναντούσα.

Για την αμέριστη και πολύτιμη βοήθειά τους ευχαριστώ θερμά την κ. Ειρήνη Γεωργάκη, συμβασιούχο καθηγήτρια του ΤΕΙ Κρήτης, την κ. Δήμητρα Βερνάρδου, συμβασιούχο καθηγήτρια του ΤΕΙ Κρήτης και τον κ. Γιώργο Κενανάκη επιστημονικό συνεργάτη του ΤΕΙ Κρήτης.

Ευχαριστώ θερμά τα αξιότιμα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Κωνσταντίνο Δημάδη και κ. Σπύρο Περγαντή, για τον έλεγχο της μεταπτυχιακής διατριβής, καθώς και όλους τους Προπτυχιακούς, Μεταπτυχιακούς και Διδακτορικούς φοιτητές, για την άψογη συνύπαρξή μας στους χώρους των εργαστηρίων και την επικράτηση κλίματος συνεργασίας και ομαδικότητας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την Οικογένεια, τους Συνεργάτες και τους Φίλους μου για την ηθική και ουσιαστική στήριξη που προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού τίτλου.

Ηλιάδης Α. Ιωάννης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι η παρασκευή νανοκόνων ZnO , μέσω της μεθόδου κολλοειδούς/γέλης (sol-gel και citrate gel) με πρόδρομες ενώσεις $ZnAc$ και $Zn(NO_3)_2$, αλλά και μέσω της απλής - φιλικής προς το περιβάλλον – τεχνικής σύνθεσης σε χαμηλές θερμοκρασίες ($95\text{ }^\circ C$) Aqueous Chemical Growth (ACG).

Τα συνθετικά δείγματα καθώς και το εμπορικό ZnO μελετούνται όσον αφορά τα δομικά χαρακτηριστικά και τη μορφολογία τους με βάση τις τεχνικές χαρακτηρισμού XRD, SEM και RAMAN. Σε σχέση με τα δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τις μεθόδους sol-gel και citrate gel στους $400-900\text{ }^\circ C$, τα δείγματα από την τεχνική ACG στους $95\text{ }^\circ C$ παρουσιάζουν εντελώς διαφορετική μορφολογία αλλά εξίσου καλή κρυσταλλικότητα. Τα συνθετικά δείγματα, ευρίσκεται ότι αντιστοιχούν στο εξαγωνικό $P6(3)mc$ ZnO με δομή wurtzite, ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή άλλες φάσεις του ZnO .

Οι σκόρες ZnO (συνθετικές και εμπορική) εξετάζονται επίσης ως προς την απόδοση της φωτοκαταλυτικής τους δράσης, για τον αποχρωματισμό και την υποβάθμιση πρότυπων υδατικών διαλυμάτων της χρωστικής Methylene Blue (MB). Η εξέταση αυτή έχει να κάνει με τους δομικούς παράγοντες των δειγμάτων, όπως η κρυσταλλικότητα και η μορφολογία, αλλά και με την επίδραση των πειραματικών συνθηκών όπως η ισχύς και το μήκος κύματος της διερχόμενης προς τον όγκο του διαλύματος ακτινοβολίας. Έτσι κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης γίνεται χρήση του φωτοαντιδραστήρα αδιάλειπτης ροής του οίκου Heraeus Noblelight GmbH, δύο λαμπτήρων TQ 150 και TQ 150 Z1 και τριών περιβλημάτων (Quartz, Duran 50 και M380). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι λαμβάνει όντως χώρα φωτοκαταλυτική διεργασία με την ενεργοποίηση του καταλύτη (έστω μικρής συγκέντρωσης $0,2\text{ gr/L}$ ή 200 ppm) από την ακτινοβολία και την περαιτέρω οξείδωση του διαλύματος της χρωστικής MB. Σε πολλές περιπτώσεις μάλιστα η απόδοση αποχρωματισμού του διαλύματος της χρωστικής MB με χρήση συνθετικών κόνων ZnO είναι εφάμιλλη με αυτή του εμπορικού ZnO .

Τέλος, γίνονται μετρήσεις ολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Εκτιμάται έτσι η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας (με χρήση ZnO ως καταλύτη) στη μείωση του οργανικού φορτίου του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μείωση του οργανικού φορτίου υστερεί χρονικά σε σχέση με τον αποχρωματισμό του διαλύματος της χρωστικής MB.

Λέξεις κλειδιά: ZnO , Μπλε του Μεθυλενίου, Φωτοκατάλυση, Αντιδραστήρας Αδιάλειπτης Ροής, Ολικός Οργανικός Άνθρακας.

ABSTRACT

This MSc dissertation studies the synthesis of ZnO powder samples, via the sol-gel and citrate gel methods using ZnAc and Zn (NO₃)₂ as precursors, but also via Aqueous Chemical Growth (ACG) a simple, environmentally-friendly chemical method at low temperatures (95 °C).

The synthetic as well as commercial ZnO samples are examined regarding their structural and morphological characteristics via XRD, SEM and RAMAN. Concerning the ZnO samples prepared by the sol-gel and citrate gel methods at 400-900 °C, ACG samples at 95 °C present completely different morphology but also high crystallinity. Synthetic samples, correspond to the hexagonal P6(3)mc ZnO wurtzite structure, while admixtures or other phases of ZnO are not present.

Synthetic and commercial ZnO powders are also examined for their photocatalytic activity, which leads to discoloration and degradation of Methylene Blue (MB) aqueous dye solutions. This examination has to do with the structural factors of samples as crystallinity and morphology but also with the effect of experimental conditions as the power and the wavelength of the radiation that enters in the volume of the solution. Therefore, at the process of the photocatalytic experiments a batch reactor, two lamps TQ 150 and TQ 150 Z1 and three wrappings (Quartz, Duran 50 and M380) are used. The results show that photocatalytic process indeed occurs by the activation of the catalyst (even in small concentration 0,2 gr/L or 200 ppm) from the radiation and further oxidation of MB aqueous dye solution. In many cases, the attribution of degradation of MB aqueous dye solution using synthetic ZnO powders is close to this using commercial ZnO powder catalyst.

Finally, measurements of total organic carbon (TOC) are performed. From this procedure the effectiveness of photocatalytic activity (using ZnO as catalyst) in the reduction of organic matter of MB aqueous dye solution is estimated. Results show that the reduction of organic matter follows in general the discoloration of dye solution but needs more irradiation time, i.e, at least 10hr.

Words keys: ZnO, Methylene Blue, Photocatalysis, Batch Reactor, Total Organic Carbon.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή	1
1.1 Ενέργεια και Περιβάλλον	1
1.2 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας	1
1.3 Ηλιακή Ενέργεια	2
1.4 Φωτοχημική Μετατροπή της Ηλιακής Ενέργειας σε Χημική	2
1.5 Βιομηχανικά Απόβλητα και Τρόποι Επεξεργασίας τους	3
2. Ετερογενής Φωτοκατάλυση	4
2.1 Εισαγωγή-Βασικές Αρχές	4
2.2 Εφαρμογές	6
2.3 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα	9
3. Οι Φωτοκαταλύτες και τα Χαρακτηριστικά τους	12
3.1 Γενικά	12
3.2 Χρήση του TiO_2 στη Φωτοκατάλυση	13
3.3 Χρήση του ZnO στη Φωτοκατάλυση	15
3.3.1 Παρουσίαση του ZnO	15
3.3.2 Εφαρμογές ZnO	16
3.3.3 Φυσικά Χαρακτηριστικά-Δομές ZnO	18
4. Σύνθεση του ZnO	19
4.1 Μέθοδος Κολλοειδούς Γέλης (sol-gel)	19
4.2 Χημική Σύνθεση σε Υδατικά Διαλύματα (ACG)	21
5. Οργανικές Χρωστικές Ουσίες	23
5.1 Γενικά	23
5.2 Αζωχρώματα	24
5.3 Μπλε του Μεθυλενίου (Methylene Blue)	25
6. Τεχνικές Χαρακτηρισμού Υλικών	26
6.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (X Ray Diffractometry – XRD)	26
6.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	28
6.3 Φασματοσκοπία Raman	30
6.4 Φασματοφωτομετρία Ορατού – Υπεριώδους (UV-VIS Spectro-photometry)	32
7. Επισκόπηση Βιβλιογραφίας	33
8. Σκοπός της Διατριβής	35

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

9. Σύνθεση Καταλυτών	37
9.1 Εισαγωγή	37
9.2 Μέθοδος Κολλοειδούς-Γέλης (sol-gel)	37
9.2.1 Σύνθεση ZnO από ZnAc (zinc acetate dihydrate)	37
9.2.2 Σύνθεση ZnO από Zn(NO ₃) ₂ (citrate gel)	38
9.3 Χημική Σύνθεση σε Υδατικά Διαλύματα (Aqueous Chemical Growth, ACG)	40
10. Χαρακτηρισμός Δειγμάτων ZnO - Πειραματικές Διατάξεις και Συνθήκες	41
10.1 Εισαγωγή	41
10.2 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)	41
10.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	42
10.4 Φασματοσκοπία Raman	43
11. Πειραματική Διαδικασία Φωτοκατάλυσης	44
11.1 Εισαγωγή	44
11.2 Πειραματική Διαδικασία	44
11.2.1 Παρασκευή Διαλυμάτων	44
11.2.2 Διαδικασία Προσρόφησης	46
11.2.3 Διαδικασία Φωτοκατάλυσης-Φωτόλυσης	46
11.2.4 Μέτρηση Ακτινοβολίας	51
11.3 Φασματοφωτομετρία Ορατού-Υπεριώδους (UV-VIS)	52
11.4 Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα	54
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
12. Παράθεση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων	57
12.1 Εισαγωγή	57
12.2 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμών	57
12.2.1 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)	57
12.2.1.1 Εμπορική Σκόνη (Zinc Oxide Nanopowder<100 nm, Aldrich)	57
12.2.1.2 Μέθοδος Κολλοειδούς-Γέλης (sol-gel)	58
12.2.1.3 Μέθοδος Citrate Gel	58
12.2.1.4 Μέθοδος ACG	59
12.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	60
12.2.2.1 Εμπορική Σκόνη (Zinc Oxide Nanopowder<100 nm, Aldrich)	60
12.2.2.2 Μέθοδος Κολλοειδούς-Γέλης (sol-gel)	62
12.2.2.3 Μέθοδος Citrate Gel	65
12.2.2.4 Μέθοδος ACG	68
12.2.3 Φασματοσκοπία Raman	70
12.2.3.1 Μέθοδος Κολλοειδούς-Γέλης (sol-gel)	70
12.2.3.2 Μέθοδος Citrate Gel	71
12.2.3.3 Μέθοδος ACG	72
12.3 Αποτελέσματα Φωτοκατάλυσης	73
12.3.1 Εισαγωγή - Διαδικασία Προσρόφησης	73
12.3.2 Διαδικασία Φωτοκατάλυσης	73

12.3.2.1 Μέθοδος Κολλοειδούς-Γέλης (sol-gel)	74
12.3.2.1.1 Λυχνία TQ με Περίβλημα Quartz (TQ-Quartz)	74
12.3.2.1.2 Λυχνία TQ-Z1 με Περίβλημα Duran 50 (TQZ1-Duran50)	76
12.3.2.1.3 Λυχνία TQ με Περίβλημα M380 (TQ-M380)	79
12.3.2.1.4 Σύγκριση Συστημάτων TQZ1/Duran50 και TQ/M380	81
12.3.2.1.5 Σύγκριση Συστημάτων TQ-M380 και TQ-Quartz	83
12.3.2.2 Μέθοδος Citrate Gel	85
12.3.2.2.1 Λυχνία TQ με Περίβλημα Quartz (TQ-Quartz)	85
12.3.2.2.2 Λυχνία TQ-Z1 με Περίβλημα Duran 50 (TQZ1-Duran50)	87
12.3.2.2.3 Σύγκριση Συστημάτων TQ/Quartz και TQZ1/Duran50	90
12.3.2.3 Μέθοδος ACG	92
12.3.2.3.1 Λυχνία TQ με Περίβλημα Quartz (TQ-Quartz)	92
12.3.2.3.2 Λυχνία TQ-Z1 με Περίβλημα Duran 50 (TQZ1-Duran50)	94
12.3.2.3.3 Σύγκριση Συστημάτων TQZ1/Duran50 και TQ/Quartz	96
12.3.2.4 Σύγκριση της Φωτοκαταλυτικής Απόδοσης των Συνθετικών Δειγμάτων ZnO με Βάση τη Μέθοδο που Έχουν Παρασκευαστεί ανά Σύστημα Ακτινοβόλησης	97
12.3.2.4.1 Λυχνία TQ με Περίβλημα Quartz (TQ-Quartz)	97
12.3.2.4.2 Λυχνία TQ-Z1 με Περίβλημα Duran 50 (TQZ1-Duran50)	99
12.4 Αποτελέσματα Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)	101

ΣΧΟΛΙΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

13. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων και Εξαγωγή Συμπερασμάτων	103
---	------------

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	107
---------------------	------------

1. Εισαγωγή

1.1 Ενέργεια και Περιβάλλον

Στη σύγχρονη εποχή, το σύνολο των ανθρώπινων δραστηριοτήτων προσδιορίζεται από την παροχή και ζήτηση σε ενέργεια. Η εύρεση επαρκών διαθέσιμων ποσοτήτων ενέργειας σχετίζεται στενά με την παγκόσμια σταθερότητα, την οικονομική ευημερία και την ποιότητα ζωής και για το λόγο αυτό η εύρεση πηγών ενέργειας αποτελεί μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις καθώς και ένα μεγάλο μέρος των καθημερινών προβληματισμών. Η σημασία του προβλήματος αυτού και η εύρεση τρόπων για την επίλυσή του απαιτούν κοινή και συλλογική προσπάθεια, ενεργοποιώντας ένα σύνολο επιστημονικών και τεχνολογικών δυνατοτήτων.

Το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που χρησιμοποιείται, προέρχεται από συμβατικές πηγές, όπως είναι το πετρέλαιο, ο άνθρακας και το φυσικό αέριο. Τα καύσιμα αυτά ελαττώνονται συνεχώς λόγω της αυξανόμενης ανάγκης και της απερίσκεπτης και λανθασμένης κατανάλωσης και τείνουν να εξαντληθούν μέσα στις επόμενες δεκαετίες. Επιπρόσθετα, η αύξηση της δαπανώμενης ενέργειας δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα.

1.2 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Ως ανανεώσιμες χαρακτηρίζονται οι πηγές που μπορούν να παρέχουν ενέργεια σε βάθος χρόνου, η παραγωγή και κατανάλωση της οποίας έχει ελάχιστες αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον αλλά και στον άνθρωπο. Αυτές οι «φιλικές» προς το

περιβάλλον μορφές ενέργειας παρέχουν στον άνθρωπο έναν εναλλακτικό τρόπο παραγωγής ηλεκτρισμού, προς αντικατάσταση της χρήσης γαιάνθρακα, πετρελαίου και φυσικού αερίου. Στις ανανεώσιμες μορφές ενέργειας συγκαταλέγεται η Αιολική, η Υδροηλεκτρική, η Γεωθερμική, η Βιομάζα και η Ηλιακή.

1.3 Ηλιακή Ενέργεια

Τα συστήματα με τα οποία μπορεί να αξιοποιηθεί η ηλιακή ακτινοβολία, διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες :

- Τα ενεργητικά ηλιακά θερμικά συστήματα χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε θερμότητα με χρήση κατάλληλου ηλεκτρικού ή/και μηχανικού εξοπλισμού.
- Τα παθητικά ηλιακά θερμικά συστήματα λειτουργούν από μόνα τους και μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε θερμότητα.
- Τα φωτοβολταϊκά συστήματα που μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική, με τη χρήση φωτοβολταϊκών κυψελών ή συστοιχιών.
- Τα φωτοχημικά, φωτοσυνθετικά, φωτοηλεκτροχημικά, φωτοκαταλυτικά συστήματα, στα οποία ένα υλικό μπορεί να απορροφήσει την ηλιακή ακτινοβολία και μέσω μιας φωτοχημικής διεργασίας μετατρέπει την απορροφούμενη ενέργεια σε χημική, η οποία στη συνέχεια μπορεί είτε να αποθηκευτεί είτε να μετατραπεί σε άλλη μορφή ενέργειας, π.χ. ηλεκτρική. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων, όπου οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσω της διέγερσης ενός φωτοκαταλύτη, συνήθως ημιαγωγού, παρουσία φωτός.

Η τελευταία αυτή κατηγορία αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, τόσο από ερευνητική άποψη όσο και από πρακτική. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα διεργασιών.

1.4 Φωτοχημική Μετατροπή της Ηλιακής Ενέργειας σε Χημική

Φωτοχημική διεργασία είναι η χημική μεταβολή που μπορεί να προξενηθεί λόγω της απορρόφησης φωτός. Το φως, δηλαδή η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην ορατή και υπεριώδη περιοχή του φάσματός της, υπό μορφή φωτονίων, απορροφάται από ένα υλικό. Λόγω της απορρόφησης αυτής, το υλικό ενεργοποιείται και είτε αντιδρά και μετατρέπεται σε περισσότερο χρήσιμες και πιο εύκολα εκμεταλλεύσιμες μορφές είτε αποδίδει την ενέργειά του σε άλλα υλικά ώστε να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση, χωρίς να μεταβάλλονται οι φυσικοχημικές του ιδιότητες. Σε αυτή την περίπτωση, το υλικό αυτό είναι φωτοκαταλύτης, που βοηθά στην πραγματοποίηση και την επιτάχυνση αντιδράσεων.

Ως «φωτοκαταλύτης» χαρακτηρίζεται κάθε ουσία, κυρίως στερεή, που μπορεί να απορροφήσει φως και να διευκολύνει μια χημική αντίδραση χωρίς ο ίδιος ο καταλύτης να υποστεί χημικές αλλοιώσεις κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Η

διεργασία της φωτοκατάλυσης μπορεί να διαιρεθεί σε δυο κατηγορίες. Στην πρώτη, ο καταλύτης απορροφά φωτόνια και διεγείρεται, μεταφέροντας την ενέργειά του σε ένα μόριο, διευκολύνοντας, μ' αυτό τον τρόπο, τη χημική αντίδραση του μορίου αυτού (άμεση φωτοκατάλυση). Ενώ στη δεύτερη περίπτωση, η διέγερση, παρουσία φωτός, πραγματοποιείται σε ένα μόριο, το οποίο ενεργοποιείται και στη συνέχεια αλληλεπιδρά με το φωτοκαταλύτη οδηγώντας και πάλι στην πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων (ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση). Επίσης, οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις μπορεί να είναι ομογενείς ή ετερογενείς, ανάλογα με το αν ο φωτοκαταλύτης και το φωτοκαταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση (ομογενείς) ή όχι (ετερογενείς).

1.5 Βιομηχανικά Απόβλητα και Τρόποι Επεξεργασίας τους

Η ραγδαία ανάπτυξη της οικονομίας των τελευταίων χρόνων έχει οδηγήσει και στην αύξηση της βιομηχανικής παραγωγής και κατανάλωσης. Κατά συνέπεια, αυξάνονται κατά πολύ τα οικιακά και βιομηχανικά απορρίμματα και απόβλητα. Περισσότερο σημαντική είναι η παρουσία των βιομηχανικών αποβλήτων, τα οποία μπορεί να είναι στερεά, υγρά ή αέρια. Ένα μεγάλο ποσοστό των αποβλήτων αυτών μπορεί να προκαλέσει κινδύνους και προβλήματα για τον άνθρωπο αλλά και για το περιβάλλον. Η επικινδυνότητά τους οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι περιέχουν διαλυμένες οργανικές ενώσεις, οι οποίες προκαλούν αποξυγόνωση σε επιφανειακά νερά και είναι μη βιοδιασπώμενες, με αποτέλεσμα να μολύνονται οι υδάτινοι πόροι και το έδαφος. Τα απόβλητα αυτά είναι κυρίως υγρά και συναντώνται περισσότερο σε βιομηχανίες τροφίμων και υφασμάτων. Το περιβαλλοντικό πρόβλημα που έχει δημιουργηθεί από τη διάθεση των υγρών αποβλήτων είναι ιδιαίτερα σημαντικό και αποτελεί επιτακτική ανάγκη η εύρεση λύσης για τη διάθεση και τη διαχείριση αυτών. Επιπλέον, το ενεργειακό περιεχόμενο των αποβλήτων, λόγω της σύστασης και σύνθεσής τους, η οποία είναι κατά βάση οργανική, είναι αρκετά σημαντικό. Έχουν μελετηθεί κάποιες τεχνολογίες για την επεξεργασία και τη διάθεση των βιομηχανικών αποβλήτων, που αναλύονται στη συνέχεια. Ιδιαίτερα αποδοτικές έχουν αποδειχτεί οι εξελιγμένες μέθοδοι οξειδωσης, όπως είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση.

2. Ετερογενής Φωτοκατάλυση

2.1 Εισαγωγή-Βασικές Αρχές

Στο πλαίσιο αναζήτησης νέων αποτελεσματικών και φιλικών στο περιβάλλον μεθόδων, για την καταστροφή των οργανικών ρύπων και των μικροοργανισμών που συναντώνται στους υδάτινους πόρους, μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των λεγόμενων "Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes)" (ΠΟΜΑ), οι οποίες αποτελούν ελπιδοφόρες εναλλακτικές προτάσεις αντιμετώπισης της υγρής και αέριας ρύπανσης. Με τον όρο αυτό εννοούνται εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στη χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-C,B), η οζονόλυση O₃/UV-B, το αντιδραστήριο Photo-Fenton Fe³⁺/H₂O₂/UV/Vis, ή η ετερογενής φωτοκατάλυση TiO₂/UV-A. Η αποτελεσματικότητά τους, στηρίζεται στη δημιουργία ριζών του υδροξυλίου (OH), οι οποίες με δυναμικό οξειδωσης 2,8 V αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον.

Η ανάπτυξη της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, η οποία αποτελεί και την προτεινόμενη στη συγκεκριμένη εργασία μέθοδο, την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική λόγω ορισμένων πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες, στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Η ανάμειξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη (π.χ. TiO₂, ZnO) και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως, μπορούν να επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο, η οποία μιμείται πρακτικά τη φύση, η παρεμβολή δε του καταλύτη επιταχύνει τη διαδικασία καθαρισμού κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Είναι γνωστή η ικανότητα αυτοκαθαρισμού που παρουσιάζει η φύση, με τη βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός [1].

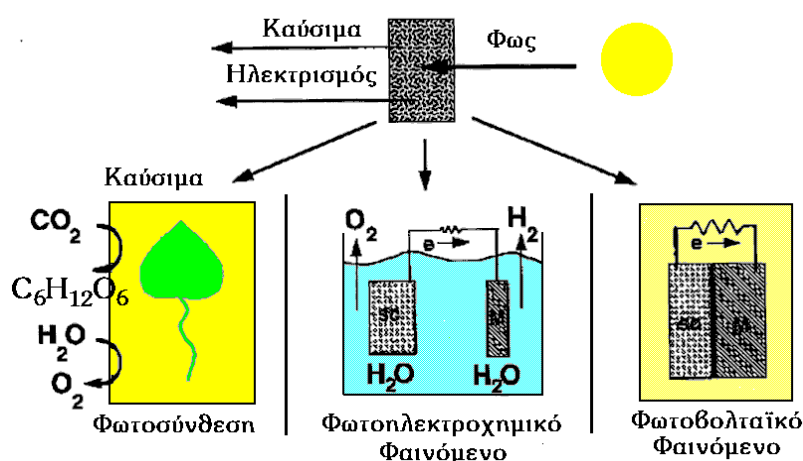
Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μια αρχή η οποία περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος αντιδράσεων: ήπιες ή ολικές οξειδώσεις, αντιδράσεις υδρογόνωσης, μεταφορά υδρογόνου και μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορα μέσα όπως σε αέρια φάση, σε υγρή οργανική φάση ή σε υδατικά διαλύματα. Στην κλασική ετερογενή φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται μια συνδυασμένη θεωρία φωτοχημείας και κατάλυσης στην οποία το φως και ο καταλύτης είναι απολύτως απαραίτητα συστατικά για να γίνει μια χημική αντίδραση. Η συνολική διαδικασία μπορεί να χωριστεί σε πέντε ανεξάρτητα στάδια:

1. Μεταφορά των αντιδρώντων της ρευστής φάσης στην επιφάνεια του καταλύτη.
2. Προσρόφηση τουλάχιστον ενός από τα αντιδρώντα.
3. Αντίδραση στη φάση προσρόφησης, όπου συμβαίνει και η αντίδραση της φωτοκατάλυσης.
4. Αποβολή των απορροφηθέντων προϊόντων.
5. Αφαίρεση των προϊόντων από την επιφάνεια [2].

Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγωγικών κόνεων ZnO, TiO₂ Degussa P-25 κ.α. λόγω της διαθεσιμότητάς τους στο περιβάλλον, της μη τοξικότητας, της οικονομίας και της χημικής σταθερότητάς τους παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού. Αυτές μπορούν να επιφέρουν την πλήρη οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος [3].

Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δυο ενεργές φάσεις, τη στερεή και την υγρή, ενώ μπορεί να χαρακτηριστεί ως διεργασία φωτοκατάλυσης, αφού προκαλείται επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη.

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους τρεις τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική.

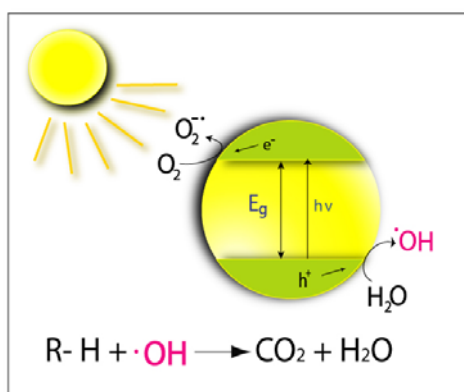
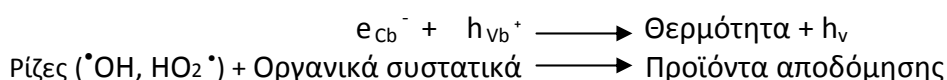
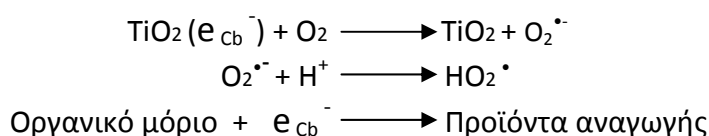
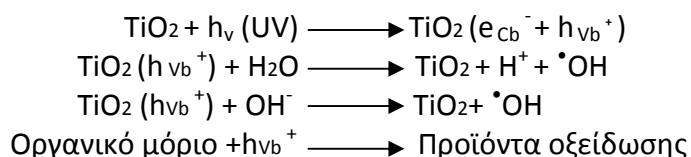


Σχήμα 2.1: Μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και χημική ενέργεια.

Λειτουργεί δε κατά τρόπο ανάλογο με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία στα οποία ο φωτισμός ενός ημιαγωγικού ηλεκτροδίου το οποίο βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, με ενέργεια φωτός μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα ($E_g < h\nu$), δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος τα ηλεκτρόνια (e^-) και τις οπές (h^+). Αντίστοιχα, ο κάθε κόκκος ημιαγωγικής κόνεως που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα, λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος (σχήμα 2.1). Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στη ζώνη σθένους (v_b) και αγωγιμότητας (c_b) οπές (h^+) και ηλεκτρόνια (e^-) αντίστοιχα. Σε υδατικά διαλύματα οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου ($\cdot OH$). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο αντιδρά με τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα (Σχήμα 2.2). Λόγω δε του

υψηλού δυναμικού οξειδωσης των ριζών (2,8 V) αυτών, είναι δυνατή η προσβολή σχεδόν όλων των οργανικών ρύπων. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την αποικοδόμηση πολλών τάξεων οργανικών ενώσεων, όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες, απορρυπαντικά, χρώματα κ.ά παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτός [1].

Οι σχετικές αντιδράσεις στην επιφάνεια ημιαγωγών-καταλυτών που λαμβάνουν χώρα μπορούν να εκφραστούν ως εξής:



Σχήμα 2.2: Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγίμης κόνεως με μικροηλεκτροχημικό στοιχείο υπό την επίδραση του φωτός.

2.2 Εφαρμογές

1. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ενώσεων οργανικής προελεύσεως

Το έντονο ενδιαφέρον που εκδηλώθηκε τελευταία παγκοσμίως, οδήγησε στην εργαστηριακή μελέτη πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων από τις κυριότερες ομάδες οργανικών ουσιών που συναντώνται στα υγρά απόβλητα, όπως Φαινόλες, Χλωροφαινόλες, Διοξίνες, PCB, Τασενεργές ουσίες, Παρασιτοκτόνα, Ζιζανιοκτόνα, Οργανοφωσφορικές ενώσεις, Χρωστικές ουσίες, Οργανικά οξέα [4-13] κ.α. Έχει διαπιστωθεί δε ότι επέρχεται μερική ή και πλήρης αποικοδόμηση αυτών προς CO₂

και ανόργανα ιόντα (ανάλογα με το χρόνο της αντίδρασης). Ενδεικτικά στον Πίν.1 δίδονται παραδείγματα ενώσεων με ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον, οι οποίες έχουν διασπασθεί πλήρως παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτισμού και ενός ημιαγώγιμου καταλύτη.

Επιπλέον η εφαρμογή της μεθόδου στην επεξεργασία πραγματικών αποβλήτων έδωσε ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Ενδεικτικά αναφέρονται παρακάτω ορισμένες περιπτώσεις φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας πραγματικών αποβλήτων:

- Απόβλητα εταιρείας επεξεργασίας ρητίνης: Μείωση του ολικού άνθρακα κατά 99% (Ισπανία) [14].
- Αποκατάσταση υπογείων υδάτων: Πλήρης οξείδωση του τριχλωροαιθυλενίου σε υπόγεια νερά (από 200 σε 5 ppm, ΗΠΑ) [15].
- Απόβλητα εταιρείας φυτοφαρμάκων: Μετά από επεξεργασία 5 ωρών μείωση του COD (έως 4000 ppm) και του ολικού οργανικού άνθρακα κατά 40-50%. Σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός. Δραστική μείωση της δυσοσμίας (Α.Π.Θ.) [16].
- Στραγγίσματα χωματερών δήμου Πατρέων: Μετά από επεξεργασία 5 ωρών μείωση του COD (COD έως 50000 ppm) και του ολικού οργανικού άνθρακα κατά 70-80%. Σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός. Δραστική μείωση της δυσοσμίας (Α.Π.Θ.) [16].
- Αστικά λύματα: Προκαταρκτικά πειράματα στο Α.Π.Θ. έδειξαν ότι είναι δυνατή η μείωση του COD των λυμάτων εντός 3-4 ωρών κατά 70-80%. Η βελτιστοποίηση του συστήματος σε συνδυασμό με τη σωστή επιλογή των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων μπορεί να προσφέρει μια εναλλακτική στο βιολογικό καθαρισμό μέθοδο επεξεργασίας αστικών λυμάτων που προέρχονται από οικισμούς, ξενοδοχεία, μικρές κοινότητες κ.τ.λ. Τα πλεονεκτήματα της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας των προαναφερθέντων αποβλήτων είναι το χαμηλό κόστος των εγκαταστάσεων, η δυνατότητα λειτουργίας τόσο με χαμηλή όσο και υψηλή παροχή υδραυλικού φορτίου, η επαναχρησιμοποίησή τους κ.τ.λ. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοσθεί επιτυχώς μόνη της ή σε συνδυασμό με άλλες φυσικές μεθόδους (π.χ. τεχνητοί υγρότοποι) σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας (π.χ. νησιά).
- Απόβλητα ελαιουργείου: Μετά από επεξεργασία 6 ωρών μείωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα κατά 50%, μείωση των φαινολών κατά 70% καθώς και δραστική μείωση της δυσοσμίας και σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός των λιόζουμων. Αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας των συγκεκριμένων αποβλήτων, τα οποία θεωρούνται από τα πλέον βεβαρυμένα με οργανικό φορτίο του αγροτικού τομέα είναι η δυνατότητα βιολογικής επεξεργασίας ή το πότισμα συγκεκριμένων καλλιεργειών [17].

Χημική Ένωση	$t_{1/2}$ (min)	Χημική Ένωση	$t_{1/2}$ (min)
Χλωροφόρμιο	5	PCB	40
Τριχλωροαιθυλενιο	2	Διοξίνες	10 min - 1 h

Φαινόλη	8	Ερυθρό του μεθυλίου	40
Χλώροφαινόλες	8	Κυανού του μεθυλενίου	26
Reactive Black 5	11	Βενζόλιο	18
Dichlorovos	11	Σαλικιλικό Οξύ	14

Πίνακας 2.1: Χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης ορισμένων οργανικών ρύπων μετά από τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία.

2. Ανάκτηση πολυτίμων και βαρέων τοξικών μετάλλων

Εκτός από τη δυνατότητα καταστροφής των τοξικών ουσιών οργανικής προελεύσεως, με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι δυνατή τόσο η οξειδωση ανόργανων ιόντων (π.χ. NO_2^- , CN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ κ.α.) όσο και η απομάκρυνση από τα υγρά απόβλητα πολυτίμων καθώς και τοξικών βαρέων μετάλλων όπως του χρυσού, του λευκοχρυσού, του αργύρου, του υδραργύρου, του μολύβδου, του χρωμίου [14-16] κ.α. Εκμεταλλευόμενοι τη φωτοαναγωγική διεργασία που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη, ταυτόχρονα με τη φωτοοξείδωση, είναι δυνατή η απομάκρυνση από τα υγρά απόβλητα τοξικών ή ευγενών μετάλλων με πολύ απλό και αποτελεσματικό τρόπο. Η ταυτόχρονη δε ύπαρξη στα προς επεξεργασία απόβλητα ουσιών που μπορούν να οξειδωθούν (π.χ. οργανικά μόρια) και ουσιών που μπορούν να αναχθούν (π.χ. ευγενή ή βαρέα μέταλλα) επιτρέπει μια πιο αποτελεσματική εκμετάλλευση των δυνατοτήτων που παρέχει η ετερογενής φωτοκατάλυση.

3. Οξείδωση αερίων ρύπων

Η απομάκρυνση ανεπιθύμητων αερίων οργανικής και ανοργάνου προελεύσεως από τον αέρα αποτελεί στόχο εξίσου σημαντικό με αυτόν της απομάκρυνσης των τοξικών ουσιών από το νερό και τα υγρά απόβλητα.

Η ετερογενής καταλυτική καταστροφή (οξείδωση) των αερίων ρυπαντών αποτελεί ήδη μία τεχνολογία η οποία εφαρμόζεται στην πράξη. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις η οξειδωτική ικανότητα του καταλύτη είναι άμεσα συνδεδεμένη με υψηλές θερμοκρασίες. Η εύρεση καταλυτών, οι οποίοι να μπορούν να λειτουργούν σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, να χρησιμοποιούν το O_2 της ατμόσφαιρας, και να είναι δυνατή η εφαρμογή τους σε ένα όσο το δυνατόν ευρύτερο φάσμα ρυπαντών αποτελεί στόχο προς επίτευξη.

Η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οξείδωση αερίων ρύπων αποτελεί έναν τομέα ο οποίος αν και δεν έχει μελετηθεί τόσο έντονα ακόμη όσο αυτός των υγρών, έδωσε αποτελέσματα ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Παρουσιάζει το πλεονέκτημα, ότι ο καταλύτης λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και κατ' αντιστοιχία με τις περιπτώσεις των οργανικών ρυπαντών στα υγρά απόβλητα, μπορεί να οξειδώσει όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους καθώς και ανόργανους ρύπους όπως τα NO_x , SO_2 κ.τ.λ.. Χρησιμοποιεί δε το οξυγόνο της ατμόσφαιρας το οποίο βρίσκεται σε περίσσεια. Ο τρόπος λειτουργίας είναι αντίστοιχος αυτού στα υγρά απόβλητα. Η μέθοδος εφαρμόζεται ήδη στην πράξη για τον καθαρισμό του αέρα εσωτερικών χώρων σε νοσοκομεία, γραφεία κ.τ.λ., ενώ

τελευταία γίνονται προσπάθειες εφαρμογής της μεθόδου και στην καταπολέμηση του φωτοχημικού νέφους των μεγάλων πόλεων [18-19].

4. Φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού

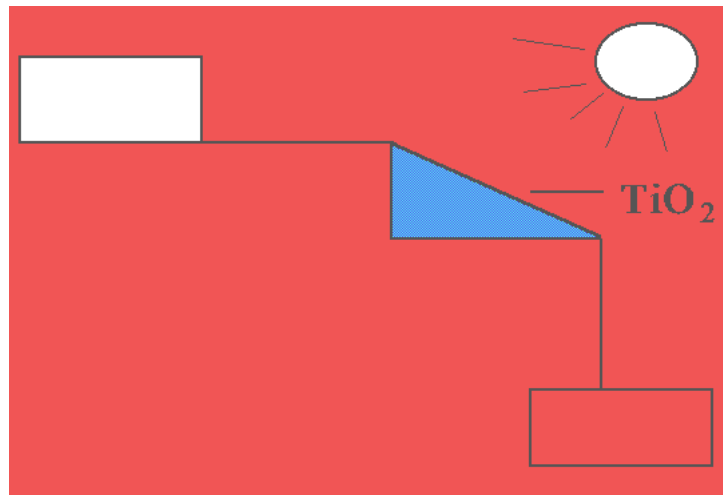
Εκτός από την οξείδωση οργανικών ή ανόργανων ρύπων και την απομάκρυνση μέσω αναγωγής τοξικών μετάλλων, η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς και στην απολύμανση τόσο του πόσιμου νερού όσο και του αέρα. Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των OH^\bullet σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτικότητά τους επιτρέπει την οξείδωση των οργανικών ρύπων και την ταυτόχρονη προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των διαφόρων μικροοργανισμών [20-22].

Το πλεονέκτημα που παρουσιάζει η φωτοκαταλυτική απολύμανση του νερού σε σχέση με την κλασική μέθοδο απολύμανσης είναι η απουσία των οργανοχλωριωμένων παραγώγων που δημιουργούνται κατά τη χλωρίωση και τα οποία είναι διεθνώς αποδεδειγμένο ότι έχουν καρκινογόνο δράση. Σημαντικό όμως μειονέκτημα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης είναι η απουσία οποιασδήποτε υπολειμματικής δράσης του οξειδωτικού, γεγονός το οποίο δεν επιτρέπει την εφαρμογή της χωρίς την παρουσία χλωρίου. Η χρησιμοποίηση όμως της φωτοκατάλυσης ως προδρόμου σταδίου απολύμανσης έχει ως αποτέλεσμα τη δραστική μείωση του χρησιμοποιούμενου χλωρίου, άρα και της ποσότητας των δημιουργούμενων οργανοχλωριωμένων παραγώγων.

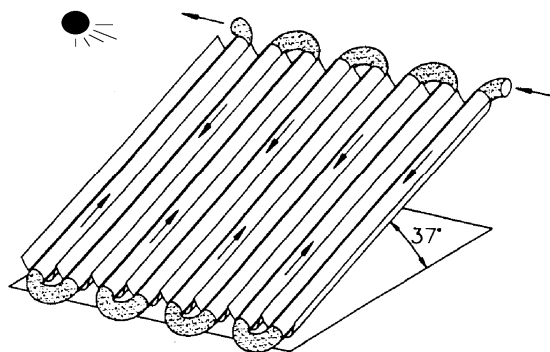
2.3 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα

Η ετερογενής φωτοκατάλυση, ως μέθοδος αντιρρύπανσης, παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες οξειδωτικές μεθόδους ($\text{O}_3/\text{UV-B}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-B}$) το μεγάλο πλεονέκτημα, ότι η ενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να γίνει εξίσου αποτελεσματικά και με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, κάτι πολύ σημαντικό σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια. Σύμφωνα δε με πρόσφατες έρευνες η απόδοσή της είναι ικανοποιητική και σε περιόδους μικρής ηλιοφάνειας, καθώς λειτουργεί και με το διάχυτο φωτισμό.

Η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την ενεργοποίηση του ημιαγωγού αποτελεί σημαντικό παράγοντα δραστικής μείωσης των λειτουργικών εξόδων. Επιπλέον καθίσταται δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις, όπου η χρησιμοποίηση λαμπτήρων κρίνεται πλήρως αντικοινωνική. Πιλοτικές εγκαταστάσεις φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας πόσιμου ύδατος ή υγρών αποβλήτων με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός λειτουργούν ήδη στα ερευνητικά κέντρα SANDIA και SERI των ΗΠΑ καθώς και στις εγκαταστάσεις της E.E. στην Ισπανία (Plataforma Solar de Almeria) [23,24].



Σχήμα 2.3: Σχηματική παράσταση φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων παρουσία ηλιακού φωτός (καταλύτης TiO_2 , σε μορφή λεπτού επιστρώματος).



Σχήμα 2.4: Σχηματική παράσταση φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποβλήτων παρουσία ηλιακού φωτός. Καταλύτης TiO_2 σε μορφή αιωρήματος [24].

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής καταστροφής των τοξικών και βλαβερών ουσιών που συναντώνται στα υπόγεια νερά, στα υγρά απόβλητα και στον αέρα καθώς και η απολυμαντική ικανότητά της υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός προσφέρει λύσεις οι οποίες όχι απλώς επιβραδύνουν (π.χ. μη οξειδωτικές μέθοδοι), αλλά αναστρέφουν την τάση υποβάθμισης του περιβάλλοντος του παρελθόντος. Σε ορισμένες δε περιπτώσεις αποτελεί τη μόνη πρακτικά αποτελεσματική μέθοδο για τον αποχρωματισμό και τη μείωση του COD/TOC. Η ανάπτυξη του συγκεκριμένου τομέα της επιστήμης έχει φθάσει σε τέτοιο βαθμό, ώστε να είναι πλέον ανταγωνιστική των κλασικών μεθόδων αντιρρύπανσης.

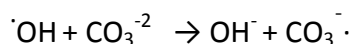
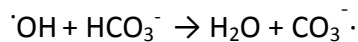
Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η ετερογενής φωτοκαταλυτική επεξεργασία των αποβλήτων μπορούν να συνοψισθούν στα εξής:

- Οξείδωση πρακτικά όλων των οργανικών ενώσεων προς CO₂ και H₂O.
- Ο καταλύτης ενεργοποιείται εξίσου ικανοποιητικά και με τον ηλιακό φωτισμό με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των λειτουργικών εξόδων.
- Χρησιμοποίηση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο οποίος μπορεί να ανακυκλωθεί.
- Ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.
- Απολύμανση των αποβλήτων, δυνατότητα ανακύκλωσης του νερού.
- Υποβοηθά τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων διασπώντας τις μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις (π.χ. χρώματα, φυτοφάρμακα κ.τ.λ.).

Η χρήση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα ενεργοποίησής του με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να προσφέρει, ειδικά σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας όπως η Ελλάδα, πολύ αποτελεσματικές και οικονομικές λύσεις καταστροφής ή απομάκρυνσης τοξικών και βλαβερών ρύπων.

Στα μειονεκτήματα αναφέρονται τα σχετικά ακριβά αντιδραστήρια καθώς και το υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας.

Το κύριο μειονέκτημα των διεργασιών αποικοδόμησης οργανικών ενώσεων με τη βοήθεια ριζών στα φυσικά νερά είναι η παρουσία των ιόντων HCO₃⁻ και CO₃⁻² τα οποία αντιδρούν με τις ΄ΟΗ δημιουργώντας ρίζες με χαμηλότερο δυναμικό αναγωγής:



Το σημαντικότερο πρόβλημα κατά το σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας εστιάζεται στο ότι είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολία της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός και της απορρόφησης του φωτός από το υγρό.

Σε σύγκριση με το ρυθμό των συμβατικών μεθόδων, ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή σχετικά σημαντικής ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα. Για αντιδραστήρες που χρησιμοποιούν τον καταλύτη σε μορφή αιωρήματος, το φιλτράρισμα του υλικού είναι μια χρονοβόρα και δαπανηρή διεργασία. Επιπροσθέτως η διεισδυτικότητα του φωτός είναι μικρότερη.

3. Οι Φωτοκαταλύτες και τα Χαρακτηριστικά τους

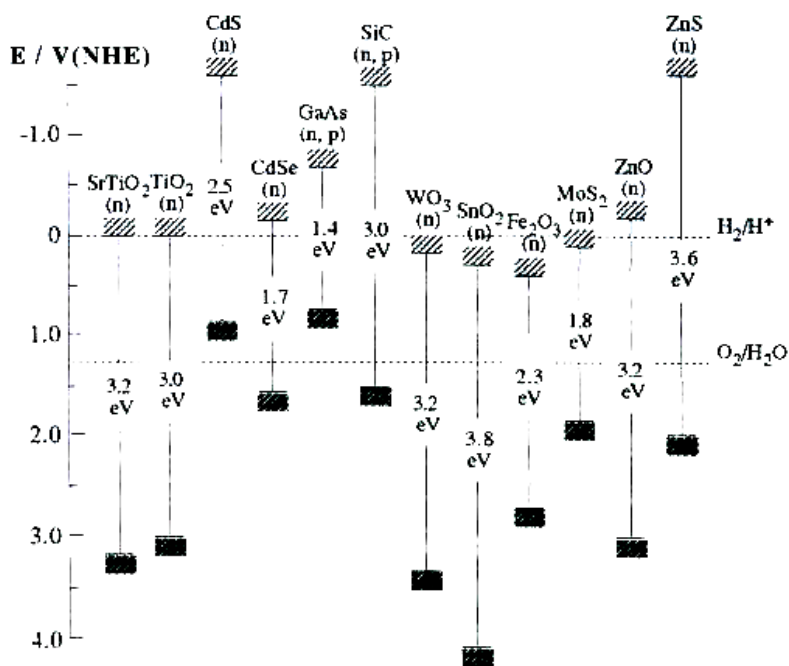
3.1 Γενικά

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική καταστροφή των ρύπων είναι μεγάλης σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Οι ημιαγώγιμες ουσίες που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, τόσο στον περιβαλλοντικό όσο και στον ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθες: TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS . Στον πίνακα 3.1, παρουσιάζονται μερικά επιλεγμένα ημιαγώγιμα υλικά τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, με τις τιμές του ενεργειακού χάσματος και το αντίστοιχο μήκος κύματος που απαιτείται για την ενεργοποίησή τους [25].

Ημιαγωγός	Ενεργειακό χάσμα (eV)	Μήκος κύματος που αντιστοιχεί στο ενεργειακό του χάσμα (nm)
BaTiO_3	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe_2O_3	2,2	565
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
SnO_2	3,9	318
SrTiO_3	3,4	365
TiO_2	3,0	390
WO_3	2,8	443
ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	336

Πίνακας 3.1: Φωτοκαταλυτικές ιδιότητες διαφόρων ημιαγωγών.

Στο σχήμα 3.1 φαίνονται τα ενεργειακά επίπεδα και τα ενεργειακά χάσματα ενός μεγάλου αριθμού ημιαγώγιμων υλικών.



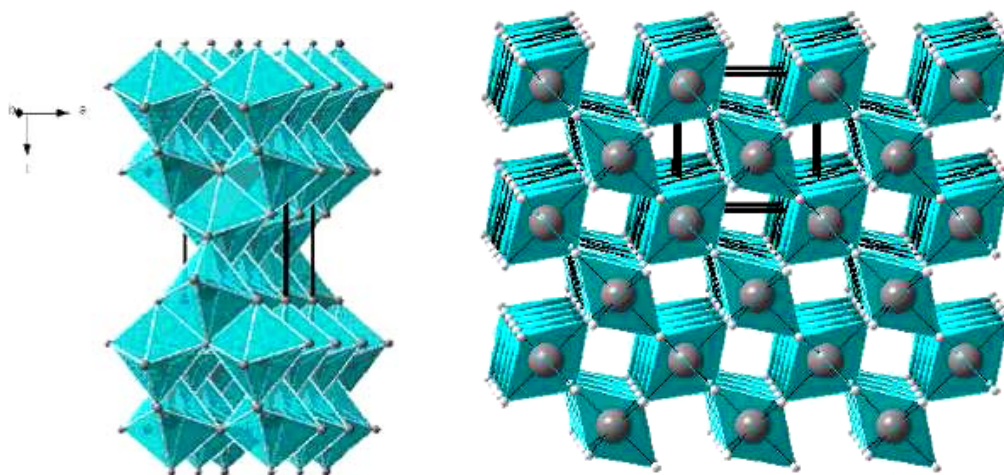
Σχήμα 3.1: Θέση της E_c , E_v , του E_g και του $E_{0,redox}$ διαφόρων ημιαγωγών και οξειδοαναγωγικών συστημάτων [26].

Μελέτες που έγιναν με σκοπό τη σύγκριση των διάφορων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) (ημιαγωγός n-τύπου) και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Το TiO_2 παρουσιάζει εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του. Επιπλέον είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό. Αντιθέτως το ZnO , αν και σε πολλές περιπτώσεις υπερτερεί του TiO_2 , δεν έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως, λόγω του προβλήματος της φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει, ειδικά σε χαμηλά pH [27]. Ένα μεγάλο μειονέκτημα τόσο του TiO_2 όσο και του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα ($E_g \approx 3,2\text{eV}$), εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίησή τους επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%). Παρά ταύτα και με αυτό το ποσοστό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή.

3.2 Χρήση του TiO_2 στη Φωτοκατάλυση

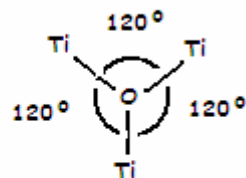
Το TiO_2 εμφανίζεται σε τρεις κρυσταλλογραφικές μορφές: της ανατάσης (anatase), του ρουτίλιου (rutile) και του μπρουκίτη (brookite). Μόνο οι δύο πρώτες χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες. Τόσο στην ανατάση όσο και στο ρουτίλιο, το ιόν του τιτανίου, βρίσκεται στο κέντρο ενός οκταέδρου που σχηματίζεται από άτομα οξυγόνου. Στο ρουτίλιο τα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν ένα συμπαγές στραμμένο οκταεδρικό πλέγμα, με δύο ακμές κοινές με διπλανά οκτάεδρα. Στην ανατάση τα γειτονικά οκτάεδρα έχουν τέσσερις ακμές κοινές. Και στις δύο δομές, κάθε οξυγόνο συνορεύει με τρία ομοεπίπεδα κατιόντα τιτανίου (σχήμα 3.2). Η διαφορά των δύο

κρυσταλλικών δομών είναι ότι στο ρουτίλιο, η γωνία των Ti-O-Ti είναι περίπου 120° η κάθε μία, ενώ στην ανατάση, οι δύο γωνίες είναι 90° και η τρίτη 180° (σχήμα 3.2). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή στο εύρος των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους. Έτσι, η μορφή του TiO_2 , που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, είναι η ανατάση, λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνειά της και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ [28].

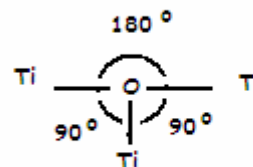


(A) Ανατάση

(B) Ρουτίλιο



(A)



(B)

Σχήμα 3.2: (A) Ανατάση (Anatase), (B) Ρουτίλιο (rutile).

Βέβαια, υπάρχουν περιπτώσεις όπου η μορφή του ρουτιλίου δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα, π.χ. η οξείδωση των CN^- και η αναγωγή των χρωμικών γίνεται ευκολότερα με το ρουτίλιο παρά με την ανατάση. Η βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους:

- Θερμική κατεργασία υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα H_2 .
- Απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag [29].

- Η δημιουργία μικτών οξειδίων από $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, TiO_2/WO_3 [30].
- Η φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του κόκκου. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Το μειονέκτημα σ' αυτή την περίπτωση βρίσκεται στην ταυτόχρονη καταστροφή τόσο της τοξικής όσο και της χρωστικής ουσίας [31].
- Προσθήκη προσμείξεων (doping) από διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.α. με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό [32].

3.3 Χρήση του ZnO στη Φωτοκατάλυση

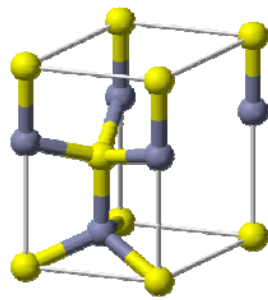
3.3.1 Παρουσίαση του ZnO

Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι ημιαγωγός τύπου $-n$, που χρησιμοποιείται στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες και ενεργοποιείται στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Ο λόγος αφορά το ενεργειακό του χάσμα (3,37 eV σε θερμοκρασία δωματίου, στα 368 nm) την υψηλή ενέργεια διέγερσης (60meV), καθώς και τις οπτικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες.

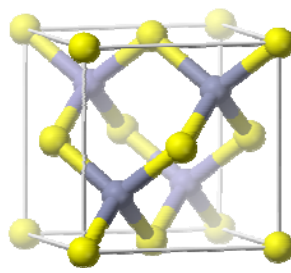
Η προέλευση της αγωγιμότητας $-n$ έχει προκαλέσει διαφωνίες σε παγκόσμιο ερευνητικό επίπεδο. Γενικά έχει αποδοθεί στην ύπαρξη ενδοπλεγματικού Zn, στις κενές θέσεις O ή στην ενδοπλεγματική παρουσία υδρογόνου.

Γεγονός είναι ότι οι καταστάσεις που οδηγούν στην ενδογενή αγωγιμότητα βρίσκονται 0,01-0,05 eV κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας. Αυτό είναι όμως το αποτέλεσμα συνολικής αντιστάθμισης πολλών παραγόντων που συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα.

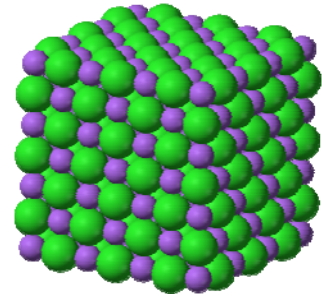
Πρώτες μετρήσεις έχουν δώσει ότι οι κενές θέσεις οξυγόνου εισάγουν καταστάσεις δοτών 0,05 eV (πρώτος ιονισμός) και 2 eV (δεύτερος ιονισμός) κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Αντίστοιχα έχει φανεί ότι οι κενές θέσεις Zn εισάγουν καταστάσεις αποδεκτών με ενέργειες πρώτου ιονισμού περί τα 0,4 eV και δεύτερου στα 2,5 eV κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Η πολικότητα του ZnO τον τοποθετεί στη διαχωριστική γραμμή μεταξύ ομοιοπολικών και ιοντικών ημιαγωγών. Οι πιο κοινές κρυσταλλικές δομές του είναι του Wurtzite, του Zinc blende και του rocksalt, όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 3.3.



Wurtzite(B4)



Zinc blende(B3)

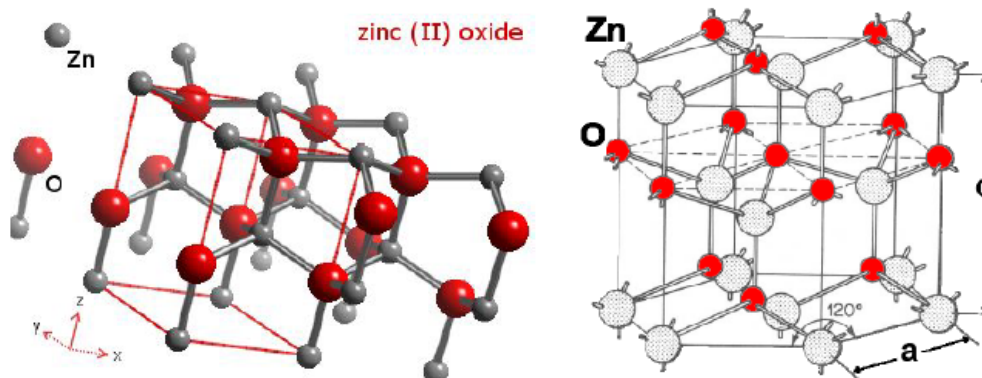


Rocksalt(B1)

Σχήμα 3.3: Παρουσίαση των κρυσταλλικών δομών του ZnO.

Σε συνθήκες περιβάλλοντος, η θερμοδυναμικά πιο σταθερή δομή είναι του wurtzite. Η δομή zinc blende του ZnO μπορεί να σταθεροποιηθεί μόνο κατά τη σύνθεση του σε κυβικά υποστρώματα ενώ η δομή rocksalt (NaCl) μπορεί να ληφθεί σε σχετικά υψηλές πιέσεις.

Η κρυσταλλική δομή του ορυκτού wurtzite (σχήμα 3.4 αριστερά) που προκύπτει από την εξαγωγική διάταξη ανιόντων μέγιστης πυκνότητας (HCP) με πλήρωση των διαθέσιμων ενδοπλεγματικών κενών από κατιόντα έχει παραμέτρους πλέγματος $a=3,250\text{\AA}$ και $c=5,207\text{\AA}$ (σχήμα 3.4 δεξιά). Στη δομή τύπου wurtzite το κατιόν του ψευδαργύρου περιβάλλεται από τέσσερα ανιόντα οξυγόνου τοποθετημένα στα άκρα ενός ελαφρά παραμορφωμένου τετραέδρου (ελάχιστες αποστάσεις Zn-O $1,992\text{\AA}$ και $1,973\text{\AA}$).



Σχήμα 3.4: Κρυσταλλική δομή του ZnO τύπου wurtzite (αριστερά). Ορισμός παραμέτρων πλέγματος εξαγωγικής δομής μέγιστης πυκνότητας HCP (δεξιά).

3.3.2 Εφαρμογές ZnO

Το ZnO χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών όπως:

- Βιομηχανία ελαστικών:
 - Συνεισφορά στη χημική ενδυνάμωση των ελαστικών και στην αποτροπή της γήρανσης λόγω υπερθέρμανσης και πίεσης.
 - Επιτάχυνση της διαδικασίας σκλήρυνσης των ελαστικών.
 - Απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας με αποτέλεσμα την προστασία των ελαστικών από την μακρόχρονη έκθεσή τους στον ήλιο.

- Παροχή ποικιλίας ιδιοτήτων στον τομέα των πλαστικών:
 - Βελτίωση μηχανικής αντοχής των πλαστικών.
 - Αύξηση της ανθεκτικότητας.
 - Βελτίωση θερμικής αντοχής των πλαστικών.
 - Αύξηση της αντοχής στη φωτιά.
 - Προστασία πλαστικών από τη φθορά του χρόνου και την υπεριώδη ακτινοβολία.

- Συνεισφορά ενός μοναδικού συνδυασμού ιδιοτήτων στην επεξεργασία του γυαλιού:
 - Μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής του γυαλιού.
 - Απόδοση υψηλής λαμπρότητας και σιλιπνότητας στο γυαλί.
 - Απόδοση υψηλής σταθερότητας στο γυαλί απέναντι στην παραμόρφωση κάτω από πίεση.

- Πρόσδοση ειδικών χαρακτηριστικών σε μια ποικιλία φαρμάκων και καλλυντικών:
 - Απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας.
 - Προστασία δέρματος και προσώπου από τον ήλιο και αποφυγή εγκαυμάτων.
 - Απόδοση στυπτικών ιδιοτήτων για τον έλεγχο του δέρματος.
 - Απόδοση μυκητοκτόνων ιδιοτήτων.

- Παραγωγή Φωτοτυπιών:
 - Συνεισφορά των φωτοαγώγιμων και ημιαγώγιμων ιδιοτήτων του ZnO (μέσω της ειδικής θερμότητας και του εμπλουτισμού του με διάφορα ξένα στοιχεία) στην αύξηση της αγωγιμότητας.
 - Τροποποίηση των οπτικών ιδιοτήτων του ZnO (με την προσθήκη συγκεκριμένων χρωστικών ουσιών, οι οποίες απορροφούνται από την επιφάνεια του ZnO) για την αύξηση της απορροφητικότητας της ακτινοβολίας φωτός στην ορατή περιοχή του φάσματος.

- Συνεισφορά του ZnO και των παραγώγων του στην ανάπτυξη της ποιότητας των λιπαντικών:
 - Χρήση στα λιπαντικά λάδια των μηχανών αυτοκινήτου με σκοπό τη μείωση της οξειδωσης και της φθοράς.
 - Απόδοση ειδικών ιδιοτήτων σε πολλούς τύπους λιπαντικών και γράσων (βελτιωμένη προσκόλληση).

- Βελτίωση προϊόντων στη βιομηχανία χρωμάτων:
 - Καλύτερη επικάλυψη, λευκότητα, καθαρότεροι χρωματικοί τόνοι.

- Εξαιρετική προστασία των αστάλινων κατασκευών από τη διάβρωση σε κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες αλλά και σε υδάτινες συνθήκες.
 - Διατήρηση της φωτεινότητας των χρωμάτων παρά την παρουσία καυσαερίων του θείου.
- Απομάκρυνση συγκεκριμένων ουσιών από τον καπνό του τσιγάρου:
- Απομάκρυνση σημαντικών ποσοτήτων υδροκυανίου και υδρόθειου από τον καπνό του τσιγάρου χωρίς να επηρεάζεται η γεύση του.
- Προπαρασκευή ουσιών επιβραδυντικών φωτιάς:
- Χρήση του ZnO στον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο ως επιβραδυντικό φωτιάς.
 - Περιεκτικότητα διαφόρων αναλογιών του ZnO, του βορικού οξέος και της αμμωνίας σε πυρασφαλή υφάσματα.
- Varistors :
- Προστασία ηλεκτρονικών κυκλωμάτων (Κομπιούτερς).
 - Προστασία κυκλωμάτων από υπερφόρτωση σε βιομηχανίες διανομής ηλεκτρικής ενέργειας και μετάδοσης πληροφοριών.
 - Διευκόλυνση σε μεγάλο βαθμό της ευελιξίας του χρήστη λόγω της κεραμικής του φύσης (διάφορα μεγέθη και σχήματα).
- Φωτοβολταϊκά:
- Το ηλιακό κύτταρο είναι μια ημιαγώγιμη διάταξη που μετατρέπει τα φωτόνια από τον ήλιο σε ηλεκτρισμό.

3.3.3 Φυσικά Χαρακτηριστικά-Δομές ZnO

Τα φυσικά χαρακτηριστικά του ZnO περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Χρώμα	Λευκό
Φάση	Στερεά
Μοριακό βάρος	81,41 g/mol
Πυκνότητα	5,606 g/cm ³
Σημείο τήξης	1975 °C
Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού ΔH _f ^ο solid	-348,0kJ/mol
Πρότυπη μοριακή εντροπία S ^ο solid	43,9 J/(Kmol)

Πίνακας 3.2: Φυσικά χαρακτηριστικά ZnO [33].

Το ZnO ανάλογα με την τεχνική σύνθεσής του απαντάται σε διάφορες νανοδομές (μορφές) όπως νανοδακτύλιοι (nanoring), νανοτοιχώματα (nanowall), νανογέφυρες (nanobridge), νανοκαρφιά (nanonail), νανοραβδιά (nanorod) και νανοβελόνες (nanoneedle). Οι μορφές αυτές έχουν άμεση σχέση με τις συνθήκες κατά τη διαδικασία της σύνθεσης όπως η θερμοκρασία, το pH κ.α. [34, 35].

Τα ανταγωνιστικά του πλεονεκτήματα έχουν κοινό σημείο αναφοράς με το TiO_2 και είναι τα εξής [36]:

- Υψηλή ενέργεια διέγερσης - High free exciton binding energy (60meV).
- Ενέργεια χάσματος σχετικά χαμηλή.
- Δεν καταστρέφεται υπό την επίδραση την ακτινοβολίας.
- Είναι διαυγές στο ορατό φως ακόμα και σε μεγάλα επίπεδα προσμίξεων.
- Η παρουσία κατάλληλων υποστρωμάτων επιτρέπει την ομοιογενή αύξηση των κρυστάλλων.

4. Σύνθεση του ZnO

4.1 Μέθοδος Κολλοειδούς Γέλης (sol-gel)

Η μέθοδος sol-gel είναι μία σχετικά σύγχρονη μέθοδος παρασκευής κόνεων υψηλής καθαρότητας και συνίσταται στην παρασκευή ενός κολλοειδούς διαλύματος (solution), το οποίο με την πάροδο του χρόνου μετασχηματίζεται σε γέλη (gel). Η μέθοδος βασίζεται στη διάλυση πρόδρομων οργανικών ή ανόργανων ενώσεων των επιθυμητών στοιχείων σε οργανικούς διαλύτες ή νερό (σχήμα 4.1). Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην κλασική διαδικασία σύνθεσης sol-gel βρίσκονται συνήθως υπό τη μορφή αλκοολικών ενώσεων μετάλλων του τύπου $(\text{RO})_x\text{M}$ (αλκοξείδια μετάλλων).

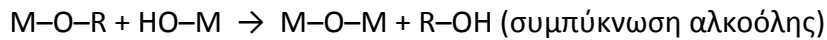
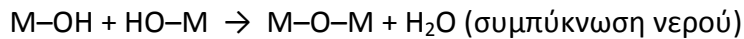
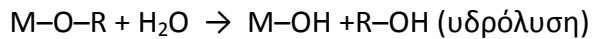
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Μεταξύ άλλων χρησιμοποιείται για:

- Εναπόθεση λεπτών υμενίων (spin-coating , dip-coating)
- Παρασκευή λεπτόκοκκων κόνεων
- Παρασκευή μονοκρυστάλλων
- Κατασκευή ινών

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει είναι :

- Η ομοιόμορφη ανάμιξη των αντιδρώντων και η ικανότητα ελέγχου της δομής σε μοριακό επίπεδο
- Η καλύτερη διασπορά των ιόντων πρόσμιξης (dopants)
- Ο εύκολος σχηματισμός υπερκάθαρων κόνεων
- Ο καλύτερος έλεγχος της στοιχειομετρίας του τελικού προϊόντος λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών αντίδρασης που εφαρμόζονται
- Η δυνατότητα επίδρασης στην κινητική με σκοπό τη σταθεροποίηση μιας μετασταθούς φάσης

Ο μηχανισμός των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια παρασκευής καταλυτών σύμφωνα με την κλασική μέθοδο sol-gel, περιγράφεται από τα εξής βήματα:



όπου $M = Si, Zr, Ti$ κτλ.

Η ταχύτητα της υδρόλυσης είναι σχεδόν πάντα πολύ μεγάλη και εξαρτάται από το μήκος και τη δομή του αλκυλίου R. Η συμπύκνωση μπορεί να συμβεί με την απομάκρυνση ενός μικρού μορίου, όπως είναι για παράδειγμα το H_2O , το CO_2 ή η NH_3 . Αρχικά, ο σχηματισμός της γέλης λόγω συμπύκνωσης μερικώς υδρολυόμενων μορίων αλκοξειδίου οδηγεί στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου. Στη συνέχεια, μπορεί να επιτευχθεί μεταβολή των ιδιοτήτων της γέλης υπό την επίδραση διαφόρων παραμέτρων, όπως είναι ο χημικός τύπος του αλκοξειδίου, η ποσότητα και το είδος του διαλύτη, η θερμοκρασία, ο χρόνος που μεσολαβεί ανάμεσα σε κάθε προσθήκη, η ποσότητα της γέλης που απαιτείται να παρασκευαστεί και η ποσότητα του οξέος ή της βάσεως που χρησιμοποιείται.

Για τον έλεγχο της δομής των πόρων του τελικού προϊόντος η συχνότερα ρυθμιζόμενη πειραματική παράμετρος είναι το pH. Σε όξινο περιβάλλον η υδρόλυση γίνεται με υψηλότερο ρυθμό απ' ότι η συμπύκνωση και η τελική γέλη είναι ελαφρά διακλαδισμένη, ενώ σε βασικό pH το προϊόν που προκύπτει είναι ισχυρά διακλαδισμένο.

Λόγω της διαφοράς στο βαθμό διακλάδωσης, τα όξινα καταλυόμενα gel αποτελούνται κυρίως από μικροπόρους, ενώ τα βασικά αποτελούνται συνήθως από μεσοπόρους.

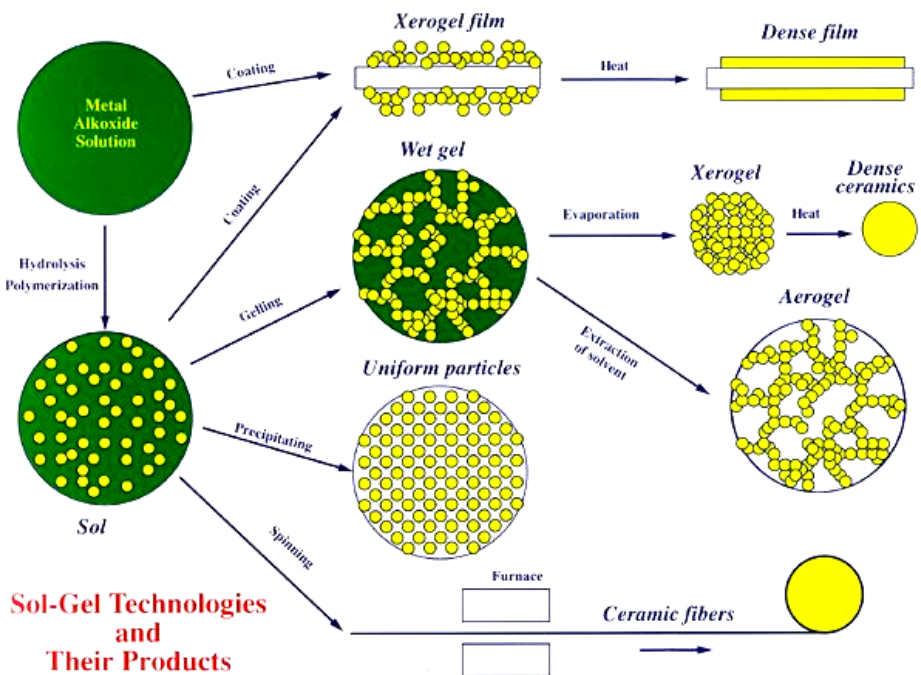
Σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος παίζει επίσης το είδος της πρόδρομης ένωσης, το οποίο καθορίζει τη μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων που προκύπτουν. Όσο μεγαλύτερο είναι το αλκύλιο της πρόδρομης ένωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ελάττωση της επιφάνειας και του όγκου των πόρων και τόσο πιο «χονδροειδής» είναι η δομή του τελικού προϊόντος.

Η ποσότητα του νερού και η συγκέντρωση του οξέος ή της βάσης που χρησιμοποιείται επιδρούν σημαντικά στη δομή των πόρων. Η μεταβολή τους έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του χρόνου που μεσολαβεί έως ότου αρχίσει να σχηματίζεται το τρισδιάστατο πολυμερικό δίκτυο.

Παρόλα αυτά, εκτός της κλασσικής μεθόδου σύνθεσης sol-gel με τη χρήση αλκοξειδίων των μετάλλων, υπάρχουν και άλλοι τρόποι που υπάγονται στην κατηγορία κolloειδούς-γέλης οι οποίοι χρησιμοποιούν διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις και ακολουθούν διαφορετικές αντιδράσεις παραγωγής, αλλά πάντα με τελικό προϊόν μια γέλη (gel) του επιθυμητού υλικού.

Η γέλη που σχηματίζεται με την τεχνική sol-gel περιέχει μεγάλες ποσότητες διαλύτη, ο οποίος απομακρύνεται με ξήρανση. Οι συνθήκες ξήρανσης της γέλης

επηρεάζουν σημαντικά το τελικό προϊόν. Για παράδειγμα, η ξήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη τριχοειδούς πίεσης στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου μέσα στους σχηματιζόμενους πόρους. Συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι η κατάρρευση του δικτύου των πόρων και ο σχηματισμός του xerogel, το οποίο παρουσιάζει αρκετά μικρή επιφάνεια και όγκο πόρων. Στις περιπτώσεις που αυτό δεν είναι επιθυμητό, εφαρμόζεται ξήρανση σε υπερκρίσιμες συνθήκες που οδηγεί στο σχηματισμό aerogel. Τα aerogel παρουσιάζουν υψηλές επιφάνειες, υψηλά πορώδη και χαμηλές πυκνότητες, ιδιότητες επιθυμητές όσον αφορά τις εφαρμογές των υλικών αυτών στην κατάλυση (σχήμα 4.1).



Σχήμα 4.1: Διαδικασία sol-gel.

Η γέλη δεν είναι στατική κατά τη διάρκεια της γήρανσής της, αφού οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης συνεχίζουν να πραγματοποιούνται. Κατά το στάδιο της συρρίκνωσης της πραγματοποιείται απομάκρυνση του διαλύτη και ωρίμανση της γέλης, όπου αυξάνεται ο όγκος των πόρων και ελαττώνεται η επιφάνεια λόγω διάλυσης και επανακαταβύθισης των σωματιδίων που σχηματίζονται με χαμηλό ρυθμό. Τέλος, λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των φάσεων ή κρυστάλλωση του υλικού [37].

4.2 Χημική Σύνθεση σε Υδατικά Διαλύματα (ACG)

Η τεχνική ACG (Aqueous Chemical Growth) παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 2004 από τον L. Vayssieres [38]. Πρόκειται για μια καινοτόμο και οικονομική τεχνική για την παραγωγή λεπτών υμενίων και επικαλύψεων μεταλλικών οξειδίων επάνω σε διάφορα υποστρώματα σε ήπιες θερμοκρασίες [38-40].

Αυτή η μέθοδος επιτρέπει την παραγωγή νανο-, μέσο-, και μικρο-μοριακών λεπτών υμενίων καθώς επίσης δισδιάστατων και τρισδιάστατων δομών, χωρίς οποιεσδήποτε παρεμβάσεις στην ενεργοποίηση των υποστρωμάτων, ή της μείωσης της επιφανειακής τους τάσης και χωρίς κάποιες απαιτήσεις για τη θερμική σταθερότητα του συστήματος ή την κρυσταλλικότητα των δομών.

Δεδομένου ότι οι κρυσταλλίτες σχηματίζουν πυρήνες και αναπτύσσονται απευθείας επάνω στο υπόστρωμα σε χαμηλές θερμοκρασίες, προσφέρεται μια μεγάλη επιλογή υποστρωμάτων (άμορφα, μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά, διαφανή, αγωγή, εύκαμπτα κλπ).

Ένα βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου, αν όχι το σημαντικότερο, είναι η δυνατότητα σύνθεσης υλικών σε επιφάνειες μεγάλης κλίμακας π.χ. μερικές δεκάδες εκατοστόμετρων, ενώ με τη χρήση μεγαλύτερων δοχείων και μεγαλύτερων υποστρωμάτων δίνεται η δυνατότητα να εναποθετηθούν πολύ μεγαλύτερες επιφάνειες.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής, έναντι άλλων τεχνικών σύνθεσης καταλυτών είναι:

- Οι σκόνες δημιουργούνται κατευθείαν από το αρχικό διάλυμα.
- Σε πολλές περιπτώσεις είναι άνυδρες, κρυσταλλικές ή άμορφες, ανάλογα με τη θερμοκρασία της υδροθερμικής διαδικασίας παρασκευής.
- Είναι δυνατός ο έλεγχος του μεγέθους των σωματιδίων μέσω της ρύθμισης της θερμοκρασίας της διαδικασίας σύνθεσης.
- Είναι δυνατός ο έλεγχος του σχήματος των σωματιδίων μέσω της χρήσης κατάλληλων αρχικών υλικών.
- Είναι δυνατός ο έλεγχος της στοιχειομετρίας και της χημικής σύνθεσης των κόνεων.
- Οι σκόνες είναι αρκετά δραστικές στην ανόπτηση.
- Σε πολλές περιπτώσεις δεν απαιτείται ανόπτηση των παραγόμενων κόνεων.
- Σε πολλές περιπτώσεις δεν απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία με άλεσμα των παραγόμενων κόνεων.

Η σύνθεση περιλαμβάνει την υδρόλυση-συμπύκνωση ένυδρων μεταλλικών ιόντων και των συμπλεγμάτων τους (ανόργανος πολυμερισμός) και την ετερογενή πυρηνοποίησή τους επάνω στα υποστρώματα.

Πειραματικά, η τεχνική ACG αποτελείται απλά από τη θέρμανση ενός υδατικού διαλύματος μεταλλικών αλάτων (ή συμπλεγμάτων) παρουσία των υποστρωμάτων σε ήπιες θερμοκρασίες (κάτω από 100°C) σε ένα κλειστό δοχείο. Επομένως, αυτή η μέθοδος δεν απαιτεί ακριβό και περίπλοκο εξοπλισμό ή επικίνδυνα δοχεία υψηλής πίεσης. Είναι πλήρως ανακυκλώσιμη, ασφαλής και φιλική προς το περιβάλλον, δεδομένου ότι ο μόνος διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι το νερό. Έτσι δεν

εγκυμονεί κινδύνους όπως αυτούς των οργανικών διαλυτών και της πιθανής τοξικότητάς τους λόγω της εξάτμισής τους.

5. Οργανικές Χρωστικές Ουσίες

5.1 Γενικά

Οι χρωστικές ουσίες κατηγοριοποιούνται, ανάλογα με τη χημική τους σύσταση που καθορίζεται από τη χημική ομάδα που περιέχουν και τον τρόπο εφαρμογής τους στην πρώτη ύλη όπως στην ίνα, το ύφασμα και το κύτταρο. Με βάση τη χημική σύσταση των χρωστικών, αυτές διακρίνονται σε αζωχρώματα, νιτροενώσεις, στιλβενίου, κινολίνης, θείου, ανθρακινόνης, ινδικοειδή και άλλα.

Η ομαδοποίηση των βαφών βασίζεται στον τρόπο που χρωματίζουν ή στις κύριες δομικές ομάδες που τις χαρακτηρίζουν. Έτσι τα χρώματα κατατάσσονται σε Direct (Χρώματα Απευθείας Βάφοντα), Reactive (Χρώματα Αντιδράσεως), Vat (Χρώματα Κάδου), Disperse (Χρώματα Διασποράς), Mordant (πρόστυψης), Solvent (διαλυτικά), Sulfur (Χρώματα Θείου), Acid (Όξινα Χρώματα) και Basic (Βασικές χρωστικές).

Τα όξινα, βασικά, άμεσα και ενεργά είναι ιοντικά χρώματα ενώ τα διαλυτικά και τα πρόστυψης είναι μη ιοντικά χρώματα. Τα ενεργά χρώματα (Reactive dyes) είναι μία από τις πιο σημαντικές ομάδες για τη βαφή των υφασμάτων. Περίπου ένα ποσοστό ίσο με το 50% των ενεργών χρωμάτων χάνεται μέσω υδρόλυσης στις διαδικασίες της κλωστοϋφαντουργικής βιομηχανίας.

Στη βιομηχανία βαφής καταναλώνονται χρωστικές ουσίες σε σημαντικές ποσότητες και πολύ μεγάλες ποσότητες νερού, ένα σημαντικό ποσοστό (10-15%) από τις οποίες απορρίπτεται στο περιβάλλον ως υγρά απόβλητα, αποτελώντας κίνδυνο για την υδάτινη ζωή και τη δημόσια υγεία. Επιπλέον, καθημερινά χρησιμοποιούνται διαφορετικές χρωστικές για τη βαφή υφασμάτων άλλης ποιότητας και άλλου χρώματος. Η συχνή αλλαγή στα χημικά πρόσθετα και τις χρωστικές έχουν ως αποτέλεσμα την καθημερινή διακύμανση της σύστασης των αποβλήτων, ειδικότερα στις τιμές του pH, στο χρώμα και τις συγκεντρώσεις του COD και του BOD.

Μπορούμε να αναφέρουμε συνοπτικά τα σοβαρότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν από τις χρωστικές στα απόβλητα βαφείων. Έχουμε ακραίες μεταβαλλόμενες τιμές στο pH και ποσότητες αλάτων που δεν κάνουν εφικτή τη χρήση των συμβατικών βιολογικών μεθόδων για την επεξεργασία των αποβλήτων, παρά μόνο μετά από προσαρμογή του pH. Επομένως δημιουργείται αυξημένο κόστος επεξεργασίας και αύξηση των καταναλισκόμενων χημικών ουσιών.

Ο συνδυασμός σκούρου χρώματος με την υψηλή συγκέντρωση διαλυμένων στερεών οδηγεί σε λύματα με έντονη θολερότητα που μειώνουν την αισθητική των υδάτινων αποδεκτών. Φαινόμενα ευτροφισμού, λόγω της απαγόρευσης εισαγωγής

οξυγόνου, και το έντονο χρώμα δημιουργεί πρόβλημα στους αποδέκτες των λυμάτων, οι οποίοι είναι κυρίως λίμνες και ποταμοί, προκαλώντας διαταραχές στα τοπικά οικοσυστήματα.

Τα απόβλητα των βαφείων περιέχουν πολυμερή τα οποία πολύ δύσκολα διασπώνται με τις συνήθεις βιολογικές μεθόδους ενεργούς ιλύος.

Χαρακτηριστικό μιας χρωστικής είναι να απορροφάει στο ορατό φως, μέχρι να φτάσει μια διεγερμένη κατάσταση, στην οποία έχει υψηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής, συγκριτικά με αυτό της κατάστασης ισορροπίας της. Είναι επομένως προφανές, ότι αν το δυναμικό οξειδοαναγωγής της διεγερμένης κατάστασης, είναι υψηλότερο από το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού (ZnO), τότε είναι δυνατή η μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από την πρώτη ζώνη στη δεύτερη [41]. Η μετακίνηση αυτή ενισχύει τη δημιουργία ριζών στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι τότε ο μηχανισμός αποδόμησης της χρωστικής που βρίσκεται σε υδατικό διάλυμα και ακτινοβολείται υπό την παρουσία ενός καταλύτη. Λαμβάνει χώρα δε όταν το υδατικό μέρος του διαλύματος και συγκεκριμένα τα μόρια του νερού αντιδρούν με τις οπές στην περιοχή της ζώνης σθένους για να σχηματίσουν υδρόξυ-ρίζες και να απελευθερώσουν ιόντα υδρογόνου.

Με αυτό τον τρόπο γίνονται προσπάθειες να επιτευχθεί η ιδανική λύση για όλες τις μονάδες βαφής που θα ήταν η επαναχρησιμοποίηση του νερού, μετά από επεξεργασία απομάκρυνσης των χρωστικών και των τοξικών χημικών πρόσθετων, λόγω του μεγάλου όγκου αυτού που καταναλώνεται στις βιομηχανίες αυτές ημερησίως με ένα πολύ λογικό κόστος εφαρμογής.

5.2 Αζωχρώματα

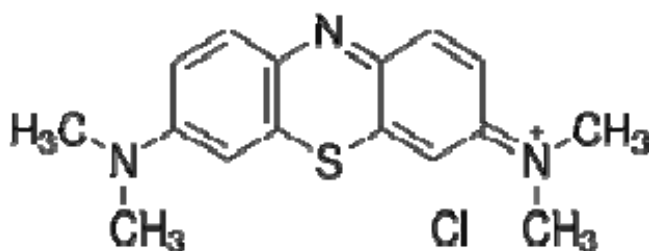
Τα αζωχρώματα (azo dyes) είναι η πιο συνηθισμένη και πιο ευρέως κατασκευαζόμενη ομάδα συνθετικών χρωμάτων. Ανήκουν στην ευρύτερη ομάδα των οργανικών χρωμάτων, αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος αυτών και είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά στη βιοαποδόμηση. Η χημική οργανική σύνθεση των αζωχρωμάτων είναι σχετικά απλή και φθηνή. Είναι μία από τις πολλές οικογένειες χρωστικών ουσιών με ευρεία χρήση στη βιομηχανία (κυρίως υφαντουργίας και δέρματος). Η ευρεία χρήση τους οφείλεται στο έντονό τους χρώμα. Το μέρος του μορίου ενός αζωχρώματος που παράγει το χρώμα, η χρωμοφόρα δηλαδή ομάδα, είναι ένας διπλός δεσμός N=N. Η αζωομάδα αποτελείται από δύο άτομα αζώτου τα οποία επίσης συνδέονται με δύο άτομα άνθρακα. Τουλάχιστον ένα από τα δύο άτομα άνθρακα ανήκει σε ένα αρωματικό δακτύλιο (συνήθως παράγωγο του βενζολίου ή του ναφθαλενίου) και το άλλο μπορεί να ανήκει σε ένα αλειφατικό παράγωγο. Ο διπλός δεσμός N=N θεωρείται το πιο ασταθές τμήμα ενός αζωχρώματος. Υφίσταται πολύ εύκολα ενζυματική, θερμική και φωτοχημική κατάλυση [42-43].

Η αλληλεπίδραση της χρωμοφόρας ομάδας με τον αρωματικό δακτύλιο δημιουργεί και το λαμπερό χρώμα των αζωχρωμάτων. Η χημική τους ποικιλία επιτρέπει την παραγωγή ενός μεγάλου φάσματος από αποχρώσεις. Τα περισσότερα είναι διαλυτά στο νερό και χρωματίζουν διάφορα υποστρώματα, προσαρτώντας φυσικώς σε αυτά. Η προσάρτηση μπορεί να οφείλεται σε προσρόφηση ή σε μηχανική προσκόλληση.

Οι συνθετικές αυτές βαφές χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό πλαστικών, δερμάτων, καλλυντικών, φαγητών, χαρτιού, κεριών, συνθετικών και φυσικών ινών υφασμάτων, για την κατασκευή βερνικιών καθώς και ως συστατικά στα φάρμακα για την καταπολέμηση βακτηριακών μολύνσεων. Έτσι έχουν ένα ευρύ πεδίο βιομηχανικών εφαρμογών.

5.3 Μπλέ του Μεθυλενίου (Methylene Blue)

Το Methylene Blue, είναι μια ετεροκυκλική αρωματική ένωση και βασική χρωστική ουσία ανιλίνης με μοριακό τύπο $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$. Ο στερεοχημικός του τύπος είναι ο εξής:



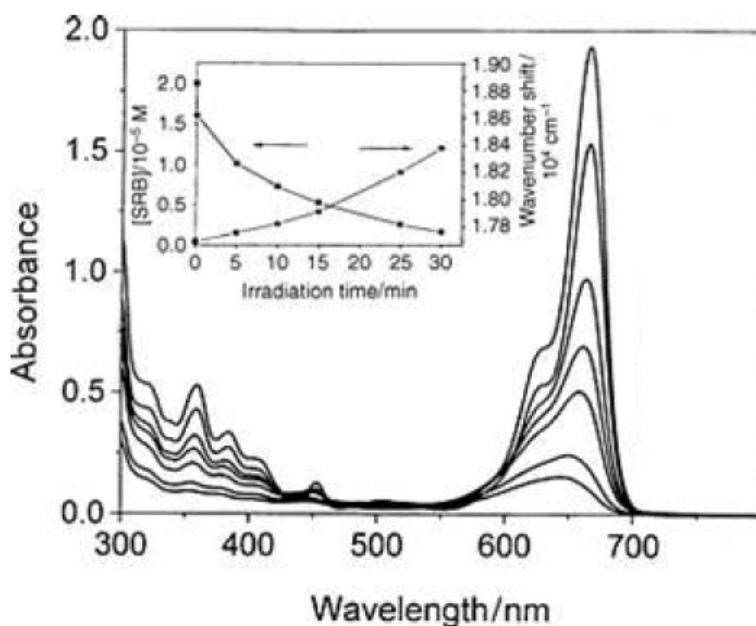
Σχήμα 5.1: Στερεοχημικός τύπος του Methylene Blue.

Σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκεται σε στερεή μορφή και συγκεκριμένα σε μορφή σκόνης, με σκούρα μπλε απόχρωση και καθαρότητα τουλάχιστον 82%. Το φάσμα απορρόφησης, για ένα υδατικό διάλυμα Methylene Blue, στην περιοχή του ορατού υπεριώδους, αποτελείται από τις χαρακτηριστικές κορυφές που αναγράφονται στον πίνακα 5.1 [44].

Band position (nm)	Species	Assignment
760	MbH^{2+}	protonated methylene blue
670	Mb	monomer
653	Mb	monomer
600–610	Mb, $(Mb)_2$	monomer and dimer
570	$(Mb)_3$, $(Mb)_n$	trimer and higher aggregates
720	$(Mb)_2$	L-dimers

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης του Methylene Blue.

Για τα υδατικά διαλύματα όμως του methylene blue, υφίσταται μια μικρή μετατόπιση των κορυφών αυτών στα 664 nm, σχήμα 5.2 [44].



Σχήμα 5.2: Χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης υδατικού διαλύματος Methylene Blue.

Η μετατόπιση αυτή εξηγείται λόγω διαφοράς πολικότητας σε ένα περιβάλλον απορρόφησης, δεδομένου του υδατικού διαλύματος. Απουσία ημιαγωγού με απουσία ή παρουσία φωτός, ή απουσία φωτός με παράλληλη παρουσία ημιαγωγού, δεν παρατηρείται αποδόμηση της συγκεκριμένης χρωστικής (παρουσιάζει σταθερότητα). Ενώ, παρουσία ημιαγωγού και φωτός είναι εφικτή η μεταφορά των ηλεκτρονίων από το ρύπο στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, αποδομώντας σημαντικά τη χρωστική-ρύπο και μετατρέποντάς τη τελικά σε CO_2 και H_2O . Η αποδόμηση του υδατικού διαλύματος του Methylene Blue, συναρτήσεως του χρόνου φωτοκατάλυσης, δεν συνοδεύεται από δημιουργία νέων ή αύξηση προϋπαρχόντων κορυφών, υποδηλώνοντας ξεκάθαρα την αποδόμησή του.

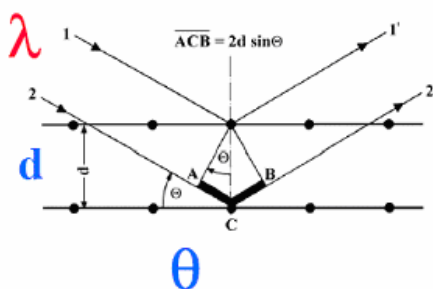
Η αποδόμηση του υδατικού διαλύματος του Methylene Blue, μπορεί να ανιχνευτεί από τον αποχρωματισμό του και επομένως από τη μείωση της επιφάνειας των χαρακτηριστικών κορυφών απορρόφησης που παρουσιάζει στα 664nm.

6. Τεχνικές Χαρακτηρισμού Υλικών

6.1 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (X Ray Diffractometry – XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ είναι μία μη καταστροφική μέθοδος ταυτοποίησης κρυστάλλων η οποία βασίζεται στο γεγονός ότι τα μήκη κύματος των ακτίνων Χ ($0,1-25\text{\AA}$) είναι της ίδιας τάξης μέγεθος με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά. Έτσι οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες Χ.

Περίθλαση είναι η απόκλιση από την ευθύγραμμη πορεία των ακτινών Χ που οφείλεται στην αλληλεπίδραση των ακτινών Χ με τα ηλεκτρόνια των δομικών λίθων των κρυστάλλων. Σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα η διάταξη των ατόμων είναι περιοδική. Οι ακτίνες Χ δε χτυπούν μόνο υπό μία γωνία το δείγμα, αλλά το «σαρώνουν» σ' ένα φάσμα γωνιών που επιλέγεται ανάλογα με το δείγμα. Όταν οι ακτίνες Χ πέσουν πάνω σε παράλληλα επίπεδα ενός κρυστάλλου, κάποιες από αυτές θα περιθλαστούν από το πρώτο επίπεδο, κάποιες από το δεύτερο και κάποιες από τα χαμηλότερα επίπεδα. Από τις ακτίνες που εξέρχονται από το δείγμα ανιχνεύονται μόνο αυτές που βρίσκονται σε φάση, δηλαδή αυτές που συμβάλλουν και αλληλοενισχύονται, παράγοντας έτσι ισχυρή περίθλαση δέσμη ισχυρότερη από την αρχική.



Σχήμα 6.1 : Περίθλαση ακτινών Χ σε κρυσταλλικό πλέγμα και συμβολή.

Για παράδειγμα στο σχήμα 6.1 έστω ότι οι ακτίνες 1 και 2 μήκους κύματος λ προσπίπτουν στο δείγμα υπό γωνία θ . Η 1 ανακλάται στο σημείο B1 και η 2 στο B2 υπό γωνία θ και οι δύο. Οι δύο ακτίνες, που εξέρχονται από το πλέγμα βρίσκονται στην ίδια διεύθυνση δίνουν φαινόμενα περίθλασης με αύξηση της εντάσεως καθώς βρίσκονται σε φάση. Οι ακτίνες 1' και 2' έχουν μήκος κύματος ακέραια πολλαπλάσια του λ .

Η συνθήκη αυτή για ενισχυτική συμβολή εκφράστηκε από τον W.L.Bragg [45-46] :

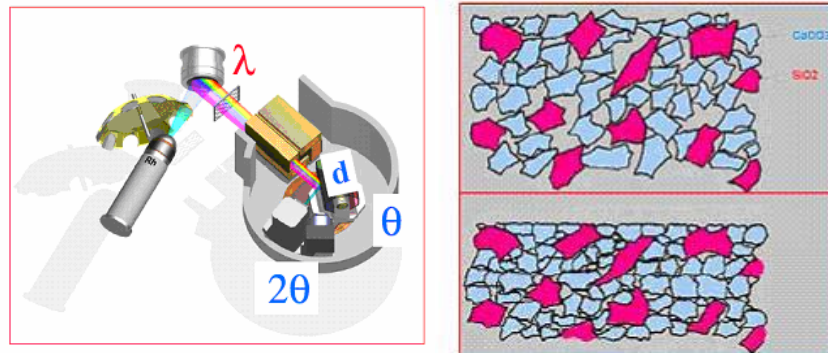
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

όπου:

- λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας
- d η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση
- θ η γωνία περίθλασης
- n ένας ακέραιος που δείχνει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας

Καθώς η ευθυγραμμισμένη ακτινοβολία προσπίπτει στο δείγμα, αυτό περιστρέφεται με τη βοήθεια ενός γωνιομέτρου δημιουργώντας διαφορετική γωνία πρόσπτωσης. Στη συνέχεια περνάει από μια δεύτερη διάταξη ευθυγράμμισης. Τέλος, καταλήγει στον ανιχνευτή αφού πρώτα περάσει από το φίλτρο Ni το οποίο χρησιμοποιείται για τη λήψη καλύτερων φασμάτων: όταν το άνοιγμα του φίλτρου

είναι μικρό τότε οι μικρές κορυφές είναι πιθανό να μη φαίνονται, ενώ αν το άνοιγμα είναι μεγάλο τότε είναι πολύ πιθανό να υπάρχει «θόρυβος» και πολύ υψηλές κορυφές. Έτσι επιλέγεται συνήθως μια μεσαία τιμή ανοίγματος. Ο ανιχνευτής έπειτα μετατρέπει την ακτινοβολία σε ηλεκτρικό ρεύμα και τα αποτελέσματα συλλέγονται με το κατάλληλο λογισμικό δίνοντας το φάσμα του δείγματος.



Σχήμα 6.2 : α) Διάταξη περιθλασιόμετρου, β) Ομογενοποίηση δείγματος στο φορέα.

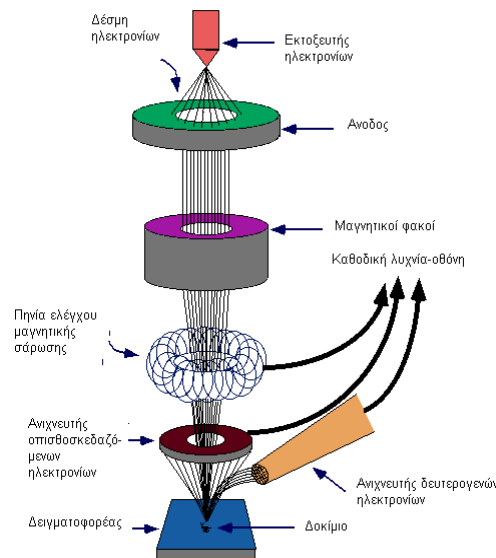
6.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000X και σε διακριτική ικανότητα έως 0,2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του 30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10.000X. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάζει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα

(backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται λοιπόν στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

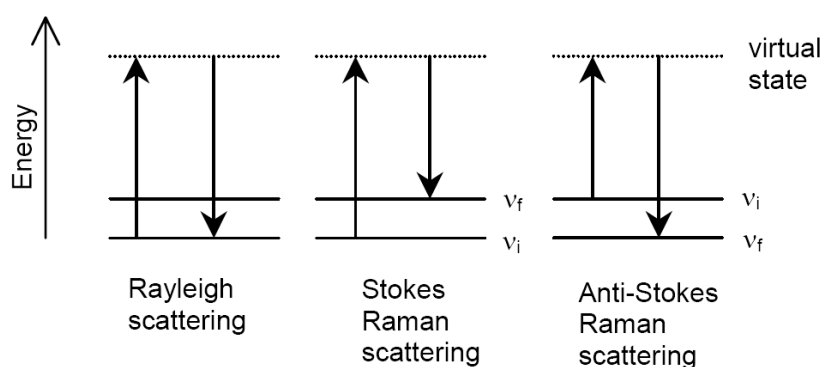
Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- Σχηματίζεται μιά δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
- Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μιά λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
- Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

6.3 Φασματοσκοπία Raman

Η Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy), είναι ειδική φασματοσκοπική τεχνική που εφαρμόζεται για την έρευνα και μελέτη στοιχείων και πληροφοριών που αφορούν τη δομή των μορίων, των ιόντων, καθώς και των κρυστάλλων. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στο γνωστό αποκαλούμενο οπτικό φαινόμενο Ράμαν, που οφείλεται στον Ινδό φυσικό Ράμαν ο οποίος και το ανακάλυψε το 1928. Κατά το φαινόμενο αυτό, παρατηρείται μερική μεταβολή συχνότητας και φάσης της διερχόμενης, μέσω ενός υλικού, ακτινοβολίας (ανελαστική σκέδαση). Η σκέδαση αυτή είναι εντελώς διαφορετική από τη συνήθη ελαστική σκέδαση (Rayleigh & Mie), περί τις χίλιες φορές ασθενέστερη και συνήθως παρατηρείται σε διευθύνσεις κάθετες προς την προσπίπτουσα δέσμη φωτός. Το φαινόμενο οφείλεται στο ότι ορισμένα από τα μόρια του υλικού απορροφούν ή προσφέρουν ενέργεια στα προσπίπτοντα φωτόνια, με αποτέλεσμα μετά από τη σκέδασή τους να εμφανίζονται αντίστοιχα με μικρότερη ή μεγαλύτερη συχνότητα. Με τη τεχνική αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός των μορίων των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων των οργανικών χημικών ουσιών.

Όπως προαναφέρθηκε, η φασματοσκοπία Raman διερευνά τα ενεργειακά επίπεδα εξετάζοντας τις συχνότητες που υπάρχουν στη σκεδαζόμενη από τα μόρια ή πολυατομικά ιόντα ακτινοβολία. Μια μονοχρωματική δέσμη ακτινοβολίας συνίσταται από μια πλημμύρα φωτονίων ίδιας ενέργειας. Έτσι, αν μια τέτοια δέσμη ακτινοβολίας συχνότητας ν_i προσπέσει σε ένα δείγμα, το 10^{-1} % των φωτονίων σκεδάζονται κατά τη σύγκρουσή τους με τα μόρια του δείγματος. Τα περισσότερα των σκεδαζόμενων φωτονίων μένουν ενεργειακά αμετάβλητα (ν_i , ακτινοβολία Rayleigh), ενώ μόλις το 10^{-2} % των σκεδαζόμενων ή το 10^{-3} % των προσπίπτοντων φωτονίων σκεδάζονται με ταυτόχρονη μεταβολή της ενέργειάς τους. Μερικά από αυτά χάνουν λίγη από την ενέργειά τους και σκεδάζονται με μικρότερη ενέργεια και επομένως με μικρότερη συχνότητα ($\nu_i - \nu_f$, Stokes ακτινοβολία). Ακόμη λιγότερα είναι δυνατό να πάρουν κάποιο ποσό ενέργειας από τα μόρια του δείγματος, αν τα τελευταία ήταν ήδη διεγερμένα, και να εξέλθουν με μεγαλύτερη συχνότητα ($\nu_i + \nu_f$ anti-Stokes ακτινοβολία).



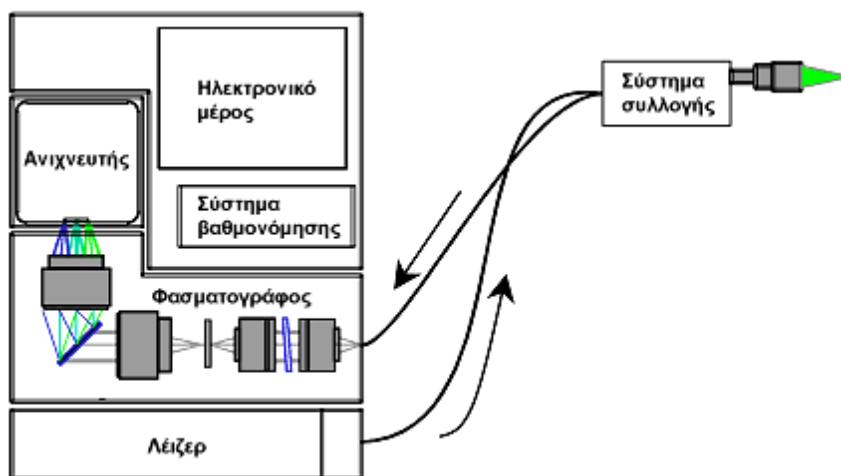
Σχήμα 6.4: Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων σκέδασης Rayleigh καθώς και σκέδασης Stokes και anti-Stokes [47].

Αυτές οι μετατοπίσεις ν_f της συχνότητας από την προσπίπτουσα ακτινοβολία ν_i , που αντιπροσωπεύουν την ενεργειακή διαφορά μεταξύ προσπίπτοντος και

σκεδαζόμενου φωτονίου, ισοδυναμούν με τη διαφορά μεταξύ δυο ενεργειακών επιπέδων δόνησης του μορίου. Η φασματοσκοπία Raman μετράει αυτές ακριβώς τις ενεργειακές διαφορές, κάθε μια από τις οποίες αντιπροσωπεύει τη διέγερση μιας ορισμένης κανονικής μορφής δόνησης του εν' λόγω μορίου. Μια κορυφή σκέδασης Raman αντιστοιχεί σε μια κανονική μορφή δόνησης ενός διακεκριμένου χημικού είδους. Οι κανονικές μορφές δόνησης προκαλούν μεταβολή στην πόλωση του θεωρούμενου χημικού είδους, ονομάζονται Raman ενεργές και είναι αυτές που δίνουν σκέδαση Raman. Το σύνολο λοιπόν των ενεργών σε Raman κανονικών μορφών δόνησης ενός διακεκριμένου χημικού είδους αναγεννά ένα μοναδικό φάσμα Raman.

Οι συχνότητες δόνησης ν_f παρατηρούνται ως μετατοπίσεις $\nu_i \pm \nu_f$ (Raman shifts) από την προσπίπτουσα ακτινοβολία ν_i στην περιοχή του ορατού ή του υπεριώδους. Η ανελαστική σκέδαση Raman ($\nu_i + \nu_f$) είναι 103 με 104 φορές ασθενέστερη της ελαστικής Rayleigh (ν_i), ενώ οι συχνότητες δόνησης των ανιχνευόμενων χημικών ειδών στα M-MX_n συστήματα είναι στην περιοχή μεταξύ 30-600 cm⁻¹. Η απαιτούμενη λοιπόν ισχύς και μονοχρωματικότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας εξασφαλίζεται με τη χρησιμοποίηση ισχυρών γραμμών εκπομπής lasers.

Ένα φασματοφωτόμετρο Raman αποτελείται από τρία βασικά μέρη: το λέιζερ, τη συσκευή συλλογής και το φασματογράφο (σχήμα 6.5). Το λέιζερ χρησιμοποιείται για να διεγείρει τα φάσματα Raman επειδή αφενός δίνει μονοχρωματική δέσμη φωτός και αφετέρου ικανοποιητική ένταση για να παραχθεί καθαρό φάσμα, χωρίς ξένες ζώνες. Τα λέιζερ που χρησιμοποιούνται για τη φασματοσκοπία Raman πρέπει να χαρακτηρίζονται από σταθερότητα μήκους κύματος και χαμηλή εκπομπή υποβάθρου. Το σύστημα συλλογής αποτελείται από οπτική ίνα που δέχεται τα σκεδαζόμενα φωτόνια, τα φιλτράρει από διάφορες ακτινοβολίες υποβάθρου και τα οδηγεί στο φασματογράφο. Όταν τα μετατοπισμένα κατά Raman φωτόνια εισέλθουν στο φασματογράφο, διέρχονται αρχικά μέσω ενός φράγματος περίθλασης που τα διαχωρίζει ανάλογα με το μήκος κύματός τους και μετά προωθούνται στον ανιχνευτή ο οποίος καταγράφει την ένταση του σήματος Raman σε κάθε μήκος κύματος.



Σχήμα 6.5 : Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου Raman [47].

6.4 Φασματοφωτομετρία Ορατού – Υπεριώδους (UV-VIS Spectrophotometry)

Αρκετά υλικά και ουσίες απορροφούν στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους με αποτέλεσμα να υφίστανται διέγερση των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας των ατόμων τους. Η απορρόφηση εκφράζεται από το νόμο του Lambert-Beer, μια εμπειρική σχέση στην οπτική που σχετίζει την απορρόφηση του φωτός με τις ιδιότητες του μέσου το οποίο διασχίζει. Στην ουσία η εξίσωση αυτή υποδηλώνει ότι υπάρχει μια λογαριθμική σχέση ανάμεσα στην διάσχιση του μέσου από το φως και την συγκέντρωση της ουσίας αυτής. Συνήθως η εξίσωση συναντάται στη μορφή:

$$A=c \cdot \epsilon \cdot l \quad (\text{Lambert-Beer})$$

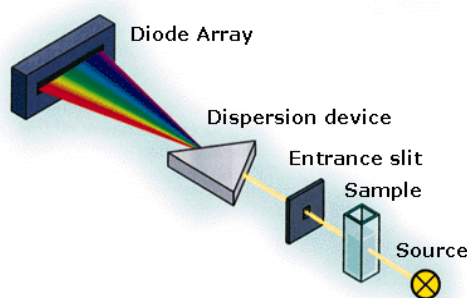
Όπου A = απορρόφηση σε κάποιο μήκος κύματος

c = συγκέντρωση της ουσίας (mol/L)

ϵ = συντελεστής μοριακής απορρόφησης ($L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

l = μήκος διαδρομής ακτίνας φωτός (cm)

Διαφορετικά υλικά απορροφούν σε διαφορετικά μήκη κύματος. Ένα φάσμα απορρόφησης δείχνει ένα αριθμό ζωνών απορρόφησης, σε αντιστοιχία με τις δομικές ομάδες του μορίου [48].



Σχήμα 6.6: Διέλευση παραγόμενης δέσμης ακτινοβολίας σε ένα φασματοσκόπιο ορατού υπεριώδους.

Σε ένα φασματοφωτόμετρο ορατού–υπεριώδους, η παραγόμενη ακτινοβολία (φάσμα ακτινοβολίας) παράγεται από μια λάμπα. Η παραγόμενη δέσμη (σχήμα 6.6), περνάει διαμέσου μιας κυψελίδας που περιέχει το δείγμα και η οποία τοποθετείται σε ένα θάλαμο δειγμάτων. Ένα μέρος της ακτινοβολίας αυτής, απορροφάται από την εκάστοτε ουσία προκαλώντας ηλεκτρονική διέγερση και στη συνέχεια διέρχεται από μια σχισμή και διαχέεται σε μια δίοδο, όπου ανιχνεύεται η ένταση της ακτινοβολίας για τα διαφορετικά μήκη κύματος του φάσματος. Η ένταση της ακτινοβολίας αυτής, συγκρίνεται με την ένταση μιας αρχικής δέσμης ακτινοβολίας που το όργανο έχει εκπέμψει και συλλέξει χωρίς να υφίσταται δείγμα προς μέτρηση στο θάλαμο δειγμάτων (τυφλό δείγμα). Ο σκοπός της σύγκρισης αυτής αφορά στον καθορισμό των μηκών κύματος για τις οποίες το δείγμα υφίσταται την ηλεκτρονική διέγερση και η οποία είναι χαρακτηριστική για την εκάστοτε ουσία (ποιοτική

ανάλυση) [49]. Εκτός της ποιοτικής ανάλυσης δειγμάτων, η φασματοφωτομετρία ορατού-υπεριώδους μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ποσοτική ανάλυση κάνοντας χρήση της σχέσης του Lambert-Beer για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης.

7. Επισκόπηση Βιβλιογραφίας

Την επιτακτική ανάγκη εφαρμογής της φωτοκαταλυτικής μεθόδου στη διαδικασία αποδόμησης των ρύπων υποστηρίζει και ένας μεγάλος όγκος επιστημονικών αναφορών, δημοσιευμάτων και ερευνητικών αποτελεσμάτων. Το γεγονός της ύπαρξης ενός σημαντικού αριθμού άρθρων βασισμένων στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, τα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα αλλά και την εφαρμογή των αποτελεσμάτων αυτών, καθιστά τη χρήση της φωτοκατάλυσης τεχνολογία αιχμής για την απολύμανση και την απορρύπανση του νερού, του αέρα, αλλά και των υλικών. Επιπρόσθετα, η προσπάθεια βελτιστοποίησης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, αποδεικνύει την εμβάθυνση στο συγκεκριμένο τομέα.

Η εστίαση των ερευνητικών ομάδων στη βασική έρευνα αναφορικά με την ετερογενή φωτοκατάλυση και τις χρήσεις της δημιούργησε την παράλληλη ανάπτυξη της εφαρμοσμένης έρευνας, η οποία εστιάζει στις εμπορικές εφαρμογές της διαδικασίας. Ενδεικτικά παρατίθεται το έργο κάποιων ερευνητικών ομάδων βάσει των αντίστοιχων επιστημονικών αναφορών.

Οι Mills et al (2003) παρασκεύασαν και χαρακτήρισαν ένα φιλμ πάχους 9μm, TiO_2 πάνω σε πυριτικό υπόστρωμα με σκοπό την αποδόμηση του στεαρικού οξέως, το οποίο προσομοιώνει απόλυτα πολλούς στερεούς ρύπους. Η αποδόμηση πραγματοποιήθηκε με τεχνητό φωτισμό μήκους κύματος 365nm. Για λόγους σύγκρισης, παρέθεσαν και τα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα εμπορικών υμενίων P25 nm, εξετάζοντας παράλληλα την υδροφιλικότητα τους. Ο Wang et al. (1998) έχει μελετήσει τη μορφολογία των υμενίων TiO_2 και τα δομικά χαρακτηριστικά τους, τα οποία παρασκεύασε με θρυμματισμό πάνω σε υποστρώματα γυαλιού σε χαμηλές θερμοκρασίες (100 με 400 °C) με σκοπό την αποδόμηση υδάτινων ρύπων.

Οι Schmidt et al. (2005), με την τεχνική του ψεκασμού, δημιούργησαν ένα βαθμιδωτό φωτοκαταλυτικό επίστρωμα σε υπόστρωμα πολυβινιλοχλωριδίου (PVC).

Οι Zhao et al. (2005), αναφέρουν την αποδόμηση ενός οργανικού ρύπου (αζωένωσης) παρουσία ημιαγωγού (TiO_2), αναπαριστώντας το μηχανισμό φωτοκατάλυσης.

Οι Asilturk et al. (2005), περιγράφουν την παρασκευή υμενίων TiO_2 , βάσει μίας υδροθερμικής μεθόδου, με σκοπό την αποδόμηση ρύπου (Rhodamine B), σε χρονικό διάστημα 60 λεπτών με τη χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Επιπρόσθετα, σύγκριναν τη φωτοκαταλυτική δράση των υμενίων που παρασκεύασαν με εκείνη των εμπορικών (Degussa P-25), ερευνώντας παράλληλα την κινητική της φωτοχημικής αντίδρασης.

Οι Kuo, Ho (2005), μελετούν την αποδόμηση οργανικών ρύπων με τη χρήση εμπορικών νανοσφαιριδίων TiO_2 της εταιρείας Degussa διαμέτρου 25nm, τα οποία τοποθέτησαν σε δυο λεπίδες τεφλόν. Οι λεπίδες αποτελούν επιμέρους εξαρτήματα ενός αντιδραστήρα και είναι τοποθετημένες στον περιστρεφόμενο άξονα ενός μικρού ηλεκτροκινητήρα, ο οποίος βυθίζεται μερικώς σε ένα δοχείο που περιέχει το ρύπο. Το ηλιακό φως αποτέλεσε την πηγή ακτινοβολίας.

Οι Liu et al. (2006), βάσει της τεχνικής πολυμερισμού σε γαλάκτωμα, δημιούργησαν ένα σύνθετο υλικό με φωτοκαταλυτική δράση για την υγρή και αέρια απορρύπανση. Συγκεκριμένα ισοπροποξειδίο του τιτανίου (TIP), διαλύθηκε σε ισοπροπανόλη και στο διάλυμα προστέθηκε ένα μίγμα νερού και νιτρικού οξέος, σε θερμοκρασία 60–90 °C. Ακολούθησε ανάδευση μέχρι το διάλυμα να γίνει διαφανές. Στη συνέχεια συγκεκριμένη ποσότητα ακρυλικών μονομερών τα οποία περιείχαν εποξειδικές ομάδες προστέθηκαν στο κolloειδές διάλυμα του TiO_2 , με παράλληλη ανάδευση για μια μέρα. Τα μονομερή εμβολιάστηκαν στην επιφάνεια των νανοδομών του TiO_2 εξαιτίας της αντίδρασης συμπύκνωσης ανάμεσα στα Ti-OH και τις υποξειδικές ομάδες. Το όλο σύστημα θερμάνθηκε στους 60-80 °C και υδατοδιαλυτοί εκκινητές προστέθηκαν στο σύστημα, εκκινώντας ένα πολυμερισμό ελευθέρων ριζών.

Οι Sanchez et al. (2006), σε μια σχετικά πρόσφατη αναφορά τους, παρουσιάζουν τη δημιουργία ενός φωτοκαταλυτικού δοκιμίου το υπόστρωμα του οποίου είναι τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET). Προκειμένου το υπόστρωμα να προστατευτεί από την οξείδωση, ένα στρώμα SiO_2 δημιουργήθηκε σε αυτό, ενώ το φιλμ του φωτοκαταλυτικού υλικού εναποτέθηκε στο υπόστρωμα με τεχνική βύθισης (dip-coating technique). Προκειμένου να αυξηθεί η πρόσφυση του υποστρώματος, ακολουθήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι: α) η επικάλυψη του πολυμερούς με diallyldimethylammonium β) η μείωση της επιφανειακής τάσης του κolloειδούς διαλύματος SiO_2 .

Οι Zhiyonga et al (2007), με μια καινοτόμο μέθοδο παρασκεύασαν ένα σύνθετο υλικό με βάση το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, έχοντας ως διασπαρμένη φάση προσχηματισμένους νανοκρύσταλλους TiO_2 , με σκοπό τον αποχρωματισμό του ρύπου Orange II. Αναλυτικότερα, πρόσθεσαν 10 g/l TiO_2 , σε 200 ml ισοπροπανόλη και άφησαν το διάλυμα, σε θερμοκρασία δωματίου για μια μέρα. Ύστερα πρόσθεσαν στο διάλυμα το πολυμερικό υπόστρωμα και το άφησαν για 10 ώρες. Μετά την απομάκρυνση του υποστρώματος από το διάλυμα το άφησαν να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια το θέρμαναν στους 180 °C για 10 ώρες ώστε να διαχυθούν οι νανοκρύσταλλοι στο υπόστρωμα. Τελικά καθάρισαν το δοκίμιο με υπερήχους, για να απομακρύνουν τους εναπομείναντες επιφανειακούς κρυστάλλους του TiO_2 από την επιφάνεια του δοκιμίου. Τελικά το δοκίμιο κόπηκε σε λωρίδες και τοποθετήθηκε στα τοιχώματα του αντιδραστήρα που περιείχε το ρύπο, ενώ ο αντιδραστήρας φωτίστηκε με ακτινοβολία ισχύος $100\text{mW}/\text{cm}^2$. Στη συνέχεια μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική δράση των δοκιμίων.

Οι Banerjee et al. (2005), περιγράφουν τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, καθώς επίσης και τα δομικά χαρακτηριστικά λεπτού στρώματος ZnO, με την τεχνική του θρυμματισμού σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε υποστρώματα τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου και γυαλιών.

Οι Kumar et al. (2005), περιγράφουν τη διαδικασία παραγωγής απόλυτα προσανατολισμένων νανοράβδων και νανοσωλήνων ZnO, με τη χρήση της Atomic Layer Deposition, σε υποστρώματα τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου και πυριτίου με σκοπό τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους και επομένως της φωτοκαταλυτικής τους δράσης. Ο Vayssieres (2003), επίσης περιγράφει την παρασκευή δομών ZnO απόλυτα προσανατολισμένων, σε διάφορα υποστρώματα με την υδροθερμική μέθοδο, για τον ίδιο σκοπό.

Οι Wang et al. (2006), ανέπτυξαν απόλυτα προσανατολισμένες δομές ZnO, σε υποστρώματα πυριτίου, βάσει της υδροθερμικής μεθόδου μελετώντας παράλληλα τα δομικά χαρακτηριστικά και τη μορφολογία της επιφάνειας. Η όλη διαδικασία της ανάπτυξης αφορούσε δυο στάδια, στο πρώτο στάδιο δημιουργήθηκε ένα ενδιάμεσο στρώμα seed layer ενώ στο δεύτερο αναπτύχθηκαν δομές πάνω σε αυτό, με σκοπό την επίτευξη της καλύτερης φωτοκαταλυτικής δράσης.

Οι Qi Xiao et al. (2007) μελέτησαν τη διαδικασία φωτοκατάλυσης με χρήση ZnO στο οποίο έγινε πρόσμιξη κοβαλτίου και το οποίο παρασκευάστηκε με την υδροθερμική μέθοδο. Η παρασκευασθείσα σκόνη χαρακτηρίστηκε με περίθλαση ακτίνων X, UV-Vis φασματοσκοπία και μετρήσεις φωτοφωταύγειας (Photoluminescence, PL). Η παρασκευασθείσα με πρόσμιξη κοβαλτίου σκόνη ZnO έδειξε να έχει υψηλές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες στον αποχρωματισμό υδατικού διαλύματος μπλε του μεθυλενίου με pH=10,5 υπό την ακτινοβολία στο ορατό φάσμα. Βρέθηκε σαφής σχέση μεταξύ του PL φάσματος και της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, δηλαδή όσο πιο έντονη είναι η PL πυκνότητα, όσο περισσότερα τα κενά και οι ατέλειες στο οξυγόνο, τόσο μεγαλύτερη είναι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Στη μελέτη αυτή η περιεκτικότητα 3% mol κοβαλτίου στο ZnO βρέθηκε να έχει την μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δράση.

8. Σκοπός της Διατριβής

Όπως είναι φανερό, στα προηγούμενα έτη έγινε μια σημαντική προσπάθεια για την ανάπτυξη μεθόδων σύνθεσης νανοκόνων TiO_2 και ZnO και την εφαρμογή αυτών σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες για την αποδόμηση διαφόρων οργανικών ουσιών. Στην παρούσα εργασία έγινε, μια συντονισμένη προσπάθεια με βάση τα μέχρι τώρα επιστημονικά δεδομένα, να μελετηθούν εκτενέστερα κάποιες πτυχές της διαδικασίας φωτοκατάλυσης, από τη σύνθεση των καταλυτών μέχρι την αποτελεσματικότητα της μεθόδου χρησιμοποιώντας ως πρότυπο ρύπο τη χρωστική ουσία μπλε του μεθυλενίου (MB). Στα πλαίσια αυτά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νανοκόνων ZnO από υδατικά διαλύματα και εξετάστηκε η επίδραση της κρυσταλλικότητας και της μορφολογίας των δειγμάτων ZnO στη φωτοκαταλυτική τους απόδοση ως προς τη

διάσπαση υδατικών διαλυμάτων μπλε του μεθυλενίου, με τη χρήση ενός αντιδραστήρα αδιαλείπτου ροής (batch reactor).

Πιο συγκεκριμένα, η παρασκευή συνθετικών κόνεων ZnO, μέσω της μεθόδου κολλοειδούς/γέλης με πρόδρομες ενώσεις ZnAc και Zn(NO₃)₂, αλλά και μέσω της απλής - φιλικής προς το περιβάλλον – τεχνικής σύνθεσης σε χαμηλές θερμοκρασίες (95 °C) Aqueous Chemical Growth (ACG). Στη συνέχεια τα συνθετικά δείγματα καθώς και ο εμπορικός καταλύτης χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές XRD, SEM και RAMAN, με σκοπό την εξέταση της καθαρότητας, της κρυσταλλικότητας και της μορφολογίας τους.

Κατόπιν ακολουθήσε ο έλεγχος της φωτοκαταλυτικής δράσης των συνθετικών και του εμπορικού καταλύτη ZnO, όσον αφορά τον αποχρωματισμό και την υποβάθμιση υδατικών διαλυμάτων της χρωστικής MB. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης έγινε χρήση του αντιδραστήρα αδιάλειπτης ροής του οίκου Heraeus Noblelight GmbH, δύο λαμπτήρων TQ 150 και TQ 150 Z1 και τριών περιβλημάτων (Quartz, Duran 50 και M380), ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση του μήκους κύματος και της ισχύος της ακτινοβολίας στη δράση του φωτοκαταλύτη.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), ώστε να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με χρήση ZnO ως καταλύτη στη μείωση του οργανικού φορτίου του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

9. Σύνθεση Καταλυτών

9.1 Εισαγωγή

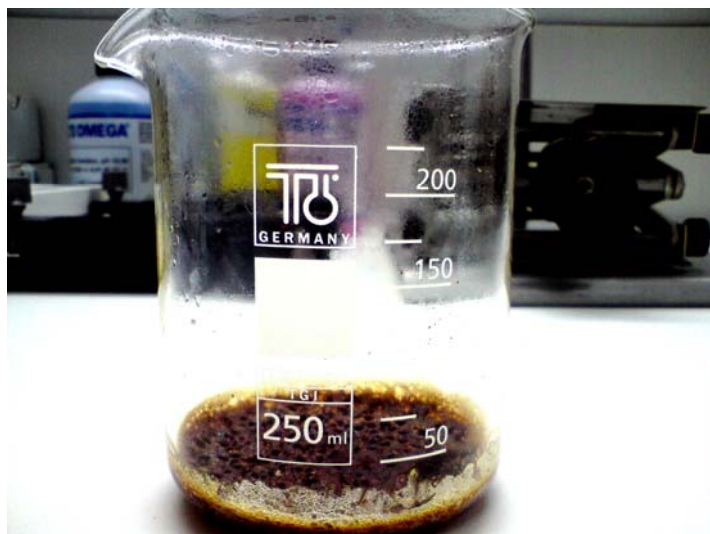
Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων με τη χρήση οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) εκτός της εμπορικής σκόνης (Zinc Oxide, Nanopowder, <100 nm, Aldrich) έγινε και η σύνθεσή της, στο εργαστήριο. Παρακάτω περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία που έλαβε χώρα.

9.2 Μέθοδος Κολλοειδούς-Γέλης (sol-gel)

9.2.1 Σύνθεση ZnO από ZnAc (zinc acetate dihydrate)

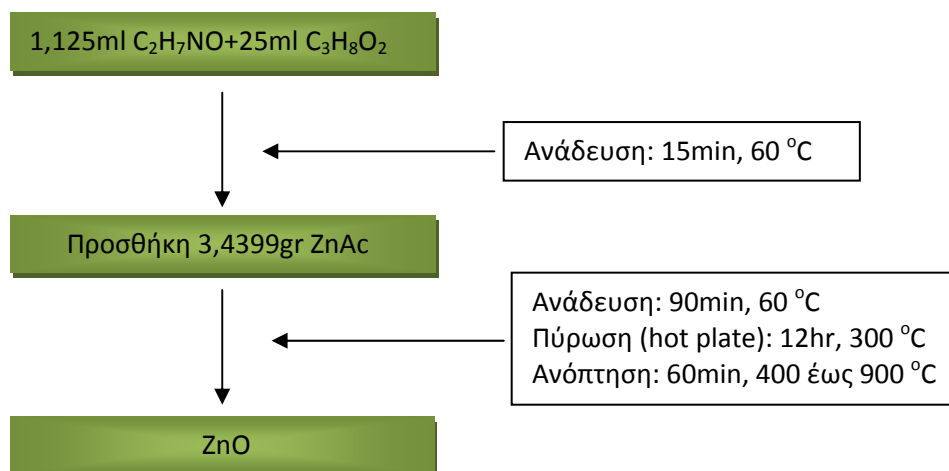
Σε αυτή τη μέθοδο ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Σε 25ml μεθοξαιθανόλης ($C_3H_8O_2$) διαλύθηκαν 1,125ml μονοαιθανολαμίνης (C_2H_7NO). Ακολούθησε ανάδευση για 15 λεπτά. Προστέθηκαν 3,4399g ZnAc ενώ το διάλυμα είχε προηγουμένως θερμανθεί στους 60 °C και μετά από ανάδευση 90 λεπτών προέκυψε ένα διαυγές διάλυμα. Στη συνέχεια έγινε πύρωση του διαλύματος στους 300 °C για 12 ώρες πάνω σε θερμαντική πλάκα (hot plate) στον αέρα. Μετά το πέρας των 12 ωρών έγινε συλλογή του προκύπτοντος υλικού (σχήμα 7.1), θρυμματισμός αυτού και τοποθέτησή του σε ειδικό σωληνοειδή φούρνο ανόπτησης, όπου πυρώθηκε στους 400 °C για 60 λεπτά (ρυθμός πύρωσης 5 °C/min και ψύξης 2 °C/min). Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για τις θερμοκρασίες 500, 600, 700, 800 και 900 °C.



Σχήμα 9.1: Παρασκευή ZnO με τη μέθοδο κολλοειδούς γέλης.

Παρακάτω παρουσιάζεται σχηματικά η διαδικασία παρασκευής της κρυσταλλικής σκόνης ZnO από ZnAc, που έλαβε χώρα με αυτή τη μέθοδο:



Σχήμα 9.2: Διάγραμμα ροής παρασκευής ZnO από πρόδρομο διάλυμα ZnAc με τη μέθοδο κολλοειδούς γέλης.

Στον πίνακα 9.1 εμφανίζονται τα συνθετικά δείγματα οξειδίου του ψευδαργύρου που παρασκευάστηκαν σε αυτή την ενότητα:

α/α	Θερμοκρασίες Ανόπτησης
1	400 °C
2	500 °C
3	600 °C
4	700 °C
5	800 °C
6	900 °C

Πίνακας 9.1: Συνθετικά δείγματα ZnO με την τεχνική sol-gel από πρόδρομο διάλυμα ZnAc στις αντίστοιχες θερμοκρασίες ανόπτησης.

9.2.2 Σύνθεση ZnO από Zn(NO₃)₂ (citrate gel)

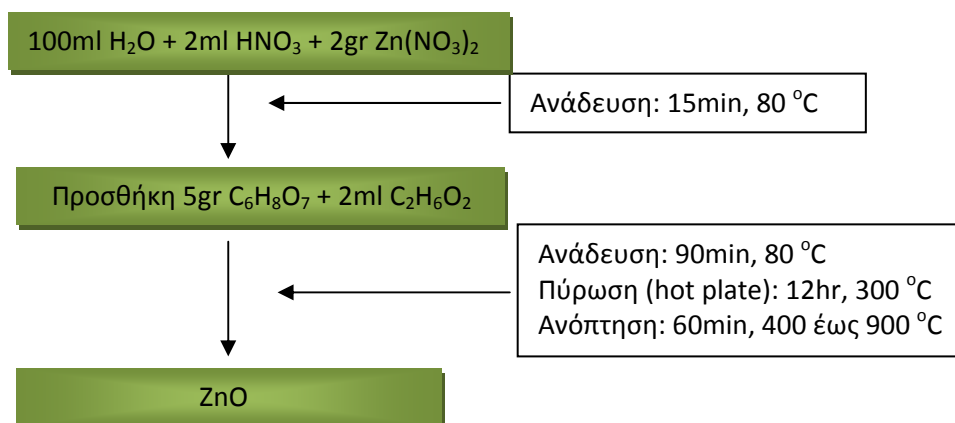
Η σύνθεση στην περίπτωση αυτή έγινε ως εξής:

Σε ζυγό ακριβείας ζυγίστηκαν 2 gr Zn(NO₃)₂ τα οποία προστέθηκαν σε 100ml απιονισμένου H₂O που περιείχαν 2 ml HNO₃. Ακολούθησε θέρμανση στους 80 °C και προσθήκη 5 gr κιτρικού οξέος C₆H₈O₇ και 2ml αιθυλαινογλυκόλης (C₂H₆O₂) (σχήμα 9.3). Το μίγμα αφέθηκε να πυρολυθεί στους 300 °C για 12hr, έγινε συλλογή του προκύπτοντος υλικού και τοποθέτησή του σε σωληνοειδές φούρνο ανόπτησης, όπου πυρώθηκε στους 400 °C για 60 λεπτά (ρυθμός πύρωσης 5 °C/min και ψύξης 2 °C/min). Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για τις θερμοκρασίες 500, 600, 700, 800 και 900 °C.



Σχήμα 9.3: Παρασκευή ZnO με τη μέθοδο citrate gel.

Παρακάτω παρουσιάζεται σχηματικά η διαδικασία παρασκευής ZnO από $Zn(NO_3)_2$, που έλαβε χώρα με αυτή τη μέθοδο:



Σχήμα 9.4: Διάγραμμα ροής παρασκευής ZnO από $Zn(NO_3)_2$ με τη μέθοδο citrate gel.

Στον πίνακα 9.2 εμφανίζονται τα συνθετικά δείγματα οξειδίου του ψευδαργύρου που παρασκευάστηκαν σε αυτή την ενότητα:

α/α	Θερμοκρασίες Ανόπτησης
1	400 °C
2	500 °C
3	600 °C
4	700 °C
5	800 °C
6	900 °C

Πίνακας 9.2: Συνθετικά δείγματα ZnO με την τεχνική citrate gel από πρόδρομο διάλυμα $Zn(NO_3)_2$ στις αντίστοιχες θερμοκρασίες ανόπτησης.

9.3 Χημική Σύνθεση από Υδατικά Διαλύματα (Aqueous Chemical Growth, ACG)

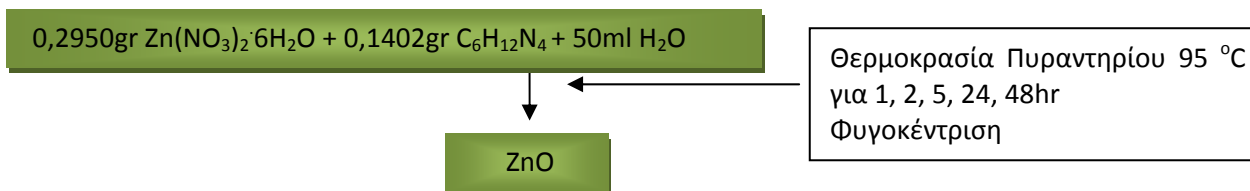
Σε αυτή τη μέθοδο ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Σε δοχείο των 250ml με ειδικό αεροστεγές καπάκι εισάγουμε 50 ml ισομοριακού υδατικού διαλύματος νιτρικού ψευδαργύρου ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) και εξαμέθυλ-τετραμίνης ($C_6H_{12}N_4$ ή HMT) συγκέντρωσης 0,01 M. Το δοχείο, τοποθετήθηκε στη συνέχεια σε ένα κοινό πυραντήριο στους $95^\circ C$ και παρέμεινε εκεί για συγκεκριμένες ώρες.

Παρατηρώντας τη χημική αντίδραση, διακρίναμε στα πρώτα στάδια της το σχηματισμό λευκών σωματιδίων που καταβυθίστηκαν με την πάροδο του χρόνου, ενώ μετά από ικανό χρόνο (>45 min) ήταν εμφανές ένα στρώμα λευκού ιζήματος στον πυθμένα του δοχείου.

Οι χρόνοι παραμονής των δοχείων στο πυραντήριο ήταν διαδοχικά 1, 2, 5, 24, 48hr. Για κάθε έναν από αυτούς παρασκευάστηκαν έξι δοχεία των 50 ml από το διάλυμα που αναφέρθηκε παραπάνω και η προκύπτουσα σκόνη συλλέχθηκε ξεχωριστά μετά από φυγοκέντριση για κάθε χρόνο.

Παρακάτω παρουσιάζεται σχηματικά η διαδικασία παρασκευής ZnO (για 50 ml, 1:1, 0,1M) από $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, που έλαβε χώρα με αυτή τη μέθοδο:



Σχήμα 9.5: Διάγραμμα ροής παρασκευής ZnO από $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ με τη μέθοδο ACG.

Στον πίνακα 9.3 εμφανίζονται τα συνθετικά δείγματα ZnO που παρασκευάστηκαν σε αυτή την ενότητα:

α/α	Ώρες παραμονής στο πυραντήριο με θερμοκρασία $95^\circ C$
1	1hr
2	2hr
3	5hr
4	24hr
5	48hr

Πίνακας 9.3: Συνθετικά δείγματα ZnO που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο ACG για τους αντίστοιχους χρόνους παραμονής στο πυραντήριο στους $95^\circ C$.

10. Χαρακτηρισμός Δειγμάτων ZnO - Πειραματικές Διατάξεις και Συνθήκες

10.1 Εισαγωγή

Στην παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι τεχνικές χαρακτηρισμού, τα όργανα μετρήσεων και τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των αναλύσεων που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

10.2 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα περιθλασίμετρο RIGAKU με άνοδο χαλκού (30 kV/80 mA), το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία $CuK_{\alpha 1}$ μήκους κύματος 1.5405 Å. Η ανάλυση έγινε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο θ -2 θ με $30^\circ < 2\theta < 70^\circ$, $V=40$ kV, $I=178$ mA με ρυθμό scan 0,02°/sec.



Σχήμα 10.1: Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ Rigaku (RINT 2000).

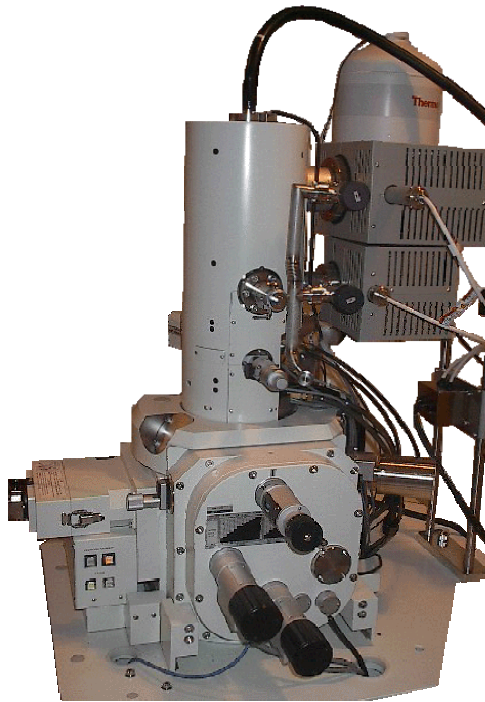
Στον πίνακα 10.1 εμφανίζονται τα δείγματα ZnO στα οποία εφαρμόστηκε η τεχνική XRD:

α/α	Μέθοδος Σύνθεσης ZnO	Θερμοκρασία Ανόπτησης / Χρόνος παραμονής στο Πυραντήριο
1	Εμπορική σκόνη	-
2	sol-gel	600 °C
3	sol-gel	900 °C
4	citrate gel	600 °C
5	citrate gel	900 °C
6	ACG	5 hr
7	ACG	24 hr

Πίνακας 10.1: Δείγματα ZnO στα οποία εφαρμόστηκε η τεχνική XRD.

10.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Για τη μέτρηση του μεγέθους και του σχήματος των κρυσταλλιτών καθώς και το μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM JEOL (JSM-840) (σχήμα 10.2), που επιτρέπει την παρατήρηση και το χαρακτηρισμό ανόργανων υλικών και επιφανειών σε λεπτομέρειες που βρίσκονται στην περιοχή των μερικών μικρών του μέτρου (μm) ή ακόμα και σε μικρότερη κλίμακα.



Σχήμα 10.2: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM JEOL (JSM-840).

Για τη μελέτη ενός δείγματος με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης απαιτείται κατάλληλη προετοιμασία. Τα μη αγώγιμα δείγματα που εξετάζονται στο SEM χρειάζεται να επικαλυφθούν με ένα λεπτό στρώμα αγώγιμου ή ημιαγώγιμου υλικού (συνήθως Χρυσού Au, Παλλάδιου Pd, Άνθρακα C κ.α.). Αυτή η επικάλυψη είναι αναγκαία για να εξαλειφθεί η συσσώρευση στατικών ηλεκτρικών φορτίων από την ενεργειακή δέσμη ηλεκτρονίων που σαρώνει το μη αγώγιμο δείγμα. Τυχόν απουσία τέτοιας επικάλυψης προκαλεί φαινόμενα που έχουν ως αποτέλεσμα την αλλοιωμένη απεικόνιση του ειδώλου του δείγματος. Τα λεπτά αυτά υμένα μπορούν να σχηματιστούν με ιοντική εξάχνωση ή με DC magnetron sputtering κατάλληλου υλικού ενώ πρέπει να είναι ομοιογενούς πάχους και να μην αντιδρούν με το δείγμα.

Στον πίνακα 10.2 εμφανίζονται τα δείγματα ZnO στα οποία εφαρμόστηκε η τεχνική SEM:

α/α	Μέθοδος Σύνθεσης ZnO	Θερμοκρασία Ανόπτησης / Χρόνος παραμονής στο Πυραντήριο
1	Εμπορική σκόνη	-
2	sol-gel	400 °C
3	sol-gel	600 °C
4	sol-gel	900 °C
5	citrate gel	600 °C
6	citrate gel	900 °C
7	ACG	5 hr
8	ACG	24 hr

Πίνακας 10.2: Δείγματα ZnO στα οποία εφαρμόστηκε η τεχνική SEM.

10.4 Φασματοσκοπία Raman

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα φασματόμετρο Raman Nicolet Almega XR (σχήμα 10.3) με laser μήκους κύματος 473 nm σε ισχύ 100%. Το εύρος σάρωσης των δειγμάτων κυμαινόταν από 80 έως 1200 κυματάρια (wavenumbers, cm^{-1}) και ο χρόνος σάρωσης 3 sec.



Σχήμα 10.3 : Φασματόμετρο Raman, Nicolet Almega XR.

Στον πίνακα 10.3 εμφανίζονται τα δείγματα ZnO στα οποία εφαρμόστηκε η τεχνική Raman:

α/α	Μέθοδος Σύνθεσης ZnO	Θερμοκρασία Ανόπτησης / Χρόνος παραμονής στο Πυραντήριο
1	sol-gel	600 °C
2	sol-gel	800 °C
3	sol-gel	900 °C
4	citrate gel	400 °C
5	citrate gel	600 °C
6	citrate gel	800 °C
7	citrate gel	900 °C
8	ACG	5 hr
9	ACG	24 hr
10	ACG	48 hr

Πίνακας 10.3: Δείγματα ZnO στα οποία εφαρμόστηκε η τεχνική Raman.

11. Πειραματική Διαδικασία Φωτοκατάλυσης

11.1 Εισαγωγή

Στην ενότητα αυτή περιγράφονται τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης εμπορικού ZnO (Zinc Oxide, Nanopowder, <100nm, Aldrich) καθώς και συνθετικών δειγμάτων ZnO που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους sol-gel και aqueous chemical growth, για τον αποχρωματισμό υδατικών διαλυμάτων μπλε του μεθυλενίου (Methylene Blue, MB), σε ειδικά διαμορφωμένο φωτοαντιδραστήρα.

11.2 Πειραματική Διαδικασία

11.2.1 Παρασκευή Διαλυμάτων

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, ως ρύπος αναφοράς στα πειράματα αυτής της εργασίας, χρησιμοποιήθηκε το μπλε του μεθυλενίου (Methylene Blue, MB) σε συγκέντρωση χρωστικής 10 mg/L (σχήμα 11.1).



Σχήμα 11.1 : Χρωστική Methylene Blue (Sigma Aldrich).

Για την παρασκευή του υδατικού διαλύματος χρωστικής ζυγίζονται αρχικά σε ειδικό εργαστηριακό ζυγό (σχήμα 11.2) 0,005 gr της χρωστικής που βρίσκεται σε μορφή σκόνης και στη συνέχεια αναμιγνύονται με 500 ml απιονισμένου νερού. Το διάλυμα αφήνεται σε ανάδευση, με τη χρήση ειδικού μαγνητικού αναδευτήρα και μαγνητικού στοιχείου, για 30 περίπου λεπτά, ώστε να διαλυθεί πλήρως η χρωστική στο νερό και να δημιουργηθεί ομογενές υδατικό διάλυμα. Μετά το πέρας των 30 min συλλέγεται μικρή ποσότητα του υδατικού διαλύματος της χρωστικής και λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησής του με τη χρήση φασματοφωτομέτρου ορατού-υπεριώδους (UV-VIS), ώστε να καθοριστεί μια κοινή αρχική συγκέντρωση του ρύπου για όλα τα πειράματα (C_0).



Σχήμα 11.2 : Εργαστηριακός ζυγός ακριβείας (ελάχιστο βάρος ζύγισης 0,0001 gr).

Αφού καθοριστεί η αρχική συγκέντρωση (C_0), στο υδατικό διάλυμα της χρωστικής όγκου 500 ml, προστίθενται 0,1 gr καταλύτη-ημιαγωγού ZnO, με ζύγιση της ποσότητας σκόνης του καταλύτη σε ειδικό εργαστηριακό ζυγό ακριβείας. Λαμβάνεται τότε ένα πρώτο δείγμα σε δειγματολήπτη τύπου erpendorf χωρητικότητας 1,5 ml και φυγοκεντρείται σε κατάλληλη συσκευή φυγοκέντρισης (σχήμα 11.3) ώστε να επιτευχθεί διαχωρισμός της υγρής (διάλυμα χρωστικής) από τη στερεή φάση (καταλύτης). Το υπερκείμενο διάλυμα από τη φυγοκέντρωση μετράται στη συνέχεια σε φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους (UV-VIS Spectrophotometer), για να

εξεταστεί από το φάσμα απορρόφησης εάν υφίσταται άμεσος αποχρωματισμός του υδατικού διαλύματος της χρωστικής λόγω της προσθήκης του καταλύτη.



Σχήμα 11.3 : Συσκευή φυγοκέντρισης.

11.2.2 Διαδικασία Προσρόφησης

Μετά την προσθήκη της ποσότητας του καταλύτη-ημιαγωγού, οξειδίου του ψευδαργύρου, στο υδατικό διάλυμα της χρωστικής, ακολουθεί η διαδικασία της προσρόφησης. Κατά τη διαδικασία αυτή, τα προκύπτοντα αιωρήματα χρωστικής/καταλύτη αφήνονται σε ανάδευση στο σκοτάδι, με χρήση μαγνητικού στοιχείου σε ειδικό μαγνητικό αναδευτήρα, για 40 περίπου λεπτά, ώστε να επέλθει ισορροπία προσρόφησης-εκρόφησης της χρωστικής στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη-ημιαγωγού. Δείγματα συλλέγονται ανά καθορισμένα χρονικά διαστήματα σε δειγματολήπτες τύπου erpendorf χωρητικότητας 1,5 ml και φυγοκεντρούνται στην συσκευή φυγοκέντρησης ώστε να επιτευχθεί διαχωρισμός της υγρής από τη στερεή φάση. Το υπερκείμενο διάλυμα από τη φυγοκέντρωση μετράται πάλι στο φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους, για να εκτιμηθεί μέσω του φάσματος απορρόφησης, ο αποχρωματισμός του υδατικού διαλύματος της χρωστικής σε συνάρτηση με το χρόνο λόγω προσρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη.

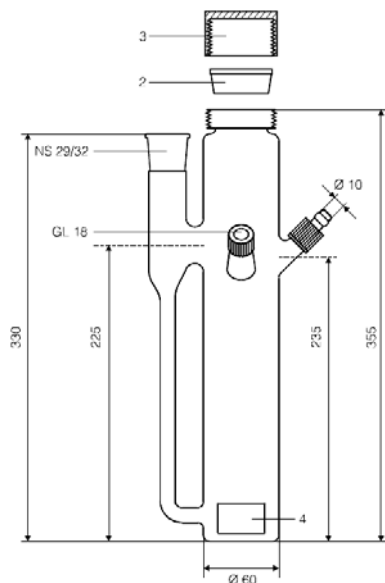
11.2.3 Διαδικασία Φωτοκατάλυσης-Φωτόλυσης

Μετά το πέρας των 40 min και αφού επέλθει η ισορροπία προσρόφησης-εκρόφησης της χρωστικής στην επιφάνεια του καταλύτη, το αιώρημα χρωστικής/καταλύτη μεταγγίζεται στην ειδική συσκευή φωτοκατάλυσης (φωτο-αντιδραστήρα) μέχρι την πλήρωσή της (περίπου 400 ml) όπου και αναδεύεται συνεχώς σε όλη την διάρκεια του πειράματος, με χρήση ειδικού κυλινδρικού μαγνητικού στοιχείου και μαγνητικού αναδευτήρα τύπου yellow line, στις 500 rpm. Η ανάδευση εξυπηρετεί στο να υπάρχει ικανοποιητική αιώρηση του καταλύτη και επομένως μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τα μόρια της χρωστικής.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκαν ως πηγή φωτός δύο διαφορετικές λυχνίες κατάλληλης ακτινοβολίας, οι οποίες τοποθετούνται μέσα σε ειδικές κυλινδρικές υποδοχές (3,9 x 39,5 cm) που εφαρμόζονται στο κέντρο του φωτοαντιδραστήρα με το υδατικό διάλυμα/αιώρημα.

Ο αντιδραστήρας φωτοκατάλυσης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι του οίκου Heraeus Noblelight GmbH (Hanau-Germany, σχήμα 11.4) και αποτελείται από ένα εξωτερικό και ένα εσωτερικό τμήμα.

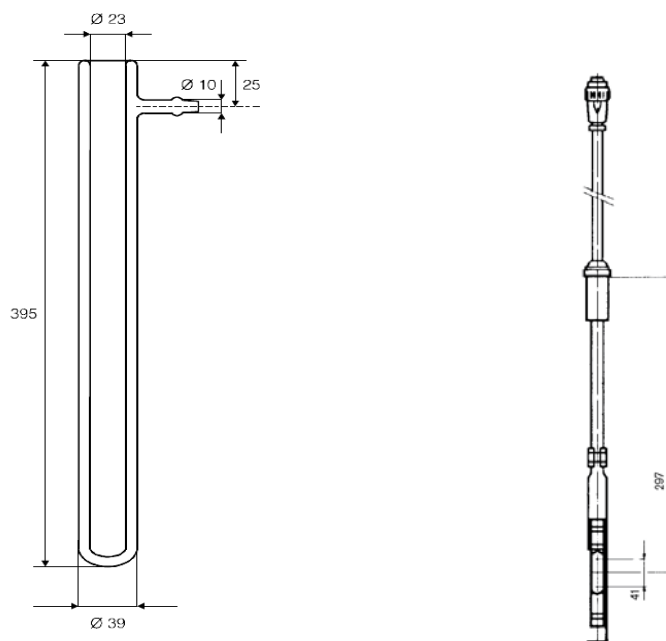
Το εξωτερικό τμήμα του αντιδραστήρα είναι κατασκευασμένο από γυαλί, σωληνοειδούς σχήματος, το οποίο στη βάση του φέρει μικρό άξονα για την εφαρμογή του ειδικού κυλινδρικού μαγνητικού στοιχείου με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η ανάδευση και η επανακυκλοφορία του διαλύματος/αιωρήματος χρωστικής/καταλύτη μέσα στον αντιδραστήρα. Σε αυτό εισάγεται το προς επεξεργασία υγρό και περιλαμβάνει: υποδοχή για θερμομόετρο, υποδοχή για σωλήνα παροχής αέρα (ή άλλου αερίου) και υποδοχή για δειγματοληψία. Το εξωτερικό τμήμα της συσκευής επικαλύπτεται σε όλη τη διάρκεια κάθε πειράματος με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε μοναδική πηγή ακτινοβολίας να είναι εκείνη της ηλεκτρικής λυχνίας φωτισμού, επίσης για να προκαλεί αντανάκλαση της εκπεμπόμενης από τη λυχνία ακτινοβολίας αυξάνοντας έτσι την αποδοτικότητα της διάταξης, καθώς και για την προστασία των ματιών του χρήστη από την ακτινοβολία.



Σχήμα 11.4 : Σχηματική απεικόνιση φωτοαντιδραστήρα του οίκου Heraeus Noblelight GmbH [(2) Κώνος τεφλόν, (3) Κοχλίας σύνδεσης-σύσφιξης, (4) Κυλινδρικό μαγνητικό στοιχείο ανάδευσης].

Το εσωτερικό τμήμα του αντιδραστήρα είναι ένα σωληνοειδές γυάλινο κέλυφος με διπλά τοιχώματα (περίβλημα λυχνίας φωτισμού), ανάμεσα στα οποία επιτρέπεται η κυκλοφορία νερού με μια εσωτερική κοιλότητα όπου τοποθετείται η λυχνία (σχήμα 11.5). Η συνεχής ροή νερού ανάμεσα στα τοιχώματα του περιβλήματος, που γίνεται μέσω ειδικής συνδεσμολογίας τροφοδοσίας νερού βρύσης από εύκαμπτους παροχετευτικούς σωλήνες, έχει ως σκοπό τη ρύθμιση της θερμοκρασίας αφενός της

λυχνίας και αφετέρου της θερμοκρασίας του διαλύματος που βρίσκεται στο εξωτερικό μέρος του αντιδραστήρα, ώστε να παραμένει διαρκώς κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά ήδη περιβλήματος: Quartz (χαλαζιακό γυαλί), DURAN 50 και M380. Η διαφορετικότητά τους έγκειται στο υλικό κατασκευής τους και στην ικανότητά τους να αποκόπτουν την ακτινοβολία συγκεκριμένου εύρους μηκών κύματος, κυρίως στην περιοχή της UV ακτινοβολίας.



Σχήμα 11.5 : Ψυχόμενο περίβλημα λυχνίας φωτισμού με διπλά τοιχώματα (αριστερά) και λαμπτήρας βύθισης (δεξιά).

Οι πηγές φωτός (λυχνίες) που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα φωτοκατάλυσης είναι λαμπτήρες εκκενώσεως μέσης πίεσης υδραργύρου: TQ και TQ Z1, ισχύος 150W ο κάθε ένας και εύρους μηκών κύματος 200-600 nm (σχήμα 11.5), οι οποίοι συνδέονται σε ειδικό σύστημα ηλεκτρικής ισχύος. Η επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας καθώς και του μήκους κύματος είναι σημαντική για την αποδόμηση των ρύπων και την φωτο-ενεργοποίηση των ημιαγωγών-καταλυτών και υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές για λυχνίες από 3 W έως 400 W, με τη λυχνία των 150W να θεωρείται σημαντικής έως μεγάλης ισχύος. Οι λυχνίες, σύμφωνα με τον κατασκευαστή απαιτούν συγκεκριμένο χρόνο για να αναπτύξουν σταθερή ισχύ και για το λόγο αυτό απαιτείται η προ-ηλεκτροδότησή τους για τρία λεπτά πριν την έναρξη κάθε πειράματος, ώστε να αποκτήσουν την μέγιστή τους ισχύ.

Στους πίνακες 11.1 και 11.2 παρουσιάζονται τα μήκη κύματος και η ροή της ακτινοβολίας των δύο λαμπτήρων TQ, TQ-Z1 και σε συνδυασμό τους με τα περιβλήματα DURAN 50 και M380.

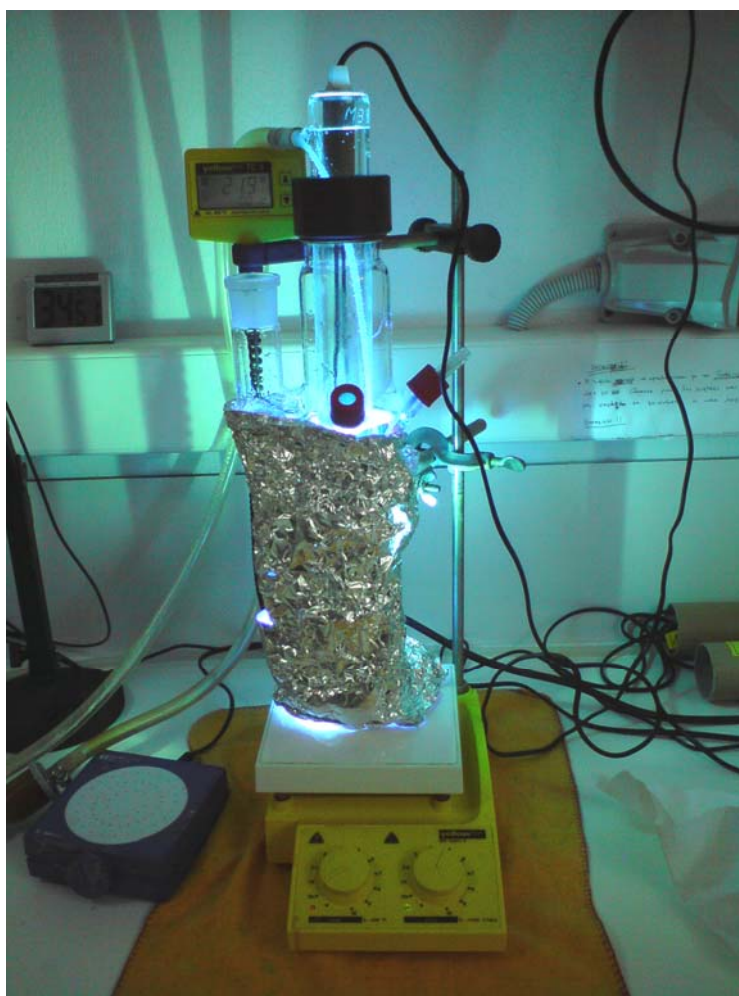
λ (nm)	Λυχνία TQ150 Ροή ακτινοβολίας Φ (W)	Περιβλήμα DURAN 50 Ροή ακτινοβολίας Φ (W)	Περιβλήμα M380 Ροή ακτινοβολίας Φ (W)
238/40	1,0	-	-
248	0,7	-	-
254	4,0	-	-
265	1,4	-	-
270	0,6	-	-
275	0,3	-	-
280	0,7	-	-
289	0,5	-	-
297	1,0	0,1	-
302	1,8	0,5	-
313	4,3	2,5	-
334	0,5	0,4	-
366	6,4	5,8	-
390	0,1	0,1	0,1
405/08	3,2	2,9	2,9
436	4,2	3,6	3,6
492	0,1	0,1	0,1
546	5,1	4,6	4,6
577/79	4,7	4,2	4,2

Πίνακας 11.1: Λυχνία TQ 150 και ροή ακτινοβολίας φ (Watt) σε συνδυασμό με τα περιβλήματα DURAN 50 και M380.

λ (nm)	Λυχνία TQ 150 Z1 Ροή ακτινοβολίας Φ(W)	Περιβλήμα DURAN 50 Ροή ακτινοβολίας Φ (W)	Περιβλήμα M380 Ροή ακτινοβολίας Φ (W)
238/40	0,6	-	-
248	0,7	-	-
254	2,6	-	-
265	0,5	-	-
270	0,8	-	-
275	1,9	-	-
280	0,7	-	-
289	1,6	-	-
297	2,6	0,4	-
302	2,1	0,5	-
313	3,2	1,9	-
334	0,4	0,3	-
352	0,4	0,4	-
366	5,5	5,0	-
378	0,6	0,6	-
390	0,5	0,5	0,5
405/08	4,6	4,1	4,1
417	4,4	3,9	3,9
436	4,3	3,9	3,9
492	0,3	0,3	0,3
535	0,3	0,3	0,3
546	4,7	4,2	4,2
577/79	4,7	4,2	4,2

Πίνακας 11.2: Λυχνία TQ 150 Z1 και ροή ακτινοβολίας φ (Watt) σε συνδυασμό με τα περιβλήματα DURAN 50 και M380.

Κατά τη διαδικασία των πειραμάτων φωτοκατάλυσης, ο λαμπτήρας βύθισης TQ 150 (ή TQ 150 Z1) εισάγεται αρχικά στην ειδική υποδοχή του περιβλήματος του εσωτερικού τμήματος του αντιδραστήρα (Quartz, Duran 50 ή M380) και χρειάζεται από τη στιγμή που θα συνδεθεί με το ρεύμα, όπως ήδη αναφέρθηκε, χρόνο τριών λεπτών για να έλθει στην περιοχή λειτουργίας του. Τότε γίνεται και η έναρξη της χρονομέτρησης του κάθε πειράματος φωτοκατάλυσης. Δείγματα λαμβάνονται από την ειδική είσοδο (υποδοχή δειγματοληψίας) του αντιδραστήρα σε καθορισμένα για κάθε πείραμα χρονικά διαστήματα, με τη βοήθεια πιπέτας. Ο αριθμός των δειγμάτων είναι πιο πυκνός αρχικά για την καλύτερη παρακολούθηση της πορείας του πειράματος αλλά δεν πρέπει να είναι υπερβολικός, ούτως ώστε, να μην μειωθεί ο όγκος του διαλύματος σε σημείο που να αλλάζουν οι συνθήκες φωτοκατάλυσης. Τα δείγματα συλλέγονται σε ειδικούς δειγματολήπτες τύπου errendorf, όπως και κατά τη διαδικασία της προσρόφησης, υποβάλλονται σε φυγοκέντριση στην ειδική συσκευή και στη συνέχεια λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης κάθε δείγματος στο φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους, ώστε να εκτιμηθεί η μεταβολή της συγκέντρωσης της χρωστικής σε συνάρτηση με το χρόνο, εξαιτίας της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Ο φωτοαντιδραστήρας όπου διεξήχθησαν όλα τα πειράματα φωτοκατάλυσης φαίνεται σε λειτουργία παρακάτω (σχήμα 11.6).



Σχήμα 11.6 : Πειραματική διάταξη φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα σε λειτουργία.

Παράλληλα με τα πειράματα φωτοκατάλυσης, διεξήχθησαν και πειράματα αναφοράς για κάθε διαφορετική πειραματική συνθήκη (συνδυασμού λυχνίας φωτισμού και περιβλήματος), απουσία όμως καταλύτη (φωτόλυση), ώστε να εκτιμηθεί η συμβολή της ακτινοβολίας και μόνο, στον αποχρωματισμό και υποβάθμιση της χρωστικής σε συνάρτηση με το χρόνο.

11.2.4 Μέτρηση Ακτινοβολίας

Το ποσό της ενέργειας της UV-A ακτινοβολίας (300-400 nm) κάθε λαμπτήρα ατμού υδραργύρου που διέρχεται μέσα από κάθε περίβλημα ανά μονάδα επιφάνειας, μετρήθηκε με το ραδιόμετρο UV-meter UVM CP- Germany max. 200 mW/cm² (σχήμα 11.7).



Σχήμα 11.7 : Ραδιόμετρο UV-meter UVM CP.

Τα αποτελέσματα της ενέργειας της διερχόμενης ακτινοβολίας σε μετρήσεις που έγιναν για διάφορους συνδυασμούς λαμπτήρα-περιβλήματος και για αποστάσεις 0 και 1-1,5 cm από την εξωτερική επιφάνεια κάθε περιβλήματος, παρουσιάζονται παρακάτω (πίνακας 11.3).

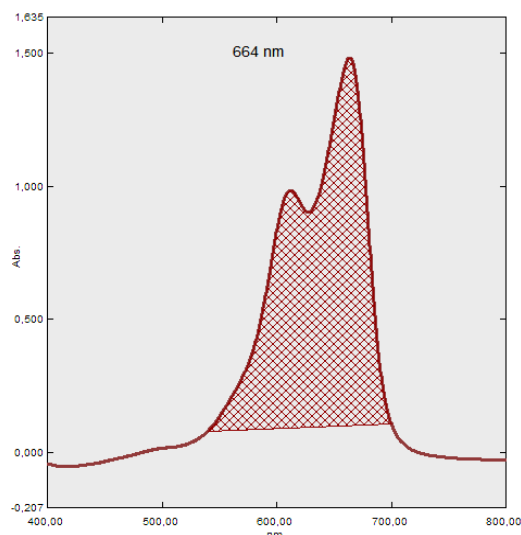
Συνδυασμός Λαμπτήρα-Περιβλήματος	Ποσό ενέργειας (mW/cm ²) σε απόσταση 0 cm	Ποσό ενέργειας (mW/cm ²) σε απόσταση 1-1,5 cm
TQ150	89-95	58-60
TQ150/DURAN50	55-58	43,6-45
TQ150/M380	38-40	31
TQ150-Z1	84-86	45-48
TQ150-Z1/DURAN50	51-54	38-43
TQ150-Z1/M380	48-50	28,4

Πίνακας 11.3: Μετρήσεις ραδιομέτρου για διάφορους συνδυασμούς λαμπτήρα-περιβλήματος σε αποστάσεις 0 και 1-1,5cm.

Αντίστοιχες μετρήσεις ενέργειας της ορατής ακτινοβολίας ανά μονάδα επιφάνειας για τους ίδιους συνδυασμούς λαμπτήρα-περιβλήματος και αποστάσεων, έδειξαν πως η διερχόμενη ακτινοβολία από κάθε συνδυασμό ξεπερνούσε τα 200 mW/cm², ενώ μικρότερες τιμές ενέργειας μετρήθηκαν σε αποστάσεις >3cm, δηλαδή πρακτικά εκτός της πειραματικής διάταξης του φωτοαντιδραστήρα.

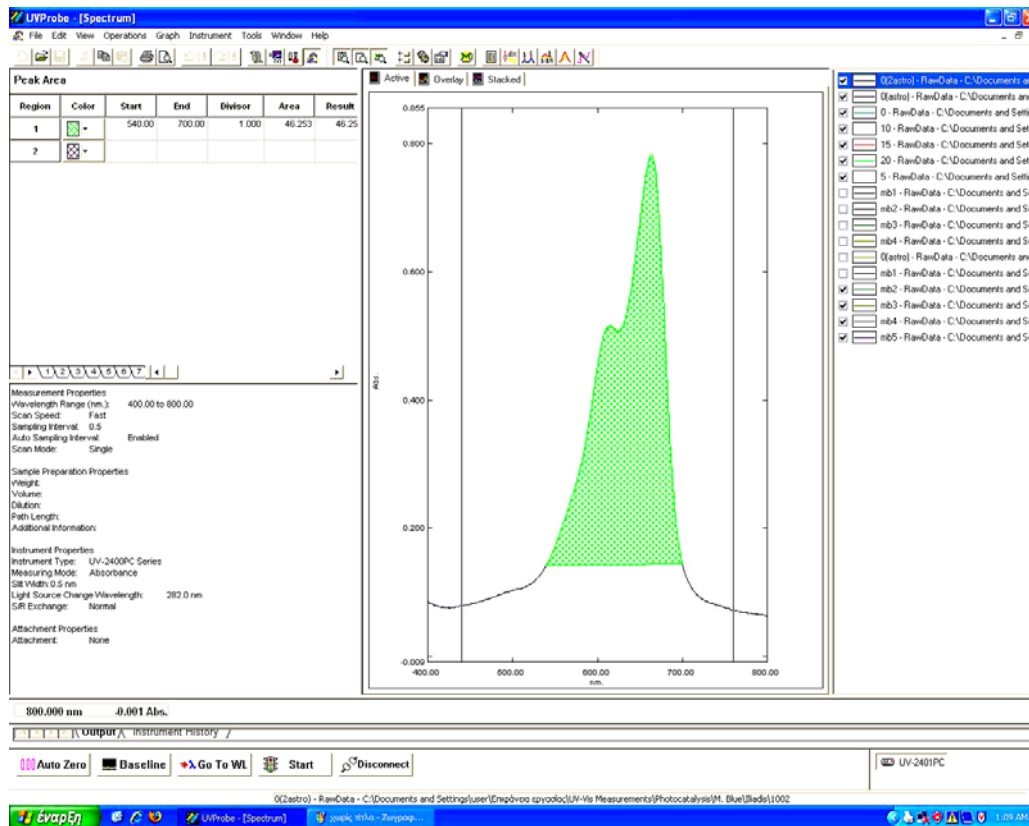
11.3 Φασματοφωτομετρία Ορατού-Υπεριώδους (UV-VIS)

Η φασματοφωτομετρία ορατού-υπεριώδους χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη εργασία για τη μελέτη του αποχρωματισμού υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB (10 ppm methylene blue), λόγω προσρόφησης της στην επιφάνεια του καταλύτη, φωτόλυσης και φωτοκαταλυτικής οξείδωσης, λαμβάνοντας το φάσμα απορρόφησης του δείγματος μετά από φυγοκέντριση για να απομακρυνθεί ο καταλύτης ανά καθορισμένα χρονικά διαστήματα, όπως περιγράφηκε αναλυτικά παραπάνω. Το εύρος των μηκών κύματος του φάσματος κυμαίνεται από 800 έως 400nm, δίνοντας κάθε φορά ένα φασματογράφημα (σχήμα 11.8) με χαρακτηριστική κορυφή για το methylene blue, στα 664 nm [50].



Σχήμα 11.8 : Φάσμα ορατού υπεριώδους με χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης περίπου στα 664 nm για υδατικό διάλυμα Methylene Blue.

Η επεξεργασία των φασμάτων απορρόφησης πραγματοποιήθηκε με χρήση λογισμικού επεξεργασίας (σχήμα 11.9) και απεικόνιση των δεδομένων σε γραφήματα. Οι μετρήσεις αφορούν στον προσδιορισμό του ποσοστού αποχρωματισμού του κάθε δείγματος σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Για να επιτευχθεί αυτό, σε κάθε μέτρηση που λαμβάνεται, πραγματοποιείται ολοκλήρωση της καμπύλης που υποδηλώνει τη χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης της χρωστικής και υπολογισμός του εμβαδού της περιοχής που σχηματίζεται κάτω από αυτήν. Τα όρια ολοκλήρωσης κυμαίνονται από 540 έως και 700nm για το methylene blue (σχήμα 11.9).



Σχήμα 11.9 : Λογισμικό επεξεργασίας φασμάτων απορρόφησης ακτινοβολίας και όρια ολοκλήρωσης για την εύρεση του εμβαδού.

Μετά τον υπολογισμό του εμβαδού κάθε χαρακτηριστικής καμπύλης των δειγμάτων γίνεται κανονικοποίηση των δεδομένων με βάση τη σχέση E_t/E_0 , όπου: E_t = εμβαδόν της χαρακτηριστικής κορυφής απορρόφησης του δείγματος σε χρόνο t και E_0 = εμβαδόν του αρχικού δείγματος κατά την έναρξη της διεργασίας της φωτοκατάλυσης (έναρξη φωτισμού) και προβολή αυτών σε γραφήματα συναρτήσεως του χρόνου. Η κανονικοποίηση των δεδομένων εξυπηρετεί αφενός στη μη αναγκαιότητα υπολογισμού της συγκέντρωσης κάθε δείγματος, λόγω της γραμμικής συσχέτισης της απορρόφησης με τη συγκέντρωση της ουσίας μέσω της εξίσωσης του Beer-Lambert και αφετέρου στην ελαχιστοποίηση των τυχαιών (απροσδιόριστων) σφαλμάτων μέσω της στατιστικής επεξεργασίας.

Οι μετρήσεις απορρόφησης ορατού-υπεριώδους πραγματοποιήθηκαν στη φασματοφωτομετρική συσκευή διπλής δέσμης UV-2401 PC UV/VIS Recording Spectrophotometer του οίκου Shimadzu, Kyoto Japan (εικόνα 2.27 και 2.28) και σε κάθε πείραμα ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- Βαθμονόμηση του οργάνου (τυφλό δείγμα) και καθορισμός της βάσης αναφοράς (baseline).
- Μέτρηση απορρόφησης αρχικού δείγματος (πριν την έναρξη κάθε διεργασίας είτε προσρόφησης είτε φωτοκατάλυσης).
- Μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων που συλλέγονται (φάση προσρόφησης & φάση φωτοκατάλυσης) σε διάφορους χρόνους t .



Σχήμα 11.10 : Φασματοφωτόμετρο UV-2401.

11.4 Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα

Μέσα στα υδατικά διαλύματα ο άνθρακας βρίσκεται υπό δύο διαλυτές μορφές: τον οργανικό άνθρακα και τον ανόργανο άνθρακα. Ο οργανικός άνθρακας δημιουργεί δεσμούς με υδρογόνο ή οξυγόνο και σχηματίζει οργανικές ενώσεις. Ο ανόργανος άνθρακας είναι η δομική βάση για ανόργανες ενώσεις όπως το διοξείδιο του άνθρακα και τα ανθρακικά ιόντα. Η σχέση που συνδέει όλες αυτές τις μορφές του άνθρακα είναι $TOC=TC-IC$, όπου TOC =ολικός οργανικός άνθρακας, TC =ολικός άνθρακας και IC =ανόργανος άνθρακας.

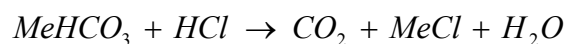
Για τον προσδιορισμό του κλάσματος του οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής $TOC-V_{CSH}$ της εταιρίας Shimadzu (σχήμα 11.11) που βρίσκεται στο εργαστήριο «Περιβαλλοντικής και Αναλυτικής Χημείας» του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Το διάγραμμα ροής του αναλυτή φαίνεται στο σχήμα 11.12. Μέσα στον αναλυτή οργανικού άνθρακα, το φέρον αέριο, με ροή 150 ml/min εισέρχεται στο σωλήνα καύσης, ο οποίος είναι γεμάτος με ένα καταλύτη οξείδωσης (Pt) και θερμαίνεται σε θερμοκρασία 680 °C. Ο ολικός άνθρακας του δείγματος καίγεται μέσα στο σωλήνα καύσης και σχηματίζει διοξείδιο του άνθρακα. Το φέρον αέριο παρασύρει το διοξείδιο του άνθρακα που σχηματίστηκε αλλά και τα υπόλοιπα προϊόντα καύσης και τα μεταφέρει στον αφυγραντή (dehumidifier), όπου ψύχεται και απομακρύνεται η υγρασία. Στη συνέχεια περνάει από ένα σωλήνα συγκράτησης αλογόνου (halogen scrubber) πριν καταλήξει στην κυψελίδα ενός μη σκεδαστικού αέριου αναλυτή υπερύθρου (NDIR), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα. Το αναλογικό σήμα ανίχνευσης του NDIR σχηματίζει μια κορυφή, η επιφάνεια της οποίας μετρείται από ένα επεξεργαστή δεδομένων. Η επιφάνεια αυτή είναι ανάλογη της συγκέντρωσης ολικού άνθρακα του δείγματος. Επομένως, όταν ένα πρότυπο διάλυμα ολικού άνθρακα έχει αναλυθεί για τη δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης,

εκφράζοντας τη σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του ολικού άνθρακα και της επιφάνειας της κορυφής, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ολικού άνθρακα (TC) ενός αγνώστου δείγματος [51].

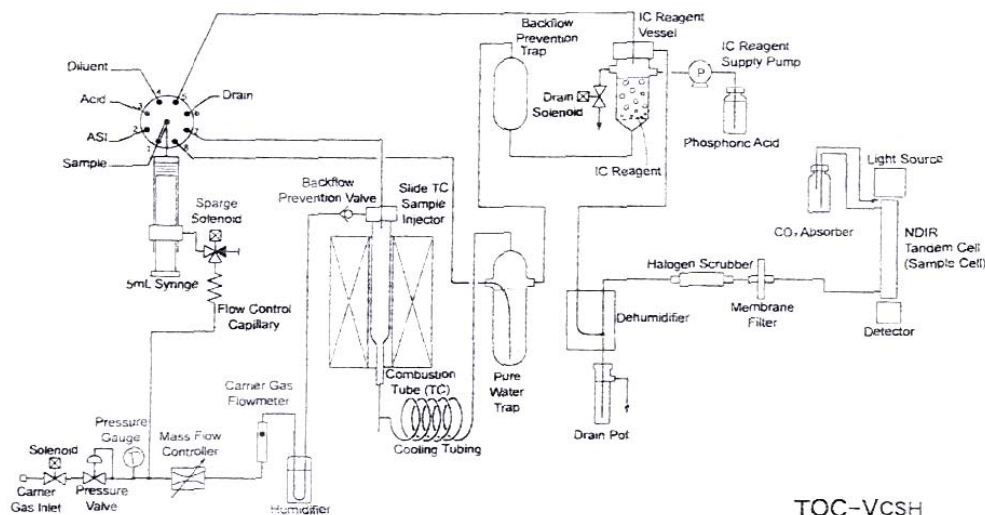


Σχήμα 11.11 : Συσκευή μέτρησης ολικού οργανικού άνθρακα.

Το δεύτερο βήμα της ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός του ανόργανου άνθρακα (IC), ο οποίος περιλαμβάνει τον άνθρακα στα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά ιόντα, καθώς και το διαλυτό διοξείδιο του άνθρακα. Με την οξίνιση του δείγματος με μια μικρή ποσότητα υδροχλωρικού οξέος ώστε να προκύψει pH μικρότερο του 3, όλα τα ανθρακικά ιόντα σχηματίζουν διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Με τον τρόπο αυτό ο ανόργανος άνθρακας του δείγματος, που βρίσκεται στην περίπτωση αυτή μέσα στο δοχείο αντίδρασης IC (IC reagent vessel), μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο απομακρύνεται με τη διοχέτευση φυσαλίδων καθαρού αέρα. Το διοξείδιο του άνθρακα και σε αυτή την περίπτωση μετريέται στον αέριο αναλυτή υπερύθρου (NDIR). Ο τελικός ολικός οργανικός άνθρακας προκύπτει από τη διαφορά του ολικού μείον τον ανόργανο άνθρακα όπως περιγράφηκε και προηγουμένως. Το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος για τον οργανικό άνθρακα προκύπτει από την μέτρηση του υπερκάθαρου νερού και έχει προσδιοριστεί κατά μέσο όρο στα $81 \pm 17 \mu\text{g/l}$ [51].



Σχήμα 11.12 : Διάγραμμα ροής του αναλυτή οργανικού άνθρακα [52].

Τα δείγματα στα οποία μετρήθηκε ο TOC είναι οι συνθετικές σκόνες ZnO sol-gel 600 °C και ACG 24hr. Τα πειράματα διεξήχθησαν με το συνδυασμό TQ λυχνίας και Quartz περιβλήματος. Για τη μέτρηση του TOC ακολουθήθηκε το πρωτόκολλο διαδικασίας φωτοκατάλυσης που περιγράφηκε στην παράγραφο 11.2. Σε κάθε ένα από τα πειράματα φωτοκατάλυσης έγινε συλλογή ποσότητας δείγματος περίπου 20 ml σε ειδικά γυάλινα φιαλίδια αντίστοιχης χωρητικότητας με Teflon καπάκια, ώστε το δείγμα να μην έρχεται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Η συλλογή των προς μέτρηση TOC δειγμάτων έγινε στο χρόνο αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB και στο τέλος (10hr) των πειραμάτων φωτοκατάλυσης, ώστε με την διαφορά της τελικής από την αρχική τιμή TOC, να υπολογιστεί η συνολική μείωση του οργανικού φορτίου στο διάλυμα σύμφωνα με τη σχέση:

$$\text{Απομάκρυνση TOC \%} = \left(\frac{\text{TOC}_{\text{αρχικό}} - \text{TOC}_{\text{τελικό}}}{\text{TOC}_{\text{αρχικό}}} \right) \cdot 100$$

Τα δείγματα πριν την ανάλυση υποβλήθηκαν σε φυγοκέντριση στις 2000 rpm με το φυγοκεντρική τεσσάρων θέσεων του εργαστηρίου «Τεχνολογίας Υλικών και Λέιζερ» του ΤΕΙ Κρήτης (σχήμα 11.13), ώστε να γίνει διαχωρισμός της υγρής (διάλυμα χρωστικής) από τη στερεή φάση (καταλύτης), ενώ στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μέτρηση του οργανικού άνθρακα της υγρής φάσεως με τον αναλυτή TOC-VSCH, όπως περιγράφεται αναλυτικά παραπάνω.



Σχήμα 11.13 : Συσσκευή φυγοκέντρισης.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

12. Παράθεση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

12.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητώνται ανά κατηγορία τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν για την εμπορική και τις συνθετικές σκόνες ZnO:

- Από τη διαδικασία χαρακτηρισμού με τις μεθόδους XRD, SEM και Raman.
- Από τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δράσης σε εργαστηριακές συνθήκες με τη χρήση του φωτοχημικού αντιδραστήρα αδιάλειπτης ροής.
- Από τον προσδιορισμό του Ολικού Οργανικού Άνθρακα.

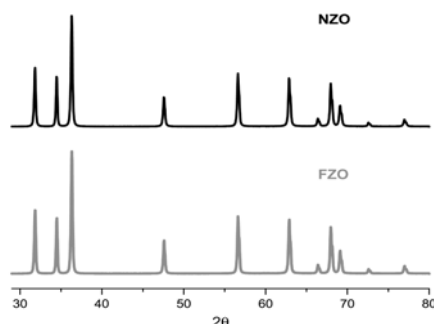
12.2 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμών

12.2.1 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), ανά μέθοδο σύνθεσης των δειγμάτων ZnO.

12.2.1.1 Εμπορική Σκόνη (Zinc Oxide Nanopowder<100 nm, Aldrich)

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD για το εμπορικό δείγμα ZnO. Το δείγμα παρουσιάζει όλες τις κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στο εξαγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite, σύμφωνα με το αρχείο JCPDS No. 36-1451 ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή άλλες φάσεις του ZnO.

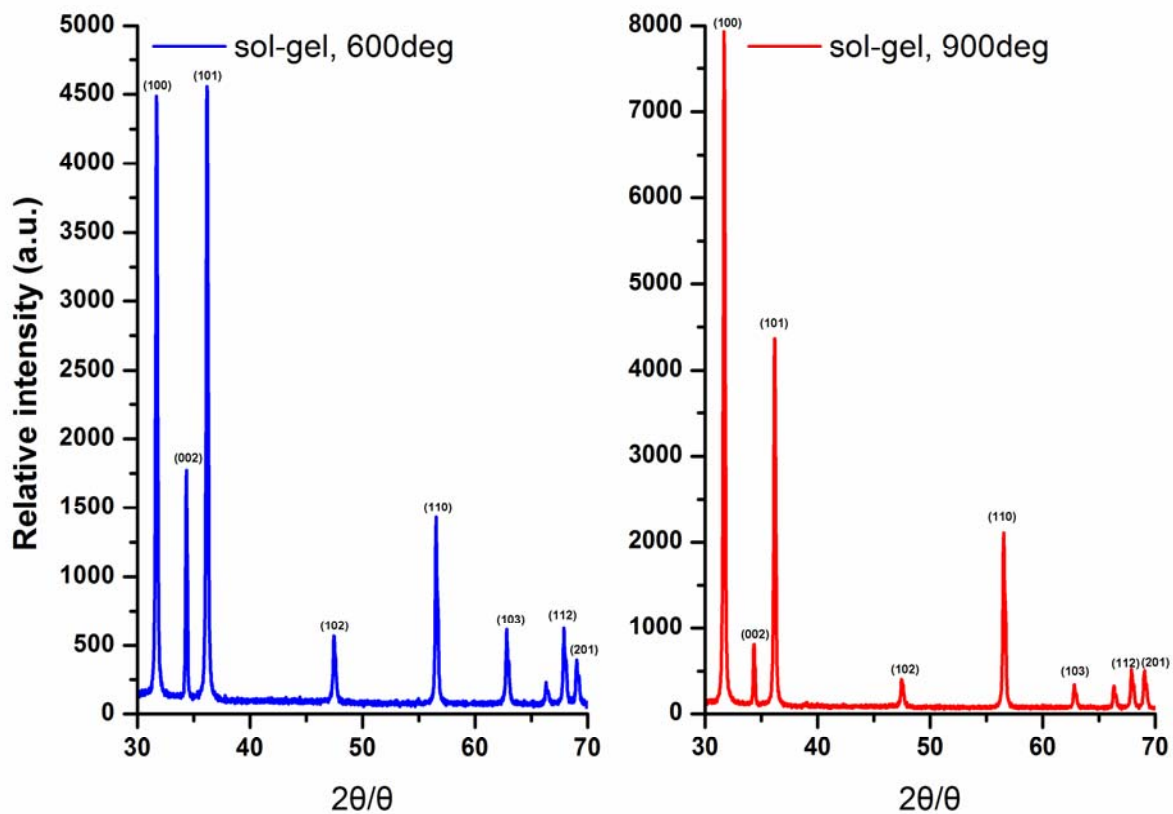


Sample	Abbreviation	Reported primary particle size (nm)	Surface area (m ² /g)	Density (g/ml)	Calculated size in dry state (nm)	Crystallinity
Nano-ZnO	NZO	50-70	12.1	5.6	90	Hexagonal
Fine-ZnO	FZO	< 1000	9.6	5.6	111	Hexagonal

Σχήμα 12.1: Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ για το εμπορικό δείγμα ZnO.

12.2.1.2 Μέθοδος Κολλοειδούς-Γέλης (sol-gel)

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD για τα δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel στους 600 °C και 900 °C.



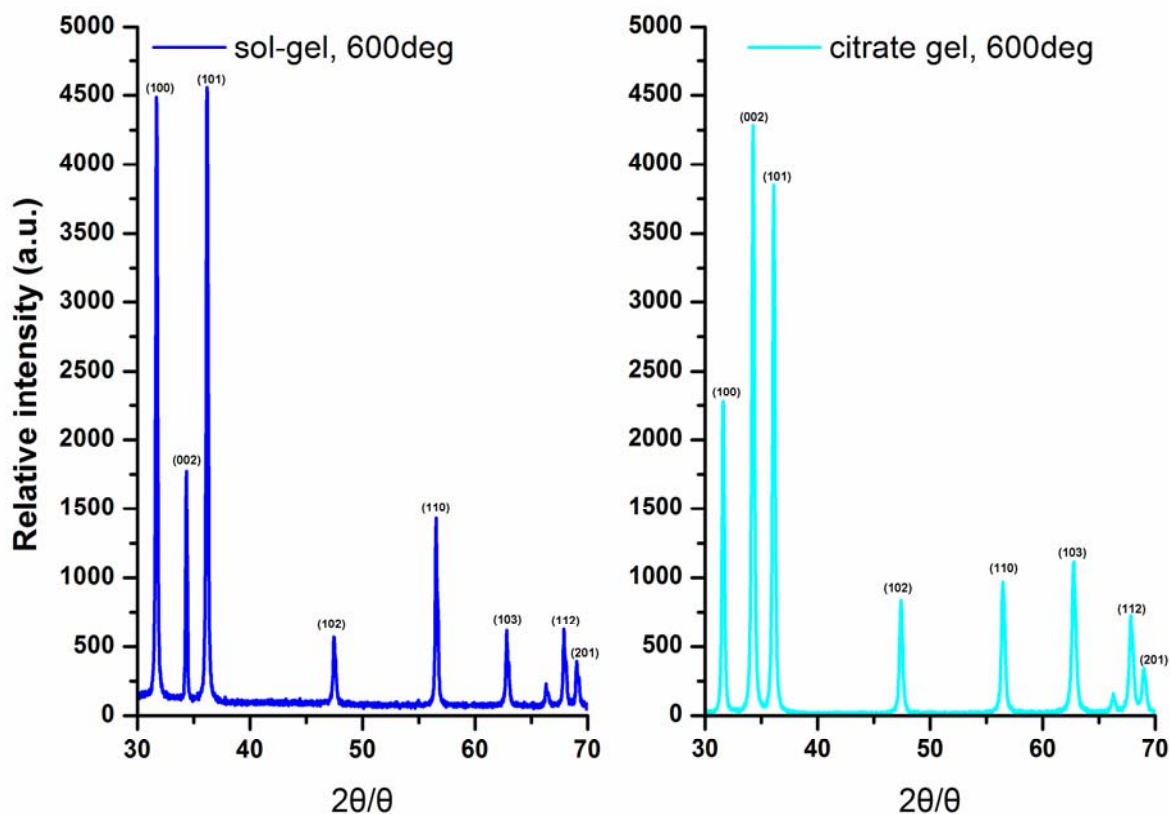
Σχήμα 12.2: Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για τα συνθετικά δείγματα ZnO sol-gel στους 600 °C (αριστερά) και στους 900 °C (δεξιά).

Σε κάθε περίπτωση, εμφανίζονται οξείες κορυφές στα γραφήματα XRD που αντιστοιχούν στο εξαγωνικό P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite, σύμφωνα με το αρχείο JCPDS No. 36-1451, ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή άλλες φάσεις του ZnO.

Επιπλέον, με βάση την αιχμηρότητα κάθε φορά της υψηλότερης κορυφής περίθλασης, παρατηρούμε ότι η κρυσταλλικότητα του δείγματος στους 900 °C είναι βελτιωμένη σε σχέση με εκείνη του δείγματος στους 600 °C αποδεικνύοντας καλύτερη κρυσταλλικότητα των δειγμάτων σε υψηλότερες θερμοκρασίες απόψησης.

12.2.1.3 Μέθοδος Citrate Gel και Σύγκριση με τη Μέθοδο Sol-Gel

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται προς σύγκριση τα διαγράμματα XRD για τα δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τις μεθόδους sol-gel και citrate gel στους 600 °C.



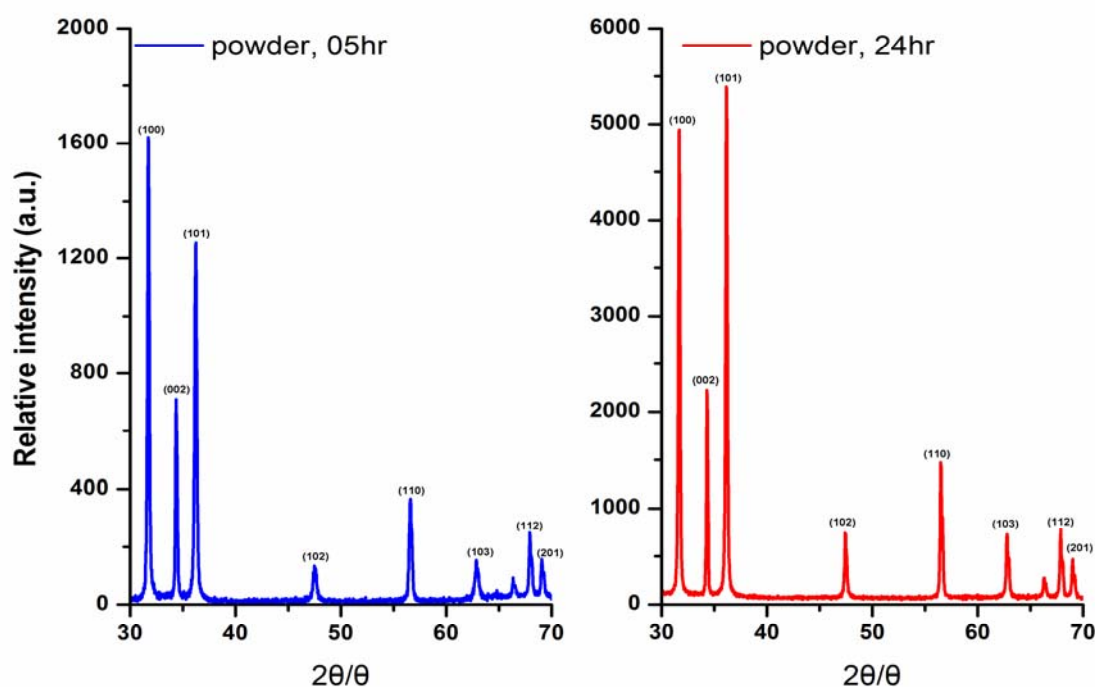
Σχήμα 12.3: Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για τα συνθετικά δείγματα ZnO sol-gel στους 600 °C (αριστερά) και citrate gel στους 600 °C (δεξιά).

Για την περίπτωση του δείγματος ZnO που έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο citrate gel, εμφανίζονται οξείες κορυφές στο γράφημα XRD που αντιστοιχούν στο εξαγωνικό P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite, σύμφωνα με το αρχείο JCPDS No. 36-1451, ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή άλλες φάσεις του ZnO. Αξίζει να σημειωθεί πως για το δείγμα που έχει παρασκευαστεί με την τεχνική citrate gel και έχει υποστεί ανόπτηση στους 600 °C είναι εντονότερη η κορυφή στις 34,42° αναδεικνύοντας ως προτιμητέα διεύθυνση (preferred orientation) ανάπτυξης την (002).

Επιπλέον, με βάση την αιχμηρότητα κάθε φορά της υψηλότερης κορυφής περίθλασης, παρατηρούμε ότι τα δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τις μεθόδους sol-gel και citrate gel στους 600 °C παρουσιάζουν αμφότερα καλή κρυσταλλικότητα.

12.2.1.4 Μέθοδος ACG

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD για τα δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο ACG στους 95 °C για χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 5, 24hr.



Σχήμα 12.4: Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για τα συνθετικά δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο ACG στους 95 °C για χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 5hr (αριστερά) και 24hr (δεξιά).

Σε κάθε περίπτωση, εμφανίζονται οξείες κορυφές στα γραφήματα XRD που αντιστοιχούν στο εξαγωνικό P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite, σύμφωνα με το αρχείο JCPDS No. 36-1451, ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή άλλες φάσεις του ZnO.

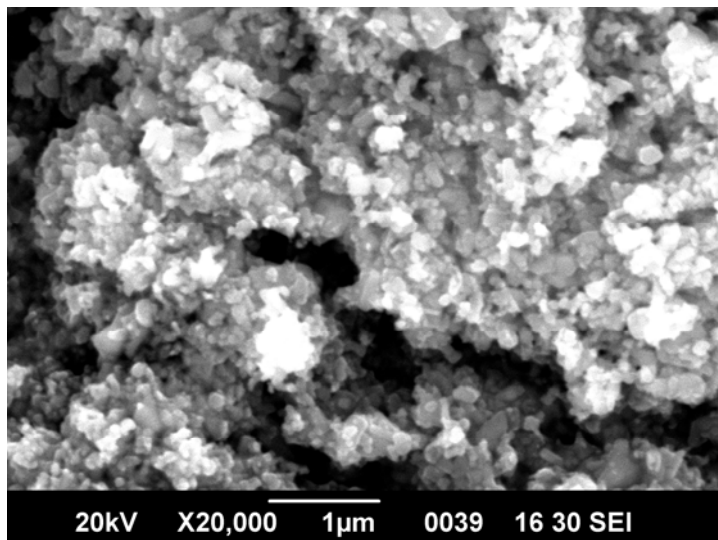
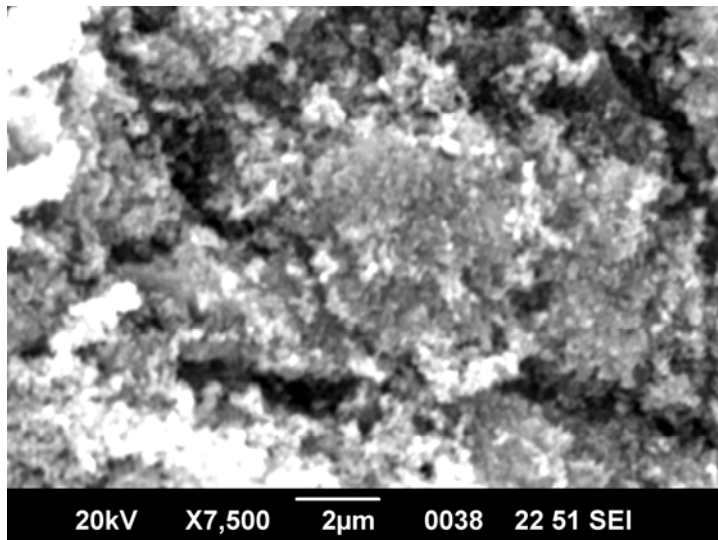
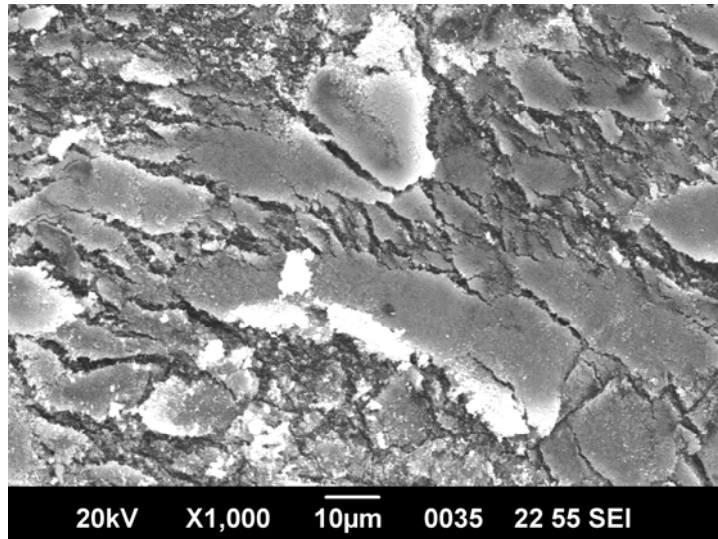
Επιπλέον, με βάση την αιχμηρότητα της υψηλότερης κορυφής, παρατηρούμε ότι η κρυσταλλικότητα του δείγματος με χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 24hr είναι βελτιωμένη σε σχέση με εκείνη του δείγματος με αντίστοιχο χρόνο παραμονής 5hr.

12.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), ανά μέθοδο σύνθεσης των δειγμάτων ZnO.

12.2.2.1 Εμπορική Σκόνη (Zinc Oxide Nanopowder <100 nm, Aldrich)

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι εικόνες SEM για το εμπορικό ZnO.

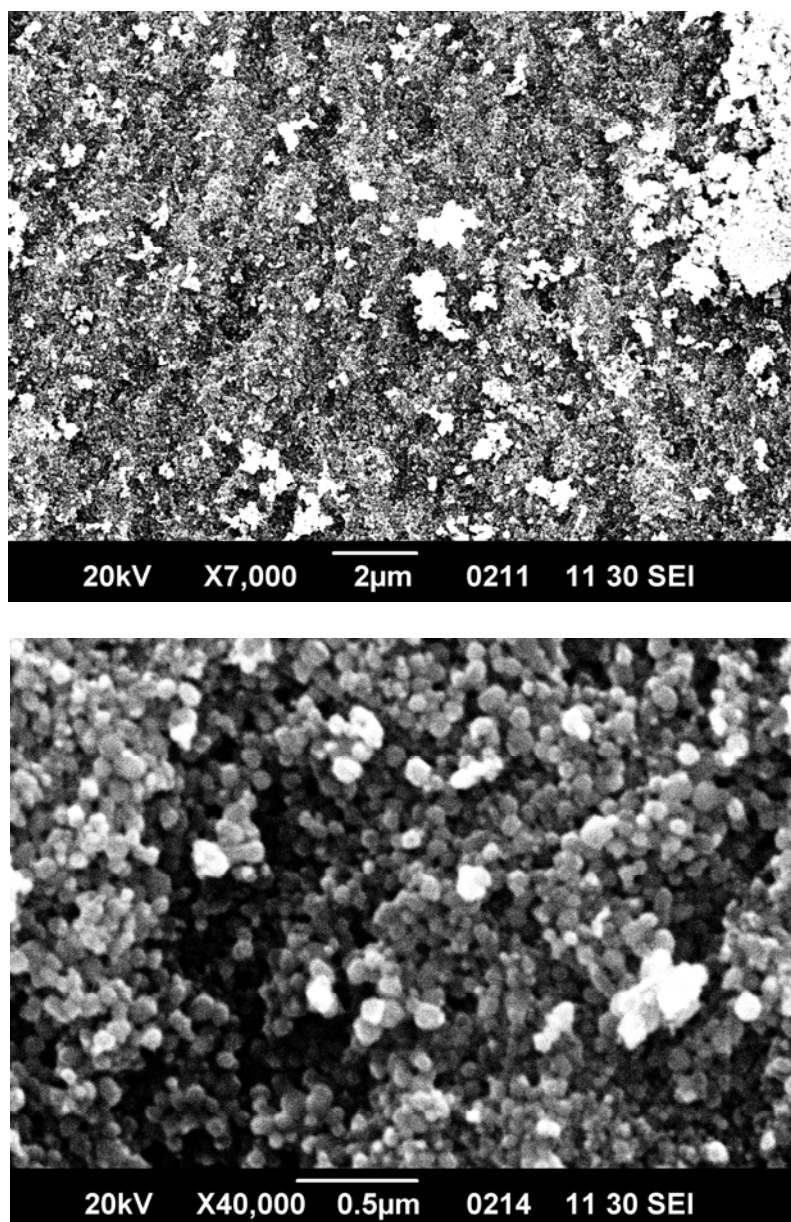


Σχήμα 12.5: Φωτογραφίες SEM για εμπορικό ZnO σε μεγέθυνση 1,000 (πάνω) 7,500 (μέση) και 20,000 φορές (κάτω).

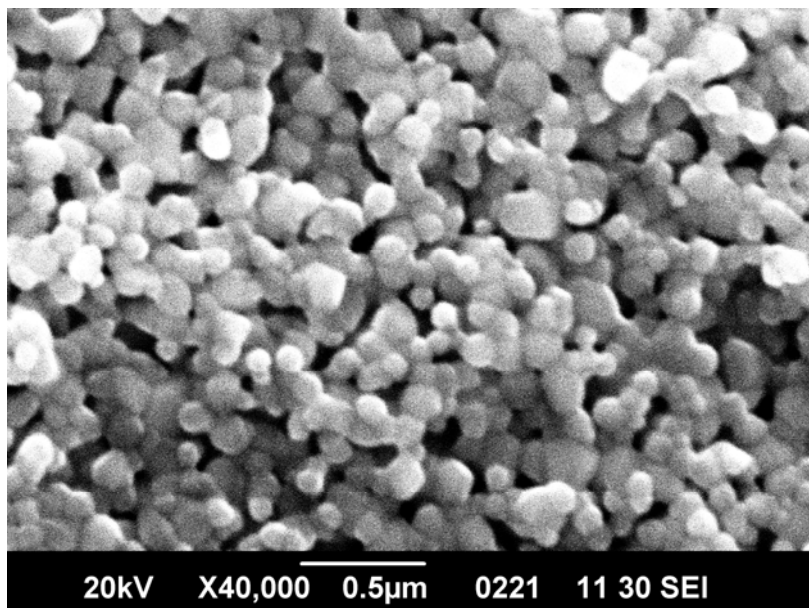
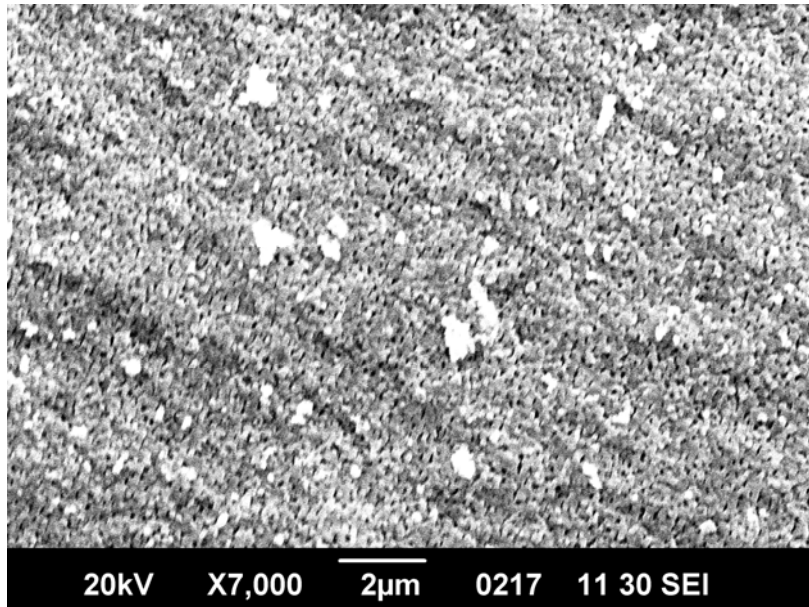
Παρατηρούμε όπως ήταν αναμενόμενο ότι το εμπορικό δείγμα ZnO παρουσιάζει ομοιογένεια, με ομοιόμορφους, καλοσχηματισμένους κόκκους ωσειδούς μορφής με μέγεθος περίπου 90nm. Η αυξημένη κρυσταλλικότητα του δείγματος αυτού οφείλεται στο γεγονός ότι έχει υποστεί ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία (σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή για τα αντίστοιχα συνθετικά δείγματα που θα εξετάσουμε παρακάτω).

12.2.2.2 Μέθοδος Κολλοειδούς-Γέλης (sol-gel)

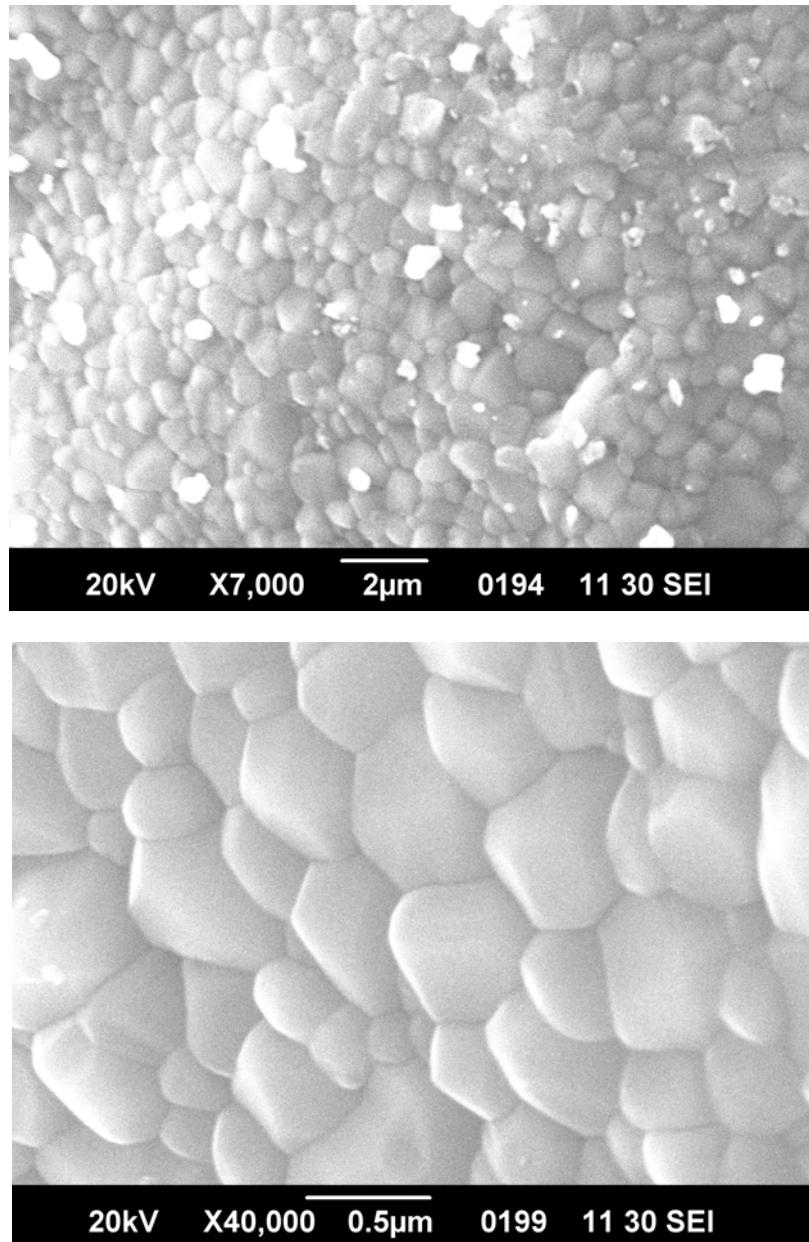
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των συνθετικών δειγμάτων που παρασκευάστηκαν μέσω της sol-gel διαδικασίας όπως περιγράφεται στην παράγραφο 9.2.1 με ανόπτηση στους 400, 600 και 900 °C, αντίστοιχα.



Σχήμα 12.6: Φωτογραφίες SEM για ZnO sol-gel στους 400 °C σε μεγέθυνση 7,000 (πάνω) και 40,000 φορές (κάτω).



Σχήμα 12.7: Φωτογραφίες SEM για ZnO sol-gel στους 600 °C σε μεγέθυνση 7,000 (πάνω) και 40,000 φορές (κάτω).



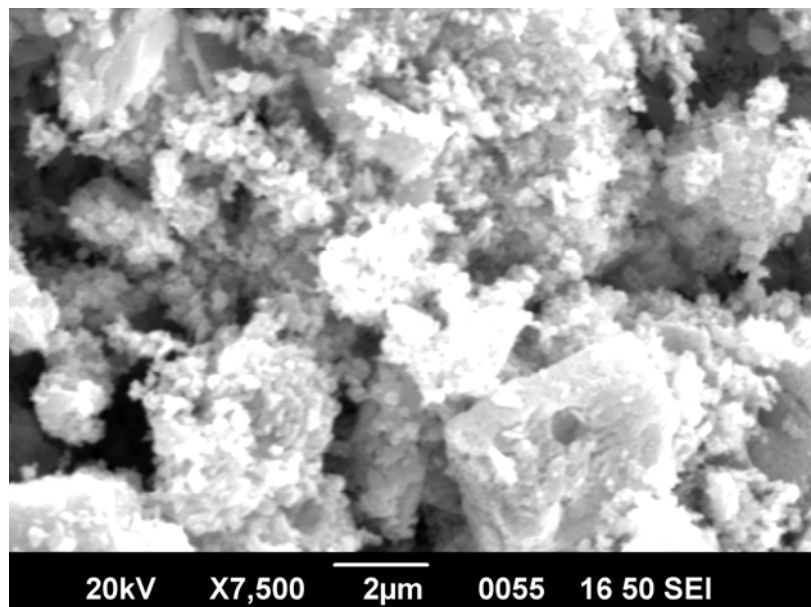
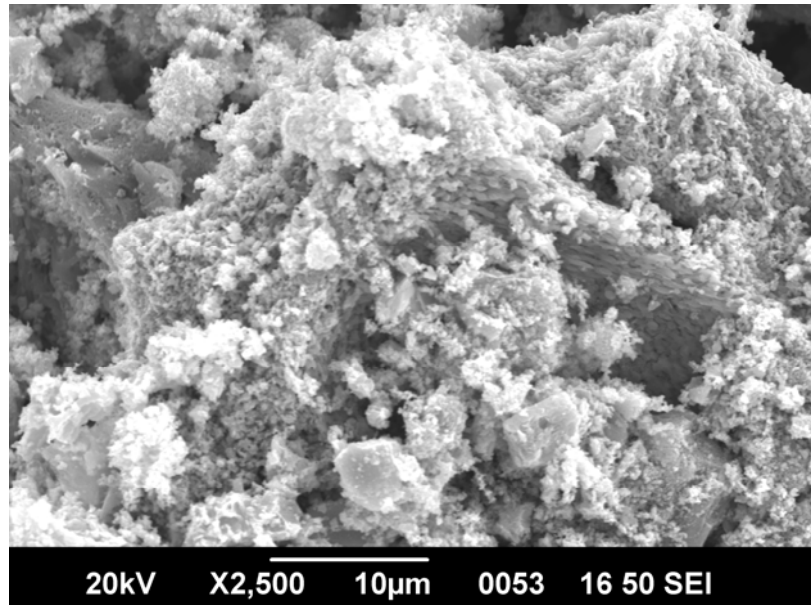
Σχήμα 12.8: Φωτογραφίες SEM για ZnO sol-gel στους 900 °C σε μεγέθυνση 7,000 (πάνω) και 40,000 φορές (κάτω).

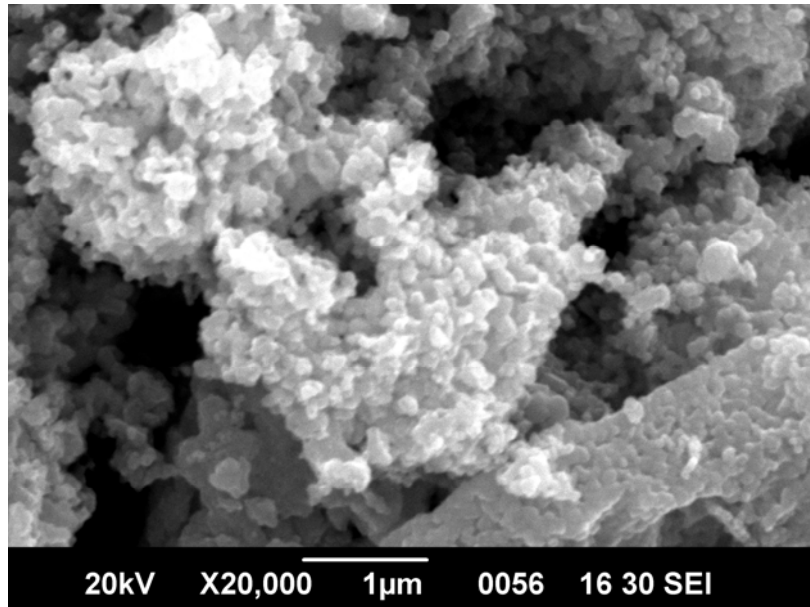
Από την παρατήρηση των παραπάνω εικόνων ένα πρώτο συμπέρασμα είναι ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των κόκκων του ZnO. Για ανόπτηση στους 400 °C το μέσο μέγεθος των σωματιδίων είναι περίπου 50-70 nm, στους 600 °C 150-200 nm, ενώ στους 900 °C 350-400 nm. Παράλληλα, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το δείγμα sol-gel 900 °C εμφανίζει ομογένεια, με ομοιόμορφους, καλοσχηματισμένους κόκκους εξαγωνικής μορφής με υψηλή πυκνότητα και λιγότερους πόρους. Το δείγμα ZnO sol-gel 600 °C παρουσιάζει λιγότερο ομοιόμορφους κόκκους, με αρκετά μεγάλα συσσωματώματα αλλά και σαφώς μεγαλύτερο πορώδες (περισσότερους πόρους). Τέλος το δείγμα που έχει υποστεί ανόπτηση στους 400 °C εμφανίζει μεν το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων (50-70nm) αλλά ταυτόχρονα περιέχει διάσπαρτα μεγάλα συσσωματώματα και

παρουσιάζει ανομοιομορφία στη χωρική κατανομή των κόκκων και αυξημένο μακροπορώδες.

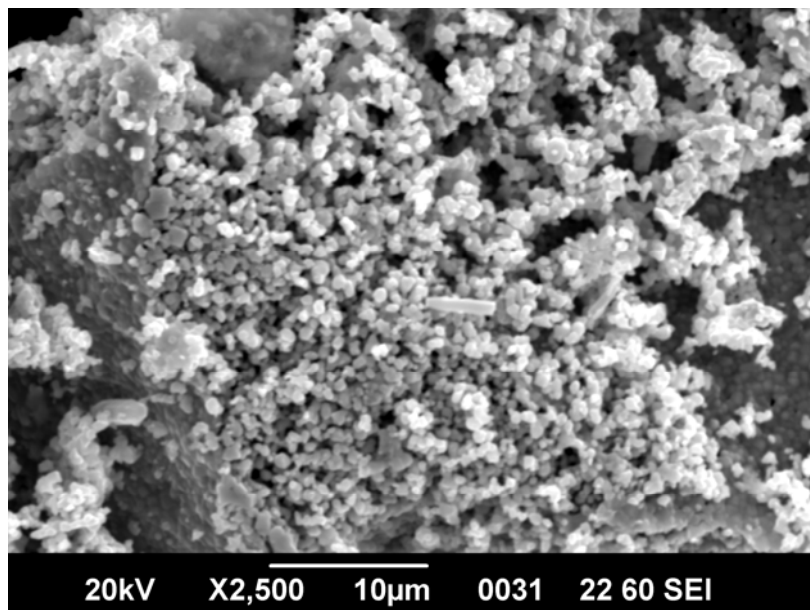
12.2.2.3 Μέθοδος Citrate Gel

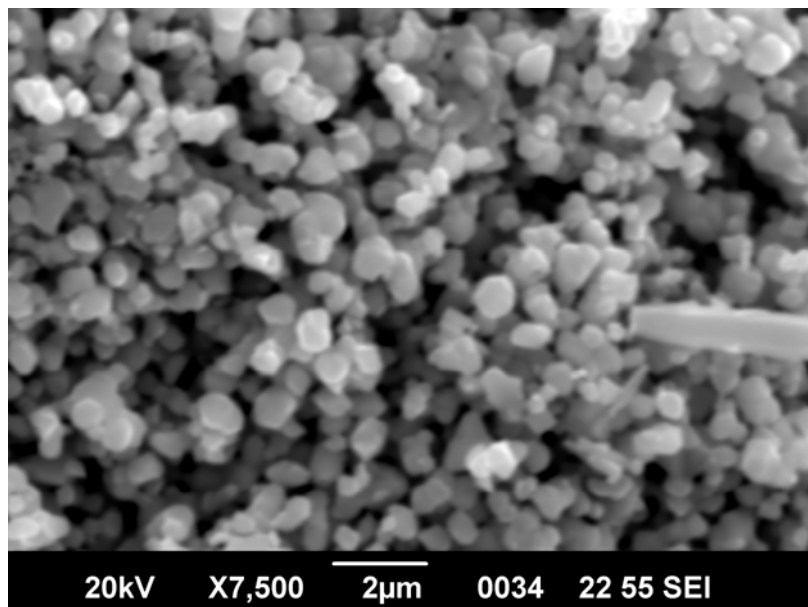
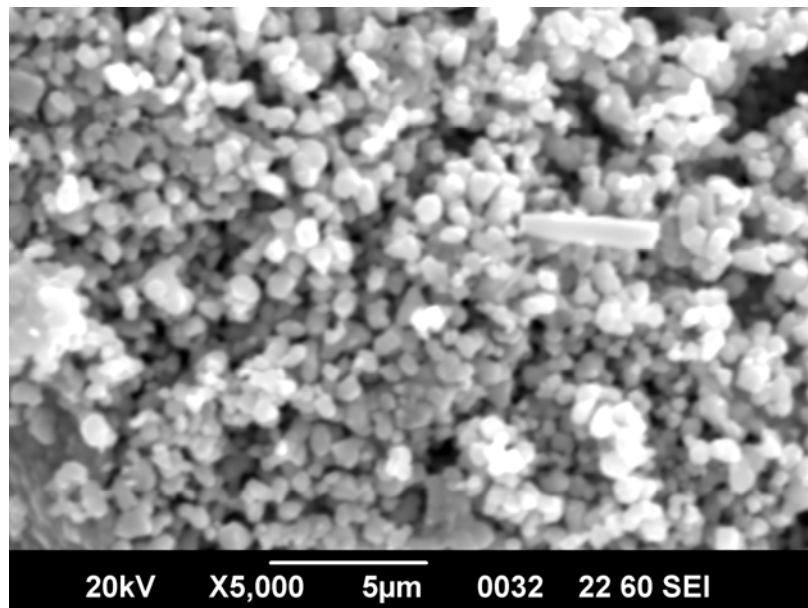
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των συνθετικών δειγμάτων που παρασκευάστηκαν μέσω της citrate gel διαδικασίας όπως περιγράφεται στην παράγραφο 9.2.2 με ανόπτηση στους 600 και 900 °C, αντίστοιχα.





Σχήμα 12.9: Φωτογραφίες SEM για ZnO citrate gel στους 600 °C σε μεγέθυνση 2,500 (πάνω) 7,500 φορές (μέση) 20,000 φορές (κάτω).



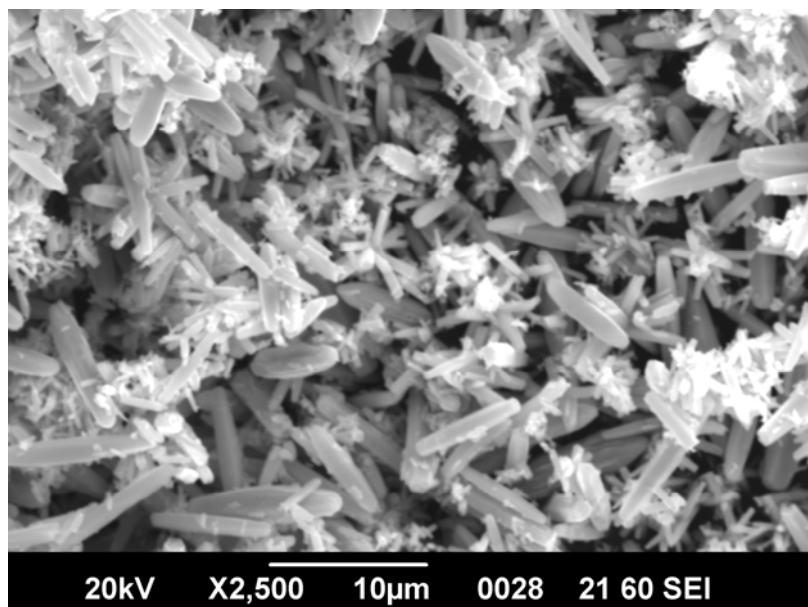
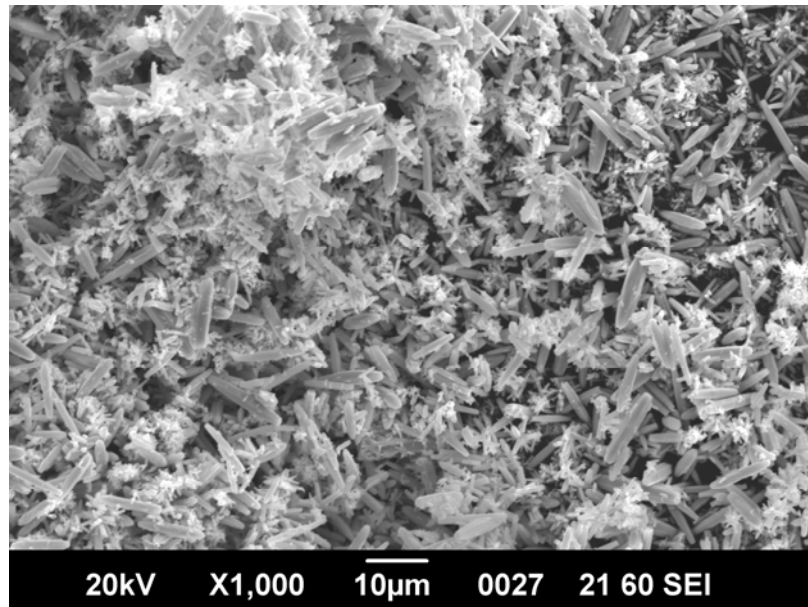


Σχήμα 12.10: Φωτογραφίες SEM για ZnO citrate gel στους 900 °C σε μεγέθυνση 2,500 (πάνω) 5,000 (μέση) 7,500 φορές (κάτω).

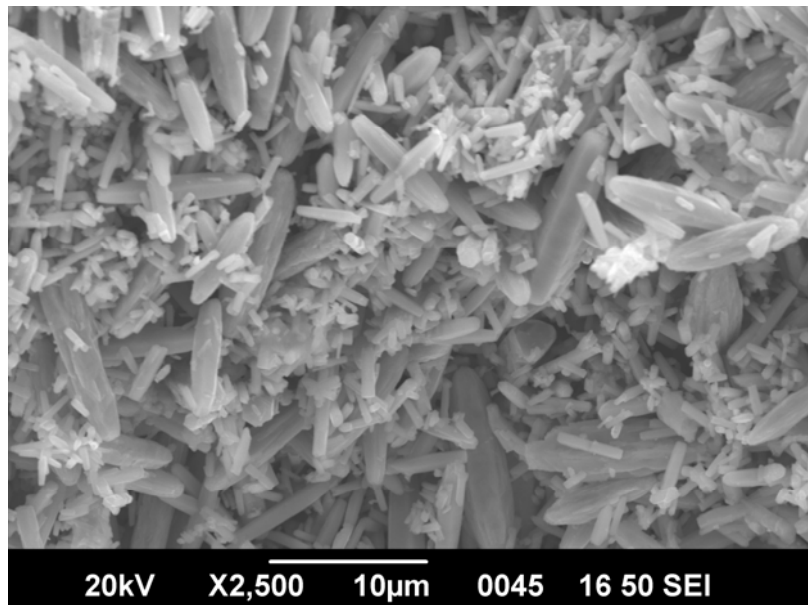
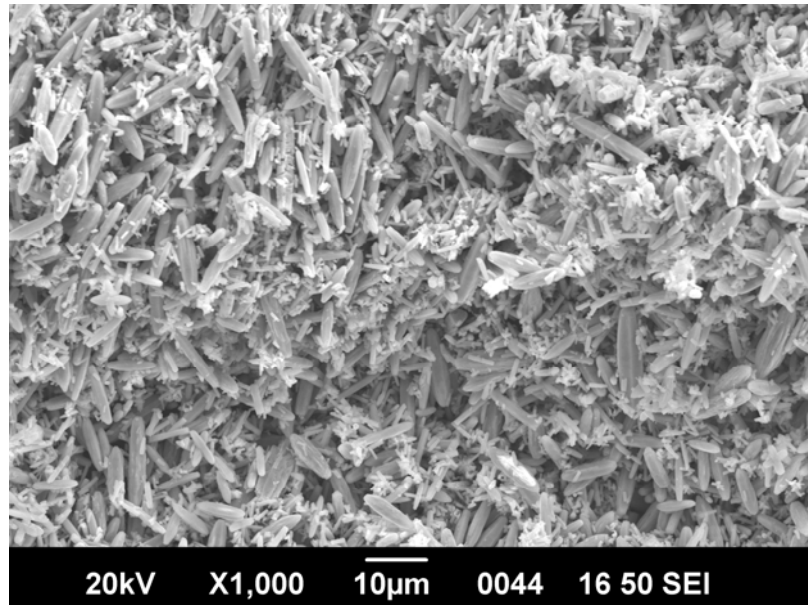
Από την παρατήρηση των παραπάνω εικόνων ένα πρώτο συμπέρασμα είναι ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των κόκκων του ZnO. Για ανόπτηση στους 600 °C, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων είναι περίπου 150-200 nm, ενώ στους 900 °C φτάνει στα 450-500 nm. Παράλληλα, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το δείγμα sol-gel 900 °C εμφανίζει ομογένεια, με ομοιόμορφους, καλοσηματισμένους κόκκους εξαγωνικής μορφής, με υψηλή πυκνότητα και λιγότερους πόρους. Το δείγμα ZnO sol-gel 600 °C παρουσιάζει εκτεταμένα συσσωματώματα ανομοιόμορφων σωματιδίων και πορώδη μορφολογία. Εμφανίζει επίσης συστοιχίες νανοράβδων με παράλληλο προσανατολισμό και ομοιόμορφες διαστάσεις (διάμετρος 200-300 nm, μήκος 2-3μm).

12.2.2.4 Μέθοδος ACG

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των συνθετικών δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την τεχνική ACG στους 95 °C όπως περιγράφεται στην παράγραφο 9.2.3 για χρόνους παραμονής στο πυραντήριο 5 και 24hr, αντίστοιχα.



Σχήμα 12.11: Φωτογραφίες SEM για ZnO ACG 95 °C για χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 5hr σε μεγέθυνση 1,000 (πάνω) και 2,500 φορές (κάτω).



Σχήμα 12.12: Φωτογραφίες SEM για ZnO ACG 95 °C για χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 24hr σε μεγέθυνση 1,000 (πάνω) και 2,500 φορές (κάτω).

Από την παρατήρηση των παραπάνω εικόνων SEM διαπιστώνουμε ότι τόσο για 5hr (σχήμα 12.11) όσο και για 24hr εναπόθεσης (σχήμα 12.12) σχηματίζονται μικρο- και νανοδομές ZnO αποτελούμενες από ράβδους εξαγωνικής διατομής, υποδηλώνοντας την ύπαρξη ZnO με κρυσταλλική δομή wurtzite, όπως άλλωστε προκύπτει από την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Ειδικότερα για 5hr σύνθεσης εμφανίζονται νανοδομές αποτελούμενες από συσσωματώματα νανοδομών με διάμετρο 300-400 nm και μήκος 1,5-2 µm. Παράλληλα όμως εμφανίζονται μεμονωμένες μικροράβδοι, σαφώς μεγαλύτερων και συνάμα ανομοιομορφών διαστάσεων με διάμετρο 1-3 µm και μήκος έως και 10-12 µm. Το δείγμα ZnO με 24hr σύνθεσης στους 95 °C εμφανίζει περισσότερες μικροράβδους με διάμετρο επίσης 1-3 µm και μήκος έως και 10-12 µm. Οι νανοδομές που αποτελούνται από

νανοράβδους διαμέτρου 300-400 nm και μήκος 1,5-3 μm είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες και καλύπτουν αρκετά μεγάλο τμήμα της συνολικής επιφάνειας του δείγματος.

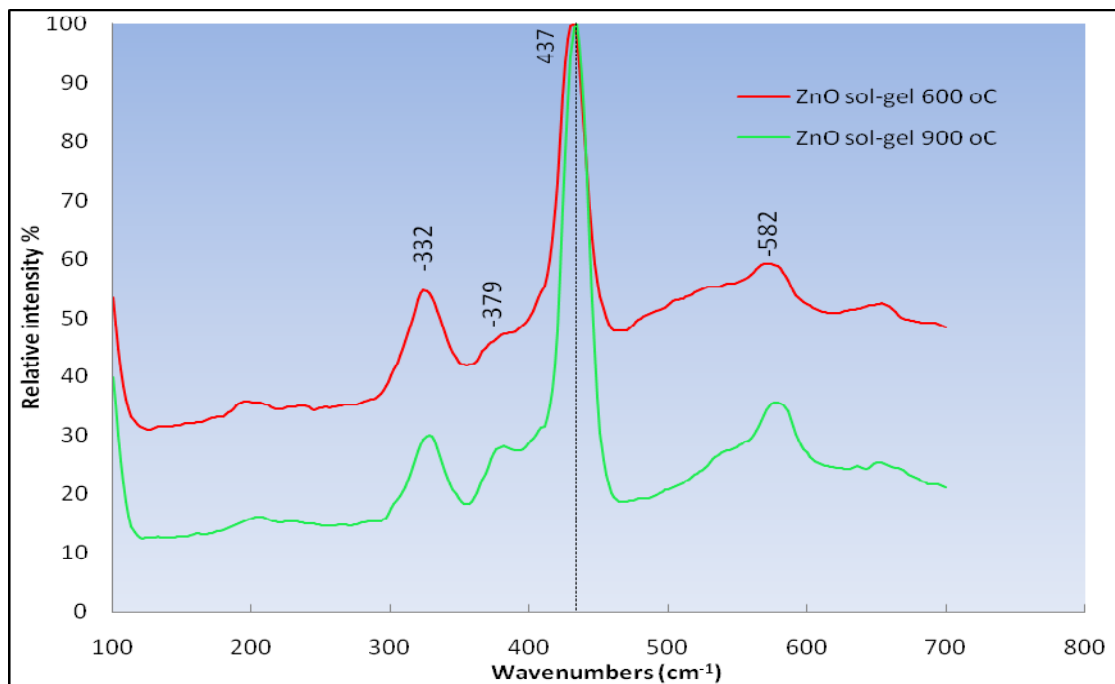
Συμπερασματικά, τα δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με την τεχνική ACG στους 95 °C για 5 και 24hr σύνθεσης παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες στη μορφολογία τους, αλλά και κάποιες μικρές διαφορές που αφορούν κυρίως την εντονότερη παρουσία μικροράβδων στο δείγμα των 24hr καθώς και την πιο ομοιόμορφη κατανομή των νανοδομών που αποτελούνται από νανοράβδους στο ίδιο δείγμα. Σε σχέση όμως με τα δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τις μεθόδους sol-gel και citrate gel στους 400-900 °C τα δείγματα από την τεχνική ACG στους 95 °C παρουσιάζουν εντελώς διαφορετική μορφολογία αλλά εξίσου καλή κρυσταλλικότητα.

12.2.3 Φασματοσκοπία Raman

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman, ανά μέθοδο σύνθεσης σκόνης καταλύτη μετά από επεξεργασία των αριθμητικών αποτελεσμάτων και γραφική απεικόνισή τους.

12.2.3.1 Μέθοδος Κολλοειδούς-Γέλης (sol-gel)

Στο σχήμα 12.13 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για τα συνθετικά δείγματα οξειδίου του ψευδαργύρου που παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασίες ανόπτησης 600, 900 °C με την τεχνική sol-gel (§9.2.1).

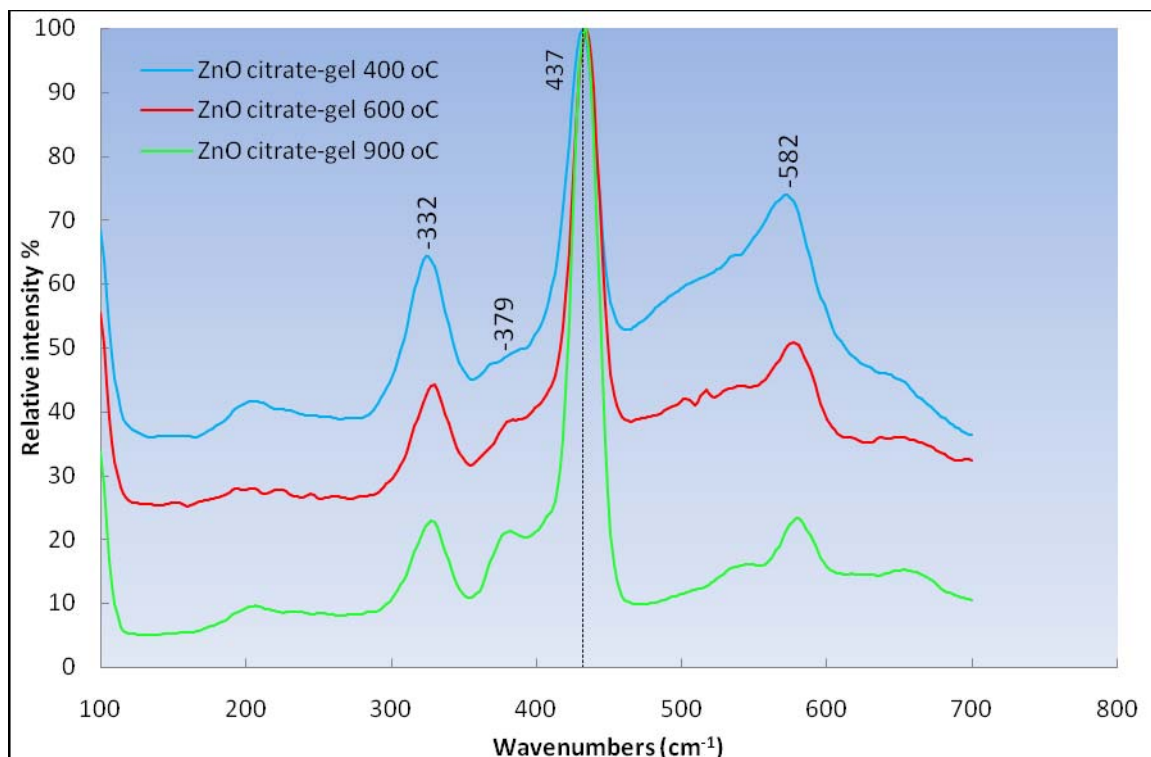


Σχήμα 12.13: Φάσματα Raman για τα συνθετικά δείγματα ZnO που παρασκευάστηκαν με την τεχνική sol-gel.

Οι συχνότητες που παρατηρούνται στα φάσματα Raman των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την τεχνική sol-gel είναι: 332 cm^{-1} , 379 cm^{-1} , 437 cm^{-1} ($E_2(\text{high})$) και 582 cm^{-1} που επιβεβαιώνονται στη βιβλιογραφία [53, 54]. Από αυτές τις κορυφές Raman, η $E_2(\text{high})$ στους 437 cm^{-1} που έχει την ισχυρότερη ένταση για όλα τα δείγματα αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική κορυφή του ZnO [53, 54]. Τα φάσματα Raman υποδηλώνουν ότι τα δείγματα νανοκόνων που συντέθηκαν με την τεχνική sol-gel έχουν χαρακτηριστικούς δεσμούς ZnO και είναι απαλλαγμένα από ανεπιθύμητες προσμίξεις. Ένα άλλο συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί από την παρατήρηση των παραπάνω φασμάτων είναι ότι αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης των συνθετικών κόνων, προκαλεί αύξηση της έντασης της $E_2(\text{high})$ κορυφής Raman με παράλληλη μείωση του πλάτους της. Αυτή η συμπεριφορά, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από την περιθλασιμετρία ακτίνων X, υποδεικνύει το σχηματισμό ZnO υψηλότερης κρυσταλλικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης.

12.2.3.2 Μέθοδος Citrate Gel

Στο σχήμα 12.14 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για τα συνθετικά δείγματα οξειδίου του ψευδαργύρου που παρασκευάστηκαν στους 400, 600 και 900 °C με την τεχνική citrate gel (§9.2.2).

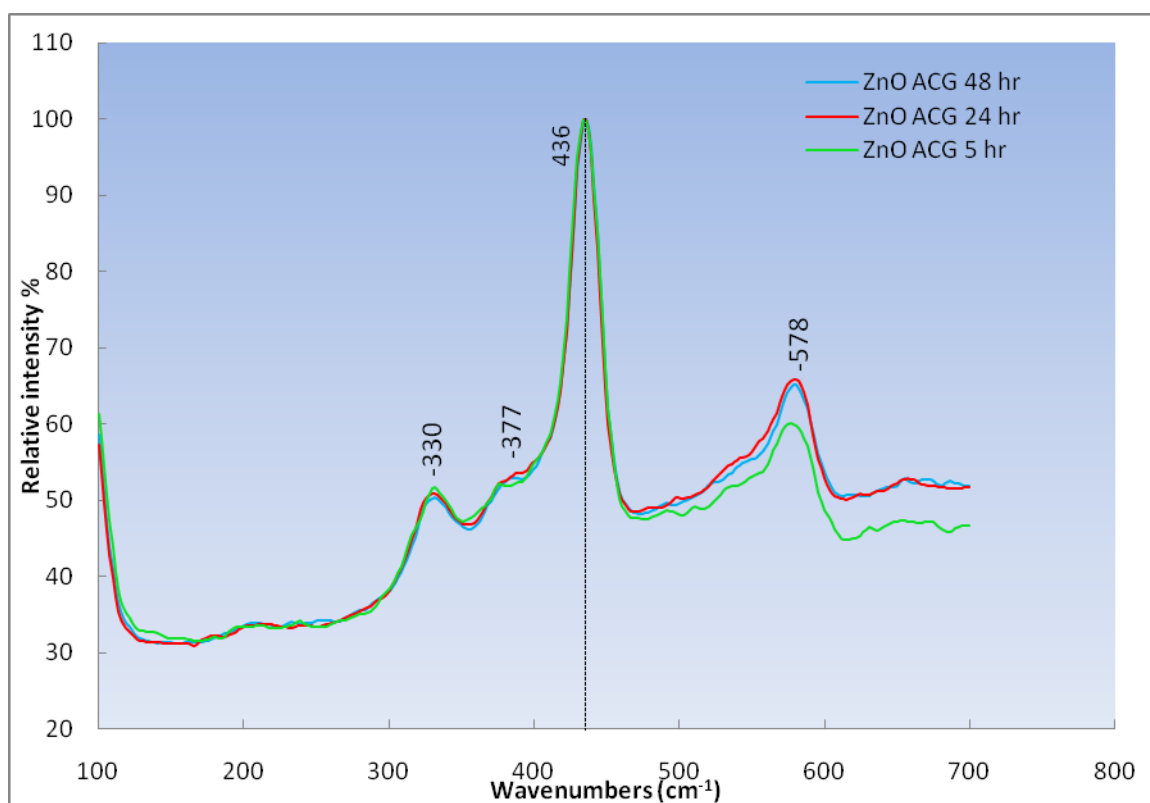


Σχήμα 12.14: Φάσματα Raman για τα συνθετικά δείγματα ZnO που παρασκευάστηκαν με την τεχνική citrate gel.

Οι συχνότητες που παρατηρούνται στα φάσματα Raman των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την τεχνική citrate gel είναι: 332 cm^{-1} , 379 cm^{-1} , 437 cm^{-1} ($E_2(\text{high})$) και 582 cm^{-1} που επιβεβαιώνονται στη βιβλιογραφία [53, 54]. Από αυτές τις κορυφές Raman, η $E_2(\text{high})$ στους 437 cm^{-1} που έχει την ισχυρότερη ένταση για όλα τα δείγματα αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική κορυφή του ZnO [53, 54]. Τα φάσματα Raman υποδηλώνουν ότι τα δείγματα νανοκόνων που συντέθηκαν με την τεχνική citrate gel έχουν χαρακτηριστικούς δεσμούς ZnO και είναι απαλλαγμένα από ανεπιθύμητες προσμίξεις. Παρατηρούμε επίσης ότι αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία έγινε η ανόπτηση των συνθετικών κόνων, προκαλεί αύξηση της έντασης της E_2 κορυφής Raman με παράλληλη μείωση του πλάτους της. Συνεπώς όπως έχει αποδειχθεί από την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης για τα δείγματα που έχουν παρασκευαστεί με την τεχνική citrate gel από τους 400 στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ οδηγεί στο σχηματισμό ZnO υψηλότερης κρυσταλλικότητας.

12.2.3.3 Μέθοδος ACG

Στο σχήμα 12.15 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για τα συνθετικά δείγματα οξειδίου του ψευδαργύρου που παρασκευάστηκαν με την τεχνική ACG (§9.3) για 5, 24 και 48 hr εναπόθεσης στους $95\text{ }^\circ\text{C}$.



Σχήμα 12.15: Φάσματα Raman για τα συνθετικά δείγματα ZnO που παρασκευάστηκαν με την τεχνική ACG για 5, 24 και 48 hr στους $95\text{ }^\circ\text{C}$.

Οι συχνότητες που παρατηρούνται στα φάσματα Raman των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την τεχνική ACG είναι: 330 cm^{-1} , 377 cm^{-1} , 436 cm^{-1} ($E_2(\text{high})$) και 578 cm^{-1} που επιβεβαιώνονται στη βιβλιογραφία [53, 54]. Από αυτές τις κορυφές

Raman η E_2 (high) στους 436 cm^{-1} που έχει την ισχυρότερη ένταση για όλα τα δείγματα αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική κορυφή του ZnO [53, 54]. Τα φάσματα Raman υποδηλώνουν ότι τα δείγματα νανοκόνων που συντέθηκαν με την τεχνική ACG έχουν χαρακτηριστικούς δεσμούς ZnO και είναι απαλλαγμένα από ανεπιθύμητες προσμίξεις. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα φάσματα Raman για τα τρία δείγματα που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο ACG στους $95\text{ }^\circ\text{C}$ για χρόνο σύνθεσης 5, 24 και 48 hr είναι σχεδόν πανομοιότυπα, υποδεικνύοντας τον κυρίαρχο ρόλο της θερμοκρασίας στο σχηματισμό των δεσμών του ZnO έναντι του χρόνου σύνθεσης (βλ. και τα αποτελέσματα από την περιθλασιμετρία ακτίνων X στην §12.2.1.4).

12.3 Αποτελέσματα Φωτοκατάλυσης

12.3.1 Εισαγωγή - Διαδικασία Προσρόφησης

Όπως αναφέρθηκε και στην περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας, πριν από τη διαδικασία φωτοκατάλυσης για τον έλεγχο της απόδοσης των δειγμάτων ZnO στον αποχρωματισμό και υποβάθμιση του υδατικού διαλύματος της χρωστικής (methylene blue, MB) με τη βοήθεια υπερϊώδους και/ή ορατής ακτινοβολίας, προηγήθηκε η διαδικασία της προσρόφησης (§11.2.2). Κατά τη διαδικασία της προσρόφησης, τα αιωρήματα καταλύτη/χρωστικής αφέθηκαν σε ανάδευση για κάποιο χρόνο, απουσία ακτινοβολίας, μέχρι το σύστημα να έρθει σε ισορροπία προσρόφησης-εκρόφησης της χρωστικής στην επιφάνεια του καταλύτη, ώστε να εκτιμηθεί η συμβολή της προσρόφησης στη συνολική διαδικασία αποχρωματισμού και υποβάθμισης των διαλυμάτων της χρωστικής.

Από την παραπάνω διαδικασία προέκυψε ότι δεν υφίσταται σημαντική προσρόφηση της χρωστικής στην επιφάνεια του καταλύτη. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί λόγω των απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ της κατιοντικής χρωστικής MB και της θετικά φορτισμένης επιφάνειας του καταλύτη στο υδατικό διάλυμα (το ισοηλεκτρικό σημείο για το ZnO είναι στο $\text{pH } 9\pm 0,3$, άρα για pH γύρω στο 7-7,5 η επιφάνεια του καταλύτη είναι θετικά φορτισμένη).

12.3.2 Διαδικασία Φωτοκατάλυσης

Μετά τη διαδικασία της προσρόφησης κάθε δείγματος, ακολούθησε η διαδικασία φωτοκατάλυσης όπως περιγράφεται αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο (§11.2.3), ώστε να εκτιμηθεί η ικανότητα της εμπορικής και των συνθετικών φωτοκαταλυτικών κόνων στον αποχρωματισμό-υποβάθμιση των πρότυπων διαλυμάτων της χρωστικής MB.

Κατά τη διαδικασία της φωτοκατάλυσης, το αιώρημα χρωστικής-καταλύτη μεταφέρεται στον ειδικό φωτοαντιδραστήρα, όπου αφήνεται σε ανάδευση στις 500 rpm για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, υπό ακτινοβολία, με τη χρήση των ειδικών λυχνιών TQ ή TQ Z1, ισχύος 150W η κάθε μία. Εκτός από τις δύο αυτές διαφορετικές λυχνίες, χρησιμοποιήθηκαν και τρία διαφορετικά περιβλήματα (υποδοχές λαμπτήρων) Duran 50, M380 και Quartz με σκοπό να εκτιμηθεί η συμβολή

του μήκους κύματος στην αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Τα αποτελέσματα όλων των παραπάνω πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, παρουσιάζονται και περιγράφονται πιο αναλυτικά στην παρούσα παράγραφο.

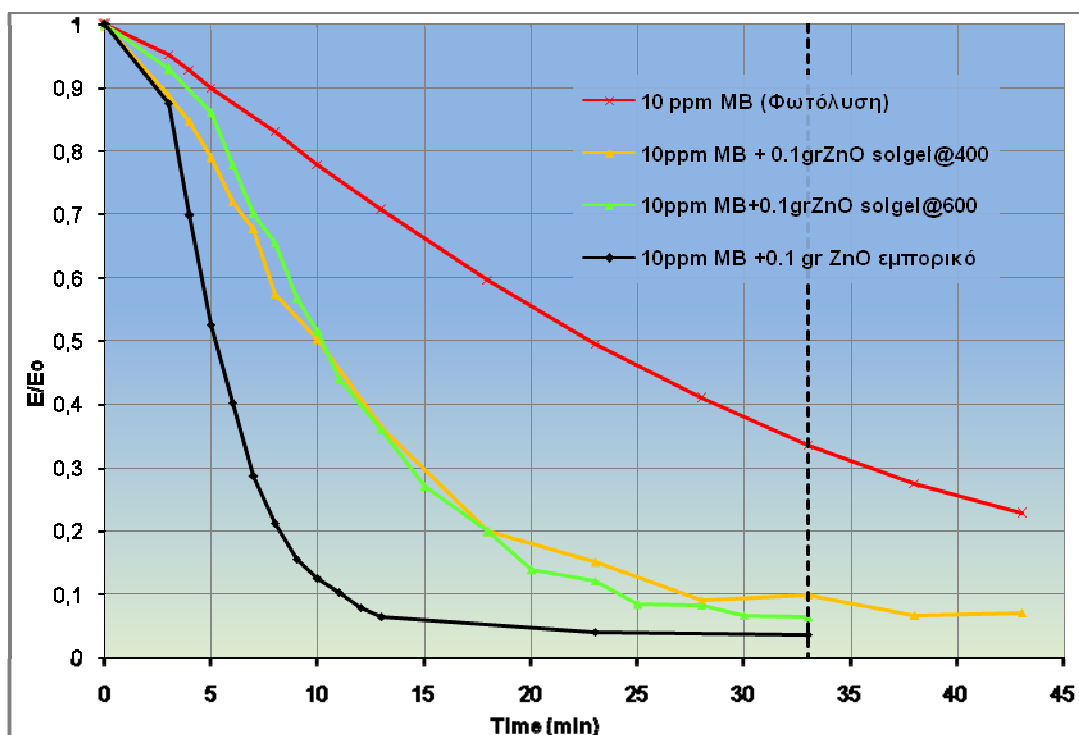
12.3.2.1 Μέθοδος Κολλοειδούς-Γέλης (sol-gel)

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων φωτοκατάλυσης με χρήση εμπορικού καταλύτη (Zinc Oxide Nanopowder<100nm, Aldrich) και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel. Η ακτινοβόλησή τους μέσα στο φωτοαντιδραστήρα έγινε με τρεις τρόπους:

- Με τη χρήση του συστήματος λυχνίας TQ και του περιβλήματος Quartz, με επιτρεπόμενο διερχόμενο μήκος κύματος ακτινοβολίας >(190-200) nm. Για συντομία το σύστημα αυτό λυχνίας και περιβλήματος θα αναφέρεται στο εξής ως σύστημα TQ-Quartz.
- Με τη χρήση του συστήματος λυχνίας TQ-Z1 και του γυάλινου περιβλήματος Duran 50, με επιτρεπόμενο διερχόμενο μήκος κύματος ακτινοβολίας >300 nm. Για συντομία το σύστημα αυτό λυχνίας και περιβλήματος θα αναφέρεται στο εξής ως σύστημα TQZ1-Duran50.
- Με τη χρήση του συστήματος λυχνίας TQ και του γυάλινου περιβλήματος M380, με επιτρεπόμενο διερχόμενο μήκος κύματος ακτινοβολίας >380 nm. Για συντομία το σύστημα αυτό λυχνίας και περιβλήματος θα αναφέρεται στο εξής ως σύστημα TQ-M380.

12.3.2.1.1 Λυχνία TQ με Περίβλημα Quartz (TQ-Quartz)

Στο σχήμα 12.16 παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO καθώς και δύο συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με την τεχνική sol-gel και έχουν υποστεί ανόπτηση στους 400 και 600 °C. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν 0,2 gr/L (§11.2.1), ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 500 rpm, ενώ τα αρχικά διαλύματα-αιωρήματα ήταν στο φυσικό pH ($\approx 7,5$) και σε θερμοκρασία δωματίου (≈ 20 °C). Η θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης των διαλυμάτων-αιωρημάτων με το σύστημα TQ-Quartz παρέμενε σταθερή περίπου στους 28 °C, λόγω του συστήματος ψύξης με την κυκλοφορία νερού ανάμεσα στα τοιχώματά του ενώ ο συνολικός χρόνος ακτινοβόλησης των αιωρημάτων ήταν διαφορετικός ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητικός αποχρωματισμός για το κάθε δείγμα.



Σχήμα 12.16: Αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel και έχουν υποστεί ανόπτηση στους 400 και 600 °C, συγκέντρωσης 0,2 gr/L.

Τα συνολικά επί τοις εκατό ποσοστά απόδοσης της φωτόλυσης και της φωτοκατάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 12.1. Ως χρόνος ακτινοβόλησης των διαλυμάτων-αιωρημάτων επιλέχθηκε εκείνος που αντιστοιχεί στο πέρας της φωτοκατάλυσης (αποχρωματισμός) του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB με τη χρήση εμπορικής σκόνης ZnO, δηλαδή τα 33 min (διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα 12.16). Η ποσότητα της σκόνης ZnO που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρή (0,2 gr/L) σε σχέση με τη βιβλιογραφία, ώστε να εξετασθεί εάν έχουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα με μικρό κόστος (μικρές συγκεντρώσεις καταλύτη και κατά συνέπεια μικρό λειτουργικό κόστος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας).

Δείγματα	Απόδοση Φωτόλυσης-Φωτοκατάλυσης %
MB 10 ppm	66,5
ZnO sol-gel@400 °C	90,2
ZnO sol-gel@600 °C	94,5
ZnO Εμπορικό	97,0

Πίνακας 12.1: Επί τοις εκατό αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel και έχουν υποστεί ανόπτηση στους 400 και 600 °C, συγκέντρωσης 0,2 gr/L για χρόνο ακτινοβόλησης t=33 min.

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 12.16, όλα τα πειράματα φωτοκατάλυσης με χρήση καταλύτη ZnO παρουσιάζουν απόδοση αποχρωματισμού μεγαλύτερη από ότι το πείραμα φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) για χρόνο ακτινοβολίας 33 min. Έτσι, μπορούμε να συμπεράνουμε πως όντως λαμβάνει χώρα φωτοκαταλυτική διεργασία με την ενεργοποίηση του καταλύτη από την ακτινοβολία και την περαιτέρω οξειδωση του διαλύματος της χρωστικής, είτε άμεσα στην επιφάνεια των καταλυτών από τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη e^-/h^+ , είτε έμμεσα με τη δημιουργία ριζών $\cdot\text{OH}$ από τα ιόντα OH^- στην επιφάνεια του καταλύτη.

Σύμφωνα με τον πίνακα 12.1, η σειρά αποτελεσματικότητας των δειγμάτων καταλύτη στον αποχρωματισμό της χρωστικής MB στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες έχει ως εξής:

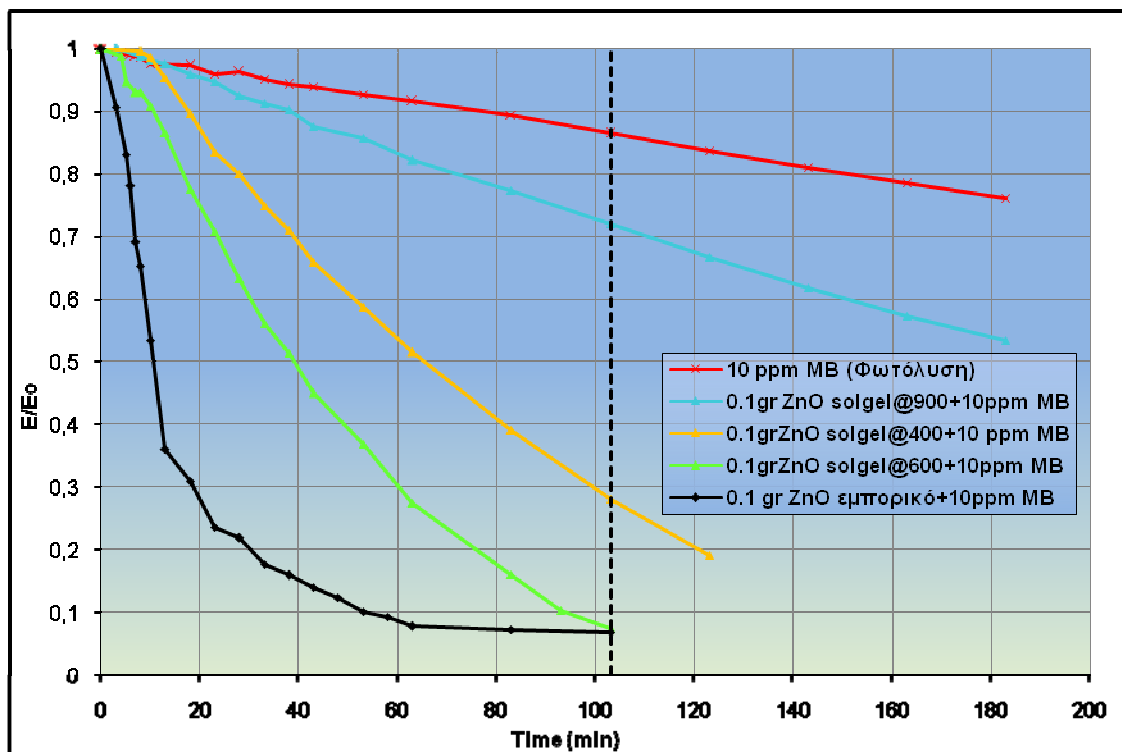
ZnO Εμπορικό > ZnO sol-gel@600°C > ZnO sol-gel@400°C > MB 10 ppm

Παρατηρούμε ότι το δείγμα ZnO sol-gel@600°C παρουσιάζει απόδοση αποχρωματισμού 94,5% πολύ κοντά σε αυτή του εμπορικού (97%) στα 33min ακτινοβολίας. Το δείγμα ZnO sol-gel@400°C έχει ελαφρώς μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση στα 33 min, επιτυγχάνοντας αποχρωματισμό του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB κατά 90,2%. Για μικρότερους όμως χρόνους ακτινοβολίας, οι διαφορές που παρατηρούνται στα ποσοστά αποχρωματισμού του διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm και κατά συνέπεια στη φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων είναι σαφώς μεγαλύτερες. Έτσι στα πρώτα 15 min έκθεσης στην ακτινοβολία του συστήματος TQ-Quartz τα ποσοστά αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB είναι 94%, 72% και 70% για τα δείγματα ZnO Εμπορικό, sol-gel@600°C και sol-gel@400°C αντίστοιχα. Η ελαφρώς καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση του εμπορικού καταλύτη για 33 min ακτινοβολίας και ο σαφώς γρηγορότερος ρυθμός αποχρωματισμού του διαλύματος MB 10 ppm που επιτυγχάνει, οφείλονται στην καλύτερη κρυσταλλικότητα (βλ. σχήμα 12.5) αλλά και στο μικρότερο μέγεθος κόκκων (<100nm) που παρουσιάζει το εν' λόγω δείγμα. Από την άλλη μεριά, το δείγμα ZnO sol-gel@600°C παρουσιάζει καλύτερη κρυσταλλικότητα αλλά μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων σε σχέση με το δείγμα ZnO sol-gel@400°C, με αποτέλεσμα τα δύο δείγματα να εμφανίζουν τελικά παραπλήσια ποσοστά αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος MB. Παρόλα αυτά και τα τρία δείγματα φωτοκαταλυτών παρουσιάζουν μεγάλη απόδοση αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB. Αυτό έχει να κάνει με το γεγονός ότι το σύστημα TQ/Quartz επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με $\lambda > (190-200)$ nm και ισχύος $58-60 \text{ mW/cm}^2$ σε απόσταση 1-1,5 cm από το εξωτερικό τοίχωμα του περιβλήματος, επιτρέποντας έτσι στο ZnO την απορρόφηση ακτινοβολίας υψηλής σχετικά ισχύος για ένα εκτεταμένο εύρος μηκών κύματος και κατά συνέπεια την αποδόμηση (αποχρωματισμό) του υδατικού διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm.

12.3.2.1.2 Λυχνία TQ-Z1 με Περίβλημα Duran 50 (TQZ1-Duran50)

Στο σχήμα 12.17 παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO

καθώς και τριών συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με την τεχνική sol-gel και έχουν υποστεί ανόπτηση στους 400, 600 και 900 °C. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν 0,2 gr/L (§11.2.1), ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 500 rpm, ενώ τα αρχικά διαλύματα-αιωρήματα ήταν στο φυσικό pH ($\approx 7,5$) και σε θερμοκρασία δωματίου (≈ 20 °C). Η θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης των διαλυμάτων-αιωρημάτων με το σύστημα TQZ1-Duran50 παρέμενε σταθερή περίπου στους 25 °C, λόγω του συστήματος ψύξης με την κυκλοφορία νερού ανάμεσα στα τοιχώματά του ενώ ο συνολικός χρόνος ακτινοβόλησης των αιωρημάτων ήταν διαφορετικός ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητικός αποχρωματισμός για το κάθε δείγμα.



Σχήμα 12.17: Αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel και έχουν υποστεί ανόπτηση στους 400, 600 και 900 °C, συγκέντρωσης 0,2 gr/L.

Τα συνολικά επί τοις εκατό ποσοστά απόδοσης της φωτόλυσης και της φωτοκατάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 12.2. Ως χρόνος ακτινοβόλησης των διαλυμάτων-αιωρημάτων επιλέχθηκε εκείνος που αντιστοιχεί στο πέρας της φωτοκατάλυσης (αποχρωματισμός) του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB με τη χρήση εμπορικής σκόνης ZnO δηλαδή τα 103 min (διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα 12.17). Η ποσότητα της σκόνης ZnO που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρή (0,2 gr/L) σε σχέση με τη βιβλιογραφία, ώστε να εξετασθεί εάν έχουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα με μικρό κόστος (μικρές συγκεντρώσεις καταλύτη και κατά συνέπεια μικρό λειτουργικό κόστος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας).

Δείγματα	Απόδοση Φωτόλυσης- Φωτοκατάλυσης %
MB 10 ppm	13,0
ZnO sol-gel@400 °C	72,5
ZnO sol-gel@600 °C	93,0
ZnO sol-gel@900 °C	27,5
ZnO Εμπορικό	93,2

Πίνακας 12.2: Επί τοις εκατό αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel και έχουν υποστεί ανόπτηση στους 400, 600 και 900 °C, συγκέντρωσης 0,2 gr/L για χρόνο ακτινοβολήσης t=103 min.

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 12.17, όλα τα πειράματα φωτοκατάλυσης με χρήση καταλύτη ZnO παρουσιάζουν απόδοση αποχρωματισμού μεγαλύτερη από ότι το πείραμα φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) για χρόνο ακτινοβολήσης 103 min. Έτσι, μπορούμε να συμπεράνουμε πως όντως λαμβάνει χώρα φωτοκαταλυτική διεργασία με την ενεργοποίηση του καταλύτη από την ακτινοβολία και την περαιτέρω οξείδωση του διαλύματος της χρωστικής, είτε άμεσα στην επιφάνεια των καταλυτών από τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη e^-/h^+ , είτε έμμεσα με τη δημιουργία ριζών $\cdot OH$ από τα ιόντα OH^- στην επιφάνεια του καταλύτη.

Σύμφωνα με τον πίνακα 12.2, η σειρά αποτελεσματικότητας των δειγμάτων καταλύτη στον αποχρωματισμό της χρωστικής MB στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες έχει ως εξής:

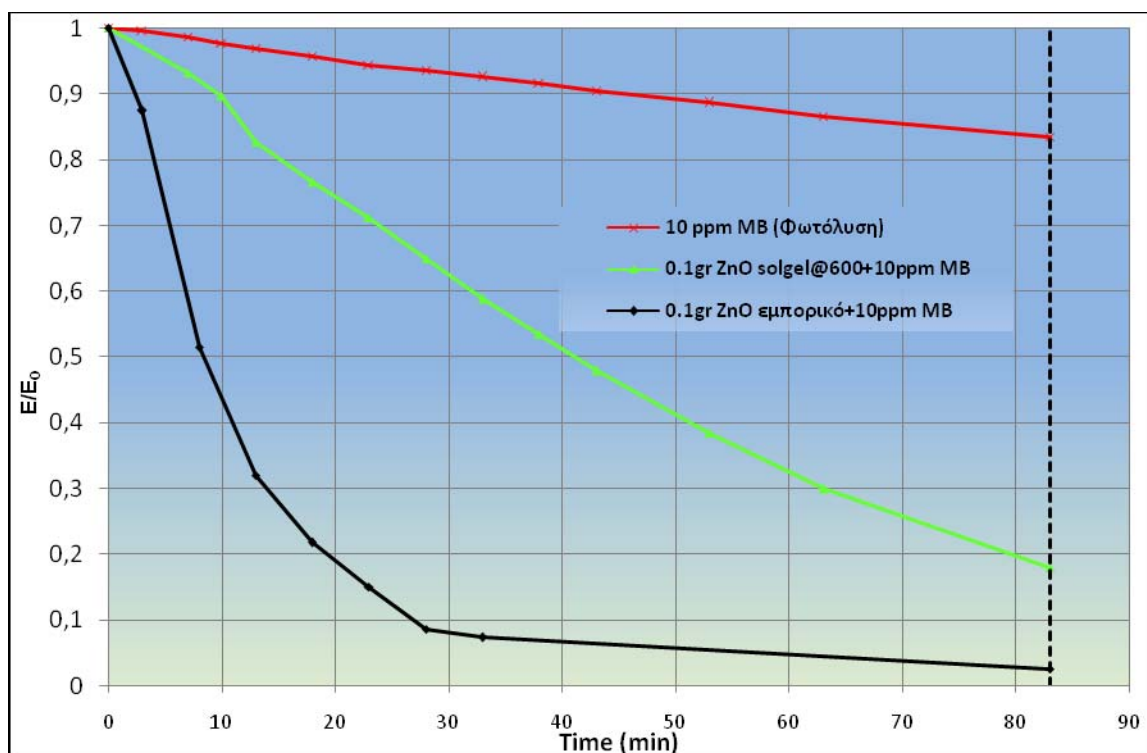
ZnO Εμπορικό > ZnO sol-gel@600°C > ZnO sol-gel@400°C > ZnO sol-gel@900°C > MB 10 ppm

Παρατηρούμε ότι το δείγμα ZnO sol-gel@600°C παρουσιάζει απόδοση αποχρωματισμού 93,0% πολύ κοντά σε αυτή του εμπορικού (93,2%) στα 103 min ακτινοβολήσης. Το δείγμα ZnO sol-gel@400°C έχει μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση στα 103 min, επιτυγχάνοντας αποχρωματισμό του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB κατά 72,5% ενώ το δείγμα ZnO sol-gel@900°C έχει αρκετά μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση στον ίδιο χρόνο, επιτυγχάνοντας αποχρωματισμό του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB κατά μόλις 27,5%. Για μικρότερους χρόνους ακτινοβολήσης, οι διαφορές που παρατηρούνται στα ποσοστά αποχρωματισμού του διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm και κατά συνέπεια στη φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων είναι σημαντικές μεταξύ όλων των δειγμάτων ZnO. Έτσι στα πρώτα 20 min έκθεσης στην ακτινοβολία του συστήματος TQZ1-Duran50 τα ποσοστά αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB είναι 68%, 25%, 13% και 0,45% για τα δείγματα ZnO Εμπορικό, sol-gel@600°C, sol-gel@400°C και sol-gel@900°C, αντίστοιχα. Η ελαφρώς καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση του εμπορικού καταλύτη σε σχέση με το δείγμα ZnO sol-gel@600°C για 103 min ακτινοβολήσης και ο σαφώς γρηγορότερος ρυθμός αποχρωματισμού του διαλύματος MB 10 ppm που επιτυγχάνει, οφείλονται στην

καλύτερη κρυσταλλικότητα (βλ. σχήμα 12.5) αλλά και στο μικρότερο μέγεθος κόκκων (<100nm) που παρουσιάζει το εν' λόγω δείγμα. Από την άλλη μεριά, το δείγμα ZnO sol-gel@600°C παρουσιάζει καλύτερη κρυσταλλικότητα αλλά μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων σε σχέση με το δείγμα ZnO sol-gel@400°C και χειρότερη κρυσταλλικότητα και μικρότερο μέγεθος κόκκων σε σχέση με το δείγμα ZnO sol-gel@900°C, με αποτέλεσμα τα τρία δείγματα να εμφανίζουν τις διαφορές που καταγράφηκαν πιο πάνω στα ποσοστά αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος MB. Παρόλα αυτά και τα τέσσερα δείγματα φωτοκαταλυτών παρουσιάζουν αποχρωματισμό του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB. Αυτό έχει να κάνει με το γεγονός ότι το σύστημα TQZ1-Duran50 επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με $\lambda > 300$ nm και ισχύος 38-43 mW/cm² σε απόσταση 1-1,5 cm από το εξωτερικό τοίχωμα του περιβλήματος, επιτρέποντας έτσι στο ZnO την απορρόφηση ακτινοβολίας υψηλής σχετικά ισχύος για ένα μεγάλο εύρος μηκών κύματος και κατά συνέπεια την αποδόμηση (αποχρωματισμό) του υδατικού διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm.

12.3.2.1.3 Λυχνία TQ με Περίβλημα M380 (TQ-M380)

Στο σχήμα 12.18 παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα φωτόλυσης (απουσίας καταλύτη) της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO καθώς και του συνθετικού δείγματος ZnO που έχει παρασκευαστεί με την τεχνική sol-gel και έχει υποστεί ανόπτηση στους 600 °C. Η επιλογή του συγκεκριμένου συνθετικού καταλύτη έγινε με κριτήριο την υψηλότερη θέση στη σειρά αποτελεσματικότητας φωτοκατάλυσης που προέκυψε από τα συστήματα TQ-Quartz και TQZ1-Duran50 που εξετάστηκαν προηγουμένως, στην οποία κατέχει την αμέσως καλύτερη θέση μετά το εμπορικό ZnO. Έχει λοιπόν ενδιαφέρον να εξεταστεί και στο παρόν σύστημα (TQ-M380) η απόδοση του συγκεκριμένου φωτοκαταλύτη, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της ισχύος και του μήκους κύματος της ακτινοβολίας στη φωτοκαταλυτική του απόδοση. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν 0,2 gr/L (§11.2.1), ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 500 rpm, ενώ τα αρχικά διαλύματα-αιωρήματα ήταν στο φυσικό pH ($\approx 7,5$) και σε θερμοκρασία δωματίου (≈ 20 °C). Η θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης των διαλυμάτων-αιωρημάτων με το σύστημα TQ-M380 παρέμενε σταθερή περίπου στους 26 °C, λόγω του συστήματος ψύξης με την κυκλοφορία νερού ανάμεσα στα τοιχώματά του.



Σχήμα 12.18: Αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικού δείγματος ZnO που έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel και έχει υποστεί ανόπτηση στους 600 °C, συγκέντρωσης 0,2 gr/L.

Τα συνολικά επί τοις εκατό ποσοστά απόδοσης της φωτόλυσης και της φωτοκατάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 12.3. Ως χρόνος ακτινοβολήσης των διαλυμάτων-αιωρημάτων επιλέχθηκε εκείνος που αντιστοιχεί στο πέρας της φωτοκατάλυσης (αποχρωματισμός) του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB με τη χρήση εμπορικής σκόνης ZnO δηλαδή τα 83 min (διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα 12.18). Η ποσότητα της σκόνης ZnO που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρή (0,2 gr/L) σε σχέση με τη βιβλιογραφία, ώστε να εξετασθεί εάν έχουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα με μικρό κόστος (μικρές συγκεντρώσεις καταλύτη και κατά συνέπεια μικρό λειτουργικό κόστος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας).

Δείγματα	Απόδοση Φωτόλυσης-Φωτοκατάλυσης %
MB 10 ppm	16,0
ZnO sol-gel@600 °C	82,0
ZnO Εμπορικό	97,5

Πίνακας 12.3: Επί τοις εκατό αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικού δείγματος ZnO που έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel και έχει

υποστεί ανόπτηση στους 600 °C, συγκέντρωσης 0,2 gr/L για χρόνο ακτινοβόλησης t=83 min.

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 12.18, όλα τα πειράματα φωτοκατάλυσης με χρήση καταλύτη ZnO παρουσιάζουν απόδοση αποχρωματισμού μεγαλύτερη από ότι το πείραμα φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) για χρόνο ακτινοβόλησης 83 min. Έτσι, μπορούμε να συμπεράνουμε πως όντως λαμβάνει χώρα φωτοκαταλυτική διεργασία με την ενεργοποίηση του καταλύτη από την ακτινοβολία και την περαιτέρω οξείδωση του διαλύματος της χρωστικής, είτε άμεσα στην επιφάνεια των καταλυτών από τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη e^-/h^+ , είτε έμμεσα με τη δημιουργία ριζών $\cdot OH$ από τα ιόντα OH^- στην επιφάνεια του καταλύτη.

Σύμφωνα με τον πίνακα 12.3, η σειρά αποτελεσματικότητας των δειγμάτων καταλύτη στον αποχρωματισμό της χρωστικής MB στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες έχει ως εξής:

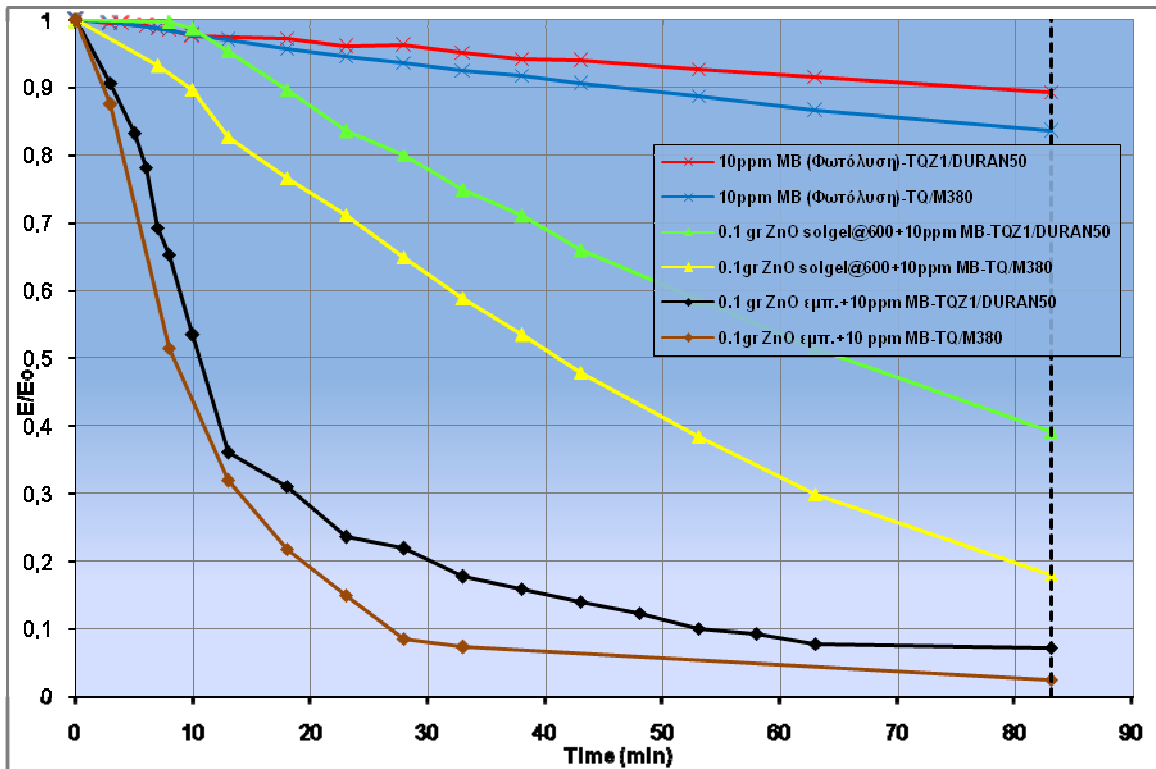
ZnO Εμπορικό > ZnO sol-gel@600°C > MB 10 ppm

Παρατηρούμε ότι το δείγμα ZnO sol-gel@600°C παρουσιάζει απόδοση αποχρωματισμού 82% ενώ το εμπορικό 97,5% στα 83min ακτινοβόλησης. Για μικρότερους όμως χρόνους ακτινοβόλησης, οι διαφορές που παρατηρούνται στα ποσοστά αποχρωματισμού του διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm και κατά συνέπεια στη φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων είναι σαφώς μεγαλύτερες. Έτσι στα πρώτα 20 min έκθεσης στην ακτινοβολία του συστήματος TQ-M380 τα ποσοστά αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB είναι 81%, και 25,5% για τα δείγματα ZnO Εμπορικό και sol-gel@600°C αντίστοιχα. Η καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση του εμπορικού καταλύτη για 83 min ακτινοβόλησης και ο σαφώς γρηγορότερος ρυθμός αποχρωματισμού του διαλύματος MB 10 ppm που επιτυγχάνει, οφείλονται στην καλύτερη κρυσταλλικότητα (βλ. σχήμα 12.5) αλλά και στο μικρότερο μέγεθος κόκκων (<100nm) που παρουσιάζει το εν' λόγω δείγμα. Παρόλα αυτά και τα δύο δείγματα φωτοκαταλυτών παρουσιάζουν μεγάλη απόδοση αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB. Αυτό έχει να κάνει με το γεγονός ότι το σύστημα TQ-M380 επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με $\lambda > 380$ nm και ισχύος 31 mW/cm² σε απόσταση 1-1,5 cm από το εξωτερικό τοίχωμα του περιβλήματος, επιτρέποντας έτσι στο ZnO την απορρόφηση ακτινοβολίας υψηλής σχετικά ισχύος για ένα μεγάλο εύρος μηκών κύματος και κατά συνέπεια την αποδόμηση (αποχρωματισμό) του υδατικού διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm.

12.3.2.1.4 Σύγκριση Συστημάτων TQZ1-Duran50 και TQ-M380

Στο σχήμα 12.19 παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO καθώς και του συνθετικού δείγματος ZnO που έχει παρασκευαστεί με την τεχνική sol-gel και έχει υποστεί ανόπτηση στους 600 °C. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν 0,2 gr/L

(§11.2.1), ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 500 rpm, ενώ τα αρχικά διαλύματα-αιωρήματα ήταν στο φυσικό pH ($\approx 7,5$) και σε θερμοκρασία δωματίου ($\approx 20^\circ\text{C}$). Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στο ίδιο γράφημα για κάθε ένα εκ' των συστημάτων ακτινοβολίας TQZ1-Duran50 και TQ-M380.



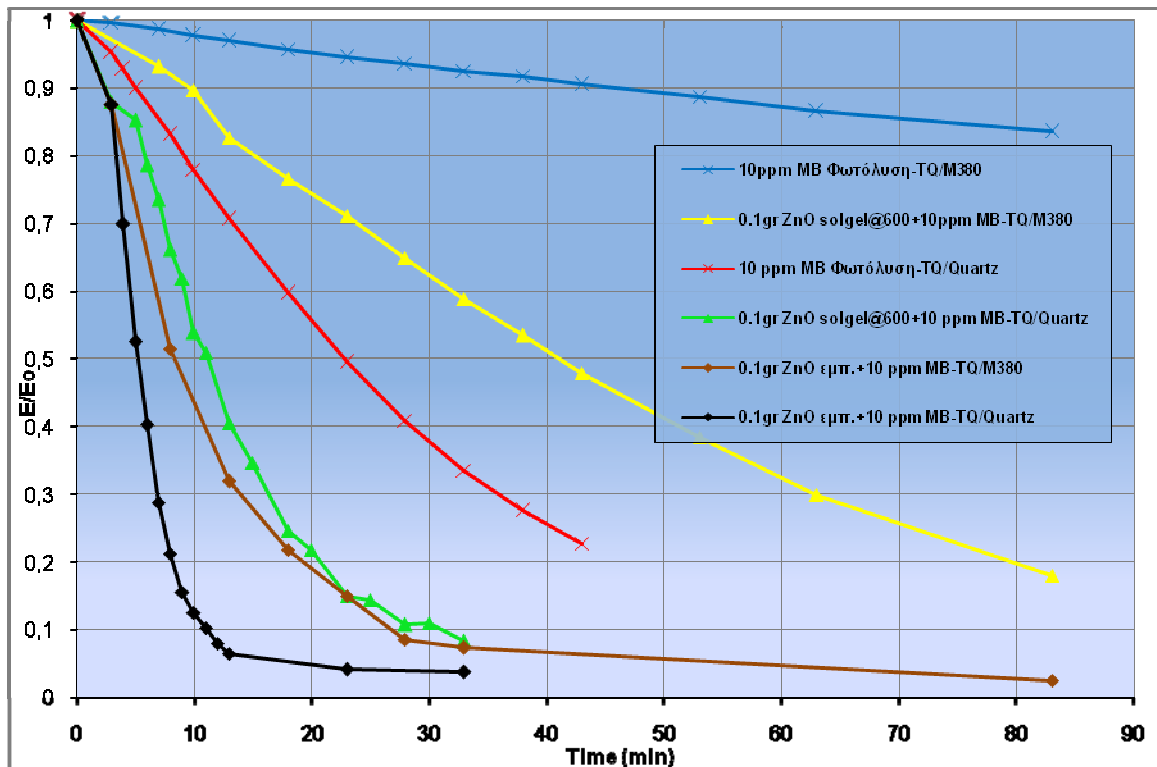
Σχήμα 12.19: Αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικού δείγματος ZnO που έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel και έχει υποστεί ανόπτηση στους 600°C , συγκέντρωσης 0,2 gr/L για τα δύο συστήματα TQZ1-Duran50 και TQ-M380.

Τα αποτελέσματα της φωτόλυσης με το σύστημα TQ-M380 σχεδόν ταυτίζονται με τα αποτελέσματα του συστήματος TQZ1-Duran50. Η κύρια διαφορά αυτών των δύο συστημάτων ακτινοβολίας είναι ότι το σύστημα TQZ1-Duran50 επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με $\lambda > 300\text{nm}$, ενώ το σύστημα TQ-M380 επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με $\lambda > 380\text{nm}$. Οι μετρήσεις ενέργειας της διερχόμενης UV-A ακτινοβολίας (300-400nm) που έγιναν για τα δύο αυτά συστήματα ακτινοβολίας σε απόσταση 1-1,5 cm από την εξωτερική επιφάνεια των περιβλημάτων με τη χρήση ραδιομέτρου UV-meter UVM CP, έδειξαν παρουσία UV-A ακτινοβολίας, ισχύος 38-43 και 31 mW/cm^2 , για τα συστήματα TQZ1-Duran50 και TQ-M380 αντιστοίχως. Έτσι παρατηρούμε πως τα δύο αυτά συστήματα ακτινοβολίας είναι παρόμοιας δυναμικότητας. Μπορούμε να συμπεράνουμε πως το ποσό της UV-A ακτινοβολίας που διέρχεται στον όγκο του διαλύματος μέσα στο φωτοαντιδραστήρα και στις δύο περιπτώσεις συστημάτων ακτινοβολίας δεν είναι ικανό να οδηγήσει σε σημαντικό ποσοστό αποχρωματισμού του διαλύματος της χρωστικής MB με απλή φωτόλυση (11,2% για το σύστημα TQZ1-Duran50 και 16% για το TQ-M380 με χρόνο ακτινοβολίας $t=83\text{ min}$). Από την άλλη, η προσθήκη καταλύτη (συνθετικού και

εμπορικού) ZnO με συγκέντρωση 0,2gr/L φαίνεται να αυξάνει τα ποσοστά αποχρωματισμού του διαλύματος της χρωστικής MB σε σύγκριση με την απλή φωτόλυση, όπως θα δούμε στη συνέχεια. Έτσι η απόδοση αποχρωματισμού μέσω φωτοκατάλυσης με το σύστημα TQ-M380 και συνθετικό καταλύτη ZnO sol-gel@600°C παρουσιάζει ποσοστό αποχρωματισμού 82%, καλύτερο σε σχέση με το σύστημα TQZ1-Duran50 που δίνει 61% για χρόνο ακτινοβολίας $t=83$ min. Επιπρόσθετα, η απόδοση αποχρωματισμού λόγω φωτοκατάλυσης με εμπορικό καταλύτη ZnO παρουσιάζει καλύτερα ποσοστά αποχρωματισμού για το σύστημα TQ-M380 σε σύγκριση με το σύστημα TQZ1-Duran50 (97,5% για το σύστημα TQ-M380 και 93,5% για το TQZ1-Duran50 με χρόνο ακτινοβολίας $t=83$ min). Έτσι, μπορούμε να συμπεράνουμε πως λαμβάνει όντως χώρα φωτοκαταλυτική διεργασία, με την ενεργοποίηση των δειγμάτων ZnO από τη διερχόμενη ακτινοβολία. Με βάση τα αποτελέσματα εκτιμάται ότι το μήκος κύματος της UV-A ακτινοβολίας (300-400nm) δεν διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων ZnO. Η ορατή ακτινοβολία με $\lambda > 400$ nm συμβάλλει σημαντικά στην ενεργοποίηση των δειγμάτων ZnO με αποτέλεσμα, λόγω και της υψηλής της ισχύος (>200 mW/cm² και για τα δύο συστήματα ακτινοβολίας) να έχουν τελικά τα δείγματα ZnO ελαφρώς καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση για το σύστημα TQ-M380.

12.3.2.1.5 Σύγκριση Συστημάτων TQ-M380 και TQ-Quartz

Στο σχήμα 12.20 παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO καθώς και του συνθετικού δείγματος ZnO που έχει παρασκευαστεί με την τεχνική sol-gel και έχει υποστεί ανόπτηση στους 600 °C. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν 0,2 gr/L (§11.2.1), ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 500 rpm, ενώ τα αρχικά διαλύματα-αιωρήματα ήταν στο φυσικό pH ($\approx 7,5$) και σε θερμοκρασία δωματίου (≈ 20 °C). Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στο ίδιο γράφημα για κάθε ένα εκ' των συστημάτων ακτινοβολίας TQ/M380 και TQ/Quartz.



Σχήμα 12.20: Αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικού δείγματος ZnO που έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel και έχει υποστεί ανόπτηση στους 600 °C, συγκέντρωσης 0,2 gr/L για τα δύο συστήματα TQ/M380 και TQ/Quartz.

Η κύρια διαφορά αυτών των δύο συστημάτων ακτινοβολίας είναι ότι το σύστημα TQ-Quartz επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με $\lambda > (190-200)$ nm, ενώ το σύστημα TQ-M380 επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με $\lambda > 380$ nm. Η ενέργεια της διερχόμενης UV ακτινοβολίας για τα συστήματα TQ-Quartz και TQ-M380 σε απόσταση 1-1,5 cm από την εξωτερική επιφάνεια των περιβλημάτων, με τη χρήση ραδιομέτρου UV-meter UVM CP, βρέθηκε 58-60 και 31 mW/cm² αντιστοίχως. Έτσι παρατηρούμε πως τα δύο αυτά συστήματα ακτινοβολίας έχουν μεγάλη διαφορά δυναμικότητας. Η απόδοση αποχρωματισμού του διαλύματος της χρωστικής MB με απλή φωτόλυση είναι 66,5% για το σύστημα TQ-Quartz και μόλις 7% για το TQ-M380, με χρόνο ακτινοβολίας $t=33$ min. Η προσθήκη καταλύτη (συνθετικού και εμπορικού) ZnO με συγκέντρωση 0,2gr/L φαίνεται να αυξάνει τα ποσοστά αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB σε σύγκριση με την απλή φωτόλυση, όπως θα δούμε στη συνέχεια. Έτσι η απόδοση αποχρωματισμού λόγω φωτοκατάλυσης με συνθετικό καταλύτη ZnO sol-gel@600°C παρουσιάζει ποσοστό αποχρωματισμού 94,5% για το σύστημα TQ-Quartz, καλύτερο σε σχέση με το σύστημα TQ-M380 που δίνει 38% για χρόνο ακτινοβολίας $t=33$ min. Επιπρόσθετα, η απόδοση αποχρωματισμού λόγω φωτοκατάλυσης με εμπορικό καταλύτη ZnO παρουσιάζει καλύτερα ποσοστά αποχρωματισμού για το σύστημα TQ-Quartz σε σύγκριση με το σύστημα TQ-M380 (97% για το σύστημα TQ-Quartz και 92,2% για το TQ-M380 με χρόνο ακτινοβολίας $t=33$ min). Έτσι, μπορούμε να συμπεράνουμε πως λαμβάνει όντως χώρα φωτοκαταλυτική διεργασία, με την

ενεργοποίηση των δειγμάτων ZnO από τη διερχόμενη ακτινοβολία. Τα δείγματα ZnO παρουσιάζουν σαφώς καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση για το σύστημα TQ-Quartz, με τη διαφορά στην απόδοση ανάμεσα στα δύο συστήματα να είναι πολύ μεγαλύτερη για το δείγμα sol-gel@600°C. Η σαφώς μεγαλύτερη ισχύς της ακτινοβολίας UV-A (300-400nm) για το σύστημα TQ-Quartz, ~60 mW/cm² έναντι ~30 mW/cm² για το σύστημα TQ-M380 είναι ο κυριότερος λόγος για τη σημαντικά καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση που εμφανίζουν τα δείγματα ZnO για το σύστημα TQ-Quartz. Επίσης το εν λόγω σύστημα ακτινοβολίας περιέχει και το τμήμα εκείνο της ακτινοβολίας με μήκη κύματος $\lambda < 380\text{nm}$ (έως και 238/40nm, βλ. Πίνακα 11.1). Παρόλα αυτά, τα δείγματα είναι φωτοκαταλυτικά ενεργά και για το σύστημα TQ-M380, όπου εξαιρούνται όλα τα μήκη κύματος με $\lambda < 380\text{nm}$. Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι και το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας (>200 mW/cm² και για τα δύο συστήματα ακτινοβολίας) είναι αρκετό για την ενεργοποίηση των δειγμάτων ZnO. Μάλιστα, για τον εμπορικό καταλύτη ZnO, η διαφορά στη φωτοκαταλυτική απόδοση ανάμεσα στα δύο συστήματα για χρόνο ακτινοβολίας $t=33\text{ min}$ είναι αρκετά μικρή (97% έναντι 92,2%).

12.3.2.2 Μέθοδος Citrate Gel

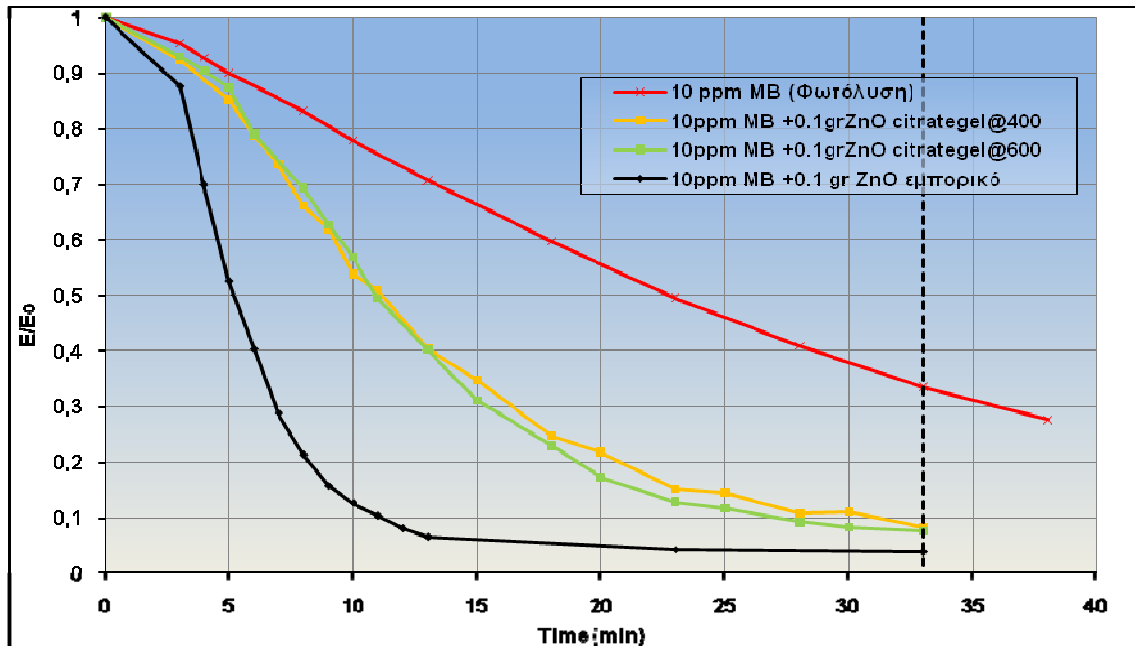
Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων φωτοκατάλυσης με χρήση εμπορικού καταλύτη (Zinc Oxide Nanopowder<100nm, Aldrich) και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο citrate gel. Η ακτινοβολήσή τους μέσα στο φωτοαντιδραστήρα έγινε με δύο τρόπους:

- Με τη χρήση του συστήματος λυχνίας TQ και του περιβλήματος Quartz (TQ-Quartz), με επιτρεπόμενο διερχόμενο μήκος κύματος ακτινοβολίας >(190-200) nm.
- Με τη χρήση του συστήματος λυχνίας TQ-Z1 και του γυάλινου περιβλήματος Duran 50 (TQZ1-Duran50), με επιτρεπόμενο διερχόμενο μήκος κύματος ακτινοβολίας >300 nm.

12.3.2.2.1 Λυχνία TQ με Περίβλημα Quartz (TQ-Quartz)

Στο σχήμα 12.21 παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO καθώς και δύο συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με την τεχνική citrate gel και έχουν υποστεί ανόπτηση στους 400 και 600 °C. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν 0,2 gr/L (§11.2.1), ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 500 rpm, ενώ τα αρχικά διαλύματα-αιωρήματα ήταν στο φυσικό pH ($\approx 7,6$) και σε θερμοκρασία δωματίου (≈ 20 °C). Η θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της ακτινοβολίας των διαλυμάτων-αιωρημάτων με το σύστημα TQ-Quartz παρέμενε σταθερή περίπου στους 28 °C, λόγω του συστήματος ψύξης με την κυκλοφορία νερού ανάμεσα στα τοιχώματά του ενώ ο

συνολικός χρόνος ακτινοβόλησης των αιωρημάτων ήταν διαφορετικός ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητικός αποχρωματισμός για το κάθε δείγμα.



Σχήμα 12.21: Αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο citrate gel και έχουν υποστεί ανόπτηση στους 400 και 600 °C, συγκέντρωσης 0,2 gr/L.

Τα συνολικά επί τοις εκατό ποσοστά απόδοσης της φωτόλυσης και της φωτοκατάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 12.4. Ως χρόνος ακτινοβόλησης των διαλυμάτων-αιωρημάτων επιλέχθηκε εκείνος που αντιστοιχεί στο πέρας της φωτοκατάλυσης (αποχρωματισμός) του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB με τη χρήση εμπορικής σκόνης ZnO δηλαδή τα 33 min (διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα 12.21). Η ποσότητα της σκόνης ZnO που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρή (0,2 gr/L) σε σχέση με τη βιβλιογραφία, ώστε να εξετασθεί εάν έχουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα με μικρό κόστος (μικρές συγκεντρώσεις καταλύτη και κατά συνέπεια μικρό λειτουργικό κόστος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας).

Δείγματα	Απόδοση Φωτόλυσης-Φωτοκατάλυσης %
MB 10 ppm	66,5
ZnO citrate-gel@400 °C	92,6
ZnO citrate-gel@600 °C	92,8
ZnO Εμπορικό	97

Πίνακας 12.4: Επί τοις εκατό αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο citrate gel και έχουν υποστεί ανόπτηση στους 400 και 600 °C, συγκέντρωσης 0,2 gr/L για χρόνο ακτινοβόλησης t=33 min.

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 12.21, όλα τα πειράματα φωτοκατάλυσης με χρήση καταλύτη ZnO παρουσιάζουν απόδοση αποχρωματισμού μεγαλύτερη από ότι το πείραμα φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) για χρόνο ακτινοβολήσης 33 min. Έτσι, μπορούμε να συμπεράνουμε πως όντως λαμβάνει χώρα φωτοκαταλυτική διεργασία με την ενεργοποίηση του καταλύτη από την ακτινοβολία και την περαιτέρω οξείδωση του διαλύματος της χρωστικής, είτε άμεσα στην επιφάνεια των καταλυτών από τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη e^-/h^+ , είτε έμμεσα με τη δημιουργία ριζών $\cdot OH$ από τα ιόντα OH^- στην επιφάνεια του καταλύτη.

Σύμφωνα με τον πίνακα 12.4, η σειρά αποτελεσματικότητας των δειγμάτων καταλύτη στον αποχρωματισμό της χρωστικής MB στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες έχει ως εξής:

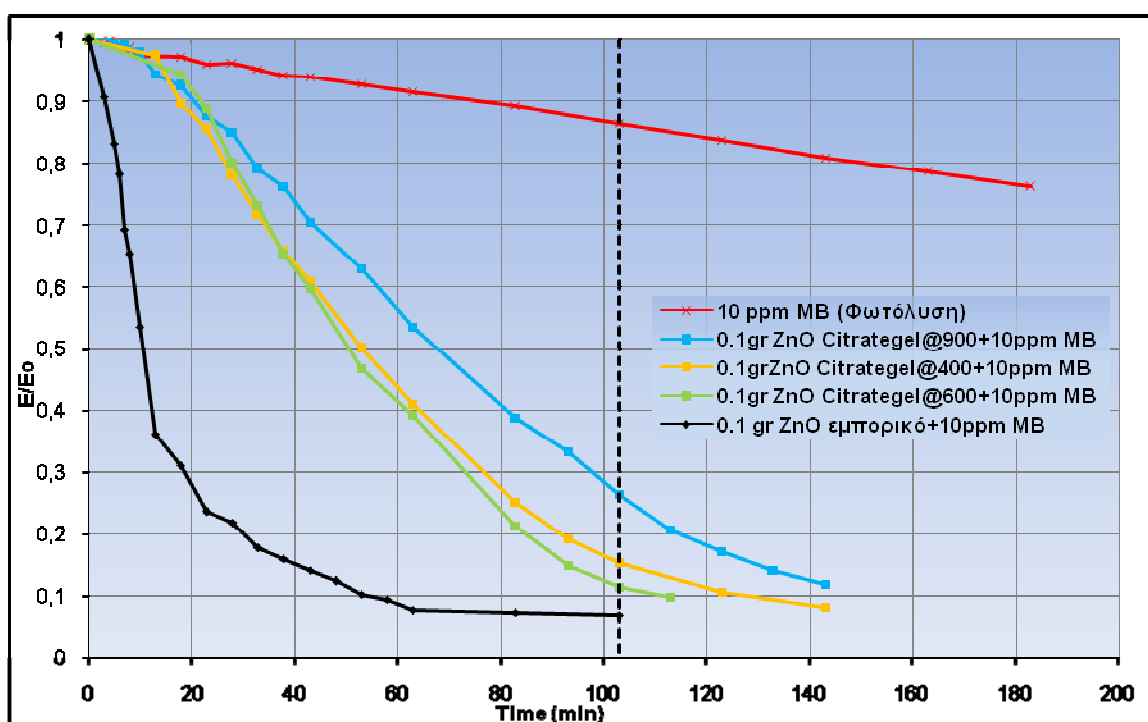
ZnO Εμπορικό > ZnO citrate gel@600°C > ZnO citrate gel@400°C > MB 10 ppm

Παρατηρούμε ότι τα δείγματα ZnO citrate-gel@600°C και citrate-gel@400°C παρουσιάζουν απόδοση αποχρωματισμού 92,8% και 92,6% αντίστοιχα, πολύ κοντά σε αυτή του εμπορικού (97%) στα 33min ακτινοβολήσης. Για μικρότερους όμως χρόνους ακτινοβολήσης, οι διαφορές που παρατηρούνται στα ποσοστά αποχρωματισμού του διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm και κατά συνέπεια στη φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων είναι σαφώς μεγαλύτερες. Έτσι στα πρώτα 15 min έκθεσης στην ακτινοβολία του συστήματος TQ-Quartz, τα ποσοστά αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB είναι 94%, 69% και 65% για τα δείγματα ZnO Εμπορικό, citrate-gel@600°C και citrate-gel@400°C αντίστοιχα. Η ελαφρώς καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση του εμπορικού καταλύτη για 33 min ακτινοβολήσης και ο σαφώς γρηγορότερος ρυθμός αποχρωματισμού του διαλύματος MB 10 ppm που επιτυγχάνει, οφείλονται στην καλύτερη κρυσταλλικότητα (βλ. σχήμα 12.5) αλλά και στο μικρότερο μέγεθος κόκκων (<100nm) που παρουσιάζει το εν' λόγω δείγμα. Από την άλλη μεριά, το δείγμα ZnO citrate-gel@600°C παρουσιάζει καλύτερη κρυσταλλικότητα αλλά μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων σε σχέση με το δείγμα ZnO citrate-gel@400°C, με αποτέλεσμα τα δύο δείγματα να εμφανίζουν τελικά παραπλήσια ποσοστά αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος MB. Παρόλα αυτά και τα τρία δείγματα φωτοκαταλυτών παρουσιάζουν μεγάλη απόδοση αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB. Αυτό έχει να κάνει με το γεγονός ότι το σύστημα TQ/Quartz επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με $\lambda > (190-200)$ nm και ισχύος 58-60 mW/cm² σε απόσταση 1-1,5 cm από το εξωτερικό τοίχωμα του περιβλήματος, επιτρέποντας έτσι στο ZnO την απορρόφηση ακτινοβολίας υψηλής σχετικά ισχύος για ένα εκτεταμένο εύρος μηκών κύματος και κατά συνέπεια την αποδόμηση (αποχρωματισμό) του υδατικού διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm.

12.3.2.2.2 Λυχνία TQ-Z1 με Περίβλημα Duran 50 (TQZ1-Duran50)

Στο σχήμα 12.22 παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO καθώς και τριών συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με την

τεχνική citrate gel και έχουν υποστεί ανόπτηση στους 400, 600 και 900 °C. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν 0,2 gr/L (§11.2.1), ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 500 rpm, ενώ τα αρχικά διαλύματα-αιωρήματα ήταν στο φυσικό pH ($\approx 7,6$) και σε θερμοκρασία δωματίου (≈ 20 °C). Η θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης των διαλυμάτων-αιωρημάτων με το σύστημα TQZ1-Duran50 παρέμενε σταθερή περίπου στους 25 °C, λόγω του συστήματος ψύξης με την κυκλοφορία νερού ανάμεσα στα τοιχώματά του, ενώ ο συνολικός χρόνος ακτινοβόλησης των αιωρημάτων ήταν διαφορετικός ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητικός αποχρωματισμός για το κάθε δείγμα.



Σχήμα 12.22: Αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο citrate gel και έχουν υποστεί ανόπτηση στους 400, 600 και 900 °C, συγκέντρωσης 0,2 gr/L.

Τα συνολικά επί τοις εκατό ποσοστά απόδοσης της φωτόλυσης και της φωτοκατάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 12.5. Ως χρόνος ακτινοβόλησης των διαλυμάτων-αιωρημάτων επιλέχθηκε εκείνος που αντιστοιχεί στο πέρας της φωτοκατάλυσης (αποχρωματισμός) του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB με τη χρήση εμπορικής σκόνης ZnO, δηλαδή τα 103 min (διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα 12.22). Η ποσότητα της σκόνης ZnO που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρή (0,2 gr/L) σε σχέση με τη βιβλιογραφία, ώστε να εξετασθεί εάν έχουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα με μικρό κόστος (μικρές συγκεντρώσεις καταλύτη και κατά συνέπεια μικρό λειτουργικό κόστος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας).

Δείγματα	Απόδοση Φωτόλυσης- Φωτοκατάλυσης %
MB 10 ppm	13,0
ZnO citrate-gel@400 °C	84,5
ZnO citrate-gel@600 °C	88,5
ZnO citrate-gel@900 °C	73,0
ZnO Εμπορικό	93,2

Πίνακας 12.5: Επί τοις εκατό αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο citrate gel και έχουν υποστεί ανόπτηση στους 400, 600 και 900 °C, συγκέντρωσης 0,2 gr/L για χρόνο ακτινοβολήσης t=103 min.

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 12.22, όλα τα πειράματα φωτοκατάλυσης με χρήση καταλύτη ZnO παρουσιάζουν απόδοση αποχρωματισμού μεγαλύτερη από ότι το πείραμα φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) για χρόνο ακτινοβολήσης 103 min. Έτσι, μπορούμε να συμπεράνουμε πως όντως λαμβάνει χώρα φωτοκαταλυτική διεργασία με την ενεργοποίηση του καταλύτη από την ακτινοβολία και την περαιτέρω οξειδωση του διαλύματος της χρωστικής, είτε άμεσα στην επιφάνεια των καταλυτών από τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη e^-/h^+ , είτε έμμεσα με τη δημιουργία ριζών $\cdot OH$ από τα ιόντα OH^- στην επιφάνεια του καταλύτη.

Σύμφωνα με τον πίνακα 12.5, η σειρά αποτελεσματικότητας των δειγμάτων καταλύτη στον αποχρωματισμό της χρωστικής MB στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες έχει ως εξής:

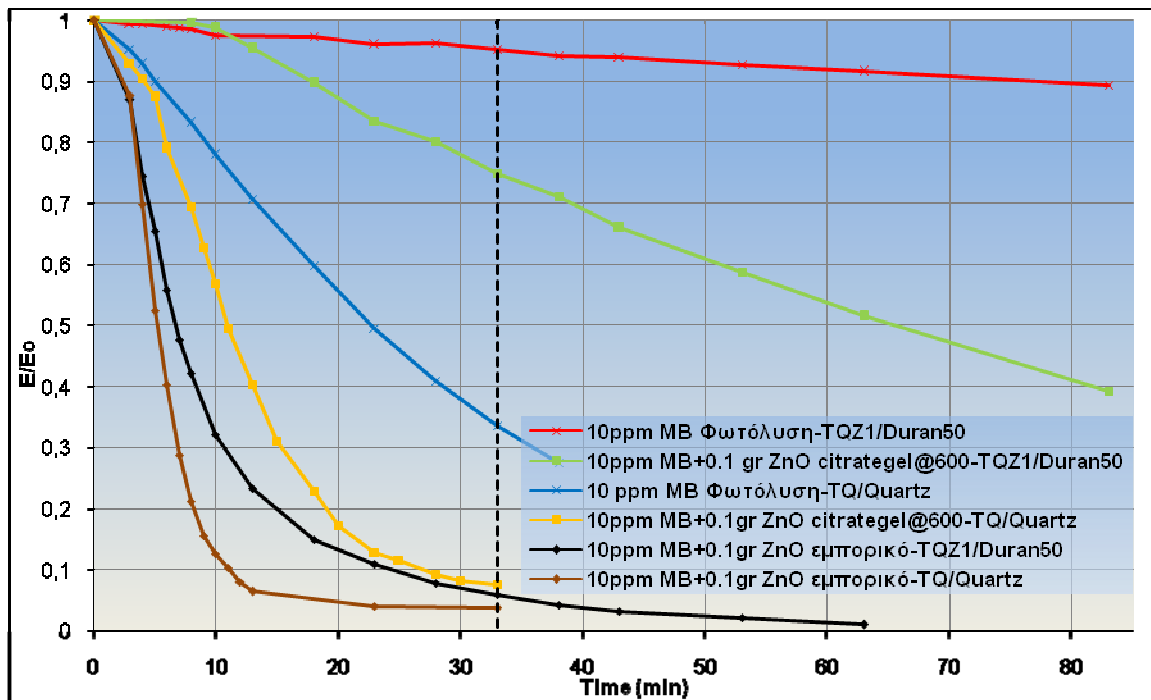
ZnO Εμπορικό > ZnO citrate-gel@600°C > ZnO citrate-gel@400°C > ZnO citrate-gel@900°C > MB 10 ppm

Παρατηρούμε ότι το δείγμα ZnO citrate-gel@600°C παρουσιάζει απόδοση αποχρωματισμού 88,5% κοντά σε αυτή του εμπορικού (93,2%) στα 103 min ακτινοβολήσης. Το δείγμα ZnO citrate-gel@400°C έχει μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση στα 103 min, επιτυγχάνοντας αποχρωματισμό του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB κατά 84,5% ενώ το δείγμα ZnO citrate-gel@900°C έχει ακόμα μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση στον ίδιο χρόνο, επιτυγχάνοντας αποχρωματισμό του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB κατά μόλις 73,0%. Στα πρώτα όμως 40 min έκθεσης στην ακτινοβολία του συστήματος TQZ1-Duran50, τα ποσοστά αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB είναι 75%, 37%, 38% και 26% για τα δείγματα ZnO Εμπορικό, citrate-gel@600°C, citrate-gel@400°C και citrate-gel@900°C αντίστοιχα. Η ελαφρώς καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση του εμπορικού καταλύτη για 103 min ακτινοβολήσης και ο σαφώς γρηγορότερος ρυθμός αποχρωματισμού του διαλύματος MB 10 ppm που επιτυγχάνει, οφείλονται στην καλύτερη κρυσταλλικότητα (βλ. σχήμα 12.5) αλλά και στο μικρότερο μέγεθος κόκκων (<100nm) που παρουσιάζει το εν' λόγω δείγμα. Από την άλλη μεριά, το δείγμα ZnO citrate-gel@600°C παρουσιάζει καλύτερη κρυσταλλικότητα αλλά μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων σε σχέση με το δείγμα ZnO

citrate-gel@400°C και χειρότερη κρυσταλλικότητα και μικρότερο μέγεθος κόκκων σε σχέση με το δείγμα ZnO citrate-gel@900°C. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα τρία δείγματα να εμφανίζουν τις διαφορές που καταγράφηκαν πιο πάνω στα ποσοστά αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος MB. Παρόλα αυτά και τα τέσσερα δείγματα φωτοκαταλυτών παρουσιάζουν αποχρωματισμό του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB. Αυτό έχει να κάνει με το γεγονός ότι το σύστημα TQZ1-Duran50 επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με $\lambda > 300$ nm και ισχύος $38-43$ mW/cm² σε απόσταση 1-1,5 cm από το εξωτερικό τοίχωμα του περιβλήματος, επιτρέποντας έτσι στο ZnO την απορρόφηση ακτινοβολίας υψηλής σχετικά ισχύος για ένα μεγάλο εύρος μηκών κύματος και κατά συνέπεια την αποδόμηση (αποχρωματισμό) του υδατικού διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm.

12.3.2.2.3 Σύγκριση Συστημάτων TQ-Quartz και TQZ1-Duran50

Στο σχήμα 12.23 παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα φωτόλυσης (απουσίας καταλύτη) υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO καθώς και του συνθετικού δείγματος ZnO που έχει παρασκευαστεί με την τεχνική citrate gel και έχει υποστεί ανόπτηση στους 600 °C. Η επιλογή του συγκεκριμένου συνθετικού καταλύτη έγινε με κριτήριο την υψηλότερη θέση στη σειρά αποτελεσματικότητας φωτοκατάλυσης που προέκυψε από τα συστήματα TQ-Quartz και TQZ1-Duran50 που εξετάστηκαν προηγουμένως, στην οποία κατέχει την αμέσως καλύτερη θέση μετά το εμπορικό ZnO. Έχει λοιπόν ενδιαφέρον η σύγκριση μεταξύ των δύο εξεταζόμενων συστημάτων ακτινοβολήσης να γίνει βάσει του δείγματος με την υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν 0,2 gr/L (§11.2.1), ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 500 rpm, ενώ τα αρχικά διαλύματα-αιωρήματα ήταν στο φυσικό pH ($\approx 7,6$) και σε θερμοκρασία δωματίου (≈ 20 °C). Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στο ίδιο γράφημα για κάθε ένα εκ των συστημάτων ακτινοβολήσης TQZ1-Duran50 και TQ-Quartz.



Σχήμα 12.23: Αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικού δείγματος ZnO που έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο citrate gel και έχει υποστεί ανόπτηση στους 600 °C, συγκέντρωσης 0,2 gr/L για τα δύο συστήματα TQZ1/Duran50 και TQ/Quartz.

Η κύρια διαφορά αυτών των δύο συστημάτων ακτινοβολίας είναι ότι το σύστημα TQ-Quartz επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με $\lambda > (190-200)$ nm, ενώ το σύστημα TQZ1-Duran50 επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με $\lambda > 300$ nm. Η ισχύς της διερχόμενης UV ακτινοβολίας για τα συστήματα TQ-Quartz και TQZ1-Duran50 σε απόσταση 1-1,5 cm από την εξωτερική επιφάνεια των περιβλημάτων, με τη χρήση ραδιομέτρου UV-meter UVM CP, βρέθηκε 58-60 και 38-43 mW/cm² αντιστοίχως. Έτσι παρατηρούμε πως τα δύο αυτά συστήματα ακτινοβολίας έχουν μεγάλη διαφορά δυναμικότητας. Η απόδοση αποχρωματισμού του διαλύματος της χρωστικής MB με απλή φωτόλυση είναι 66,5% για το σύστημα TQ-Quartz και μόλις 4,5% για το TQZ1-Duran50, με κοινό χρόνο ακτινοβολίας $t=33$ min. Η προσθήκη καταλύτη (συνθετικού και εμπορικού) ZnO με συγκέντρωση 0,2gr/L φαίνεται να αυξάνει τα ποσοστά αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB σε σύγκριση με την απλή φωτόλυση, όπως θα δούμε στη συνέχεια. Έτσι η απόδοση αποχρωματισμού λόγω φωτοκατάλυσης για το σύστημα TQ-Quartz και συνθετικό καταλύτη ZnO citrate-gel@600°C είναι 92,8% ποσοστό σημαντικά καλύτερο σε σχέση με το σύστημα TQZ1-Duran50 που δίνει μόλις 25% για χρόνο ακτινοβολίας $t=33$ min. Επιπρόσθετα, η απόδοση αποχρωματισμού μέσω φωτοκατάλυσης με εμπορικό καταλύτη ZnO είναι καλύτερη για το σύστημα TQ-Quartz σε σύγκριση με το TQZ1-Duran50 (97% για το σύστημα TQ-Quartz και 93% για το TQZ1-Duran50 με χρόνο ακτινοβολίας $t=33$ min). Έτσι, μπορούμε να συμπεράνουμε πως λαμβάνει όντως χώρα φωτοκαταλυτική διεργασία, με την ενεργοποίηση των δειγμάτων ZnO από τη διερχόμενη ακτινοβολία. Τα δείγματα ZnO εμφανίζουν καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση για το σύστημα TQ-Quartz, με τη διαφορά στην απόδοση ανάμεσα στα

συστήματα TQ-Quartz και TQZ1-Duran50 να είναι σαφώς πολύ μεγαλύτερη για το δείγμα ZnO citrate-gel@600°C. Η υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων ZnO για το σύστημα TQ-Quartz οφείλεται κυρίως στη μεγαλύτερη ισχύ της ακτινοβολίας UV-A (300-400nm) που παρουσιάζει το εν' λόγω σύστημα ακτινοβολήσεως ~60 mW/cm² έναντι ~40 mW/cm² για το σύστημα TQZ1-Duran50, καθώς και στο κατά πολύ μεγαλύτερο εύρος μηκών κύματος που αυτό εμφανίζει (200-600nm για το σύστημα TQ-Quartz έναντι 300-600nm για το σύστημα TQZ1-Duran50). Παρόλα αυτά τα δείγματα ZnO είναι φωτοκαταλυτικά ενεργά και για το σύστημα TQZ1-Duran50, όπου εξαιρούνται όλα τα μήκη κύματος με λ<300nm. Άρα, το UV-A και το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας είναι αρκετά για την ενεργοποίηση των δειγμάτων ZnO.

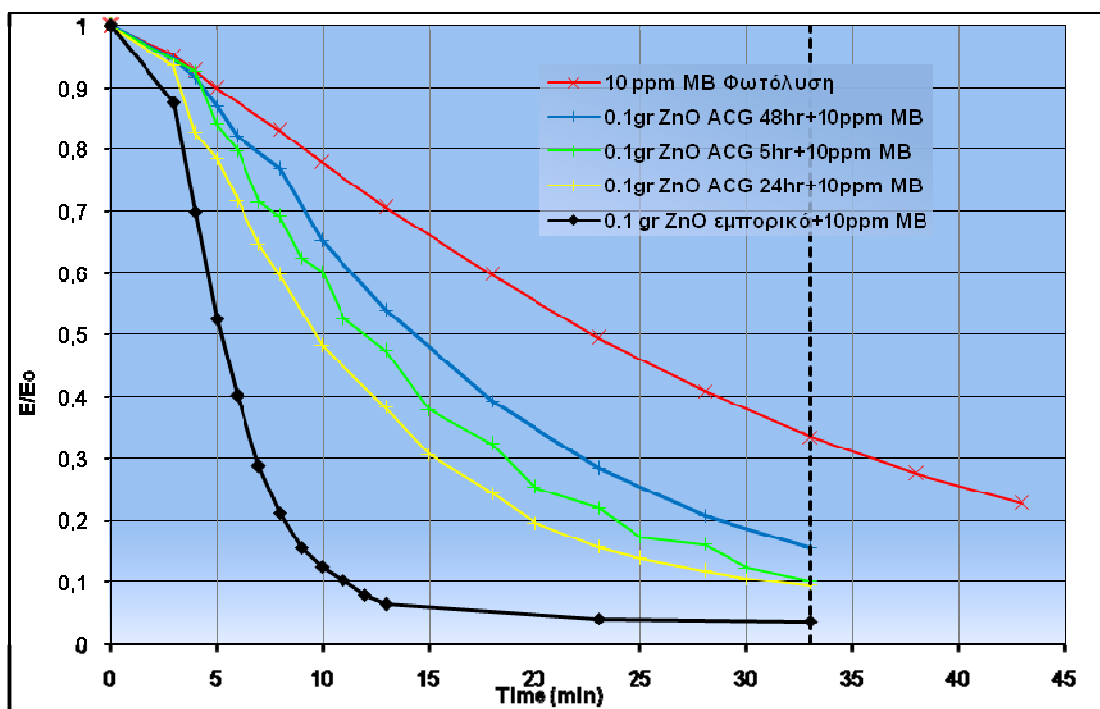
12.3.2.3 Μέθοδος ACG

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων φωτοκατάλυσης με χρήση εμπορικού καταλύτη (Zinc Oxide Nanopowder <100nm, Aldrich) και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο ACG. Η ακτινοβολήσή τους μέσα στο φωτοαντιδραστήρα έγινε με δύο τρόπους:

- Με τη χρήση του συστήματος λυχνίας TQ και του περιβλήματος Quartz (TQ-Quartz), με επιτρεπόμενο διερχόμενο μήκος κύματος ακτινοβολίας >(190-200) nm.
- Με τη χρήση του συστήματος λυχνίας TQ-Z1 και του γυάλινου περιβλήματος Duran 50 (TQZ1-Duran50), με επιτρεπόμενο διερχόμενο μήκος κύματος ακτινοβολίας >300 nm.

12.3.2.3.1 Λυχνία TQ με Περίβλημα Quartz (TQ-Quartz)

Στο σχήμα 12.24 παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO καθώς και τριών συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με την τεχνική ACG στους 95 °C για χρόνους παραμονής στο πυραντήριο 5, 24, 48hr. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν 0,2 gr/L (§11.2.1), ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 500 rpm, ενώ τα αρχικά διαλύματα-αιωρήματα ήταν στο φυσικό pH (≈7,8) και σε θερμοκρασία δωματίου (≈20 °C). Η θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσεως των διαλυμάτων-αιωρημάτων με το σύστημα TQ-Quartz παρέμενε σταθερή περίπου στους 28 °C, λόγω του συστήματος ψύξης με την κυκλοφορία νερού ανάμεσα στα τοιχώματά του ενώ ο συνολικός χρόνος ακτινοβολήσεως των αιωρημάτων ήταν διαφορετικός ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητικός αποχρωματισμός για το κάθε δείγμα.



Σχήμα 12.24: Αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο ACG στους 95 °C για χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 5, 24, 48hr, συγκέντρωσης 0,2 gr/L.

Τα συνολικά επί τοις εκατό ποσοστά απόδοσης της φωτόλυσης και της φωτοκατάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 12.6. Ως χρόνος ακτινοβολήσης των διαλυμάτων-αιωρημάτων επιλέχθηκε εκείνος που αντιστοιχεί στο πέρας της φωτοκατάλυσης (αποχρωματισμός) του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB με τη χρήση εμπορικής σκόνης ZnO, δηλαδή τα 33 min (διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα 12.24). Η ποσότητα της σκόνης ZnO που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρή (0,2 gr/L) σε σχέση με τη βιβλιογραφία, ώστε να εξετασθεί εάν έχουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα με μικρό κόστος (μικρές συγκεντρώσεις καταλύτη και κατά συνέπεια μικρό λειτουργικό κόστος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας).

Δείγματα	Απόδοση Φωτόλυσης-Φωτοκατάλυσης %
MB 10 ppm	66,5
ZnO ACG 5hr	90
ZnO ACG 24hr	91
ZnO ACG 48hr	84,5
ZnO Εμπορικό	97

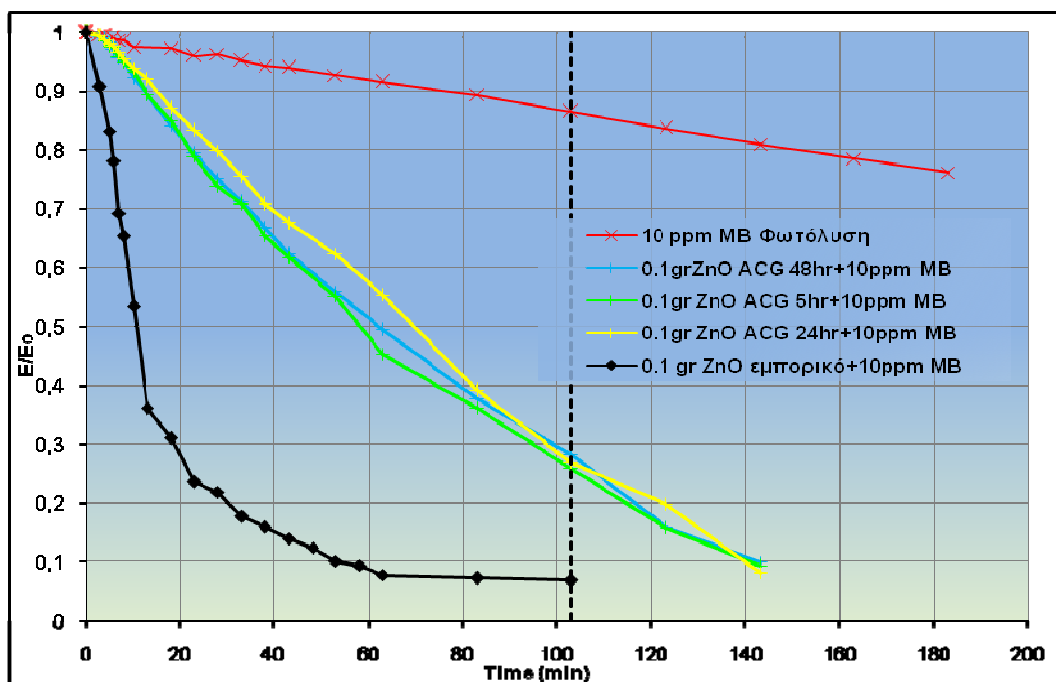
Πίνακας 12.6: Επί τοις εκατό αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο ACG στους 95 °C για χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 5, 24, 48hr, συγκέντρωσης 0,2 gr/L και χρόνο ακτινοβολήσης t=33 min.

Από το σχήμα 12.24 μπορεί να διαπιστωθεί ότι όλα τα δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με την τεχνική ACG στους 95 °C παρουσιάζουν αξιόλογη φωτοκαταλυτική δράση για το σύστημα TQ-Quartz. Τα ποσοστά αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB σε χρόνο ακτινοβόλησης $t=33$ min ανέρχονται σε 90, 91 και 84,5% για τα δείγματα 5, 24, 48 hr αντίστοιχα έναντι 66,5% για τη διεργασία της φωτόλυσης (απουσία καταλύτη). Βρίσκονται συνεπώς αρκετά κοντά, από πλευράς φωτοκαταλυτικής απόδοσης σε χρόνο 33 min στον εμπορικό καταλύτη (97%) και στα δείγματα ZnO sol-gel@600°C (94,5%) και citrate-gel@600°C (92,8%), παρά το γεγονός ότι έχουν παρασκευαστεί σε σημαντικά χαμηλότερη θερμοκρασία (95 °C έναντι 600 °C π.χ. για τα δείγματα sol-gel ή citrate-gel).

Η αρκετά καλή όμως κρυσταλλικότητά τους σε συνδυασμό με τη διαφορετική τους μορφολογία (παρουσία νανοδομών και μεμονωμένων μικρο- αλλά και νανοράβδων) συμβάλλουν στην υψηλή φωτοκαταλυτική τους απόδοση, που είναι σχεδόν εφάμιλλη του εμπορικού καταλύτη ZnO για χρόνο ακτινοβόλησης $t=33$ min. Πάντως, ο ρυθμός αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB είναι σαφώς γρηγορότερος για τον εμπορικό καταλύτη ZnO (94% έναντι μόλις 70% για το ZnO ACG 24hr σε χρόνο ακτινοβόλησης 15 min).

12.3.2.3.2 Λυχνία TQ-Z1 με Περίβλημα Duran 50 (TQZ1-Duran50)

Στο σχήμα 12.25 παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO καθώς και τριών συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με την τεχνική ACG στους 95 °C για χρόνους παραμονής στο πυραντήριο 5, 24, 48hr. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν 0,2 gr/L (§11.2.1), ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 500 rpm, ενώ τα αρχικά διαλύματα-αιωρήματα ήταν στο φυσικό pH ($\approx 7,8$) και σε θερμοκρασία δωματίου (≈ 20 °C). Η θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης των διαλυμάτων-αιωρημάτων με το σύστημα TQZ1-Duran50 παρέμενε σταθερή περίπου στους 25 °C, λόγω του συστήματος ψύξης με την κυκλοφορία νερού ανάμεσα στα τοιχώματά του ενώ ο συνολικός χρόνος ακτινοβόλησης των αιωρημάτων ήταν διαφορετικός ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητικός αποχρωματισμός για το κάθε δείγμα.



Σχήμα 12.25: Αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο ACG στους 95 °C για χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 5, 24, 48hr, συγκέντρωσης 0,2 gr/L.

Τα συνολικά επί τοις εκατό ποσοστά απόδοσης της φωτόλυσης και της φωτοκατάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 12.7. Ως χρόνος ακτινοβόλησης των διαλυμάτων-αιωρημάτων επιλέχθηκε εκείνος που αντιστοιχεί στο πέρας της φωτοκατάλυσης (αποχρωματισμός) του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB με τη χρήση εμπορικής σκόνης ZnO, δηλαδή τα 103 min (διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα 12.25). Η ποσότητα της σκόνης ZnO που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρή (0,2 gr/L) σε σχέση με τη βιβλιογραφία, ώστε να εξετασθεί εάν έχουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα με μικρό κόστος (μικρές συγκεντρώσεις καταλύτη και κατά συνέπεια μικρό λειτουργικό κόστος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας).

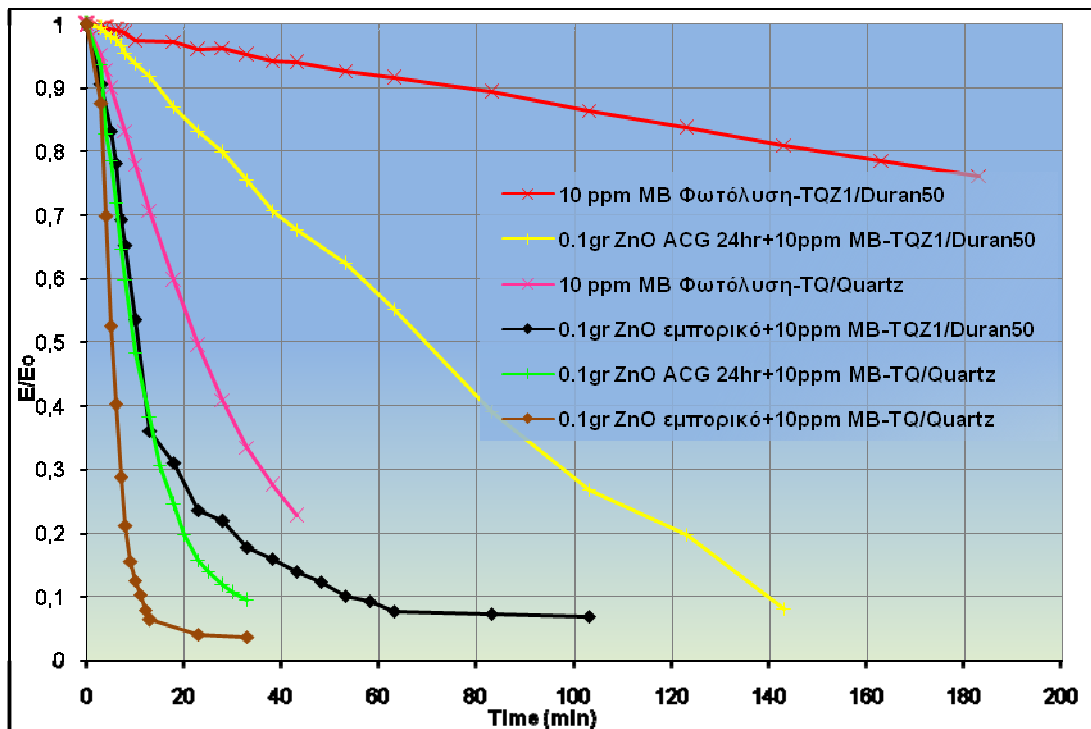
Δείγματα	Απόδοση Φωτόλυσης- Φωτοκατάλυσης %
MB 10 ppm	13
ZnO ACG 5hr	74
ZnO ACG 24hr	73
ZnO ACG 48hr	72
ZnO Εμπορικό	93,2

Πίνακας 12.7: Επί τοις εκατό αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο ACG στους 95 °C για χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 5, 24, 48hr, συγκέντρωσης 0,2 gr/L και χρόνο ακτινοβόλησης $t=103$ min.

Από το σχήμα 12.25 παρατηρούμε ότι, για το σύστημα TQZ1-Duran50, η φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο ACG είναι αισθητά χαμηλότερη σε σχέση με το σύστημα TQ-Quartz. Έτσι σε 103 min ακτινοβολήσης, η απόδοση όλων των δειγμάτων ACG κυμαίνεται γύρω στο 72-74% έναντι 93,2% για τον εμπορικό καταλύτη ZnO. Επίσης, ο ρυθμός αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος MB είναι συντριπτικά καλύτερος για τον εμπορικό καταλύτη : για παράδειγμα σε 40 min ακτινοβολήσης στο σύστημα TQZ1-Duran50 η απόδοση του δείγματος ACG 24hr ανέρχεται στο 30% έναντι 85% για το εμπορικό ZnO. Παρόλα αυτά παρατηρείται σημαντική φωτοκαταλυτική απόδοση με την ενεργοποίηση των δειγμάτων ACG που έχουν παρασκευαστεί στους 95 °C ακόμα και για το σύστημα TQZ1-Duran50.

12.3.2.3.3 Σύγκριση Συστημάτων TQZ1-Duran50 και TQ-Quartz

Στο σχήμα 12.26 παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO καθώς και του συνθετικού δείγματος ZnO που έχει παρασκευαστεί με την τεχνική ACG στους 95 °C για χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 24hr. Η επιλογή του συγκεκριμένου συνθετικού καταλύτη έγινε με κριτήριο την υψηλότερη θέση στη σειρά αποτελεσματικότητας φωτοκατάλυσης που προέκυψε από τα συστήματα TQ-Quartz (κυρίως σε αυτό το σύστημα ακτινοβολήσης) και TQZ1-Duran50 (αποτελέσματα παρεμφερή) που εξετάστηκαν προηγουμένως, στην οποία κατέχει την αμέσως καλύτερη θέση μετά το εμπορικό ZnO. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν 0,2 gr/L (§11.2.1), ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 500 rpm, ενώ τα αρχικά διαλύματα-αιωρήματα ήταν στο φυσικό pH ($\approx 7,8$) και σε θερμοκρασία δωματίου (≈ 20 °C). Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στο ίδιο γράφημα για κάθε ένα εκ των συστημάτων ακτινοβολήσης TQZ1-Duran50 και TQ-Quartz.



Σχήμα 12.26: Αποτελέσματα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος χρωστικής MB 10ppm και φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO και συνθετικού δείγματος ZnO που έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο ACG στους 95 °C για χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 24hr, συγκέντρωσης 0,2 gr/L.

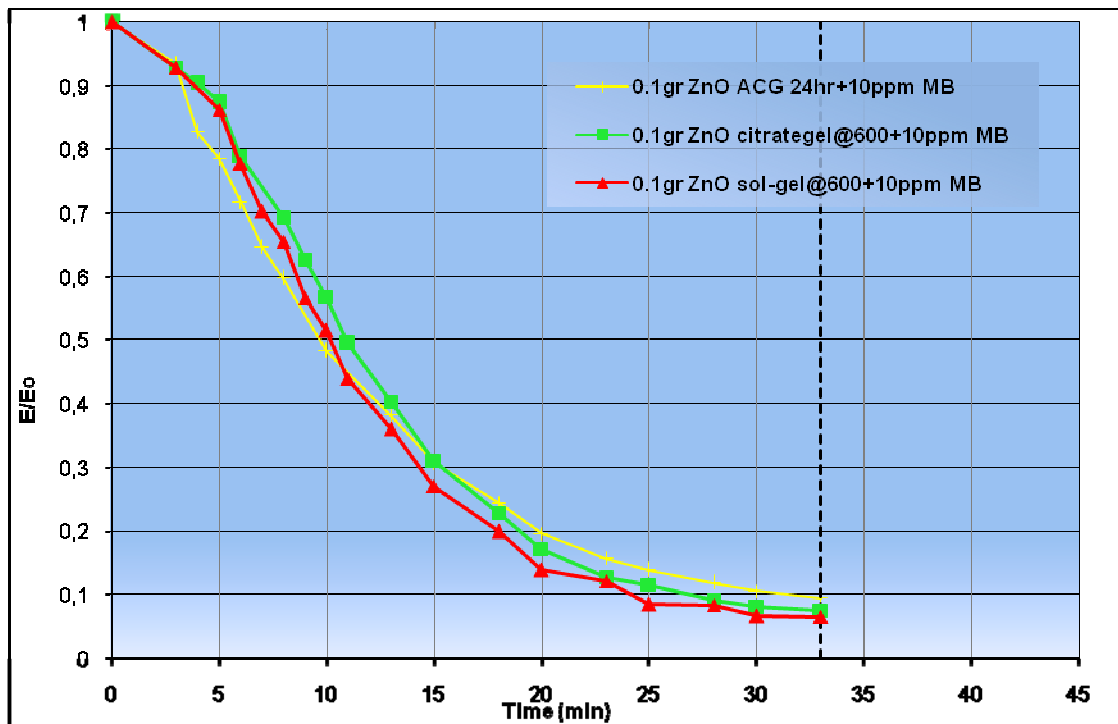
Από τη σύγκριση των δειγμάτων ZnO ACG 24hr και ZnO εμπορικό για τα συστήματα ακτινοβολήσης TQ-Quartz και TQZ1-Duran50 στο σχήμα 12.26 προκύπτει ότι η φωτοκαταλυτική απόδοση είναι και στις δύο περιπτώσεις σαφώς μεγαλύτερη για το σύστημα TQ-Quartz (96% έναντι 72% για το εμπορικό ZnO και 80% έναντι μόλις 15% για το δείγμα ZnO ACG 24hr σε χρόνο ακτινοβολήσης 20 min). Αυτό οφείλεται, από τη μία μεριά, στην ισχύ της ακτινοβολίας UV-A (300-400nm) που έχει μετρηθεί στα ~60 mW/cm² και ~40 mW/cm² για το σύστημα TQZ1-Duran50. Από την άλλη πλευρά όμως, ένας πιθανός λόγος για τη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των δειγμάτων στο σύστημα TQZ1-Duran50 είναι η αποκοπή των μηκών κύματος με λ<300nm από το περίβλημα Duran50.

12.3.2.4 Σύγκριση της Φωτοκαταλυτικής Απόδοσης των Συνθετικών Δειγμάτων ZnO με Βάση τη Μέθοδο που Έχουν Παρασκευαστεί ανά Σύστημα Ακτινοβολήσης

12.3.2.4.1 Λυχνία TQ με Περίβλημα Quartz (TQ-Quartz)

Στο σχήμα 12.27 παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα φωτοκατάλυσης του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm με τη χρήση τριών συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τις τεχνικές citrate gel (έχει υποστεί ανόπτηση στους 600 °C), sol-gel (έχει υποστεί ανόπτηση στους 600 °C) και ACG (95 °C και χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 24hr).

Η επιλογή των συγκεκριμένων συνθετικών καταλυτών έγινε με κριτήριο την υψηλότερη θέση στη σειρά αποτελεσματικότητας φωτοκατάλυσης, που προέκυψε για κάθε ένα από αυτούς στο εξεταζόμενο σύστημα ακτινοβολήσης TQ-Quartz στα προηγούμενα πειράματα. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν 0,2 gr/L (§11.2.1), ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 500 rpm, ενώ τα αρχικά διαλύματα-αιωρήματα ήταν στο φυσικό pH και σε θερμοκρασία δωματίου ($\approx 20^\circ\text{C}$). Η θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης των διαλυμάτων-αιωρημάτων με το σύστημα TQ-Quartz παρέμενε σταθερή περίπου στους 28°C , λόγω του συστήματος ψύξης με την κυκλοφορία νερού ανάμεσα στα τοιχώματά του, ενώ ο συνολικός χρόνος ακτινοβολήσης των αιωρημάτων ήταν διαφορετικός ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητικός αποχρωματισμός για το κάθε δείγμα.



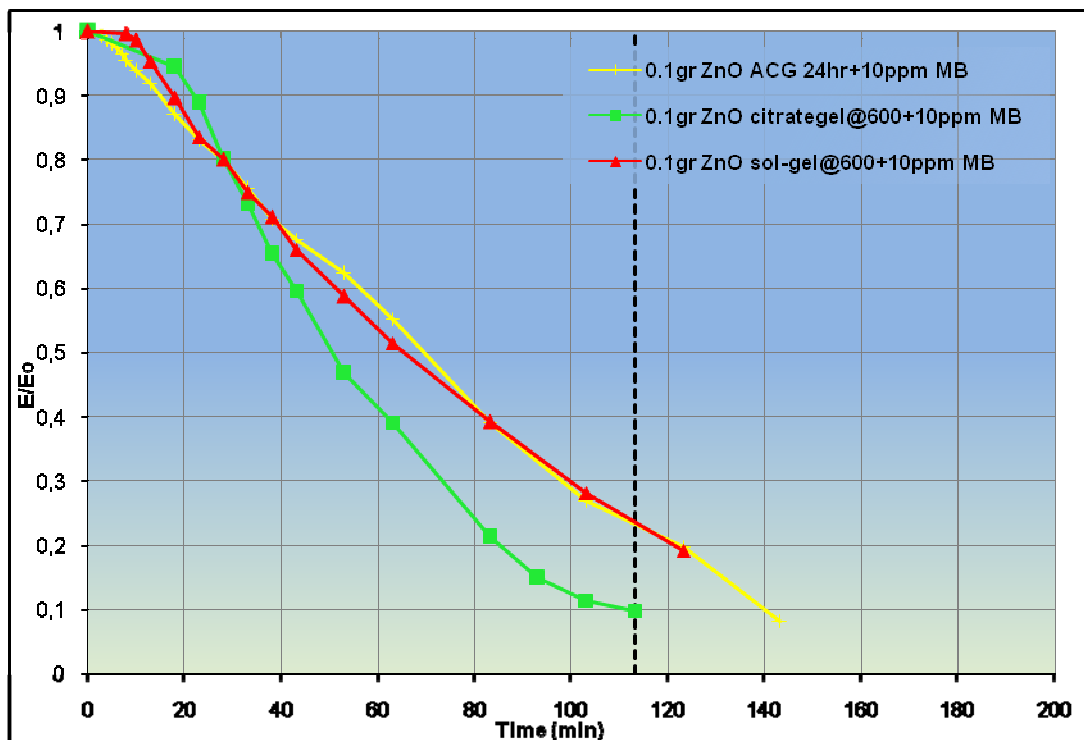
Σχήμα 12.27: Αποτελέσματα φωτοκατάλυσης υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB 10ppm με τη χρήση συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τις μεθόδους citrate gel, sol-gel (έχουν υποστεί ανόπτηση στους 600°C) και ACG (95°C) για χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 24hr, συγκέντρωσης 0,2 gr/L.

Παρατηρούμε ότι τα τρία συνθετικά δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τις τεχνικές σύνθεσης sol-gel, citrate gel και ACG (95°C) παρουσιάζουν παραπλήσιες (υψηλές) αποδόσεις αποχρωματισμού του διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm, στο εξεταζόμενο σύστημα ακτινοβολήσης. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα sol-gel@ 600°C παρουσιάζει απόδοση αποχρωματισμού 94,5%, το δείγμα citrate-gel@ 600°C 92,8% και το δείγμα ACG (95°C) 90,8 στα 33min ακτινοβολήσης. Για μικρότερους χρόνους ακτινοβολήσης, οι διαφορές που παρατηρούνται στην απόδοση αποχρωματισμού του διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm και κατά συνέπεια στη φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων είναι επίσης μικρές. Όπως έχει προκύψει από την περιθλασιμετρία ακτίνων X και τα τρία δείγματα ZnO

εμφανίζουν καλή κρυσταλλικότητα και αυτό φαίνεται να έχει άμεση σχέση με την απόδοσή τους. Είναι όμως αξιοσημείωτο και χρήζει εκτενέστερης μελέτης, ότι δείγματα με σημαντικές διαφορές στη μορφολογία (ιδιαίτερα για το δείγμα ACG 24hr) εμφανίζουν σχεδόν ταυτόσημες αποδόσεις. Ένας άλλος παράγοντας που φαίνεται να συμβάλει στην υψηλή απόδοση αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm, που παρουσιάζουν οι τρεις φωτοκαταλύτες, έχει να κάνει με το γεγονός ότι το σύστημα TQ-Quartz επιτρέπει στα τρία συνθετικά δείγματα ZnO την απορρόφηση ακτινοβολίας υψηλής σχετικά ισχύος $\sim 60 \text{ mW/cm}^2$ για ένα εκτεταμένο εύρος μηκών κύματος (200-600nm). Αξίζει να σημειωθεί, ειδικά για το δείγμα ACG 24hr που έχει παρασκευαστεί στους $95 \text{ }^\circ\text{C}$, ότι προέκυψε μέσα από μία οικονομική τεχνική σύνθεσης, φιλική προς το περιβάλλον, σε χαμηλή θερμοκρασία, αλλά παρόλα αυτά δίνει αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm.

12.3.2.4.2 Λυχνία TQ-Z1 με Περίβλημα Duran 50 (TQZ1-Duran50)

Στο σχήμα 12.28 παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα φωτοκατάλυσης του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm με τη χρήση τριών συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τις τεχνικές citrate gel (έχει υποστεί ανόπτηση στους $600 \text{ }^\circ\text{C}$), sol-gel (έχει υποστεί ανόπτηση στους $600 \text{ }^\circ\text{C}$) και ACG ($95 \text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 24hr). Η επιλογή των συγκεκριμένων συνθετικών καταλυτών έγινε με κριτήριο την υψηλότερη θέση στη σειρά αποτελεσματικότητας φωτοκατάλυσης, που προέκυψε για κάθε ένα από αυτούς στο εξεταζόμενο σύστημα ακτινοβολήσης TQZ1-Duran50 στα προηγούμενα πειράματα. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν $0,2 \text{ gr/L}$ (§11.2.1), ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 500 rpm, ενώ τα αρχικά διαλύματα-αιωρήματα ήταν στο φυσικό pH και σε θερμοκρασία δωματίου ($\approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Η θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης των διαλυμάτων-αιωρημάτων με το σύστημα TQZ1-Duran50 παρέμενε σταθερή περίπου στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$, λόγω του συστήματος ψύξης με την κυκλοφορία νερού ανάμεσα στα τοιχώματά του, ενώ ο συνολικός χρόνος ακτινοβολήσης των αιωρημάτων ήταν διαφορετικός ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητικός αποχρωματισμός για το κάθε δείγμα.



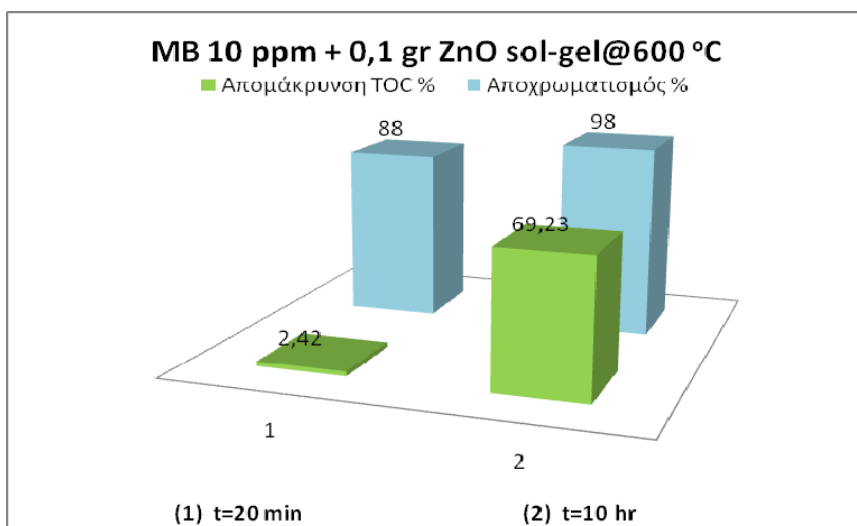
Σχήμα 12.28: Αποτελέσματα φωτοκατάλυσης υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB 10ppm με τη χρήση συνθετικών δειγμάτων ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τις μεθόδους citrate gel, sol-gel (έχουν υποστεί ανόπτηση στους 600 °C) και ACG (95 °C) για χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 24hr, συγκέντρωσης 0,2 gr/L.

Παρατηρούμε ότι τα συνθετικά δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τις τεχνικές σύνθεσης sol-gel και ACG παρουσιάζουν παραπλήσιες αποδόσεις αποχρωματισμού του διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm, στο εξεταζόμενο σύστημα ακτινοβόλησης. Λίγο καλύτερα αποτελέσματα δίνει το συνθετικό δείγμα citrate gel. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα sol-gel@600°C παρουσιάζει απόδοση αποχρωματισμού 76,5% όση και το δείγμα ACG (95 °C), ενώ το δείγμα citrate-gel@600°C 90,0% σε 117min ακτινοβόλησης. Για μικρότερους χρόνους ακτινοβόλησης, οι διαφορές που παρατηρούνται στην απόδοση αποχρωματισμού του διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm και κατά συνέπεια στη φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων είναι πολύ μικρότερες. Έτσι σε 33 min ακτινοβόλησης το ποσοστό αποχρωματισμού του διαλύματος MB είναι περίπου 25% για τα τρία συνθετικά δείγματα ZnO. Δεν παρουσιάζονται λοιπόν ξανά σημαντικές διαφορές παρά το γεγονός ότι τα συνθετικά δείγματα εμφανίζουν διαφορετική μορφολογία, όπως άλλωστε και για το σύστημα TQ-Quartz. Είναι τέλος σαφές ότι για το σύστημα ακτινοβόλησης TQZ1-Duran50 όλα τα συνθετικά δείγματα παρουσιάζουν σημαντική χρονική υστέρηση στη φωτοκαταλυτική τους απόδοση έναντι του συστήματος TQ-Quartz (βλ. σχήματα 12.27 και 12.28). Αυτό οφείλεται τόσο στην αυξημένη ισχύ της UV-A ακτινοβολίας (300-400nm) για το σύστημα TQ-Quartz, ~60 mW/cm² έναντι ~40 mW/cm² για το σύστημα TQZ1-Duran50, όσο και στο εκτεταμένο εύρος μηκών κύματος (200-600nm) του εν'λόγω συστήματος έναντι του TQZ1-Duran50 που επιτρέπει τη διέλευση μόνο για λ>300nm.

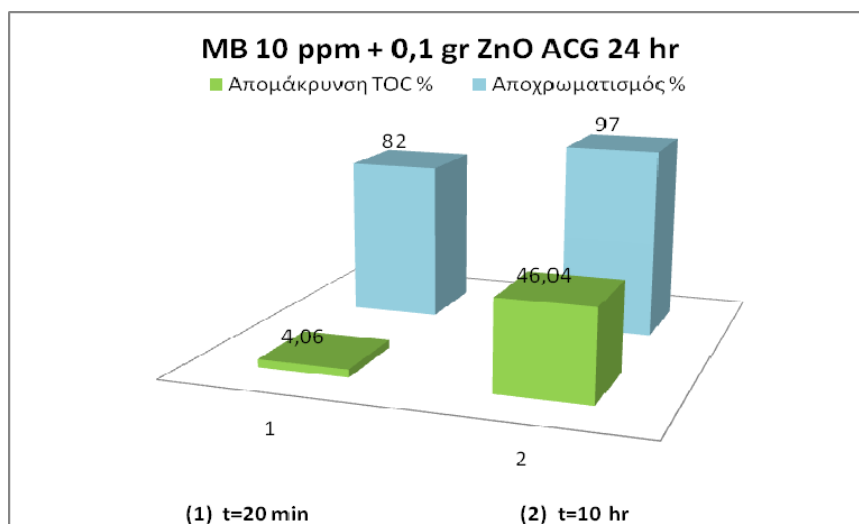
12.4 Αποτελέσματα Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) που περιγράφονται στην παράγραφο §11.4, ώστε να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με χρήση οξειδίου του ψευδαργύρου ως καταλύτη στη μείωση του οργανικού φορτίου του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm.

Τα αποτελέσματα της επί τοις εκατό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου (TOC) σε συνδυασμό με τα ποσοστά αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος (της χρωστικής MB), μέσω φωτοκατάλυσης, παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα. Ο χρόνος αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος (της χρωστικής MB) επιλέχθηκε ο $t=20$ min, βάσει των προηγούμενων πειραμάτων φωτοκατάλυσης για το σύστημα ακτινοβόλησης TQ-Quartz και τους συγκεκριμένους συνθετικούς καταλύτες (ZnO sol-gel@600°C και ACG 24hr) .



Σχήμα 12.29: Αποτελέσματα συνολικού % αποχρωματισμού και συνολικής % απομάκρυνσης TOC, μέσω φωτοκατάλυσης διαλύματος χρωστικής MB 10ppm με χρήση συνθετικού καταλύτη που έχει παρασκευαστεί με τη sol-gel μέθοδο και έχει υποστεί ανόπτηση στους 600 °C, συγκέντρωσης 0,2gr/L.



Σχήμα 12.30: Αποτελέσματα συνολικού % αποχρωματισμού και συνολικής % απομάκρυνσης TOC, μέσω φωτοκατάλυσης διαλύματος χρωστικής MB 10ppm με χρήση συνθετικού καταλύτη που έχει παρασκευαστεί με τη ACG μέθοδο στους 95 °C για χρόνο παραμονής στο πυραντήριο 24 hr, συγκέντρωσης 0,2gr/L.

Όπως παρατηρούμε από τα παραπάνω διαγράμματα, η συνολική % απομάκρυνση οργανικού φορτίου (TOC) δεν συμβαδίζει με το ποσοστό αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10 ppm. Σε χρόνο πειράματος φωτοκατάλυσης 20 min, ο αποχρωματισμός του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB έχει ξεπεράσει σε ποσοστό το 80%, ενώ η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου παραμένει σε χαμηλά επίπεδα (2,42% για το ZnO sol-gel@600°C και 4,06% για το ZnO ACG 24hr). Επιπροσθέτως, για χρόνο 10hr ο αποχρωματισμός του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB έχει φτάσει σε ποσοστό κοντά στο 100%, ενώ η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου είναι 69,23% για το ZnO sol-gel@600°C και 46,04% για το ZnO ACG 24hr. Το γεγονός αυτό φανερώνει πως ο αποχρωματισμός του διαλύματος της χρωστικής MB που παρατηρείται μέσω φωτοκατάλυσης με χρήση συνθετικού καταλύτη ZnO, συνοδεύεται μεν από την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου του διαλύματος, αλλά με σαφώς βραδύτερο ρυθμό. Όπως έχει αναφερθεί, η φωτοκαταλυτική οξείδωση λαμβάνει χώρα είτε στην επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη από τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων (e^-) και οπών (h^+), είτε από τις φωτοκαταλυτικά δημιουργούμενες ρίζες $\cdot OH$ με την οξείδωση των ιόντων OH^- από τις φωτοπαραγόμενες οπές στην επιφάνεια του καταλύτη, επιβεβαιώνοντας το ισχυρό ενεργειακό δυναμικό της ζώνης σθένους του ZnO, το οποίο είναι ικανό να οξειδώσει τα μόρια της οργανικής ουσίας και τα ιόντα OH^- προς σχηματισμό ενεργών ριζών $\cdot OH$ που μπορούν να συνεχίσουν την οξειδωτική τους δράση και στον όγκο του διαλύματος. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση των μορίων της χρωστικής MB γίνεται επομένως αρχικά με μερική διάσπαση των μορίων προς άλλες μικρότερες άχρωμες οργανικές ενώσεις και απαιτείται αρκετός χρόνος μέχρι να υπάρξει σημαντική μείωση του οργανικού φορτίου του διαλύματος (η διεθνής ερευνητική εμπειρία έχει δείξει ότι για να παρατηρηθεί πλήρης αποδόμηση οργανικών ουσιών μέσω φωτοκαταλυτικής οξείδωσης προς CO_2 και H_2O , άρα και μείωση του οργανικού φορτίου, απαιτούνται χρόνοι έως και πάνω από 10hr [55]).

13. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων και Εξαγωγή Συμπερασμάτων

Σε αυτή τη μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η σύνθεση νανοκόνεων ZnO, μέσω της μεθόδου κολλοειδούς / γέλης με πρόδρομες ενώσεις ZnAc και $Zn(NO_3)_2$, αλλά και μέσω της τεχνικής σύνθεσης Aqueous Chemical Growth. Τα συνθετικά δείγματα καθώς και ο εμπορικός καταλύτης ZnO μελετήθηκαν με τις τεχνικές χαρακτηρισμού XRD, SEM και RAMAN.

Ακολούθησε έλεγχος της φωτοκαταλυτικής δράσης των συνθετικών δειγμάτων και του εμπορικού καταλύτη ZnO, στον αποχρωματισμό και την υποβάθμιση υδατικών διαλυμάτων της χρωστικής MB. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης έγινε χρήση του αντιδραστήρα αδιάλειπτης ροής του οίκου Heraeus Noblelight GmbH, δύο λαμπτήρων TQ 150 και TQ 150 Z1 και τριών περιβλημάτων (Quartz, Duran 50 και M380).

Τέλος, έλαβαν χώρα μετρήσεις ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), ώστε να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με τη χρήση ZnO ως καταλύτη στη μείωση του οργανικού φορτίου του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από το δομικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό των καταλυτικών κόνεων, τα αποτελέσματα της φωτοκατάλυσης και της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου (TOC) συνοψίζονται παρακάτω.

Οι αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X έδειξαν ότι το εμπορικό δείγμα ZnO παρουσιάζει όλες τις κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στο εξαγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite, ενώ δεν εμφανίζονται προσμίξεις ή άλλες κρυσταλλικές φάσεις. Το ίδιο ισχύει επίσης και για τα συνθετικά δείγματα ZnO που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους sol-gel και citrate gel, τα οποία εμφανίζουν αμφότερα αρκετά καλή κρυσταλλικότητα που μάλιστα βελτιώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησής τους. Για τα δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο ACG στους 95 °C για χρόνο παραμονής στο πυριαντήριο 5, 24hr εμφανίζονται οξείες κορυφές στα γραφήματα XRD, που αντιστοιχούν στο εξαγωνικό P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite, ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή

άλλες κρυσταλλικές φάσεις. Προκύπτει όμως ότι η κρυσταλλικότητα του δείγματος με χρόνο παραμονής στο πυριαντήριο 24hr είναι βελτιωμένη σε σχέση με εκείνη του δείγματος με αντίστοιχο χρόνο παραμονής 5hr.

Από τις αναλύσεις SEM, το εμπορικό δείγμα ZnO φαίνεται να παρουσιάζει ομοιογένεια, με ομοιόμορφους, καλοσχηματισμένους κόκκους ωοειδούς μορφής με μέγεθος περίπου 90nm. Η αυξημένη κρυσταλλικότητα του δείγματος αυτού οφείλεται στο γεγονός ότι έχει υποστεί ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία. Από την παρατήρηση των εικόνων SEM των δειγμάτων ZnO που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel συμπεραίνουμε ότι αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των κόκκων του ZnO. Το δείγμα sol-gel 900 °C εμφανίζει ομογένεια, με ομοιόμορφους, καλοσχηματισμένους κόκκους εξαγωνικής μορφής με υψηλή πυκνότητα και λιγότερους πόρους. Το δείγμα ZnO sol-gel 600 °C παρουσιάζει λιγότερο ομοιόμορφους κόκκους, με αρκετά μεγάλα συσσωματώματα αλλά και σαφώς μεγαλύτερο πορώδες. Τέλος, το δείγμα που έχει υποστεί ανόπτηση στους 400 °C εμφανίζει μεν το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων (50-70nm), αλλά ταυτόχρονα περιέχει διάσπαρτα μεγάλα συσσωματώματα και παρουσιάζει ανομοιομορφία στη χωρική κατανομή των κόκκων και αυξημένο μακροπορώδες. Αντίστοιχα, για τα δείγματα ZnO που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο citrate gel, η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης οδηγεί επίσης σε αύξηση του μεγέθους των κόκκων του ZnO. Παράλληλα, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το δείγμα citrate gel 900 °C εμφανίζει ομογένεια, με ομοιόμορφους, καλοσχηματισμένους κόκκους εξαγωνικής μορφής, με υψηλή πυκνότητα και λιγότερους πόρους. Το δείγμα ZnO citrate gel 600 °C παρουσιάζει εκτεταμένα συσσωματώματα ανομοιόμορφων σωματιδίων και πορώδη μορφολογία. Εμφανίζει επίσης συστοιχίες νανοράβδων με παράλληλο προσανατολισμό και ομοιόμορφες διαστάσεις. Τέλος, τα δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με την τεχνική ACG στους 95 °C για 5 και 24hr σύνθεσης παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες στη μορφολογία τους, αλλά και κάποιες μικρές διαφορές που αφορούν κυρίως την εντονότερη παρουσία μικρο-ράβδων στο δείγμα των 24hr καθώς και την πιο ομοιόμορφη κατανομή των νανοδομών που αποτελούνται από νανοράβδους στο ίδιο δείγμα. Σε σχέση όμως με τα δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τις μεθόδους sol-gel και citrate gel στους 400-900 °C, τα δείγματα από την τεχνική ACG στους 95 °C παρουσιάζουν εντελώς διαφορετική μορφολογία αλλά εξίσου καλή κρυσταλλικότητα.

Τα φάσματα Raman υποδηλώνουν ότι τα δείγματα νανοκόνεων που συντέθηκαν με τις τεχνικές sol-gel και citrate gel έχουν χαρακτηριστικούς δεσμούς ZnO και είναι απαλλαγμένα από ανεπιθύμητες προσμίξεις. Ένα άλλο συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί από την παρατήρηση των φασμάτων αυτών είναι ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης των συνθετικών κόνεων, προκαλεί αύξηση της έντασης της E_2 (high) κορυφής Raman με παράλληλη μείωση του πλάτους της. Αυτή η συμπεριφορά, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, υποδεικνύει το σχηματισμό ZnO υψηλότερης κρυσταλλικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης. Για τα δείγματα νανοκόνεων που συντέθηκαν με την τεχνική ACG στους 95 °C, τα φάσματα Raman υποδηλώνουν επίσης χαρακτηριστικούς δεσμούς ZnO και απαλλαγή από ανεπιθύμητες προσμίξεις. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα φάσματα Raman για τα τρία δείγματα που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο ACG

στους 95 °C για χρόνο σύνθεσης 5, 24 και 48hr είναι σχεδόν πανομοιότυπα, υποδεικνύοντας τον κυρίαρχο ρόλο της θερμοκρασίας στο σχηματισμό των δεσμών του ZnO έναντι του χρόνου σύνθεσης.

Γενικά, μπορούμε να συμπεράνουμε, μετά τη διεξαγωγή ενός μεγάλου αριθμού πειραμάτων φωτοκατάλυσης με συνθετικά δείγματα ZnO αλλά και με τον εμπορικό καταλύτη ZnO, πως λαμβάνει όντως χώρα φωτοκαταλυτική διεργασία με την ενεργοποίηση του καταλύτη από την ακτινοβολία και την περαιτέρω οξειδωση του διαλύματος της χρωστικής MB, είτε άμεσα στην επιφάνεια των καταλυτών από τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη e^-/h^+ , είτε έμμεσα με τη δημιουργία ριζών $^{\circ}OH$ από τα ιόντα OH^- στην επιφάνεια του καταλύτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ποσότητα της σκόνης ZnO που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης ήταν σχετικά μικρή (0,2 gr /L) σε σχέση με τη βιβλιογραφία, ώστε να έχουμε μικρές συγκεντρώσεις καταλύτη και κατά συνέπεια μικρό λειτουργικό κόστος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Όλα τα δείγματα ZnO (συνθετικά και εμπορικό) παρουσιάζουν μεγάλη απόδοση αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB στο σύστημα TQ - Quartz. Το σύστημα αυτό επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με $\lambda > (190-200)$ nm και ισχύος 58-60 mW/cm² σε απόσταση 1-1,5 cm από το εξωτερικό τοίχωμα του περιβλήματος, επιτρέποντας έτσι στο ZnO την απορρόφηση ακτινοβολίας υψηλής σχετικά ισχύος για ένα εκτεταμένο εύρος μηκών κύματος και κατά συνέπεια την αποδόμηση (αποχρωματισμό) του υδατικού διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm. Το γεγονός αυτό δίνει τη δυνατότητα στα συνθετικά δείγματα ZnO να έχουν απόδοση αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB πολύ κοντά σε αυτή του εμπορικού καταλύτη ZnO.

Ειδικότερα, όσον αφορά τα πειράματα φωτοκατάλυσης που έγιναν με το συνθετικό δείγμα ZnO, sol-gel@600°C, αλλά και με το εμπορικό ZnO παρατηρούμε αύξηση στα ποσοστά αποχρωματισμού του διαλύματος της χρωστικής MB συγκέντρωσης 10ppm σε σύγκριση με την απλή φωτόλυση και στα άλλα δύο συστήματα ακτινοβολήσης, το TQ-M380 και το TQZ1-Duran50. Επιπλέον, με βάση τα αποτελέσματα εκτιμάται ότι το μήκος κύματος της UV-A ακτινοβολίας (300-400nm) δεν διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων ZnO. Η ορατή ακτινοβολία με $\lambda > 400$ nm συμβάλλει σημαντικά στην ενεργοποίηση των δειγμάτων ZnO με αποτέλεσμα, λόγω και της υψηλής της ισχύος (> 200 mW/cm² και για τα δύο συστήματα ακτινοβολήσης) να έχουν τελικά τα δείγματα ZnO ελαφρώς καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση για το σύστημα TQ-M380.

Όσον αφορά τα συστήματα ακτινοβολήσης TQ-Quartz και TQ-M380 η σαφώς μεγαλύτερη ισχύς της ακτινοβολίας UV-A (300-400nm) για το σύστημα TQ-Quartz, ~ 60 mW/cm² έναντι ~ 30 mW/cm² για το σύστημα TQ-M380, είναι ο κυριότερος λόγος για τη σημαντικά καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση που εμφανίζουν τα δείγματα ZnO για το σύστημα TQ-Quartz. Επίσης το εν' λόγω σύστημα ακτινοβολήσης περιέχει και το τμήμα εκείνο της ακτινοβολίας με μήκη κύματος $\lambda < 380$ nm. Παρόλα αυτά, τα δείγματα είναι φωτοκαταλυτικά ενεργά και για το σύστημα TQ-M380, όπου εξαιρούνται όλα τα μήκη κύματος με $\lambda < 380$ nm. Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι

και το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας ($>200 \text{ mW/cm}^2$ και για τα δύο συστήματα ακτινοβολήσης) είναι αρκετό για την ενεργοποίηση των δειγμάτων ZnO.

Συνεχίζοντας με τα αποτελέσματα της φωτοκατάλυσης παρατηρούμε ότι τα τρία συνθετικά δείγματα ZnO που έχουν παρασκευαστεί με τις τεχνικές σύνθεσης sol-gel, citrate gel και ACG (95°C) παρουσιάζουν παραπλήσιες (υψηλές) αποδόσεις αποχρωματισμού του διαλύματος MB συγκέντρωσης 10 ppm, στα εξεταζόμενα συστήματα ακτινοβολήσης, κυρίως όμως στο TQ-Quartz. Αυτό είναι αξιοσημείωτο και χρήζει εκτενέστερης μελέτης διότι δείγματα με σημαντικές διαφορές στη μορφολογία (ιδιαίτερα για το δείγμα ACG 24hr το οποίο έχει παρασκευαστεί στους 95°C με μία απλή και μη ενεργοβόρα τεχνική) εμφανίζουν σχεδόν ταυτόσημες αποδόσεις.

Τέλος, οι μετρήσεις TOC δείχνουν ότι η φωτοκαταλυτική οξείδωση των μορίων της χρωστικής MB γίνεται αρχικά με μερική διάσπαση των μορίων προς άλλες μικρότερες άχρωμες οργανικές ενώσεις και απαιτείται αρκετός χρόνος μέχρι να υπάρξει σημαντική μείωση του οργανικού φορτίου του διαλύματος (η διεθνής ερευνητική εμπειρία έχει δείξει ότι για να παρατηρηθεί πλήρης αποδόμηση οργανικών ουσιών μέσω φωτοκαταλυτικής οξείδωσης προς CO_2 και H_2O , άρα και μείωση του οργανικού φορτίου, απαιτούνται χρόνοι έως και πάνω από 10hr). Υφίσταται όμως τελικά σημαντική μείωση του οργανικού φορτίου για όλα τα δείγματα ZnO, αν και υστερεί χρονικά σε σχέση με τον αποχρωματισμό του υδατικού διαλύματος της χρωστικής MB.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]Ι. Πούλιος, Α. Παπαθανασίου, Ε. Νταρακάς, Η. Χατζηευαγγέλου, Ε. Παπαχρήστου, “Φωτοκαταλυτική οξείδωση και αποχρωματισμός της χρωστικής reactive red 184 παρουσία ημιαγωγικών καταλυτών” Εργ. Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Τομέας Υδραυλικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Τμήμα Π. Μηχανικών, Α.Π.Θ., 54124 Θεσσαλονίκη.
- [2]Herrman Jean-Marie(1999), “Heterogenous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, *Catalysis today* vol 53 pp 115-129.
- [3]Πούλιος Ι., (2004), “Ετερογενής φωτοκατάλυση και φωτοηλεκτροκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων” Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ, Θεσσαλονίκη.
- [4]Tanguay J., et al. (1989) “Dichloromethane Photodegradation Using TiO₂ Catalysts”, *J. Catal.*, 117, 335.
- [5]Barbeni M., E. Pramauro, et. al. (1985) “Photodegradation of Pentachlorophenol Catalyzed by Semiconductor Particles”, *Chemosphere*, 14, 195.
- [6]D' Oliveira, J., C. Minero, E. Pelizzetti, et al (1993) “Photodegradation of Dichloro-phenols and Trichlorophenols in TiO₂ Aqueous Suspensions: Kinetic Effects of the Positions of the Cl Atoms and Identification of the Intermediates”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72, 261.
- [7]Hidaka H., J. Zhao, E. Pelizzetti, N. Serpone (1992) “Photodegradation of Surfactants”, *J. Phys. Chem.*, 96, 2226.
- [8]Avranas, A., I.Poulios, C. Cypri, D. Jannakoudakis, G. Kyriakou (1993), “Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of the Cationic Surfactant Dodecylpyridinium Chloride”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2, 289-302.
- [9]Vidal A., M. Romero, B. Sanchez (1994) “Photocatalytic Degradation of Thiocarbamate Pesticides in Water”, *Joint Solar Engineering Conference, ASME, San Francisco, California*.
- [10]Poulios, I., M. Kositzi, A. Fouras (1998) “Photocatalytic Decomposition of Triclopyr over Aqueous Suspensions of TiO₂”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 115, 175
- [11] Barbeni M., E. Pramauro, et. al. (1985) “Photodegradation of Pentachlorophenol Catalyzed by Semiconductor Particles”, *Chemosphere*, 14, 195.
- [12]Poulios I., I. Tsachpinis, (1999) “Photocatalytic Decomposition of Commercial Azo Dye Reactive Black 5”, *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 74. 349.
- [13]Matthews, R. (1991) “Photooxidative Degradation of Coloured Organics in Water Using Supported Catalysts”, *Wat. Res.*, 25, 1169.
- [14] D' Oliveira J., C. Minero, E. Pelizzetti, et al (1993) “Photodegradation of Dichloro-phenols and Trichlorophenols in TiO₂ Aqueous Suspensions: Kinetic Effects of the Positions of the Cl Atoms and Identification of the Intermediates”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72, 261.
- [15] G.Gupta, J. Anderson, (1991) *Solar Detoxification of Hazardous Waste, Solar Energy Materials*, 24 40.
- [16] Πούλιος Ι., Α δημοσίευτα αποτελέσματα, Α.Π.Θ.
- [17]Πούλιος Ι., Κοσιτζή Μ., Νταρακάς Ε., “Φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείου”, 8^ο Πανελλήνιο συνέδριο της Ελληνικής Υδροτεχνικής Ένωσης, Αθήνα, Ε.Μ.Π., 4/2000.

- [18]Avranas A., I. Poullos, C. Cypri, D. Jannakoudakis, G. Kyriakou (1993), "Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of the Cationic Surfactant Dodecylpyridinium Chloride", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2, 289-302.
- [19]Vidal A., M. Romero, B. Sanchez (1994) "Photocatalytic Degradation of Thiocarbamate Pesticides in Water", *Joint Solar Engineering Conference, ASME, San Francisco, California*.
- [20]Poullos I., M. Kositzi, A. Fouras (1998) "Photocatalytic Decomposition of Triclopyr over Aqueous Suspensions of TiO₂", *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 115, 175.
- [21]Hidaka H., J. Zhao, et al (1992) "Photooxidative Degradation of the Pesticide Permethrin Catalyzed by Irradiated TiO₂ Semiconductor Slurries in Aqueous Media", *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 64, 247.
- [22]Poullos I., I. Tsachpinis (1999) "Photocatalytic Decomposition of Commercial Azo Dye Reactive Black 5", *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 74, 349.
- [23]Matthews R. (1991) "Photooxidative Degradation of Coloured Organics in Water Using Supported Catalysts", *Wat. Res.*, 25, 1169.
- [24]S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcón, M. I. Maldonado, J. Cáceres, W. Gernjak. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy*, 75, 329-336, 2003.
- [25]Hidaka, H., J. Zhao, E. Pelizzetti, N. Serpone (1992) "Photodegradation of Surfactants", *J. Phys. Chem.*, 96, 2226.
- [26]Tanguay, J., et al. (1989) "Dichloromethane Photodegradation Using TiO₂ Catalysts", *J. Catal.*, 117, 335.
- [27]Hidaka H., J. Zhao, et al (1992) "Photooxidative Degradation of the Pesticide Permethrin Catalyzed by Irradiated TiO₂ Semiconductor Slurries in Aqueous Media", *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 64, 247.
- [28]Ireland J., P. Klostermann, E. Rice and R. Clark (1993) "Inactivation of E. Coli by TiO₂ Photocatalytic Oxidation", *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 1668.
- [29] Wel, C., K. Rajeshwar, et. al. (1994) "Bactericidal Activity of TiO₂ Photocatalyst in Aqueous Media: Toward a Solar Assisted Disinfection System", *Environ. Sci. Technol.*, 28, 934.
- [30]Πούλιος I., Α. Γρηγοριάδου, Κ. Δελίδου, Π. Τσουμπάρης (1995), "Ετερογενής Φωτοκαταλυτική Απολύμανση Επιφανειακών Υδάτων", 4^ο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Μόλυβος, Λέσβος.
- [31]Mehos M.S. and C.S. Turchi (1993): "Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater", *Environ. Prog.*, 12, No.3, 194-199.
- [32]Rodriguez S., C. Richter, et al. (1996) "Photocatalytic Degradation of Industrial Residual Waters", *Solar Energy*, 56, 401.
- [33] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005).
- [34]B. Karunakaran, Kyunghae Kim, D. Mangalaraj, J. Yia, S. Velumani, Structural, optical and Raman scattering studies on DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 88 (2005) 199–208.
- [35]T. Seikiya, S. Ohta, S. Kamei, M. Hanakawa, S. Kurita, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (2001) 717.

- [36]I.R. Beattie, T.R. Gilson, Proc. R. Soc. London, Ser. A 307 (1967) 407.
- [37]Hermans, L.A.M., and Geus, J.W, "Preparation of Catalysts II" (Eds: Poncelet, G., Grange, P., and Jacobs, P.A.) Elsevier, Amsterdam, 311 (1979).
- [38]L. Vayssieres, On the design of advanced metal oxide nanomaterials, Int. J. of Nanotechnology, Vol. 1 (2004) No. 1/2.
- [39]Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T.J. Marks, R.P.H. Chang, Fabrication of ZnO nanorods and nanotubes in aqueous solutions, Chem. Mater. 17 (2005) 1001-1006.
- [40]X. Liu, Z. Jin, S. Bu, J. Zhao, K. Yu, Preparation of ZnO nanorods and special lath-like crystals by aqueous chemical growth (ACG) method, Mat. Sci. Eng. B-Solid 129 (2006) 139-143.
- [41] J. Zhao, C. Chen, W. Ma, Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation, Topics in Catalysis Vol.35,(2005), Nos. 3–4
- [42]Min Chen, David Moir, Frank M. Benoit, Cariton Kubwabo, (1998), "Purification and identification of several sulphonated azo dyes using reversed-phase preparative high-performance liquid chromatography", Bureau of Chemical Hazards, Health Protection Branch, Department of Health, P.L. 0803B, Tunney's Pasture, Ottawa K1A 0L2, Canada.
- [43]Ollgaard, H., Frost, L., Galster, J. & Hansen, OC, (1998), Danish Technological Institute, Environment, Danish Environmental Protection Agency.
- [44]K.Y. Jacobs, R. A. Schoonydt (1999), Spectroscopy of Methylene Blue–Smectite Suspensions, Journal of Colloid and Interface Science 220. Center for Surface Chemistry and Catalysis, Department of Interphase Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven, Kardinal Mercierlaan 92, B-3001, Heverlee, Belgium.
- [45]B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1978.
- [46]D.M. Moore and R.C. Reynolds, Jr. "X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals", 2nd Edition, Oxford University Press, New York, 1997.
- [47]B. Smith, Infrared Spectral Interpretation "A Systematic Interpretation", CRS Press, Florida (1999) pp. 98.
- [48]UV-Vis Absorption Theoretical principles:
<http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/uvvisab1.htm>.
- [49]UV-visible spectroscopy: <http://curie.umd.umich.edu/srsmith/UVvis.html>
- [50]L. Rizzo, J. Koch, V. Belgiorno, M.A. Anderson (2007), "Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO₂ nanofilm, Desalination 211, 1–9.
- [51]Μπουγιατιώτη Αικατερίνη, διδακτορική διατριβή " Οργανικός άνθρακας στην ατμόσφαιρα της Α. Μεσογείου και ο ρόλος του στον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης νεφών (CCN)", 2009, 51-53.
- [52]TOC-VCSH/CSN Construction manual, Flow Diagrams.
- [53]"Characterization and Raman investigations on high-quality ZnO thin films fabricated by reactive electron beam evaporation technique", R. Al Asmara, J.P. Atanas, M. Ajak, Y. Zaatari, G. Ferblantiera, J.L. Sauvajolc, J. Jabboura, S. Juillagetd, A. Foucarana. Journal of Crystal Growth 279 (2005) 394–402.
- [54]Investigation of Li-induced structural disorder and phase transition in ZnO by Raman spectroscopy Y.L. Du a, Y. Deng b, M.S. Zhang. Solid State Communications 137 (2006) 78–81.

[55] Ammar Houas, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 145-157 (2001).