



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
Master Thesis

**“Environmental Study on novel Building Materials:
Study of Ozone Degradation Utilizing Transition
Metal Oxide Composites for Clean Air”**

*“Περιβαλλοντική Μελέτη πάνω σε καινούργια Δομικά Υλικά:
Μελέτη Αποδόμησης του Όζοντος από Οξειδία Μετάλλων
Μετάπτωσης για τον Καθαρισμό του Αέρα”*

ΜΙΧΟΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ
ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΣ ΦΥΣΙΚΟΣ Π.Κ.

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, 2014

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΙΟΣΕΟΓΛΟΥ

ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ,
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ.

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΥΡΙΑΚΙΔΗΣ

ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΙΟΣΕΟΓΛΟΥ

ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ,
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ.

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΥΡΙΑΚΙΔΗΣ

ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ.

ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ

ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα των ανεπτυγμένων χωρών, ενώ ταυτόχρονα μαζί με την ρύπανση των υδάτων, έχει τις εμφανέστερες και αμεσότερες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Η ατμοσφαιρική ρύπανση δημιουργείται κυρίως στα μεγάλα αστικά κέντρα και στις βιομηχανικές περιοχές, γεγονός που καλλιεργεί την ψευδαίσθηση ότι αφορά μόνο συγκεκριμένο μέρος του πληθυσμού. Αυτό όμως είναι μερικώς μόνο σωστό δεδομένου ότι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τα μέσα μεταφοράς, μεγάλης και μικρής κλίμακας βιομηχανίες και η οικιακή δραστηριότητα αποτελούν επίσης σημαντικές πηγές αέριων ρύπων επιβαρύνοντας ακόμα περισσότερο την ήδη ρυπογόνα ατμόσφαιρα. Η καθημερινή και πολύωρη παραμονή του ανθρώπου μέσα σε κλειστούς χώρους και η έκθεσή του σε ρύπους (συχνά αόρατους) επιφέρει σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία του τόσο βραχυπρόθεσμα όσο και μακροπρόθεσμα. Είναι λοιπόν, επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης τεχνολογιών που θα έχουν τη δυνατότητα επεξεργασίας αυτών των ρύπων καθώς και την αποδόμησή τους.

Για το σκοπό αυτό μελετήσαμε, σχεδιάσαμε και κατασκευάσαμε μια ολοκληρωμένη πρότυπη διάταξη για την απορρύπανση του αέρα εσωτερικών χώρων με βάση τη χρήση όζοντος. Η υλοποίηση έγινε βασισμένη στην οξειδωτική δράση του όζοντος που διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στη διάταξη. Η παραγωγή του με τη μέθοδο της “κορόνας” γίνεται για την καταστροφή των βλαβερών ρύπων (οργανικών ή μη) που υπάρχουν στον αέρα ενός κλειστού χώρου, ενώ η αποδόμησή του σε σχετικά σύντομο χρόνο είναι απαραίτητη για την διασφάλιση της συγκέντρωσης όζοντος σε επίπεδα επιτρεπτά για την ανθρώπινη υγεία (κάτω των 0.05 ppm / 8 ώρες έκθεσης). Η καινοτομία της συγκεκριμένης πρότυπης διάταξης στοχεύει στην συνεχόμενη και αδιάλειπτη λειτουργία της με την ταυτόχρονη παρουσία του ανθρώπου μέσα στον χώρο που πρόκειται να απορρυπανθεί, αφού η περίσσεια συγκέντρωση όζοντος αποδομείται σε επίπεδα συγκέντρωσης μικρότερα των 0.05 ppm σύμφωνα με οδηγία του Διεθνούς Οργανισμού Υγείας (WHO).

Ερευνητικός στόχος λοιπόν της παρούσας εργασίας ήταν εστιασμένος στο θέμα της αποδόμησης του όζοντος που δημιουργείται για την καταστροφή των αέριων ρύπων και αφορά την σύνθεση και μελέτη επιλεγμένων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης (Cu, Ni και Mn) ώστε να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα στη διάταξη για την ταχύτερη αποδόμησή του. Παράλληλα, εξετάσαμε αν τα συγκεκριμένα μέταλλα μετάπτωσης συνδυασμένα μεταξύ τους υπό μορφή κράματος, ενισχύουν την καταλυτική δράση τους, επιφέροντας ακόμα καλύτερα αποτελέσματα, μειώνοντας τον χρόνο αποδόμησης του όζοντος. Τέλος, μελετήσαμε την συνεισφορά των παραμέτρων θερμοκρασία, υγρασία και αρχική συγκέντρωση όζοντος, σε συνάρτηση της ταχύτητας αποδόμησης του όζοντος, παράμετροι που επηρεάζουν τον συνολικό χρόνο λειτουργίας της διάταξης.

Στο πειραματικό μέρος, όσον αφορά την σύνθεση των υλικών υπό μορφή κόνεων επιλέχθηκε η μέθοδος της **συγκαταβύθισης**, η οποία συγκαταλέγεται στις *υγρές χημικές μεθόδους σύνθεσης*. Κατά την σύνθεση των κραμάτων, παρατηρήθηκε ότι ανεξαρτήτως της αρχικής αναλογίας των πρόδρομων διαλυμάτων ευνοείται ο σχηματισμός του κρυσταλλικού *spinel CuNi0.5Mn1.5O4*.

Ο έλεγχος της καταλυτικής δραστηριότητας των υλικών αυτών έναντι του όζοντος έγινε στην πρότυπη διάταξη παραγωγής και αποδόμησης του όζοντος, που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε για τον σκοπό αυτό. Παρατηρήθηκε ότι τα οξειδία των μετάλλων είναι πολύ δραστικά έναντι του όζοντος. Παράλληλα αποδείχθη πως ο συνδυασμός των συγκεκριμένων μετάλλων στην μορφή του συγκεκριμένου *spinel* επιφέρει εξ' ίσου καλά αποτελέσματα στην αποδόμηση του όζοντος, χωρίς όμως να βελτιώνει τα χαρακτηριστικά αποδόμησης. Συμπερασματικά αποδείχθη ότι η χρήση δομής με το μαγγάνιο να βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση +4, υπερτερεί έναντι όλων των υπολοίπων οξειδίων των μετάλλων και του *spinel*, που εξετάστηκαν.

Τέλος, αποδείχθη ότι η **καταλυτική** δράση, οι παράμετροι της **θερμοκρασίας** και **υγρασίας** είναι τρεις αυτόνομοι μηχανισμοί αποδόμησης και δρουν ανεξάρτητα και αθροιστικά. Έτσι καταλήγουμε σε μια εμπειρική μαθηματική σχέση, ιδιαίτερα χρήσιμη για την προσέγγιση του χρόνου που απαιτείται ώστε να αποδομηθεί συγκεκριμένη συγκέντρωση όζοντος σε ασφαλείς τιμές για τον άνθρωπο, η οποία ισχύει σε δεδομένες συνθήκες για κάθε φίλτρο. Τα θετικά αυτά αποτελέσματα δημιουργούν τις προϋποθέσεις για την περαιτέρω μελέτη της συγκεκριμένης διάταξης και αξιοποίησή της ως μια οικονομική και αποτελεσματική διάταξη καταπολέμησης αέριων ρύπων εσωτερικών χώρων.

Λέξεις Κλειδιά: Όζον, Απορρύπανση του αέρα, Καταλυτική αποδόμηση, Οξειδία μετάλλων μετάπτωσης, Οξείδιο του χαλκού, Οξείδιο του νικελίου, Οξείδιο του μαγγανίου, *spinel CuNi0.5Mn1.5O4*.

ABSTRACT

Air pollution is one of the major environmental problems in developed countries, while along with the water pollution has the most visible and immediate impacts on human health. Air pollution is mainly generated in large urban centers and industrial areas, which fosters the illusion that concerns only a specific part of the population. This is only partially true as the production of electricity, public transportation, large and small scale industries, and domestic activities are other major sources of air pollutants further burdening the already polluted atmosphere. The daily and long time indoors presence of humans and their exposure to pollutants (often invisible), causes serious health effects. It is therefore an urgent need to develop technologies that will have the ability to process and degrade these pollutants.

For this purpose, we designed and constructed a prototype integrated setup for the decontamination of air using ozone. This setup is based on the high oxidation activity of ozone, which is responsible for the decontamination of indoor air. Ozone production to levels suitable for the decontamination of air is made by the “corona” effect followed by its excess concentration degradation to a level that guarantees limited to no harm to humans (under 0.05 ppm / 8 hour of exposure). The novelty of our device is based on the fact that the decontamination of an enclosed space, with microbial load by using ozone, takes place regardless of the presence of humans, since the excess of ozone concentration is degraded to levels imposed by the World Health Organization (WHO), i.e. below 0.05 ppm.

Therefore, the research aim of this work is focused on the subject of degradation of the ozone produced for the decontamination of air and deals with the synthesis and study of selected transition metals oxides (Cu, Ni and Mn) used as filters in this setup, for the rapid degradation of its excess concentration. We also examined whether these transition metals combined together in the form of an alloy improve their properties leading to better results, i.e. reduce the degradation time of ozone. Finally, we studied the contribution of the following parameters, Temperature, Humidity and Initial Ozone Concentration, with respect of required time to degrade the ozone, variables that affect the total operating time of the setup.

The method of **co-precipitation** was chosen for the synthesis of materials in the form of powder, a liquid chemical deposition technique. In the alloys' composition, we observed that regardless of the initial ratio of the precursor solutions the preferred formation was the crystalline spinel $\text{CuNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

We examined the catalytic behavior of these materials on ozone using the prototype setup, which was designed and constructed for this purpose. It was observed that metal oxides were very reactive versus ozone. It was also shown that the combination of these transition metals in the form of the above spinel exhibits equally good results in the degradation of ozone, although it does not improve the total operating time of the setup. Conclusively, we concluded that the use of

a structure in which manganese is in the oxidation state +4 outperforms all other metal oxides and spinel examined.

Finally, it was shown that the **catalytic behavior**, the parameters **temperature** and **humidity** show an **independently** and **cumulatively** effect. Those results were summarized in an empirical mathematical formulation, particularly useful for the estimation of the time required to degrade a particular ozone concentration to values safe for humans. These positive results set the stage for further study and development of this setup as an economic and effective indoor air pollutant decontamination prototype device.

Keys Words: Ozone, Decontamination of air, Catalytic behavior, Transition Metal Oxides, Copper oxide, Nickel oxide, Manganese oxide, spinel $\text{CuNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο "Περιβαλλοντική Μελέτη πάνω σε Καινούργια Δομικά Υλικά: Μελέτη Αποδόμησης του Όζοντος από Οξειδία Μετάλλων Μετάπτωσης για τον Καθαρισμό του Αέρα" εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης και του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας και συγκεκριμένα στο εργαστήριο *Διάφανων Αγώγιμων Οξειδίων Μετάλλων και Διατάξεων, T.C.M.D. Lab.* του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ.

Η πραγματοποίησή της έγινε με την πολύτιμη συμβολή των παρακάτω προσώπων.

Οφείλω να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης και επιβλέποντα καθηγητή μου κ. **Γεώργιο Κυριακίδη** για την ουσιαστική καθοδήγηση που μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια της παραμονής μου στο εργαστήριο, καθώς επίσης και για την παροχή πόρων και πολύτιμων συμβουλών για την κατασκευή της πειραματικής διάταξης.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Γ. Κιοσέογλου (Αναπλ. Καθ. Τμήματος Επιστ. και Τεχν. Υλ. Π.Κ.) και τον κ. Ε. Ηλιόπουλο (Επ. Καθ. Τμ. Φυσικής Π.Κ.) που δέχτηκαν να είναι στην τριμελή επιτροπή, η οποία θα με αξιολογήσει.

Οφείλω βέβαια να ευχαριστήσω όλη την εργαστηριακή ομάδα του εργαστηρίου "*Διάφανων Αγώγιμων Οξειδίων Μετάλλων και Διατάξεων, T.C.M.D. Group*" για την καθημερινή βοήθεια και συνεισφορά που μου προσέφεραν όλοι μαζί, αλλά και ένας ένας ξεχωριστά σε κάθε διαφορετικό στάδιο αυτής της εργασίας. Ευχαριστώ τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Β. Μπίνα και τον μεταπτυχιακό φοιτητή Α. Ζαχόπουλο για τις πολύτιμες συμβουλές και την καθοδήγησή τους στην σύνθεση των κόνεων. Ευχαριστώ τους Μ. Γκαγκαουδάκη και Γ. Μιχαηλίδη για την συμπαράσταση και υπομονή τους, τις υποδείξεις και τις ουσιαστικές παρεμβάσεις στη συγγραφή της εργασίας.

Θέλω ιδιαιτέρως να αναφέρω τον Ειδικό Τεχνικό Επιστήμονα του εργαστηρίου και προσωπικό μου φίλο Ιωάννη Κορτίδη για την διαρκή, άμεση και πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφερε με μεγάλη προθυμία τόσο κατά την πειραματική αλλά και τη συγγραφική διαδικασία. Μαζί με την υποψήφια διδάκτωρ Δήμητρα Παπαδάκη, τους οποίους και ευχαριστώ θερμά, προσέφεραν τα μέγιστα όσον αφορά τον δομικό και οπτικό χαρακτηρισμό των κόνεων που πραγματοποιήθηκε στη Πρετόρια της Ν. Αφρικής στο *National Centre for Nano-structured Materials (NCNSM)* του *Council for Scientific and Industrial Research (CSIR)*.

Τέλος, δεν μπορώ να μην αναφέρω και να ευχαριστήσω τους προπτυχιακούς φοιτητές Λ. Χέβα και Γ. Αλιφακιώτη για τις παρεμβάσεις τους στη σχεδίαση και κατασκευή της πειραματικής διάταξης και του ηλεκτρικού κυκλώματος της κορόνας.

Οφείλω τέλος να ευχαριστήσω τους γονείς μου *Αριστείδη* και *Θάλεια* για την καθημερινή υπομονή τους, την αμέριστη συμπαράσταση και προφανώς την οικονομική και ψυχολογική στήριξη και ενίσχυσή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ABSTRACT	5
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	7
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	8
..... A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
..... B. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΤΟ ΟΖΟΝ (O₃) ΩΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	14
1.1. Δομή & Χημεία του Όζοντος	14
1.2. Φυσικές & Χημικές Ιδιότητες	15
1.3. Μέθοδοι Παραγωγής Όζοντος	16
1.4. Οξειδωτική Δράση του Όζοντος	18
1.4.1. Καταστροφή Οργανικού φορτίου	19
1.4.2. Κατάλυση Ανόργανου φορτίου	20
1.5. Επιπτώσεις του Όζοντος	22
1.6. Αποδόμηση του Όζοντος	23
1.7. Βιβλιογραφία	25
..... Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ	28
2.1. Εισαγωγή	28
2.2. Σύνθεση των οξειδίων με χημικές μεθόδους	31
2.2.1. Μέθοδος της Συγκαταβύθισης	32
2.2.2. Μέθοδος Λύματος-Πηκτής (Sol-Gel)	33
2.3. Μέθοδοι - Τεχνικές Χαρακτηρισμού	34
2.3.1. Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD)	35
2.3.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	37
2.3.3. Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ (EDX)	39
2.3.4. Μέθοδος Β.Ε.Τ	39

2.4.	Καταλυτική δράση τους έναντι του όζοντος	41
2.5.	Βιβλιογραφία	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο	ΠΡΟΤΥΠΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΟΖΟΝΤΟΣ	45
3.1.	Εισαγωγή	45
3.2.	Επιμέρους Μέρη της Διάταξης	46
3.3.	Στάδια Λειτουργίας της Διάταξης	47
3.3.1.	Στάδιο Παραγωγής Όζοντος	47
3.3.2.	Στάδιο Αποδόμησης Όζοντος	48
3.4.	Αποτελέσματα (early findings)	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο	ΦΙΛΤΡΑ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ	53
4.1.	Συνθετική Πορεία Κόνεων	53
4.2.	Χαρακτηρισμός Κόνεων	55
4.2.1.	Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD)	56
4.2.2.	Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)	64
4.2.3.	Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ (EDX)	66
4.2.4.	Αποτελέσματα μετρήσεων Β.Ε.Τ.	71
4.3.	Η περίπτωση του μαγγανίου στην οξειδωτική κατάσταση +4 (Mn(IV))	71
4.4.	Εναπόθεση των κόνεων πάνω στη Μεταλλική Επιφάνεια	76
4.5.	Συμπεράσματα	78
4.6.	Βιβλιογραφία	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ	82
5.1.	Αποδόμηση όζοντος σε διαφορετικές θερμοκρασίες	82
5.2.	Αποδόμηση όζοντος σε διαφορετικά επίπεδα υγρασίας	90
5.3.	Ανάλυση - Σχολιασμός	91
	Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	99
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1. Σύνθεση οξειδίων των μετάλλων & των κραμάτων	104
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2. Εναπόθεση των κόνεων πάνω στην Μεταλλική Επιφάνεια	111

Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το **όζον** χρησιμοποιείται σήμερα σε πολλές εφαρμογές ως μέσο αφαίρεσης χρώματος και μείωσης της θολούρας σε υγρά απόβλητα, εξαφάνισης δυσάρεστων οσμών, οξείδωσης διαφόρων μετάλλων, καταστροφής οργανικών ουσιών (π.χ. απολύμανση νερού, απομάκρυνση πτητικών ενώσεων στον αέρα), βακτηριακής απολύμανσης, (καταστρέφοντας βακτηρίδια και μικρόβια που βρίσκονται στο νερό ή/και στον αέρα, ενδοτοξίνες κ.α.), αδρανολοποίησης ιών κ.α. Οι περισσότερες από αυτές τις εφαρμογές είναι βασισμένες στην **υψηλή οξειδωτική δράση** του όζοντος. Η ΟΖΟΝΩΣΗ όπως είναι γνωστή, είναι μία από τις βασικές διεργασίες των Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων Απολύμανσης και Απορρύπανσης. Ο μηχανισμός απολύμανσης βασίζεται στο ότι το όζον αντιδρά και καταστρέφει τους μικροοργανισμούς (με προοδευτική οξείδωση των ζωτικών συστατικών του κυττάρου τους), ενώ αυτό αποσυντίθεται σε ένα αβλαβές, μη τοξικό και περιβαλλοντικά ασφαλές μόριο, το *οξυγόνο*.

Σύμφωνα με τις βασικές αρχές των πρακτικών κατεργασίας και απολύμανσης του νερού με όζον, μελετήσαμε, σχεδιάσαμε και κατασκευάσαμε μια ολοκληρωμένη πρότυπη διάταξη για την απορρύπανση του αέρα εσωτερικών χώρων. Η υλοποίηση έγινε βασισμένη στην οξειδωτική δράση του όζοντος που διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στη διάταξη, αφού ευθύνεται αποκλειστικά για την αποδόμηση των βλαβερών ρύπων (οργανικών ή μη) που υπάρχουν στον αέρα ενός κλειστού χώρου.

Σκοπός της πειραματικής διάταξης είναι:

Η **παραγωγή** ικανής συγκέντρωσης όζοντος για την καταστροφή των οργανικών και ανόργανων ρύπων (όπου θεωρητικά και πρακτικά υπάρχουν σε ένα κλειστό χώρο), η **αποδόμηση** της παραγμένης συγκέντρωσης όζοντος (σε επιτρεπτά για τον άνθρωπο όρια, όπως ορίζονται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας) και τέλος η διοχέτευση του "καθαρού" πλέον αέρα - απαλλαγμένου τόσο από ρύπους αλλά και από την περίσσεια συγκέντρωση όζοντος - στον κλειστό χώρο που μας ενδιαφέρει.

Σήμερα υπάρχουν σε εμπορικό αλλά και σε πειραματικό στάδιο πολλές παρόμοιες συσκευές. Συσκευές που καθαρίζουν - απολυμαίνουν - αποστειρώνουν τον αέρα με τη χρήση όζοντος, γνωστές και ως "ΟΖΟΝΟΠΟΙΗΤΕΣ". Μπορεί εύκολα κάποιος και με μικρό σχετικά κόστος να προμηθευτεί μια τέτοια συσκευή, η οποία διοχετεύει συγκεκριμένη ποσότητα όζοντος μέσα στον υπό απορρύπανση κλειστό χώρο (οικία). Εν συνεχεία, το όζον αποδομεί τους ρύπους, με οξείδωση, όμως συνεχίζει να παραμένει μέσα στον κλειστό χώρο, εντούτοις σε σχετικά υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης γεγονός που καθιστά την ταυτόχρονη παρουσία του ανθρώπου σ' αυτόν το χώρο, πολλές φορές επικίνδυνη.

Η καινοτομία της συγκεκριμένης πρότυπης διάταξης στοχεύει στην αντιμετώπιση του προβλήματος με έναν ολοκληρωμένο και συνεχή τρόπο επίλυσης. Την συνεχόμενη λειτουργία της με την ταυτόχρονη παρουσία του ανθρώπου μέσα στον χώρο που πρόκειται να απορρυπανθεί. Αισθητήρες όζοντος, τόσο κατά την παραγωγή αλλά και την αποδόμηση του, επιτρέπουν ή όχι την λειτουργία της διάταξης. Ανίχνευση συγκέντρωσης όζοντος πάνω από τα επιτρεπτά όρια ανακόπτει την παραγωγή επιπλέον ποσότητας όζοντος, ενώ συνεχίζεται η διαδικασία

αποδόμησης της περίσσειας συγκέντρωσης όζοντος προκειμένου τα επίπεδα να φθάσουν κάτω από τα διεθνώς επιτρεπτά όρια.

Η βέλτιστη – επιθυμητή λειτουργία της συγκεκριμένης διάταξης επιβάλλει την *όσο το δυνατόν γρηγορότερη παραγωγή* ικανής συγκέντρωσης όζοντος για την καταστροφή του μικροβιακού φορτίου, αλλά και την *ταχύτατη αποδόμηση* της παραγμένης συγκέντρωσης όζοντος προκειμένου η όλη διαδικασία (παραγωγής και αποδόμησης) να γίνεται σε ένα "κύκλο" λειτουργίας. Για να θεωρηθεί η διάταξη καινοτόμα και εν τέλει μελλοντικά εμπορεύσιμη θα πρέπει ο χρόνος αποδόμησης του όζοντος να είναι ίσος ή σχεδόν ίσος με τον χρόνο παραγωγής του.

Στόχος λοιπόν της παρούσας εργασίας είναι εστιασμένος στο θέμα της αποδόμησης του όζοντος που δημιουργείται για την καταστροφή των αέριων ρύπων και αφορά την σύνθεση και μελέτη επιλεγμένων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης (Cu, Ni και Mn) ώστε να χρησιμοποιηθούν ως **φίλτρα** στη διάταξη για την ταχύτατη αποδόμησης του. Παράλληλα, εξετάζουμε αν τα συγκεκριμένα μέταλλα μετάπτωσης συνδυασμένα μεταξύ τους υπό μορφή κράματος, ενισχύουν την καταλυτική δράση τους, επιφέροντας ακόμα καλύτερα αποτελέσματα, μειώνοντας τον χρόνο αποδόμησης του όζοντος. Τέλος, μελετάμε την συνεισφορά των παραμέτρων θερμοκρασία, υγρασία και αρχική συγκέντρωσης όζοντος σε συνάρτηση της ταχύτητας αποδόμησης του όζοντος, παράμετροι που επηρεάζουν τον συνολικό χρόνο λειτουργίας της διάταξης.

B. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

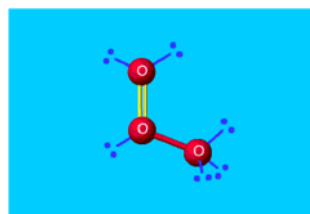
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΤΟ ΟΖΟΝ (O₃) ΩΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΜΕΣΟ

Το **όζον** είναι ένα μοναδικό μόριο, η χημεία του οποίου έχει βαθιά επίδραση σε πολλούς τομείς της καθημερινής ζωής μας. Είναι ευρέως γνωστό ως ευεργετικό συστατικό της ανώτερης ατμόσφαιρας (στρατόσφαιρας), προστατεύοντας τους ζωντανούς οργανισμούς του πλανήτη από την επιβλαβή υπεριώδη ακτινοβολία. Λιγότερο γνωστό είναι ότι χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες σε αρκετές μεγάλης κλίμακας βιομηχανίες σε δραστηριότητες όπως ο καθαρισμός του νερού και η επεξεργασία χαρτιού και χαρτοπολτού. Παράγεται σε σημαντικές ποσότητες από φωτοτυπικά, εκτυπωτές λέιζερ και φαξ. Η ισχυρή **οξειδωτική** του **δράση** θέτει σε κίνδυνο την ζωή κάθε οργανισμού, παράλληλα όμως η ιδιότητά του αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για χρήσιμους σκοπούς (οξείδωση επιβλαβών υγρών και αέριων ρύπων).

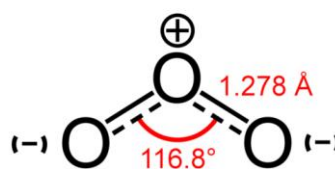
Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του όζοντος καθώς και η συμπεριφορά του ως αντιδραστήριο σε καταλυτικές αντιδράσεις, οργανικού και ανόργανου φορτίου.

1.1 Δομή & Χημεία του Όζοντος.

Το **όζον** είναι ένα «γαλαζωπό» αέριο με βαριά μυρωδιά, εξ' ου και το όνομά του από το ρήμα *όζω* (1840, *Christian Friedrich Schönbein*), που απαντάται στη φύση και αποτελείται από τρία άτομα οξυγόνου (O₃) (1865, *Jacques-Louis Soret*) [1.1], (Εικ. 1.1, 1.2).



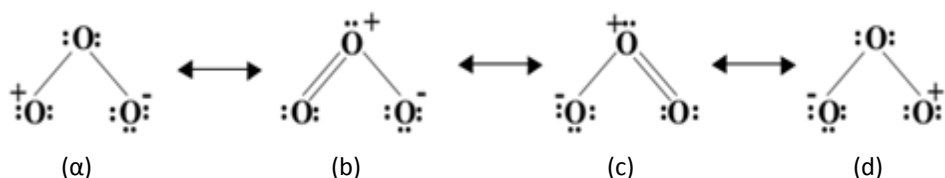
Εικόνα 1.1



Εικόνα 1.2

Στις εικόνες 1.1 και 1.2 εμφανίζεται η στερεοχημική άποψη του μορίου του όζοντος.

Αποτελεί μια αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου. Έχει μη γραμμική διάταξη, εμφανίζοντας δομή με C_{2v} συμμετρία. Σχηματίζει γωνία 116.8° και ίσες αποστάσεις (1.278 Å) στους δεσμούς -O-O- (Εικ. 1.2). Κάθε μορφή συντονισμού αποτελείται από έναν απλό και έναν διπλό δεσμό που αντιμετωπίζονται (Εικ. 1.3). Ο απλός δεσμός είναι ανάλογος με ένα υπεροξειδικό δεσμό, ο οποίος είναι ασθενής και οδηγεί στο σχηματισμό δραστικών ριζών. Ο διπλός δεσμός είναι ανάλογος με το μοριακό οξυγόνο (O₂), το οποίο είναι έντονα συνδεδεμένο και μη δραστικό [1.2, 1.3].



Εικόνα 1.3 Δομές συντονισμού του όζοντος.

1.2 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες.

Στους παρακάτω δύο πίνακες παρατίθενται μερικές σημαντικές ιδιότητες του όζοντος [1.2, 1.4].

Πίνακας 1.1 Φυσικές Ιδιότητες του όζοντος.

Μοριακό βάρος	47.9982 g/gmol
Χρώμα	Μπλε (αέριο) Μοβ (διαλυμένο στο νερό σε συγκέντρωση άνω των 20 ppm)
Σημείο βρασμού (760 mm Hg)	- 111.9 ± 0.3 °C
Σημείο τήξης	- 192.7 ± 0.2 °C
Πυκνότητα αερίου (0 °C, 760 mm Hg)	2.144 g/l
Πυκνότητα υγρού	1.358 g/cm ³ (- 112 °C) 1.571 g/ cm ³ (- 183 °C) 1.614 g/ cm ³ (- 195.4 °C)
Θερμοκρασία τριπλού σημείου	- 192.5 °C
Πίεση τριπλού σημείου	1.14 bar
Διαλυτότητα στο νερό (0 °C)	0.64

Πίνακας 1.2 Τυπικός χρόνος Ημίσειας Ζωής (*) όζοντος.

Αέριο όζον	~ 3 μήνες (- 50 °C) ~ 18 ημέρες (- 35 °C) ~ 8 ημέρες (- 25 °C) ~ 3 ημέρες (20 °C) ~ 1.5 ώρες (120 °C) ~ 1.5 sec (250 °C)
όζον διαλυμένου σε νερό (pH=7)	~ 30 λεπτά (15 °C) ~ 20 λεπτά (20 °C) ~ 15 λεπτά (25 °C) ~ 12 λεπτά (30 °C) ~ 8 λεπτά (35 °C)

(*) Είναι ο χρόνος που απαιτείται προκειμένου η αρχική συγκέντρωση όζοντος να αντιδράσει και να διασπαστεί, μένοντας η μισή.

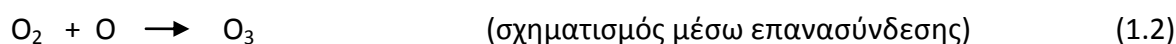
1.3 Μέθοδοι Παραγωγής.

Η αποθήκευση και μεταφορά αέριου όζοντος σε δοχεία δεν είναι εφικτή λόγω της ισχυρής τάσης διάσπασής του προς οξυγόνο. Το γεγονός αυτό καθιστά αναγκαία την επί τόπου παραγωγή για τη διεξαγωγή πειραμάτων και τη χρήση του σε βιομηχανικές εφαρμογές.

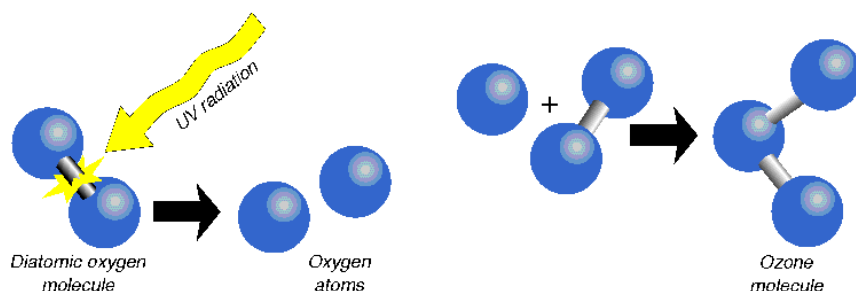
Δύο είναι οι βασικότερες μέθοδοι παραγωγής αέριας φάσης του όζοντος:

A. Μέσω Υπεριώδους Ακτινοβολίας (U.V. Light).

Η τεχνική παραγωγής όζοντος με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιείται εδώ και αρκετές δεκαετίες, κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα. Η καρδιά αυτής της τεχνολογίας βρίσκεται σε μία λυχνία υπεριώδους ακτινοβολίας (185nm). Ροή αέρα διέρχεται από αυτή και ακολουθεί παραγωγή όζοντος. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι [1.2, 1.5]:



Η ίδια αντίδραση είναι αυτή που δημιουργεί και το όζον στην στρατόσφαιρα.



Εικόνα 1.4 Παραγωγή όζοντος μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας.

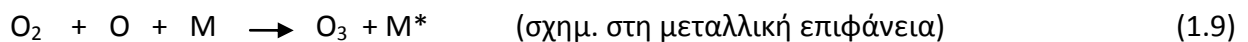
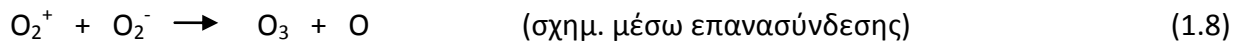
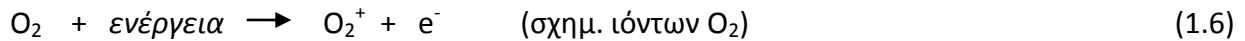
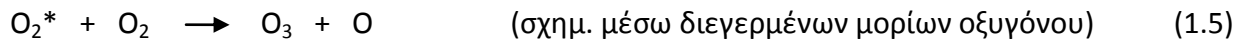
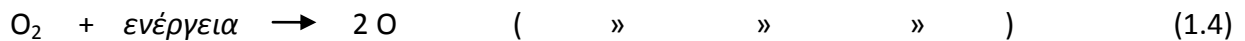
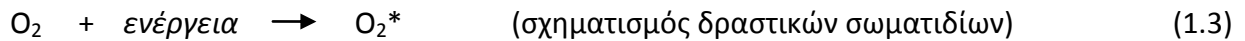
B. Μέσω Ηλεκτρικής Εκκένωσης (Electric Discharge).

(Μέθοδος την οποία χρησιμοποιούμε στην παρούσα πειραματική διάταξη).

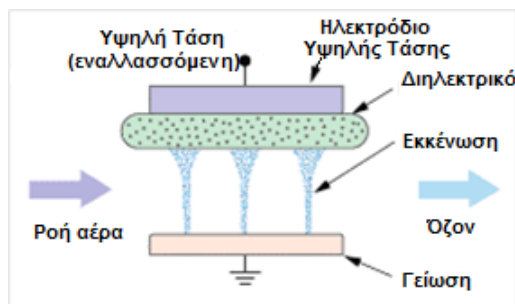
Το όζον παράγεται με ειδικές συσκευές γνωστές ως *οζονιστήρες - οζονοποιητές* (ozonizers, ozone generators), που κατά κανόνα βασίζονται στις ονομαζόμενες **σιωπηλές ηλεκτρικές εκκενώσεις** (silent electric discharge) ή **εκκενώσεις κορώνας** (Corona Discharge - CD). Οι διάφορες αυτές τεχνικές παραγωγής βασίζονται στην διέλευση οξυγονούχου αέριου μίγματος (ατμοσφαιρικός αέρας) μέσα από ένα ηλεκτρικό πεδίο υψηλής τάσης (50-500 Hz, 10-20 kV).

Η εκκένωση η οποία λαμβάνει χώρα διασπά τα άτομα του διατομικού οξυγόνου, οδηγώντας σε μονήρη άτομα οξυγόνου που σε μία προσπάθεια σταθεροποίησης ενώνονται με μη διασπασμένα μόρια διατομικού οξυγόνου, σχηματίζοντας τελικά το μόριο του όζοντος.

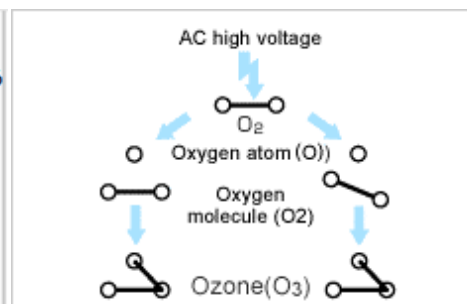
Σύμφωνα με τους Magara et al. (1995), οι χημικές αλυσιδωτές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την μετατροπή του οξυγόνου σε όζον είναι οι ακόλουθες [1.2, 1.5]:



Η καρδιά αυτής της τεχνικής είναι το διηλεκτρικό μέσο (δύο επίπεδες ή κοίλες αγώγιμες επιφάνειες) στο οποίο το ηλεκτρικό φορτίο διαχέεται δημιουργώντας ηλεκτρική εκκένωση την κορώνα [1.6].



Εικόνα 1.5
Παραγωγή όζοντος μέσω
ηλεκτρικής εκκένωσης.



Εικόνα 1.6
Δημιουργία όζοντος λόγω
ηλεκτρικής εκκένωσης.

Συγκρίνοντας τις δύο αυτές μεθόδους παραγωγής όζοντος εκείνη που φαίνεται να πλεονεκτεί έναντι της άλλης είναι αυτή της ηλεκτρικής εκκένωσης, διότι:

- ✓ Μπορεί να χρησιμοποιηθεί παροχή καθαρού οξυγόνου διπλασιάζοντας σχεδόν την παραγωγικότητα της σε όζον.
- ✓ Το μικρό της μέγεθος περιορίζει τις ανάγκες σε χώρο στις σχετικές εγκαταστάσεις.
- ✓ Η διάρκεια ζωής της μπορεί να ξεπεράσει τα 10 χρόνια.
- ✓ Είναι σε θέση να παράγει μεγάλες ποσότητες όζοντος (της τάξης των ppm).
- ✓ Εμφανίζει χαμηλότερο λειτουργικό κόστος.

1.4 Οξειδωτική Δράση του Όζοντος.

Το όζον συχνά αλλά επιπόλαια, συνδέεται με την ατμοσφαιρική ρύπανση χαμηλού υψόμετρου. Αυτό όμως απέχει πολύ από την πραγματικότητα, αφού το όζον διασπά με ευκολία τους ρύπους, είναι αναγκαίο άρα και ευπρόσδεκτο στην ατμόσφαιρα.

Το όζον έχει υψηλή αποτελεσματικότητα στην απολύμανση και την αποστείρωση, καταστρέφοντας μέσω οξείδωσης τους περισσότερους οργανικούς και ανόργανους ρύπους. Με τον όρο οξείδωση κάποιου ρύπου, εννοείται η μετατροπή του σε απλά, σχετικά αβλαβή ανόργανα μόρια (π.χ. μετατροπή του *άνθρακα* σε *διοξείδιο του άνθρακα* ή μετατροπή του *υδρογόνου* σε *νερό* κ.α.). Η **Οζόνωση**, όπως είναι ευρέως γνωστή, κατατάσσεται ανάμεσα στις σημαντικότερες *Προηγμένες Οξειδωτικές Μεθόδους Απορρύπανσης* (ΠΟΜΑ) [1.7].

Το όζον είναι ένα πολύ **ισχυρό** και **γρήγορο** οξειδωτικό μέσο και κατατάσσεται ως ένα από τα μόρια με υψηλό ηλεκτρικό δυναμικό οξείδωσης (2.07 V, Πιν. 1.3). Αντιδρά με όλες τις οργανικές αλλά και ανόργανες ενώσεις που μπορούν να οξειδωθούν. Εξαιτίας του «χαλαρού» δεσμού μεταξύ των ατόμων του και το γεγονός ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι πολύ ασταθές, αποτελεί ένα πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο και έναν ιδανικό καθαριστικό και απολυμαντικό παράγοντα, χωρίς χημικά κατάλοιπα.

Συνοπτικά, το όζον είναι κατάλληλο για αφαίρεση χρώματος και μείωση θολούρας υγρών αποβλήτων, αφαίρεση δυσάρεστων οσμών σε κλειστούς χώρους, οξείδωση διαφόρων μετάλλων, αφαίρεση οργανικών ουσιών, βακτηριακή απολύμανση, (καταστρέφοντας βακτηρίδια και μικρόβια που βρίσκονται στο νερό και στον αέρα, ενδοτοξίνες ή οργανικό υλικό) και αδρανολοποίηση ιών [1.8, 1.9]. Έχει το μοναδικό χαρακτηριστικό γνώρισμα της αποσύνθεσής του σε ένα αβλαβές, μη τοξικό, περιβαλλοντικά ασφαλές υλικό, το *οξυγόνο*.

Πίνακας 1.3 Δυναμικά οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων [1.4, 1.7].

Οξειδωτικό μέσο	Ηλεκτρικό Δυναμικό Οξείδωσης (V)
Φθόριο, F ₂	3,03
Ρίζα Υδροξυλίου, OH ⁻	2,80
Ατομικό Οξυγόνο, O	2,42
Όζον, O₃	2.07
Υπεροξείδιο του Υδρογόνου, H ₂ O ₂	1.77
Υπεροξειδική Ρίζα, HOO ⁻	1,70
Υπερμαγγανικό ιόν, MnO ₄ ⁻	1.67
Υποβρωμιώδες οξύ, HBrO	1.59
Διοξείδιο του χλωρίου, ClO ₂	1.50
Αέριο χλώριο, Cl ₂	1.36
Οξυγόνο, O ₂	1.23

1.4.1 Καταστροφή Οργανικού φορτίου.

Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται ισχυρά από το όζον σε οζονίδια. Ερχόμενο σε επαφή με ενώσεις που προκαλούν οσμές, *αλδεΐδες* (όπως η φορμαλδεΐδη, η ακεταλδεΐδη κ.α.), το επιπλέον δραστικό άτομο του οξυγόνου καταναλώνεται πλήρως στην αντίδραση με αυτές. Έτσι, όχι μόνο δεν κρύβει την επίδραση των δυσάρεστων οσμών, αλλά απεναντίας τις καταστρέφει, αφού το επιπλέον άτομο οξυγόνου καταστρέφεται παρασύροντας μαζί του κάθε οσμή στο χώρο.

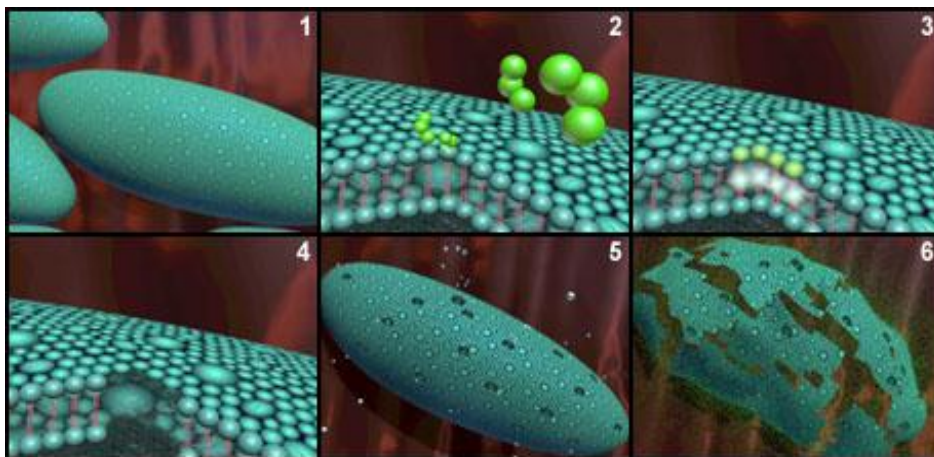
Παράλληλα, το όζον καταστρέφει φυσικές οργανικές ουσίες (όπως χουμικά, φουλβικά οξέα) είτε συνθετικές (όπως *απορρυπαντικά* και *φυτοφάρμακα*). Πολλές απ' αυτές αντιδρούν με το όζον πολύ γρήγορα και καταστρέφονται μέσα σε λίγα λεπτά ή δευτερόλεπτα (φαινόλη, μυρμηκικό οξύ), ενώ άλλες αντιδρούν με πιο αργό ρυθμό (χουμικά, φουλβικά οξέα, φυτοφάρμακα, τριχλωροαιθάνιο, κ.λπ.) [1.10].

Τέλος το όζον, σε υψηλές συγκεντρώσεις καταστρέφει αποτελεσματικά παθογόνους *μικροοργανισμούς* με προοδευτική οξείδωση των ζωτικών συστατικών των κυττάρων τους [1.9]. Καταστρέφει τους *ιούς* εισχωρώντας στην μεμβράνη της πρωτεΐνης στον πυρήνα του νουκλεονικού οξέος έχοντας σαν αποτέλεσμα την καταστροφή του RNA (ριβονουκλεϊκού οξέος) του ιού. Σε υψηλή συγκέντρωση το όζον καταστρέφει την κάψα ή το εξωτερικό κέλυφος της *πρωτεΐνης* με οξείδωση, επηρεάζοντας το DNA ή το RNA του μικροοργανισμού.

Δύο είναι οι κύριοι **μηχανισμοί** που έχουν ταυτοποιηθεί για την **αντιμικροβιακή** δράση του **όζοντος**.

- I. Το όζον οξειδώνει τις σουλφυδρυλικές ομάδες, τα αμινοξέα των ενζύμων, τα πεπτίδια και τις πρωτεΐνες σε μικρότερα πεπτίδια.
- II. Το όζον οξειδώνει τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα σε υπεροξειδία οξέων.

Γενικά το όζον προκαλεί την ευρεία οξείδωση των ενδοκυτταρικών πρωτεϊνών με άμεσο αποτέλεσμα το γρήγορο κυτταρικό θάνατο (Εικόνα 1.7) [1.11].



Εικόνα 1.7 Καταστροφή της κάψας των βακτηρίων από μόρια του όζοντος.

(1) Απεικόνιση ενός βακτηρίου. (2) Το μόριο του όζοντος έρχεται σε επαφή με το τοίχωμα του βακτηρίου. (3) Το μόριο του όζοντος διεισδύει στο βακτήριο, δημιουργώντας οπές στο εξωτερικό τοίχωμα. (4) Περεταίρω επίδραση του όζοντος στο τοίχωμα του βακτηρίου. (5) Αύξηση του αριθμού και του μεγέθους των οπών στο τοίχωμα του βακτηρίου, αφότου έχει έρθει σε επαφή με μόρια όζοντος. (6) Τελική - ολοκληρωτική καταστροφή του βακτηρίου λόγω της επαφής του με τα μόρια του όζοντος.

Ειδικότερα το όζον σκοτώνει - καταστρέφει: Μικρόβια, Βακτηρίδια, Σταφυλόκοκκους στον αέρα, Κολοβακτηρίδια στο νερό και τον αέρα, Σπόρους Βακτηριδίων. Καταστρέφει το μικρόβιο της γρίπης στον αέρα, το μικρόβιο της Ηπατίτιδας Α στο νερό μέσα σε λίγα λεπτά, τον έρπη και τη σαλμονέλα. Σκοτώνει τα επίφυτα, τα βακτηρίδια κάντινα και τα παρασιτικά πρωτόζωα [1.8, 1.9, 1.11].

Πολλές μελέτες αναφέρουν την **ανασταλτική** ως και **καταστροφική** δράση του όζοντος έναντι διαφόρων βακτηρίων και ιών. Παράγοντες όπως η συγκέντρωση του όζοντος, ο χρόνος έκθεσής τους σ' αυτό, η υγρασία αλλά και η μορφολογία της κάψας των μικροοργανισμών επηρεάζουν το ποσοστό αδρανοποίησής τους [1.12]. Προκειμένου να αδρανοποιηθούν οι μικροοργανισμοί MS2, phiX174, phi6 και T7 έως 90% απαιτούνται δόσεις όζοντος της τάξης των 0.34 - 1.98 mg/m³ (δηλαδή ~ 0.16 - 1 ppm). Για την αδρανοποίησή τους έως και 99% οι απαιτούμενες δόσεις όζοντος είναι της τάξης των 0.80 - 4.19 mg/m³ (δηλαδή ~ 0.4 - 2 ppm).

Μελέτες πάνω σε βακτήρια όπως S. Salivarius, S. epidermis και σε ιούς phiX174 έδειξαν πως σε συγκεντρώσεις των 0.6 ppm, εκτιθέμενα για 600, 240 και 480 δευτερόλεπτα αντίστοιχα, καταστράφηκαν σχεδόν ολοσχερώς [1.8, 1.13]. Αντίστοιχες μελέτες αναφέρουν πως βακτήρια όπως Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa, Serratia spp., Proteus και Aspergillus fumigatus, καταστρέφονται μετά από 240 λεπτά εκτιθέμενα σε συγκεντρώσεις όζοντος της τάξεως των 0.3 με 0.9 ppm [1.9, 1.14].

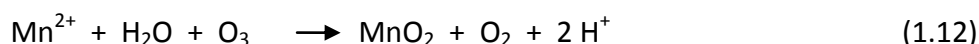
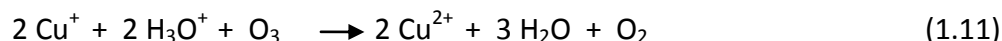
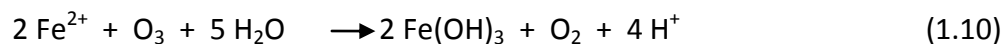
Μελέτες πάνω στα βακτήρια E.coli και S. aureus [1.8, 1.9] έδειξαν πως παράγοντες όπως η συγκέντρωση του όζοντος, η ροή του και ο χρόνος έκθεσής του σ' αυτό επηρεάζουν την επιβίωση του βακτηρίου. Παραδείγματος χάριν, για τον ίδιο χρόνο έκθεσης σε όζον (60 min), σε συγκεντρώσεις της τάξης των 5 ppm (ροής 10 l/min) και 1 ppm (ροής 22 l/min) επιβίωσε το 0.1% του αρχικού πληθυσμού των βακτηρίων αντίστοιχα. Βέβαια σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις (> 300 ppm) τα βακτήρια καταστρέφονται μέσα σε δευτερόλεπτα.

1.4.2 Κατάλυση Ανόργανου φορτίου.

Το όζον αποτελεί μια ιδιαίτερα αντιδραστική ουσία ικανή να αντιδρά με πάρα πολλά χημικά είδη, μια ένωση με μεγάλο δυναμικό οξειδωσης (Πιν. 1.3) που η δράση της εξαρτάται συχνά από τον τρόπο με τον οποίο αντιδρά με τους ρύπους.

Αντιδρά ταχύτατα με τα περισσότερα είδη που περιέχουν πολλαπλούς δεσμούς (όπως C=C, C=N, N=N, κλπ.) μέσω άμεσων ή έμμεσων μηχανισμών οξειδωσης. Το όζον δεν αντιδρά με μόρια που δεν περιέχουν διπλούς δεσμούς όπως C-C, C-O, O-H, αφού δεν υπάρχει χημική πρόσβαση για να πραγματοποιηθεί η οξείδωση [1.11].

Το όζον οξειδώνει τα περισσότερα μέταλλα εκτός από τα ευγενή μέταλλα (χρυσός, λευκόχρυσος, ιρίδιο) προς τα οξείδια των μετάλλων, στην υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση τους. Για παράδειγμα:

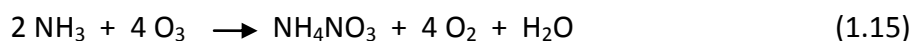


Παράλληλα, αντιδρά με ενώσεις του αζώτου και του άνθρακα (NO, NO₂, CO, CO₂, κ.α.) που συχνά απατώνται στη φύση. Πολλοί από αυτούς αποτελούν τοξικούς και επιβλαβείς για τον άνθρωπο ανόργανους ρύπους, τους οποίους καταλύει σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις [1.2, 1.15].

Οξείδωση του μονοξειδίου και του διοξειδίου του αζώτου:



Οξείδωση της αμμωνίας:



Οξείδωση του άνθρακα και του μονοξειδίου του άνθρακα:

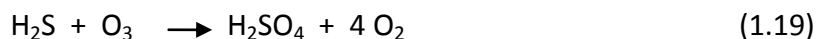


Τέλος, αντιδρά και με απλά οξειδώσιμα ιόντα του θείου όπως S²⁻, για να σχηματίσει ιόντα όπως SO₃²⁻ και SO₄²⁻. Αυτές οι οξειδώσεις είναι απλές και οι μηχανισμοί απαιτούν απλά την επαφή του όζοντος με το ιόν, γεγονός που τις καθιστά ταχύτατες [1.2, 1.16].

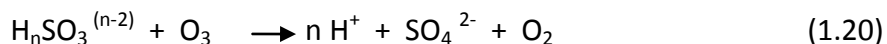


Το διοξείδιο του θείου θεωρείται από τους κυριότερους ρυπαντικούς παράγοντες στη φύση.

Οξείδωση του υδρόθειου σε θειικό οξύ:



Οξείδωση των θειικών οξέων:



1.5 Επιπτώσεις του Όζοντος.

Το Όζον είναι ιδιαίτερα δραστικό αέριο, 100 φορές πιο δηλητηριώδες από το μονοξείδιο του άνθρακα, με αποτέλεσμα, όταν βρίσκεται στην επιφάνεια της Γης, σαν προϊόν της φωτοχημικής ρύπανσης, να επιδρά στον άνθρωπο με το χαρακτηριστικό τσούξιμο των ματιών και των αναπνευστικών οργάνων.

Χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος έχουν καταστρεπτικό αποτέλεσμα σε: *υφάσματα, οργανικές βαφές, μέταλλα, πλαστικά και χρώματα* ενώ επίσης προκαλεί χαρακτηριστική διάρρηξη σε ελαστικά το οποίο καλείται **“weathering”** [1.11].

Η ισχυρή τοξικότητα του όζοντος για τον άνθρωπο είναι αναγνωρισμένη. Προκαλεί ξήρανση του στόματος, βήχα, ερεθισμό στη μύτη, το λαιμό και το στήθος (σε συγκεντρώσεις άνω των 0.5 ppm μπορεί να προκαλέσει πνευμονικό οίδημα). Μπορεί να προκαλέσει δυσκολίες στην αναπνοή, πονοκέφαλο και κόπωση. Είναι ερεθιστικό στα μάτια προκαλώντας πόνο, δακρύρροια και γενικά φλεγμονή. Τέλος, σε επίπεδα της τάξης του (περίπου) 1 ppm (1 parts per million) με παρατεταμένη περίοδο έκθεσης, μπορεί να οδηγήσει σε πρόωρη γήρανση [1.10, 1.11].

Το συνιστώμενο όριο έκθεσης για τον ανθρώπινο οργανισμό, όπως ορίζεται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας είναι **0.05 ppm** (parts per million) ή **50 ppb** (parts per billion) υπολογιζόμενο ως η ζυγισμένη μέση συγκέντρωση σε οκτάωρη βάση [1.17].

Τα κυριότερα συμπτώματα και οι κλινικές επιπτώσεις του όζοντος λόγω έκθεσης των οργανισμών σ' αυτό, σε διάφορες συγκεντρώσεις συνοψίζονται ακολούθως (Πιν. 1.4) [1.10, 1.11].

Πίνακας 1.4 Επιπτώσεις του όζοντος λόγω έκθεσης σε αυτό.

Συγκέντρωση Όζοντος (ppm)	Περιγραφή επιπτώσεων
0.01	Κατώφλιο οσφρητικής αντίληψης του μέσου ανθρώπου.
0.02 - 0.04	Τυπικές συγκεντρώσεις σε πόλεις των Η.Π.Α.

0.1	Μέγιστο όριο σε 8-ωρη έκθεση (φυσιολογικά άτομα).
> 0.1	Ερεθισμός οφθαλμών, μύτης και λάρυγγα.
0.2 - 0.5	<u>Ελάττωση οπτικής προσαρμοστικότητας</u> στο σκοτάδι. Προβλήματα όρασης σε παρατεταμένη έκθεση.
0.5	<u>Ναυτία, Πονοκέφαλος, Δυσκολία αναπνοής,</u> <u>Πνευμονικό οίδημα</u> σε παρατεταμένη έκθεση.
1.0	Μείωση την δυνατότητα αποκορεσμού αιμογλοβίνης κατά 50%. (10 λεπτά έκθεσης), Έντονη κόπωση.
1 - 2	Προκαλεί βρογχίτιδα σε ζώα. (χρόνια έκθεση 6 ωρών / ημέρα) Προκαλεί <u>πονοκέφαλο, ξήρανση αναπνευστικής οδού,</u> μείωση κατά 20% της πνευμονικής χωρητικότητας σε ανθρώπους. (έκθεση 2 ωρών / ημέρα)
1.5 - 2	Προκαλεί <u>βήχα</u> και <u>πόνου</u> κάτω από το στέρνο. (2 ώρες έκθεσης)
5 - 25	Είναι θανατηφόρο για τα ποντίκια (στα 12 ppm), και για τα ινδικά χοιρίδια (στα 25 ppm). <u>Πνευμονικό οίδημα</u> σε ανθρώπους (στα 9 ppm). (3 ώρες έκθεσης)
50	Παρατεταμένη έκθεση μπορεί να αποβεί μοιραία !

Για να αποφευχθεί η τυχόν έκθεση (του ανθρώπου) στο όζον, είναι απαραίτητο να παίρνονται οι απαραίτητες προφυλάξεις και να τηρούνται κατά γράμμα οι κατευθυντήριες γραμμές και όλοι οι συνιστώμενοι κανόνες ορθής χρήσης και λειτουργίας (γερμανικός κώδικας «Berufsgenossenschaften»).

1.6 Αποδόμηση του Όζοντος.

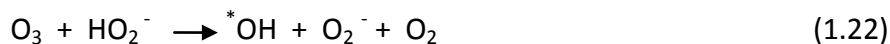
Το όζον **αποσυντίθεται - αποδομείται** μόνο του με πολύ αργό ρυθμό, απουσία υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) ή καταλυτών (catalysts) κάτω από 523 °K (250 °C) (Πιν. 1.2).

Ρυθμιστικοί παράγοντες που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αποδόμηση της αέριας φάσης του όζοντος είναι:

- ✓ η *Θερμοκρασία*,
- ✓ η *Υγρασία*,
- ✓ η *επαφή-αντίδραση* του όζοντος με ενεργές επιφάνειες - *Καταλύτες*.

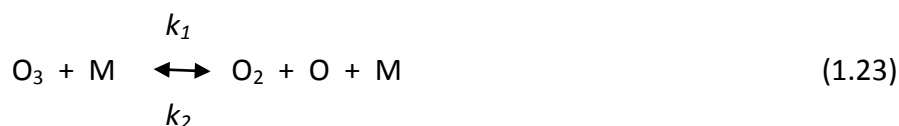
Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως επακόλουθο τη μείωση του χρόνου ημίσειας ζωής του όζοντος (Πιν. 1.2), κατ' επέκταση συμβάλει θετικά στην γρήγορη αποδόμησή του (σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από τη θερμοκρασία δωματίου).

Παράλληλα, η ύπαρξη υγρασίας (H₂O) στην ατμόσφαιρα, δηλαδή η αντίδραση του όζοντος με το νερό ή δραστηκές ρίζες υδροξυλίου (OH[·]), επιφέρει την δραματική μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος [1.11].



Καθοριστικό παράγοντα αποδόμησης του όζοντος διαδραματίζουν τα **μέταλλα** ή οποιαδήποτε ενεργή επιφάνεια, που κατά την επαφή του όζοντος σ' αυτή, αντιδρούν και παράγεται αέριο οξυγόνο (Αντ. 1.10, 1.11, 1.12). Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται **καταλύτες** (catalysts).

Η καταλυτική αποδόμηση της αέριας φάσης του όζοντος περιγράφεται από έναν απλό μηχανισμό που προτάθηκε πρώτη φορά το 1906 από τον *S. Jahn* [1.18] και αργότερα προσαρμόστηκε [1.19, 1.20] ως εξής:



όπου O είναι το άτομο του οξυγόνου και M ένα τρίτο στοιχείο / καταλύτης (third body / catalyst), το οποίο και ευθύνεται για την ενεργοποίηση του μηχανισμού διάσπασης του μορίου του όζοντος (O₃). Τέλος οι $k_1 \gg k_3$ και $k_2 \gg k_3$ είναι σταθερές του ρυθμού διάσπασης [1.2, 1.21].

Ο ρυθμός αποδόμησης της αέριας φάσης του όζοντος δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = - \frac{2 k_1 k_3 (\text{O}_3)^2}{k_2 (\text{O}_2) \left[\frac{1 + k_3 (\text{O}_3)}{k_2 (\text{O}_2) [\text{M}]} \right]} \quad (1.a)$$

ενώ σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις η σχέση 1.a απλοποιείται:

$$\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = - 2 k_1 (\text{O}_3) [\text{M}] \quad (1.b)$$

Ο χρόνος ημίσειας ζωής του όζοντος (σε ατμοσφαιρική πίεση) δίνεται από τη σχέση:

$$t_{1/2} = \ln(2) / k_1 [\text{M}] \quad (1.c)$$

1.7 Βιβλιογραφία.

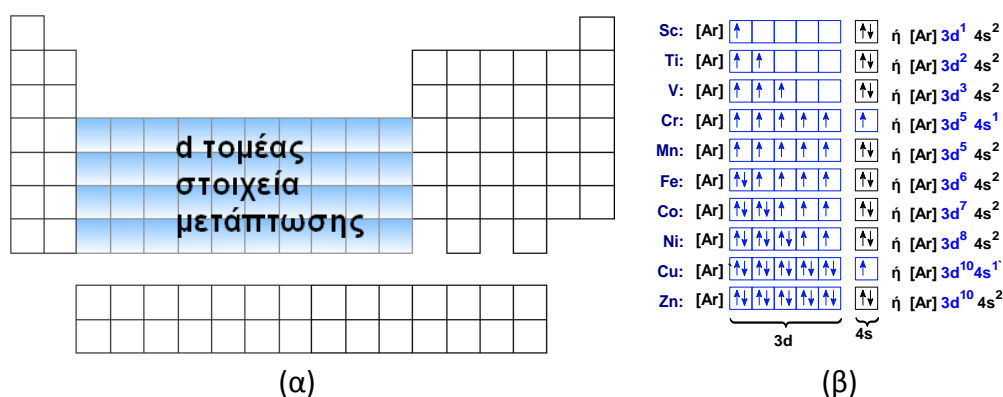
- [1.1] B. Rubin. (2001). THE HISTORY OF OZONE. *Bull. Hist. Chem.*, 26, (1), pp. 40-56.
- [1.2] S. TED OYAMA (2000). Chemical and Catalytic Properties of Ozone. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 42, (3), pp. 279-322.
- [1.3] R. Trambarulo, S. N. Ghosh, C. A. Burrus, Jr., and W. Gordy. (1953). The molecular structure, dipole moment, and g factor of ozone from its microwave spectrum. *The Journal of Chemical Physics*, 21, pp. 851-855.
- [1.4] T.C. Manley and S.J. Niegowski. Ozone. *Reprinted from Krik-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Second Edition*, 14, pp. 410-432.
- [1.5] Y. Magara, M. Itoh, T. Morioka. (1995). Application of ozone to water treatment and power consumption of ozone generating systems. *Progress in Nuclear Energy*, 29, pp. 175-182.
- [1.6] J. Chen, J. H. Davidson. (2002). Ozone Production in the Positive DC Corona Discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 22, (4), pp. 495-522.
- [1.7] Φ. Μπόκαρη. (2010). Προηγμένη Οξειδωση Οργανικού Φορτίου Εκροής. *Μεταπτυχιακή Διατριβή Τμ. Μηχανικών Περιβάλλοντος Π.Κ., Χανιά.*
- [1.8] W. J. Kowalski, W. P. Bahnfleth, T. S. Whittam. (1998). Bactericidal Effects of High Airborne Ozone Concentrations on Escherichia coli and Staphylococcus aureus. *Ozone Science & Engineering*, 20, pp. 205-221.
- [1.9] W. J. Kowalski, W. P. Bahnfleth, B. A. Striebig, T. S. Whittam. (2003). Demonstration of a Hermetic Airborne Ozone Disinfection System: Studies on E. coli. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 64, (2), pp.222-227.
- [1.10] Ε. Βλάσση. (2012). Μελέτη Απολυμαντικής Δράσης του ΟΖΟΝΤΟΣ σε Αρωματικά Φυτά: Η περίπτωση της Ρίγανης. *Μεταπτυχιακή Διατριβή Τμ. Χημικών Μηχανικών Π.Π., Πάτρα.*
- [1.11] Θ. Καρκαλέτσης. (2005). Μελέτη της Αποδόμησης των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (PAHs) με τη χρήση Όζοντος. *Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πάτρα.*
- [1.12] Chun-Chieh Tseng & Chih-Shan Li (2006). Ozone for Inactivation of Aerosolized Bacteriophages, *Aerosol Science and Technology*, 40, (9), pp. 683-689.
- [1.13] T.H. Heindel, R. Streib, K. Botzenhart. (1993). Effect of ozone on airborne microorganisms. *International journal of hygiene and environmental medicine*, 194, (5-6), pp. 464-480.

- [1.14] A. Dyas, B.J. Boughton, B.C. Das. (1983). Ozone killing action against bacterial and fungal species: Microbiological testing of a domestic ozone generator. *Journal of Clinical Pathology*, 36, (10), pp. 1102-1104.
- [1.15] R.A. Graham, H.S. Johnston. (1974). Kinetics of the gas-phase reaction between ozone and nitrogen dioxide. *The Journal of Chemical Physics*, pp. 4628-4629.
- [1.16] M.R. Hoffmann. (1986). On the kinetics and mechanism of oxidation of aquated sulfur dioxide by ozone. *Atmospheric Environment-Part A General Topics*, 20, (6), pp. 1145-1154.
- [1.17] The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): "International Chemical Safety Cards: Ozone". <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0068.html>.
- [1.18] S. Jahn. (1911). Die Bestimmung des Ozons. *Zeit. für Analyt. Ch.*, 50, pp. 277-279.
- [1.19] S.W. Benson, A.E. Axworthy Jr. (1957). Mechanism of the gas phase, thermal decomposition of ozone. *The Journal of Chemical Physics*, 26, pp. 1727-1733.
- [1.20] J. A. Zaslowsky, H. B. Urbach, F. Leighton, R. J. Wnuk, and J. A. Wojtowicz. (1960). The kinetics of the homogeneous gas phase thermal decomposition of ozone. *Journal of the American Chemical Society*, 82, pp. 2682-2686.
- [1.21] B. Dhandapani, S.T. Oyama. (1997). Gas phase ozone decomposition catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 11, pp. 129-166.

Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Εισαγωγή.

Τα **μέταλλα μετάπτωσης** ή μεταβατικά μέταλλα (transition metals) διαθέτουν ηλεκτρόνια σθένους σε περισσότερες από μία ενεργειακές στιβάδες (στάθμες), σχηματίζοντας έτσι κρυστάλλους με χημικούς δεσμούς στους οποίους συμμετέχουν, εκτός από τα ηλεκτρόνια *s*, *p* και ηλεκτρόνια *d* (στα μέταλλα μετάπτωσης *d*) ή και ηλεκτρόνια *f* (στις λανθανίδες και τις ακτινίδες) (Εικ. 2.1 (α)). Στα στοιχεία αυτά συμπληρώνεται πρώτα το $(n+1)s$ τροχιακό και ύστερα το nd τροχιακό. Κατά την ηλεκτρονιακή δόμησή τους δηλαδή, το τελευταίο ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε εσωτερική στιβάδα, ενώ η εξωτερική στιβάδα σε όλα σχεδόν τα στοιχεία αυτά παραμένει με 2 ηλεκτρόνια (Εικ. 2.1 (β)), γεγονός στο οποίο οφείλονται και οι κοινές ιδιότητές τους [2.1].



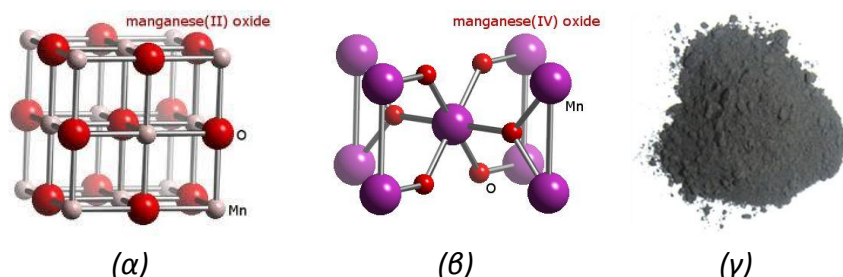
Εικόνα 2.1 (α) Στοιχεία μετάπτωσης στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων.
(β) Ηλεκτρονική δομή κυριότερων στοιχείων μετάπτωσης.

Η διαφοροποίηση φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους από τα «κανονικά» μέταλλα, έγκειται στη διαφορετική φύση των δεσμών τους. Αν και ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες έχουν πολλές κοινές ιδιότητες όπως [2.1]:

- μεταλλικό χαρακτήρα,
- πολλούς αριθμούς οξείδωσης,
- είναι παραμαγνητικά
(έλκονται από το μαγνητικό πεδίο διότι διαθέτουν μονήρη ηλεκτρόνια),
- σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα,
- έχουν την ικανότητα να καταλύουν αντιδράσεις.

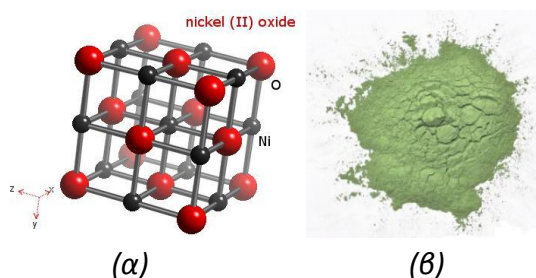
Στην παρούσα εργασία θα γίνει εκτενής μελέτη για την σύνθεση, τον χαρακτηρισμό καθώς και την καταλυτική δράση τους (έναντι του όζοντος) για τα οξείδια τριών από αυτά. Πιο συγκεκριμένα για τα «καθαρά» (pure) οξείδια του **Μαγγανίου** (Mn), του **Νικελίου** (Ni) και του **Χαλκού** (Cu), καθώς επίσης και τον συνδυασμό αυτών υπό μορφή **κραμάτων** (composites).

Η δομή του οξειδίου του μαγγανίου ποικίλει ανάλογα με τις συνθήκες και τον τρόπο σύνθεσης. Το στοιχείο μαγγάνιο μπορεί να βρεθεί σε οξειδωτικές καταστάσεις: +2, +3, +4, +6 και +7 οπότε και μπορεί να δομηθεί σε διαφορετικές ενώσεις όπως **MnO** (II), **Mn₂O₃** (III), **MnO₂** (IV), **Mn₂O₇** (VII). Αυτές εμφανίζουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες.



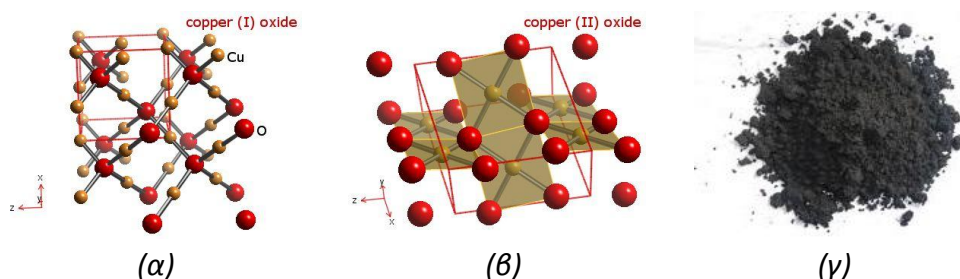
Εικόνα 2.2 (α) Κυβική κρυσταλλική δομή του MnO. (β) Κρυσταλλική δομή ρουτιλίου του MnO₂ (εμφανίζει ενδοκεντρομένη τετραγωνική μοναδιαία κυψελίδα, *body-centered tetragonal unit cell*). (γ) Οξείδιο του Μαγγανίου υπό μορφή σκόνης.

Στην οξειδωτική του φάση, το οξείδιο του νικελίου σχηματίζει ενώσεις όπως: **NiO** Ni(II) και σπανιότερα **Ni₂O₃** Ni(III). Εμφανίζει συμπαγή κρυσταλλική δομή, χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα και χρησιμοποιείται ευρέως σε σύγχρονες τεχνολογικές και εμπορικές εφαρμογές.



Εικόνα 2.3 (α) Κυβική κρυσταλλική δομή οξειδίου του νικελίου. (β) Οξείδιο του Νικελίου υπό μορφή σκόνης.

Το οξείδιο του χαλκού μπορεί να εμφανιστεί σε δύο διαφορετικές φάσεις: **Cu₂O** [Cu(I)-Cuprous oxide] και **CuO** [Cu(II)-Copper oxide], με χαρακτηριστικά κόκκινο και μαύρο χρώμα αντίστοιχα. Το πρώτο κρυσταλλώνεται σε κυβικό σύστημα ενώ το δεύτερο σε μονοκλινές.



Εικόνα 2.4 Κρυσταλλική δομή του (α) Cu₂O και (β) CuO. (γ) Οξείδιο του Χαλκού υπό μορφή σκόνης.

Η επιλογή των συγκεκριμένων οξειδίων για μελέτη, έγινε βάση των βιβλιογραφικών δεδομένων που αναφέρονται παρακάτω, για την καταλυτική τους δράση έναντι του όζοντος.

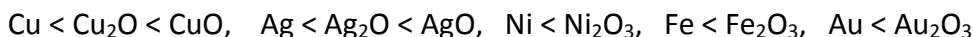
Στις περισσότερες μελέτες για την καταλυτική αποδόμηση του όζοντος, που αναφέρονται και σε διπλώματα ευρεσιτεχνίας, επιλέγονται ως καταλυτικά υλικά συνήθως ευγενή μέταλλα (noble metals) όπως το Pd ή Pt, ή ακόμα και οξειδία μετάλλων μετάπτωσης (transition metals) όπως Mn, Co, Ni, και Ag. Αυτά συχνά υποστηρίζονται σε υλικά όπως $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , SiO_2 , ζεόλιθους, ενεργό άνθρακα (AC), ή ένα συνδυασμό αυτών [2.2, 2.4]. Για παράδειγμα, φίλτρα για την αφαίρεση του όζοντος από τον αέρα καμπίνας αεροσκάφους αποτελείται από Pd/Al₂O₃ [2.5, 2.6], ή φίλτρο για την αποδόμηση του παραγόμενου όζοντος από φωτοτυπικά μηχανήματα αποτελείται από MnO₂/AC [2.7, 2.8].

Έρευνες έδειξαν πως οξειδία p-τύπου (p-type oxides) [ημιαγωγοί με επιπλέον οπές που δηλώνουν απουσία ηλεκτρονίων άρα ύπαρξη θετικού φορτίου] είναι πολύ ενεργά στην αποδόμηση του όζοντος και στις αντιδράσεις αποδόμησης εμφανίζονται υπεροξειδία (O₂⁻) [2.2, 2.3].

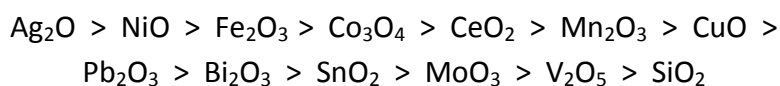


Ο αστερίσκος (*) υποδηλώνει ενεργές επιφανειακές θέσεις, ενώ το O₂^{*} πρόκειται για υπεροξείδιο. Η πρώτη αντίδραση (2.1) γίνεται γρήγορα, αφήνοντας λίγες επιφανειακές θέσεις, ενώ οι άλλες δύο (2.2, 2.3) πραγματοποιούνται με αργό ρυθμό καθορίζοντας την ύπαρξη υπεροξειδίων.

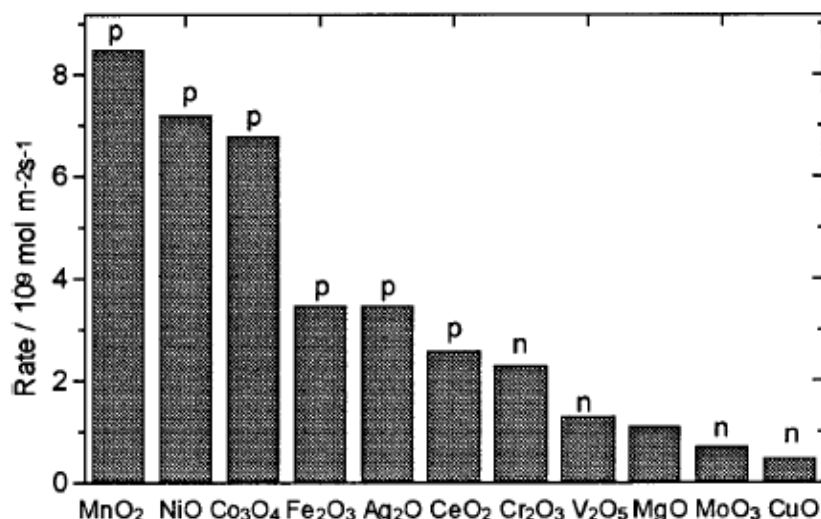
Προηγούμενη μελέτη [2.9] αποδόμησης του όζοντος με ετερογενείς καταλύτες (βασισόμενη σε ίση κατά βάρος ποσότητα καταλύτη) βρέθηκε ότι τα μέταλλα είναι λιγότερο δραστικά από ότι τα οξειδία τους.



Σε παρόμοια μελέτη [2.10] (βασισόμενη σε ίση κατά όγκο ποσότητα καταλύτη) έδειξαν την ακόλουθη αλληλουχία δραστικότητας διαφόρων οξειδίων των μετάλλων έναντι του όζοντος:



Τέλος, στο διάγραμμα 2.1 φαίνεται η δραστηριότητα-ενεργότητα των οξειδίων των μετάλλων συναρτήσει της αγωγιμότητάς τους (n- και p-τύπου) [2.2, 2.3].



Διάγραμμα 2.1 Καταλυτική δράση p- και n- τύπου οξειδίων έναντι του όζοντος.

Χαρακτηριστική υπεροχή εμφανίζουν τα p-τύπου οξείδια. Μεταξύ αυτών το οξείδιο του μαγγανίου (MnO₂) που έχει την υψηλότερη δραστηριότητα, είναι (ίσως) ο ιδανικότερος καταλύτης έναντι του όζοντος. Αντίστοιχα υψηλή καταλυτική δράση εμφανίζει και το οξείδιο του νικελίου, ενώ «χειρότερος» όλων εμφανίζεται να είναι το οξείδιο του χαλκού. Με βάση την βιβλιογραφική αυτή ανασκόπηση επιλέχθηκε η μελέτη των μετάλλων **Mn**, **Ni** και **Cu** υπό μορφή οξειδίων, αλλά και συνδυασμένα υπό μορφή κράματος, κάτι που πραγματεύεται η παρούσα εργασία.

2.2 Σύνθεση των οξειδίων με χημικές μεθόδους.

Στη παράγραφο αυτή περιγράφονται όλες οι βασικές αρχές που διέπουν την συνθετική πορεία που ακολουθήσαμε για την παρασκευή των οξειδίων των μετάλλων και των κραμάτων τους.

Οι μέθοδοι σύνθεσης που προτιμούνται, σύμφωνα με βιβλιογραφική αναζήτηση, για την παραγωγή κόνεων είναι κατά κύριο λόγο υγρές χημικές μέθοδοι. Σε αυτές συγκαταλέγονται η **μέθοδος της συγκαταβύθισης** και η **τεχνική Λύματος-Πηκτής (Sol-Gel)**, οι οποίες δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα από πλευράς σύνθεσης, χημικής καθαρότητας, ομοιογένειας και κοκκομετρίας. Και οι δύο βασίζονται στο γεγονός ότι χρησιμοποιούνται σαν πρόδρομα υλικά, υγρά αντιδραστήρια που περιέχουν τα στοιχεία (μέταλλα ή αμέταλλα) από τα οποία αποτελείται η προς σύνθεση τελική σκόνη. Τα περισσότερα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων οφείλονται στην δυνατότητα ανάμιξης σε μοριακό επίπεδο, διατηρώντας όσο το δυνατόν περισσότερη από αυτήν την ομοιογένεια στο τελικό προϊόν. Επιτρέπουν την ελεγχόμενη ενσωμάτωση “τρίτων” στοιχείων (doping), την σύνθεση πολύ ενεργών προϊόντων υψηλής ειδικής επιφάνειας καθώς και την ρύθμιση της δομής των πόρων (*κυρίως η τεχνική Sol-Gel*). Επακόλουθο αυτών είναι τα τελικά προϊόντα (σκόνες) να εμφανίζουν υψηλή καταλυτική δράση. Κυρίαρχο πλεονέκτημα της πρώτης μεθόδου, σε σύγκριση με τη δεύτερη, είναι ότι στο τελικό προϊόν (μικτό ίζημα υδροξειδίων) δεν περιέχονται νιτρικά, θειικά ή χλωριούχα ιόντα. Λαμβάνονται έτσι υδροξείδια που εν συνεχεία μπορούν να μετατραπούν σε οξείδια με θερμική κατεργασία [2.11].

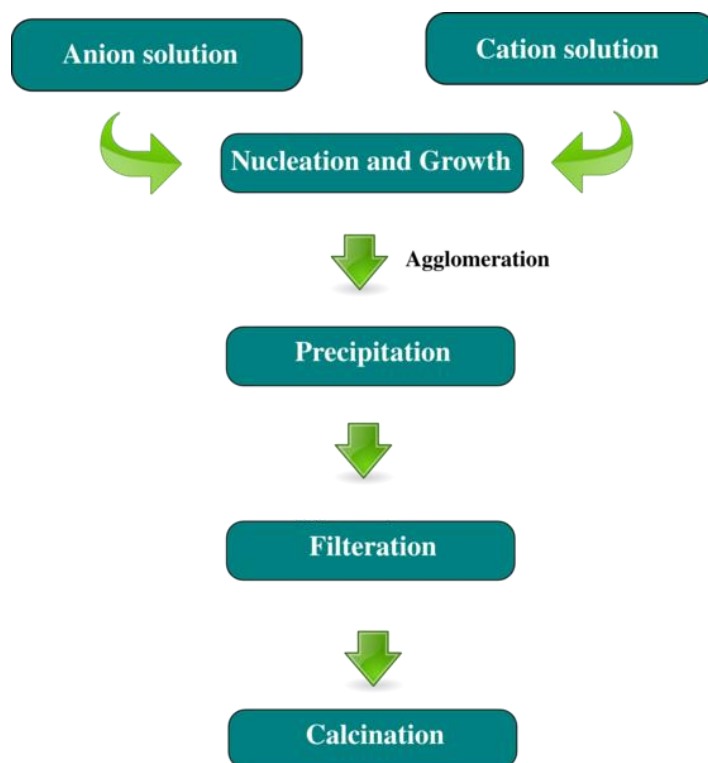
2.2.1 Μέθοδος της Συγκαταβύθισης.

(Μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία)

Με τη μέθοδο της **συγκαταβύθισης** (*Co-Precipitation*) σύμπλοκα τα οποία περιέχουν τα επιθυμητά μεταλλικά οξείδια, αρχικά διαλύονται σε κάποιο διαλύτη (νερό ή αλκοόλη). Στη συνέχεια με την προσθήκη ορισμένης ποσότητας κάποιου μέσου εξουδετέρωσης (συνήθως βάση όπως αμμωνία ή καυστικό νάτριο κ.α.) αλλάζει το pH του διαλύματος και σχηματίζονται μη διαλυτές ενώσεις. Όσο αυξάνετε η συγκέντρωση των τελευταίων, το διάλυμα έρχεται σε υπερκορεσμό με συνέπεια την καταβύθιση αυτών των ενώσεων [2.11, 2.12].

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την μέθοδο της συγκαταβύθισης είναι:

- ✓ το pH,
- ✓ η συγκέντρωση του μέσου συγκαταβύθισης
(θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να εξασφαλίζεται ο υψηλότερος βαθμός υπερκορεσμού για όλα τα διαλυμένα μέταλλα ταυτόχρονα),
- ✓ ο χρόνος αντίδρασης,
- ✓ η θερμοκρασία.



Σχήμα 2.1 Στάδια της μεθόδου συγκαταβύθισης.

Στο σχήμα 2.1 φαίνονται αναλυτικά όλα τα διαδοχικά στάδια που περιλαμβάνονται στη μέθοδο της συγκαταβύθισης:

- Ανάμιξη των πρόδρομων διαλυμάτων (precursors).
- Προσθήκη του μέσου εξουδετέρωσης και σχηματισμός στερεών αδιάλυτων ενώσεων.
- Υπερκορεσμός και καταβύθιση των στερεών ενώσεων.
- Διαχωρισμός στερεού και υπερκειμένου υγρού (διήθημα).
- Θερμική κατεργασία και σχηματισμός τελικού προϊόντος.

Στη διάρκεια αυτής λαμβάνουν χώρα φυσικοχημικές διεργασίες, υπεύθυνες για την κρυστάλλωση και την τελική φάση του υλικού, ενώ το ατμοσφαιρικό οξυγόνο ευθύνεται για την οξειδωτική φάση αυτών.

Στην παρούσα εργασία οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν, επιλέχθηκαν με βάση την οικονομική και εύκολη πορεία παρασκευής.

2.2.2 Μέθοδος Λύματος-Πηκτής (Sol-Gel).

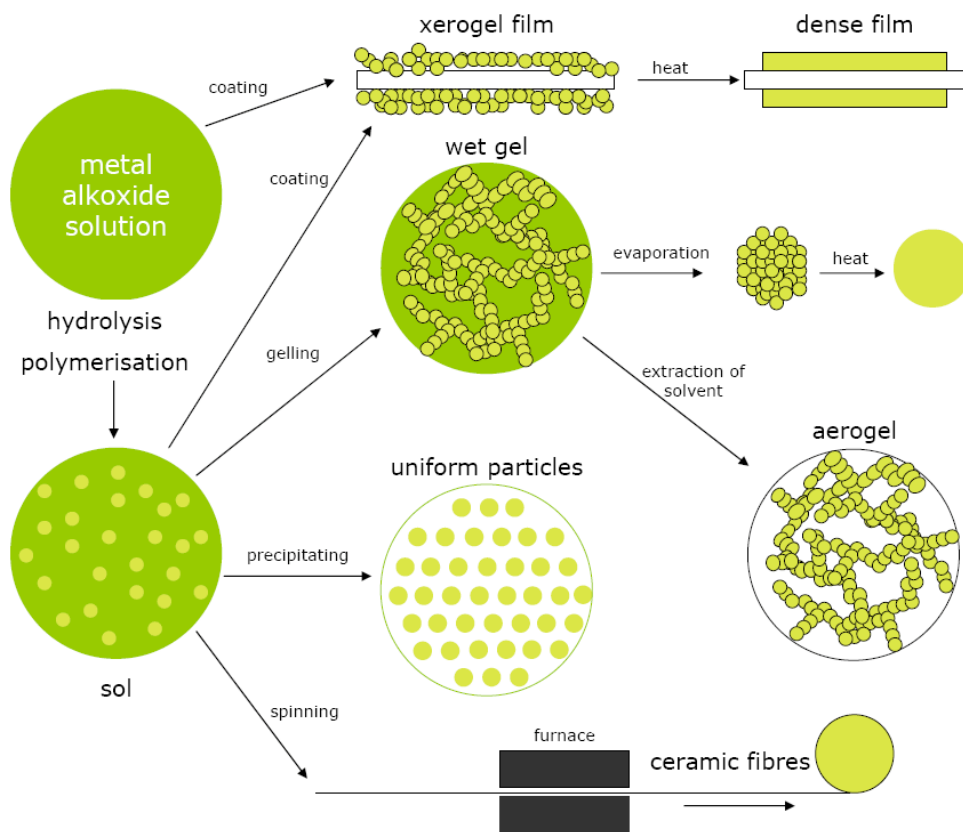
Η μέθοδος αυτή είναι μία σχετικά σύγχρονη μέθοδος παρασκευής κόνεων υψηλής καθαρότητας και συνίσταται στην παρασκευή ενός κολλοειδούς διαλύματος (solution), το οποίο με την πάροδο του χρόνου μετασχηματίζεται σε πηκτή (gel), μέσω διαδοχικών αντιδράσεων υδρόλυσης & συμπύκνωσης [2.13].

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

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

Η τεχνική μπορεί να αναλυθεί στις επιμέρους διαδικασίες:

- Αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης με αποτέλεσμα τη δημιουργία λύματος.
- Γελοποίηση – Δημιουργία γέλης ή πηκτής.
- Ωρίμανση – Γήρανση των γελών.
- Ξήρανση.
- Πυροσυσσωμάτωση.



Σχήμα 2.2 Στάδια της τεχνικής Sol-Gel.

Αναλυτικότερα, αρχικά παρασκευάζεται ένα ομογενές διάλυμα, η πρόδρομη ένωση. Η διάλυση των πρόδρομων οργανικών ή ανόργανων στοιχείων γίνεται σε οργανικούς διαλύτες ή στο νερό. Στην μεταβατική αυτή κατάσταση λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις τη υδρόλυσης και πολυμερισμού, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη συσσωματωμάτων (clusters). Η αύξηση του μεγέθους αυτών οδηγεί στη σύγκρουση μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός εκτεταμένου συσσωματώματος το οποίο αποκαλείται γέλη (gel) (πηκτή ή πήκτωμα). Παράμετροι όπως η θερμοκρασία, το pH του διαλύματος, η φύση των αντιδρώντων του συστήματος και οι σχετικές συγκεντρώσεις κάθε συστατικού, επηρεάζουν το χρόνο που χρειάζεται για την ολοκλήρωση της παραπάνω διαδικασίας. Στο στάδιο της ξήρανσης της γέλης, εξατμίζεται ο διαλύτης σε χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα τη συρρίκνωση της γέλης και το πλησίασμα των κολλοειδών σωματιδίων, αναπτύσσοντας κατ' επέκταση δεσμούς μεταξύ "γειτόνων". Τελευταίο και κρίσιμο στάδιο για την τελική εικόνα του υλικού αποτελεί η θερμική κατεργασία (πυροσυσσωμάτωση) του.

2.3 Μέθοδοι - Τεχνικές Χαρακτηρισμού.

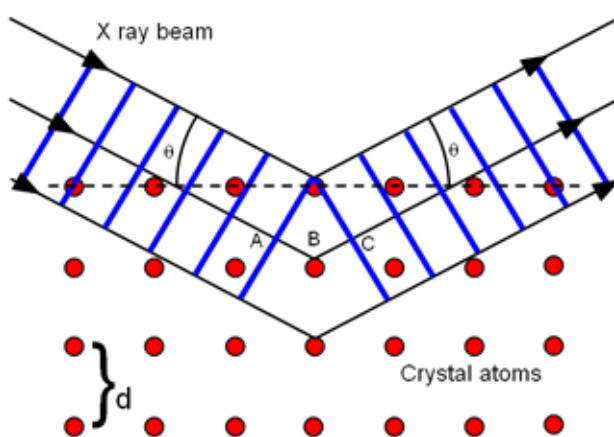
Ο δομικός και επιφανειακός χαρακτηρισμός των οξειδίων και των κραμάτων τους γίνεται με χρήση τεχνικών, όπως η περίθλαση ακτίνων - X / X-Ray Diffraction (XRD), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης / Scanning Electron Microscopy (SEM) και φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X / Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDX). Παράλληλα γίνεται μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους των κόνεων με τεχνική BET (Brunauer-Emmet-Teller).

Στην ενότητα αυτή περιγράφονται οι βασικές αρχές λειτουργίας των συσκευών-διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και το θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτείται για την κατανόηση και την επεξήγηση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν (Ενότητα. 4.3).

2.3.1 Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD).

Η τεχνική Περίθλασης Ακτίνων-Χ είναι μία αναλυτική τεχνική η οποία μπορεί να δώσει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τον υπολογισμό των δομικών παραμέτρων των κρυσταλλικών υλικών. Έτσι από ένα φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ μπορούμε να υπολογίσουμε την πλεγματική σταθερά (d), τις διαστάσεις των μοναδιαίων κυψελίδων, το μέγεθος των κρυσταλλιτών και άλλα.

Ακτινοβολώντας ένα κρύσταλλο με συγγραμική, μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ, δημιουργείται καταστρεπτική ή ενισχυτική συμβολή των σκεδαζόμενων ακτίνων Χ από τα κρυσταλλικά επίπεδα, παρέχοντας πληροφορία για την απόσταση δύο πλεγματικών του επιπέδων (*interplanar distance*).



Σχήμα 2.3 Περίθλαση ακτίνων-Χ σε κρύσταλλο.

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, ενισχυτική συμβολή από παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα συμβαίνει όταν η διαφορά δρόμου ABC (Σχ. 2.3) των ακτίνων που συμβάλουν είναι ίση με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος των ακτίνων [2.14, 2.15].

$$n \lambda = 2 d \sin\theta \quad (2.a)$$

Όπου:

n : ακέραιος αριθμός,

λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων-Χ,

d : η απόσταση δύο κρυσταλλικών επιπέδων και

θ : η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων Χ.

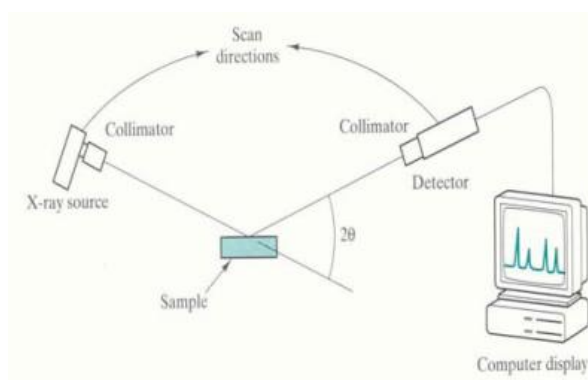
Η χρήση της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, ανάλυσης και χαρακτηρισμού υλικών, προσδιορίζει:

- Το είδος των κρυστάλλων, από το διάγραμμα της έντασης της περίθλασης ως συνάρτηση των γωνιών (*XRD pattern*) και τον υπολογισμό των πλεγματικών σταθερών.
- Την ποιότητα των κρυστάλλων. Οι αποκλίσεις από την ιδανική γωνία περίθλασης υποδεικνύουν την ύπαρξη διαταραχών-ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα.
- Τον τρόπο ανάπτυξης των κρυστάλλων, κατατάσσοντας τα υλικά σε:
 - Πολυκρυσταλλικά υλικά με *τυχαίο* προσανατολισμό ανάπτυξης των κρυσταλλικών κόκκων.
 - Πολυκρυσταλλικά υλικά με *προτιμητέα διεύθυνση* ανάπτυξης των κρυσταλλικών κόκκων.
 - Μονοκρυσταλλικά υλικά.
- Το μέγεθος των κρυστάλλων (*crystallite size*). Υπολογίζεται σύμφωνα με την *εξίσωση Debye-Scherrer* [2.16]:

$$D_{XRD} = \frac{0.94 \lambda}{B \cos\theta_B} \quad (2.b)$$

Όπου:

- D_{XRD} : το μέγεθος των κρυστάλλων,
- λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων-Χ,
- B : το μέγιστο πλάτος-εύρος στο ήμισυ του ύψους / *Full Width at Half Maximum (FWHM)* της επικρατέστερης κορυφής του φάσματος ακτίνων-Χ,
- θ_B : η γωνία εμφάνισης της επικρατέστερης κορυφής.



Σχήμα 2.4 Αναπαράσταση ενός τυπικού περιθλασίμετρου.

Τα περιθλασίμετρα ακτίνων-Χ αποτελούνται από τρία βασικά στοιχεία (Σχ. 2.4):

- ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων (X-Ray tube)
- ένα φορέα δείγματος (sample holder)
- έναν ανιχνευτή ακτίνων-Χ (X-Ray Detector)

Οι ακτίνες-Χ παράγονται σε ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων, θερμαίνοντας ένα λεπτό νήμα (συνήθως Βολφράμιο), ώστε να παραχθούν ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με τη

βοήθεια διαφοράς δυναμικού και βομβαρδίζουν το στόχο. Όταν τα ηλεκτρόνια αποκτήσουν αρκετή ενέργεια ώστε να μπορούν να εκτοπίσουν τα ηλεκτρόνια του εσωτερικού φλοιού του δείγματος-στόχου, παράγονται χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων Χ.

Αυτά τα φάσματα αποτελούνται από αρκετές συνιστώσες, εκ των οποίων οι κυριότερες είναι η K_{α} και η K_{β} . Τα συγκεκριμένα μήκη κύματος είναι χαρακτηριστικά του υλικού-στόχου (Cu, Fe, Mo, Cr). Οι ακτίνες φιλτράρονται μέσω ενός μονοχρωμάτορα ο οποίος απαιτείται για να επιτυγχάνεται μονοχρωματική ακτινοβολία Χ η οποία είναι αναγκαία για την περίθλαση.

Όταν η γεωμετρία των εισερχομένων ακτίνων-Χ οι οποίες προσκρούουν στο δείγμα ικανοποιεί τη εξίσωση του Bragg, συμβαίνει το φαινόμενο της ενισχυτικής συμβολής (constructive interference) και εμφανίζεται μία κορυφή σχετική με την ένταση. Ένας ανιχνευτής καταγράφει και επεξεργάζεται το σήμα των ακτίνων-Χ και ένας ενισχυτής ενισχύει το σήμα. Τέλος, η γεωμετρία του περιθλασίμετρου είναι τέτοια ώστε το δείγμα να περιστρέφεται μέχρι να ευθυγραμμιστεί με την ακτίνα Χ σε μία γωνία θ , ενώ ο ανιχνευτής είναι πακτωμένος σε έναν βραχίονα ώστε να συλλέγει τις περιθλώμενες ακτίνες και να περιστρέφεται κατά γωνία 2θ [2.17].

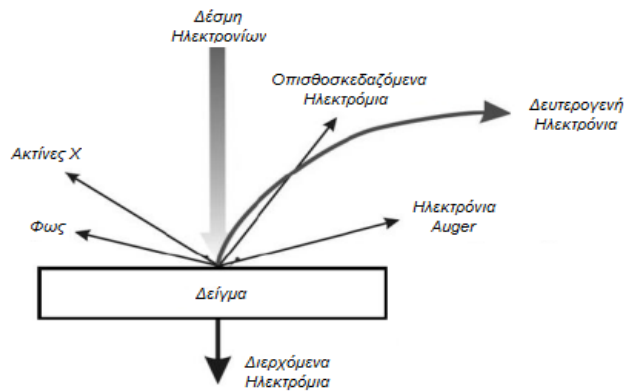
2.3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

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

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί με παρόμοιο τρόπο, όπως και ένα οπτικό μικροσκόπιο αλλά αντί για φως, χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας προκειμένου να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm .

Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν σε πολύ μικρή επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ (Εικ. 2.6.). Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι προκύπτουν πληροφορίες για τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό [2.17, 2.18].

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων και την αλληλεπίδραση αυτής με τα άτομα του δείγματος. Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης παρουσιάζονται στο σχήμα 2.5 [2.19].



Σχήμα 2.5 Τρόποι αλληλεπίδρασης δέσμης ηλεκτρονίων με την ύλη.

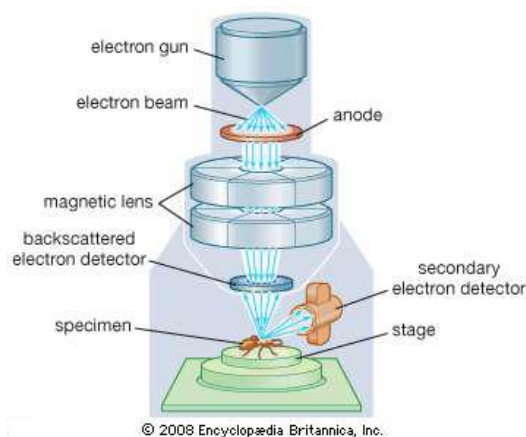
Οι παράμετροι που καθορίζουν τη διείδυση της δέσμης στο δείγμα είναι:

- Ο αριθμός των ηλεκτρονίων της δέσμης (emission current).
- Η διάμετρος της δέσμης (spot size).
- Η Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage).
- Το είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος).

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 (Σχ. 2.6).

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι [2.19]:

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



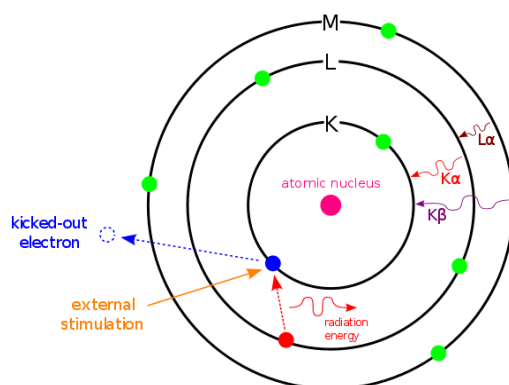
Σχήμα 2.6 Αναπαράσταση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

2.3.3 Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ (EDX)

Η τεχνική SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη διαμόρφωση της επιφάνειας ενός δείγματος. Επιπλέον, εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ / *X-ray Energy Dispersive* που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη (Εικ. 2.6.), μπορεί να γίνει *στοιχειακή ανάλυση του υλικού* [2.20].

Η τεχνική αυτή είναι γνωστή ως *Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS, EDX ή XEDS)* και πρόκειται για μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για την στοιχειακή ανάλυση ή χημικό χαρακτηρισμό υλικών. Η τεχνική αυτή στηρίζεται σε μεγάλο βαθμό στη θεμελιώδη αρχή ότι κάθε στοιχείο έχει μια και μοναδική ατομική δομή που επιτρέπει μοναδικό σύνολο κορυφών στο φάσμα των ακτίνων Χ.

Σε κατάσταση ηρεμίας, τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου βρίσκονται σε διακριτές ενεργειακές στάθμες γύρο από τον πυρήνα. Η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων (*electron beam*) μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο (του ατόμου) και στη συνέχεια, ένα άλλο ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενεργειακής στάθμης γεμίζει το κενό-οπή που δημιουργήθηκε. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο αυτών ενεργειακών σταθμών εμφανίζεται υπό μορφή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (Σχ. 2.8.).



Σχήμα 2.8 Μηχανισμός εκπομπής ακτίνων-Χ.

Ο αριθμός και η ενέργεια των ακτίνων Χ (ακτινοβολίας) που εκπέμπονται από ένα δείγμα μπορεί να μετρηθεί με ένα φασματόμετρο διασποράς ενέργειας. Δεδομένου ότι η ενέργεια των ακτίνων Χ είναι χαρακτηριστικό της διαφοράς ενέργειας μεταξύ των δύο ενεργειακών σταθμών, και της ατομικής δομής του στοιχείου από το οποίο εκπέμπεται, αυτό επιτρέπει τη στοιχειακή ανάλυση του δείγματος [2.20].

2.3.4 Μέθοδος Β.Ε.Τ.

Η μέθοδος **BET (Brunauer-Emmet-Teller)** χρησιμοποιείται ευρέως για την μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους ενός υλικού. Με τον όρο **ειδική επιφάνεια** (specific surface area),

προσδιορίζετε η ελεύθερη επιφάνεια ενός υλικού, η οποία είναι δυνατόν να έλθει σε επαφή με ένα αέριο ή υγρό στοιχείο και μετράται σε m^2/g υλικού [2.21].

Είναι μια φθηνή, γρήγορη και αξιόπιστη μέθοδος που στηρίζεται στη φυσική προσρόφηση ενός αερίου (συνήθως άζωτο) στην επιφάνεια του στερεού, όταν αυτό βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας χωρίς να αλληλεπιδρά με αυτό. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται στο κανονικό σημείο βρασμού του αζώτου (-195,8 °C) και σε πίεση κοντά στην ατμοσφαιρική, αφού πρώτα το δείγμα έχει απαερωθεί στους 150 °C υπό κενό. Κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι δυνατό να προσροφηθούν αρκετά στρώματα μορίων τα οποία επικάθονται το ένα πάνω στο άλλο.

Για τον υπολογισμό του εμβαδού της επιφάνειας πρέπει να μετρηθεί το ποσό του αερίου που μπορεί να προσροφηθεί, ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα πάνω στη στερεή επιφάνεια (V_m).

Η σχέση που εκφράζεται μέσω αυτής της θεωρίας είναι:

$$\frac{1}{V \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m c} \quad (2.c)$$

όπου:

V: είναι ο όγκος του αζώτου που προσροφάτε σε πίεση P,

P₀: είναι η πίεση κορεσμού των ατμών στην θερμοκρασία που διεξάγεται η μέτρηση (P₀= 753,80 mmHg),

V_m: είναι ο όγκος του προσροφημένου αζώτου σε ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια και

c: είναι η σταθερά BET που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης για το πρώτο μονομοριακό στρώμα.

$$c = e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right)} \quad (2.d)$$

E₁: είναι η θερμότητα προσρόφησης για το πρώτο στρώμα.

E_L: η θερμότητα για τα ανώτερα στρώματα (ίση με την θερμότητα υγροποίησης).

Από την **κλίση** (στην αρχή) της γραφικής παράστασης του $\frac{1}{V \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)}$ συναρτήσει του $\frac{P}{P_0}$ υπολογίζεται το **V_m** και από τη σχέση 2.5 υπολογίζεται τελικά το **S_{BET}**.

$$S_{BET} = \frac{V_m n_a a_m}{m V_L} \quad (2.e)$$

όπου:

n_a : είναι ο αριθμός Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ μόρια/mol),

α_m : είναι περιοχή που καταλαμβάνει ένα μόριο αζώτου ($0,162 \text{ nm}^2$),

m : είναι το βάρος του δείγματος και

V_L : είναι ο γραμμομοριακός όγκος του αερίου αζώτου ($22,414 \text{ cm}^3$).

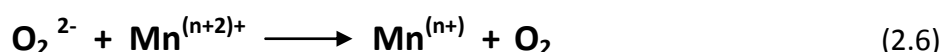
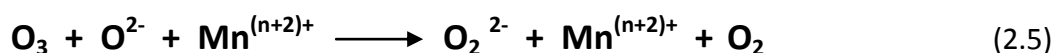
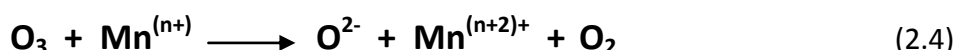
2.4 Καταλυτική δράση τους έναντι του όζοντος.

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές ερευνητικές μελέτες για την καταλυτική δράση των οξειδίων των μετάλλων έναντι οργανικών και ανόργανων ρύπων, είτε στην αέρια είτε στην υγρή φάση τους. Έχει αποδειχθεί πως πολλά οξείδια μετάλλων (κυρίως ευγενών ή μετάλλων μετάπτωσης) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες για διάφορες χημικές αντιδράσεις συμπεριλαμβανομένης και αυτής της διάσπασης-αποσύνθεσης του όζοντος [2.4 - 2.8].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην καταλυτική διάσπαση του όζοντος σε οξυγόνο [2.2, 2.3] σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν ενεργές επιφάνειες οι οποίες υποβοηθούν ενεργοποιώντας τις αντιδράσεις διάσπασης (Αντ. 1.23, 1.24, 2.1, 2.2, 2.3).

Τα οξείδια του μαγγανίου έχουν εφαρμοστεί στην τεχνολογία ελέγχου της ρύπανσης του αέρα, ιδίως στη μείωση της μόλυνσης από πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), μια κατηγορία αερομεταφερόμενων ρύπων με επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Παράλληλα δε, σύγχρονες μελέτες απέδειξαν την εξαιρετική καταλυτική δράση τους έναντι του όζοντος, κατατάσσοντας τα ως βασικά συστατικά διαφόρων φίλτρων [2.2, 2.3].

Έχουν γίνει εκτενείς μελέτες για την κατανόηση του μηχανισμού της καταλυτικής διάσπασης του όζοντος με καταλύτες οξείδια μαγγανίου [2.22, 2.23]. Η συνολική αλληλουχία των καταλυτικών αντιδράσεων που μπορεί να λαμβάνουν χώρα παρουσία του όζοντος είναι [2.24, 2.25]:



Η όλη διαδικασία προχωρά μέσω δύο διαδοχικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (μη αναστρεπτών βημάτων): Πρώτα γίνεται η **προσρόφηση του όζοντος** στην επιφάνεια του καταλύτη και στη συνέχεια η **εκρόφηση του μοριακού οξυγόνου**. Το όζον προσροφάτε διασπαστικά στην επιφάνεια του καταλύτη σχηματίζοντας ένα μόριο οξυγόνου και ένα μονοατομικό οξυγόνο (Αντ. 2.4, 2.1). Στη συνέχεια το μονοατομικό οξυγόνο αντιδρά με ένα άλλο μόριο όζοντος σχηματίζοντας υπεροξείδια, ως ενδιάμεσα προϊόντα (Αντ. 2.5, 2.2). Τέλος, τα τελευταία με τη σειρά τους αποσυντίθεται για να σχηματιστεί ένα μόριο οξυγόνου αέριας φάσης

(Αντ. 2.6, 2.3). Κατά συνέπεια, όσο πιο γρήγορα ο καταλύτης υφίσταται οξείδωση και αναγωγή, τόσο αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης αποσύνθεσης.

Αυτός ο μηχανισμός εξηγεί γιατί οξειδία μετάλλων μεταπτώσεως, όπως οξειδίων του μαγγανίου κ.α., τα οποία έχουν πολλαπλές εύκολα προσβάσιμες καταστάσεις οξείδωσης, είναι καλοί καταλύτες για την αποσύνθεση του όζοντος [2.22]. Αντίστοιχες μελέτες [2.26, 2.27] αναφέρουν την καταλυτική διάσπαση του όζοντος βασιζόμενες σε οξειδία νικελίου και χαλκού αντίστοιχα. Όπως αναφέρεται εμφανίζουν ιδιαίτερα καλή καταλυτική συμπεριφορά, ενώ παράλληλα ο μηχανισμός διάσπασης φέρεται να είναι αντίστοιχος του μαγγανίου χωρίς όμως να γίνεται λεπτομερής αναφορά.

2.5 Βιβλιογραφία.

- [2.1] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman. (1996-1997). Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, Μετάφραση: Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης, Εκδόσεις: Κωσταράκης 2002
- [2.2] S. TED OYAMA (2000). Chemical and Catalytic Properties of Ozone. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 42, (3), pp. 279-322
- [2.3] B. Dhandapani, S.T. Oyama. (1997). Gas phase ozone decomposition catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 11, pp. 129-166.
- [2.4] Rakesh Radhakrishnan. (2001). *Structure and Ozone Decomposition Reactivity of Supported Manganese Oxide Catalysts*. PhD Thesis. Blacksburg, Virginia.
- [2.5] W. F. Carr, M. Junction, and H. M. Chen, U.S. Patent 4,343,776 (August 1982) (to Engelhard Corp.).
- [2.6] M. P. Galligan and J. C. Dettling, U.S. Patent 5,422,331 (June 1995) (to Engelhard Corp.).
- [2.7] A. Akira, Japanese Patent 52,133,894 (November 1977) (to Fuji-Xerox Co., Ltd.).
- [2.8] A. Inoue and M. Kobayashi, Japanese Patent 62,176,541 (August 1987) (to Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.).
- [2.9] G. M. Schwab, G. Hartmann. (1956). Der katalytische Ozonzerfall, Catalytic decomposition of ozone. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 6, pp. 72-82.
- [2.10] S. Imamura, M. Ikebata, T. Ito and T. Ogita. (1991). Decomposition of ozone on a silver catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30, pp. 217-221.

- [2.11] Κρητικός Ν. Σαράντος. (2011). Παρασκευή καταλυτικού φορέα με υγρές χημικές μεθόδους. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- [2.12] P. Patnaik. (2004). *Dean's Analytical Chemistry Handbook, 2nd ed. McGraw-Hill.*
- [2.13] L. L. Hench and J.K. West. (1990). The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.*, 90. pp.33-72.
- [2.14] Εγχειρίδιο Εργαστηριακών Ασκήσεων Φυσικής (Προχωρημένα Ι). Ηράκλειο, (1996).
- [2.15] Ε. Σπανάκης. (2013). Εγχειρίδιο Εργαστηρίου Στερεών Υλικών, Ηράκλειο.
- [2.16] W. D. Callister. (2001). *Material. Sc. & Engin, An Introduction, John Wiley & Sons.*
- [2.17] Joseph Goldstein, D E. Newbury, D C. Joy, C E. Lyman, P Echlin, E Llfshin, L Sawyer, J R. Michael. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Third Edition.*
- [2.18] Ε.Π. Ελευθερίου, Κ. Κουζή-Κολιάκου, Α. Κ. Μάνθος, Ε. Κ. Πολυχρονιάδης. (2000). ΑΡΧΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ. Εκδόσεις: ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.
- [2.19] D. McMullan. (1995). Scanning Electron Microscopy 1928-1965. *SCANNING*, 17, pp. 175-185.
- [2.20] Douglas Vaughan. (1999). *ENERGY-DISPERSIVE X-RAY MICROANALYSIS An Introduction. NORAN Instruments.*
- [2.21] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, (2), pp. 309-319.
- [2.22] Wei Li, G. V. Gibbs and S. Ted Oyama. (1998). Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. 1. In Situ Raman Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, pp. 9041-9046.
- [2.23] Wei Li and S. Ted Oyama. (1998). Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. 2. Steady-State and Transient Kinetic Studies, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, pp. 9047-9052.
- [2.24] Rakesh Radhakrishnan and S. Ted Oyama, Jingguang G. Chen, K. Asakura. (2001) Electron Transfer Effects in Ozone Decomposition on Supported Manganese Oxide. *J. Phys. Chem. B*, 105, pp. 4245-4253.
- [2.25] Rakesh Radhakrishnan. (2001). Structure and Ozone Decomposition Reactivity of Supported Manganese Oxide Catalysts. PhD Thesis. Blacksburg, Virginia.

- [2.26] C. Dan, E-J. Popovici, F. Imre-Lucaci, E. Indrea, P. Marginean, I. Silaghi-Dumitrescu. (2007). Studies on some Ozone Decomposition Catalysts based on Nickel Oxide. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia, L II, 1*, pp. 91-96.
- [2.27] C. Dan, E-J. Popovici, F. Imre-Lucaci, N. Popovici, P. Marginean, I. Silaghi-Dumitrescu, Synthesis and Characterization of some Copper Oxide Catalysts for Ozone Decomposition. (2008). *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 10, (9)* , pp. 2234-2236.

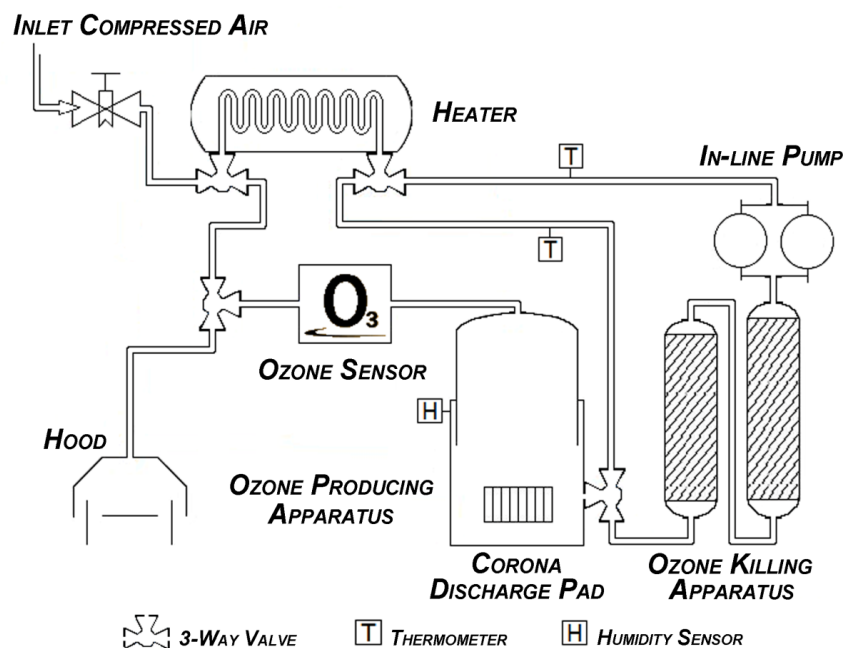
3.1 Εισαγωγή.

Ο αρχικός σχεδιασμός της πρότυπης διάταξης παραγωγής και αποδόμησης όζοντος όριζε:

1. Εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα υπό πίεση.
2. Παραγωγή όζοντος μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης.
3. Μέτρηση της συγκέντρωσης του όζοντος μέσω Ηλεκτροχημικών αισθητήρων μεγάλης διακριτικής ικανότητας.
4. Διοχέτευση του "καθαρού" (απαλλαγμένου από ρύπους και περίσσεια όζοντος) αέρα στον υπό ενδιαφέρον χώρο,

προκειμένου να χρησιμοποιηθεί μελλοντικά (ως εμπορικό προϊόν) ως μια **Ολοκληρωμένη Διάταξη Απορρύπανσης του Αέρα Εσωτερικών Χώρων με τη χρήση Όζοντος τόσο για οικιακή όσο και για βιομηχανική χρήση, επιτρέποντας την ταυτόχρονη παρουσία του ανθρώπου στον υπό απορρύπανση χώρο.**

Η δυνατότητα εισαγωγής θερμού αέρα, η δυνατότητα εσωτερικής ανακύκλωσης του αέρα, η δυνατότητα μέτρησης της συγκέντρωσης του όζοντος στη ροή του αέρα καθώς και η πρόβλεψη όλων των παραμέτρων και των επιμέρους λειτουργιών της τελικής διάταξης, επέφερε την παρακάτω τελική σχεδίαση (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1 Σχηματική αναπαράσταση της πρότυπης διάταξης όζοντος.

3.2 Επιμέρους Μέρη της Διάταξης.

Η διάταξη (Σχ. 3.1, Εικ. 3.1) αποτελείται από:

1. Έναν Θάλαμο από πλαστικό PVC, διαμέτρου 20 cm και ύψους 33 cm, μέσα στον οποίο υπάρχει η διάταξη της κορόνας (Corona Discharge -CD), μέσω της οποίας επιτυγχάνεται η παραγωγή όζοντος. Η επιλογή του PVC έγινε λόγω του ότι είναι αδρανές στο όζον και εύκολο στις μηχανικές κατεργασίες.
2. Έναν Μηχανισμό Αποδόμησης του όζοντος.
(Συστοιχία Ανοξειδωτων Μεταλλικών Επιφανειών)
Δύο πλαστικοί σωλήνες (συνδεδεμένοι σε σειρά) διαμέτρου $d_1= 7.5$ cm και μήκους $L_1= 55$ cm και $d_2= 7.5$ cm και $L_2= 85$ cm αντίστοιχα, περιέχουν τη συστοιχία των ανοξειδωτων μεταλλικών επιφανειών (εκτενής αναφορά σε επόμενα κεφάλαια).
3. Μία διάταξη Θέρμανσης του αέρα (φούρνος).
Σπειροειδής χάλκινη σωλήνα διαμέτρου 0.6 cm και συνολικού μήκους 200 cm, η οποία περιβάλλει δύο θερμοκρασιακά στοιχεία.
4. Δύο Αντλίες, για την εσωτερική ανακύκλωση του αέρα, συνδεδεμένες εν παραλλήλω, συνολικής ροής 4 lit/min.
5. Βιομηχανικός Αισθητήρας μέτρησης όζοντος με ηλεκτροχημικό τρόπο.

Η διάταξη συμπληρώνεται με πλαστικούς σωλήνες από PVC διαμέτρου 0.6 cm, ανοξειδωτες βάνες τριών δρόμων (3-Way Valve) και ανοξειδωτους ταχυσυνδέσμους όμοιας διαμέτρου για την σύνδεση όλων των παραπάνω.



Εικόνα 3.1 Άποψη της πρότυπης διάταξης.

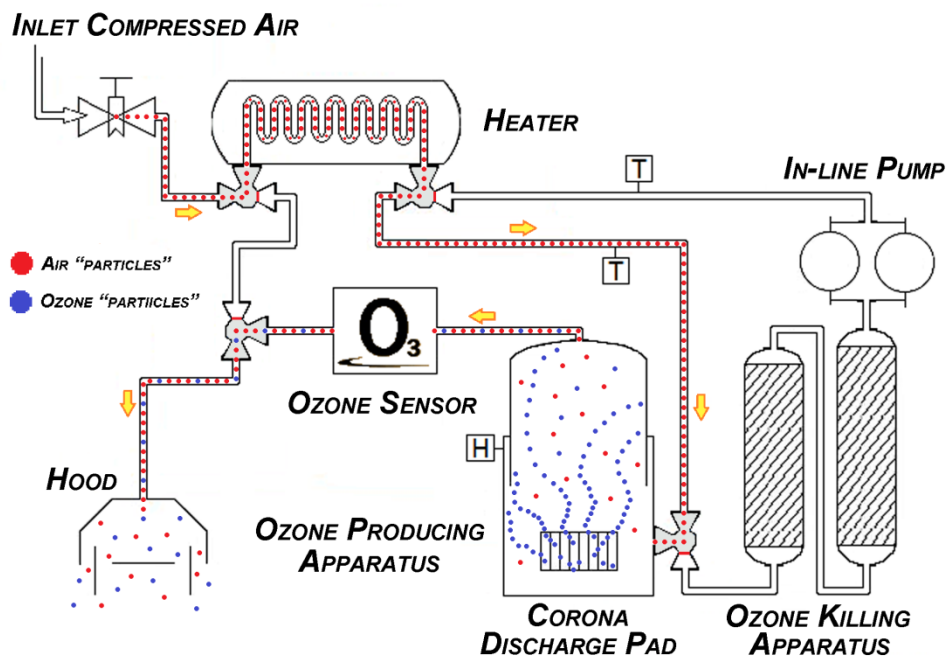
3.3 Στάδια Λειτουργίας της Διάταξης.

Ο μηχανισμός περιλαμβάνει δύο στάδια λειτουργίας:

- Το στάδιο της **Παραγωγής** της απαιτούμενης συγκέντρωσης όζοντος για την απορρύπανση του αναγκαίου όγκου αέρα, η οποία πραγματοποιείται με την μέθοδο της ηλεκτρικής εκκένωσης.
- Το στάδιο της **Αποδόμησης** του όζοντος σε επιτρεπτά για τον άνθρωπο επίπεδα. (συγκέντρωση μικρότερη των 0.05 ppm).

3.3.1 Στάδιο Παραγωγής Όζοντος.

Σε αυτό το στάδιο ο πεπιεσμένος αέρας (σε συγκεκριμένη πίεση) εισέρχεται στη διάταξη. Αφού πρώτα περάσει από τη διάταξη της θέρμανσης καταλήγει στον θάλαμο μέσα στον οποίο λόγω της ηλεκτρικής εκκένωσης παράγεται όζον. Στη διαδρομή προς την έξοδο, ένας αισθητήρας καταγράφει την συγκέντρωση του παραγόμενου όζοντος με ηλεκτροχημικό τρόπο.



Σχήμα 3.2 Σχηματική αναπαράσταση σταδίου παραγωγής όζοντος.

Παρατήρηση: Στα πλαίσια της πειραματικής διερεύνησης, ο αέρας - γεμάτος πλέον όζον - απορρίπτεται στο περιβάλλον (Σχήμα 3.2).

Συνοψίζοντας το στάδιο αυτό περιλαμβάνει 3 διαδοχικά βήματα:

- ✓ εισαγωγή πεπιεσμένου αέρα
- ✓ παραγωγή όζοντος
- ✓ απόρριψη του όζοντος στο περιβάλλον

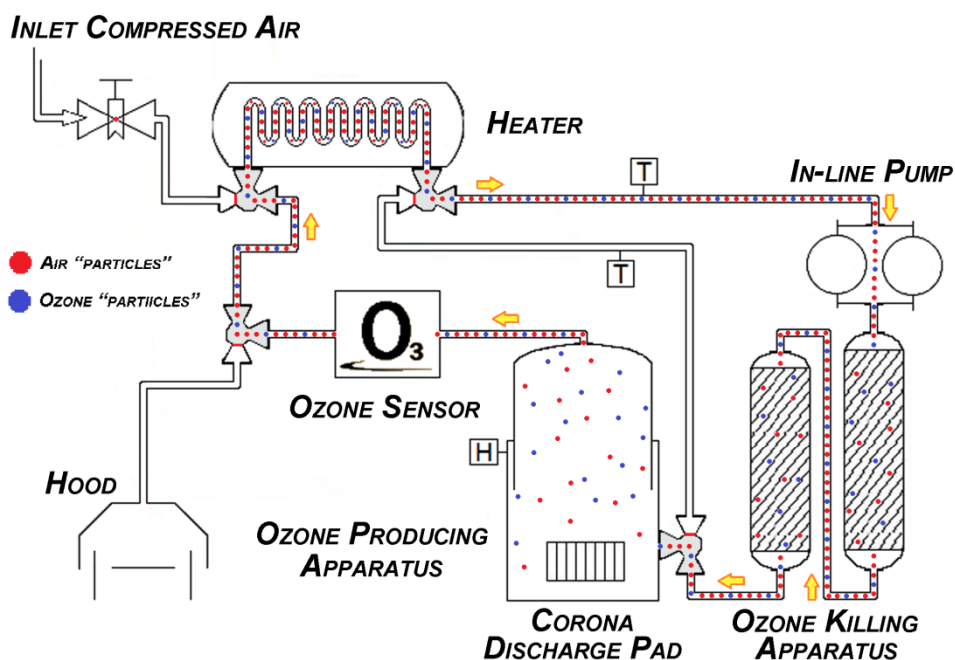
Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται έως ότου παραχθεί η απαιτούμενη συγκέντρωση όζοντος για την απορρύπανση του αναγκαίου όγκου αέρα. Όταν επιτευχθεί αυτό, διακόπτονται ταυτόχρονα με μηχανικό τρόπο η λειτουργία της διάταξης της κορόνας και η εισαγωγή αέρα. Αποτέλεσμα αυτού, ο θάλαμος να παραμένει γεμάτος με την παραχθείσα ποσότητα όζοντος γνωστής πλέον συγκέντρωσης.

Η παραμονή υψηλής συγκέντρωσης όζοντος μέσα στον θάλαμο είναι η προϋπόθεση για την καταστροφή των οργανικών και ανόργανων ρύπων. Η απαιτούμενη συγκέντρωση καθώς και ο χρόνος έκθεσης αυτών σε όζον, προκειμένου να επέλθει η καταστροφή τους ποικίλει ανάλογα με το είδος τους και το περιβάλλον στο οποίο τα συναντάμε (βλ. Κεφ. 1, Παρ. 1.4.1 και 1.4.2)

Έπειτα, (αφού ο αέρας είναι πλέον απαλλαγμένος από ρύπους) περνάμε στο στάδιο της αποδόμησης της περίσσειας συγκέντρωσης του όζοντος το οποίο εξακολουθεί να βρίσκεται σε υψηλή συγκέντρωση μέσα στον θάλαμο (αποτελώντας ρύπο για τον άνθρωπο).

3.3.2 Στάδιο Αποδόμησης Όζοντος.

Σε αυτό το στάδιο, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, γίνεται εσωτερική ανακύκλωση του αέρα μέσα στη διάταξη. Υπεύθυνες για την ανακύκλωση αυτή είναι οι δύο αντλίες συνολικής ροής **4 lit/min**. Ο αέρας μέσα από τον θάλαμο, αφού περάσει από τον αισθητήρα προκειμένου να μετρηθεί η συγκέντρωση όζοντος και από τη διάταξη της θέρμανσης, διοχετεύεται στη διάταξη αποδόμησης του όζοντος (συστοιχία ανοξειδωτων μεταλλικών επιφανειών). Έπειτα, επιστρέφει ξανά στον θάλαμο προκειμένου να γίνει εκ νέου μέτρηση της συγκέντρωσής του (Σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.3 Σχηματική αναπαράσταση σταδίου αποδόμησης όζοντος.

Η επαφή του όζοντος με μεταλλική επιφάνεια επιταχύνει το ρυθμό αποδόμησης του. Η παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας του αέρα έχει ως συνέπεια την περαιτέρω μείωση του χρόνου αποδόμησης του όζοντος (εκτενέστερη αναφορά στο επόμενο κεφάλαιο).

Συνοψίζοντας το στάδιο αυτό περιλαμβάνει 4 διαδοχικά βήματα:

- ✓ ο αέρας από τον θάλαμο εισέρχεται στην διάταξη της θέρμανσης αφού πρώτα λάβουμε την τιμή της συγκέντρωσης του όζοντος από τον ηλεκτροχημικό αισθητήρα,
- ✓ θέρμανση του εισερχόμενου αέρα,
- ✓ καταλήγει στη διάταξη αποδόμησης του όζοντος,
- ✓ επιστρέφει στον θάλαμο για την μέτρηση της εναπομένουσας συγκέντρωσης όζοντος.

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου η συγκέντρωση του παραγμένου όζοντος (από το πρώτο στάδιο) μειωθεί ως τα επιτρεπτά για τον άνθρωπο όρια, όπως αυτά ορίζονται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (W.H.O.).

Ο αέρας, απαλλαγμένος τόσο από τους ρύπους όσο και από την περίσσεια συγκέντρωση όζοντος μπορεί να διοχετευθεί "καθαρός πλέον" στον υπό απορρύπανση χώρο. Τέλος, τα δύο αυτά στάδια λειτουργίας της διάταξης θα συνεχίζουν να επαναλαμβάνονται έως το σύνολο των ρύπων (στο χώρο) καταστραφούν-αποδομηθούν εντελώς.

3.4 Αποτελέσματα (early findings).

Κυρίαρχο αίτημα είναι η μέγιστη παραγωγή όζοντος στο μικρότερο δυνατό χρόνο, καθώς και η αποδόμηση της μέγιστης δυνατής συγκέντρωσης όζοντος στον ελάχιστο δυνατό χρόνο. Κάτι τέτοιο είναι εφικτό, όσο μας επιτρέπεται από τις κατασκευαστικές προδιαγραφές της διάταξής μας και για τα δύο στάδια λειτουργίας της.

Η βέλτιστη - επιθυμητή - τελική λειτουργία της συγκεκριμένης διάταξης (όσον αφορά το εμπορικό προϊόν) επιβάλλει την όσο των δυνατών γρηγορότερη παραγωγή ικανής συγκέντρωσης όζοντος για την απορρύπανση ενός χώρου, αλλά και την ταχύτατη αποδόμηση της παραγμένης συγκέντρωσης όζοντος προκειμένου η όλη διαδικασία (παραγωγής και αποδόμησης) να γίνεται σε ένα "κύκλο". Για να θεωρηθεί η διάταξη καινοτόμος και εν τέλη και εμπορεύσιμη θα πρέπει ο χρόνος αποδόμησης του όζοντος να είναι ίσος ή σχεδόν ίσος με τον χρόνο παραγωγής του.

Στους πίνακες 3.1 και 3.2 συγκεντρώνονται όλα τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τον απαιτούμενο χρόνο παραγωγής συγκεκριμένης συγκέντρωσης όζοντος συναρτήσει της πίεσης (pressure) του εισερχόμενου αέρα και της εφαρμοζόμενης έντασης του ρεύματος (current) στη διάταξη της κορόνας, υπό σταθερή υγρασία (~ 5 %) και θερμοκρασία T₁: 25 °C και T₂: 35 °C, αντίστοιχα.

Πίνακας 3.1

Temperature: 25 °C						
	1 ppm		2 ppm		3 ppm	
Pressure (atm)	Current (Amp)	Time (sec)	Current (Amp)	Time (sec)	Current (Amp)	Time (sec)
0.2	1.4	~ 30	-	-	-	-
	1.5	~ 20	1.5	60 με 70	-	-
	1.6	~ 20	1.6	60 με 70	1.6	> 280
	1.7	< 20	1.7	~ 40	1.7	90 με 100
0.4	1.4	60 με 70	-	-	-	-
	1.5	~ 30	-	-	-	-
	1.6	~ 30	1.6	180	-	-
	1.7	~ 20	1.7	100	1.7	> 240
0.6	1.6	~ 30	-	-	-	-
	1.7	~ 30	-	-	-	-
0.8	1.7	~ 60	-	-	-	-

Πίνακας 3.2

Temperature: 35 °C						
	1 ppm		2 ppm		3 ppm	
Pressure (atm)	Current (Amp)	Time (sec)	Current (Amp)	Time (sec)	Current (Amp)	Time (sec)
0.2	1.6	~ 20	1.6	~ 50	1.6	~ 150
	1.7	< 20	1.7	30 με 40	1.7	60 με 70
0.4	1.6	~ 20	1.6	~ 70	-	-
	1.7	< 20	1.7	~ 50	1.7	~ 150
0.6	1.6	~ 30	-	-	-	-
	1.7	~ 30	-	-	-	-
0.8	1.6	~ 150	-	-	-	-
	1.7	~ 50	-	-	-	-

Η αύξηση της τιμής της έντασης του ρεύματος στη διάταξη της κορόνας όπως και της θερμοκρασίας του εισαγόμενου αέρα επιφέρουν θετικά αποτελέσματα. Παραγωγή δηλαδή μεγαλύτερης συγκέντρωσης όζοντος σε ίσους χρόνους, ή την παραγωγή ίδιας συγκέντρωσης όζοντος σε μικρότερο χρόνο.

Όσον αφορά την **αποδόμηση** της περίσσειας συγκέντρωσης όζοντος (2^ο στάδιο λειτουργίας) τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στους δύο παρακάτω πίνακες. Σε αυτούς εμφανίζεται ο συνολικός χρόνος που απαιτείται για την πλήρη αποδόμηση συγκεκριμένης συγκέντρωσης (μαύρο χρώμα) καθώς και για την αποδόμηση του σε ασφαλείς τιμές συγκέντρωσης (0.04 ppm), κάτω από τα επιτρεπτά για τον άνθρωπο όρια (**πράσινο χρώμα**).

Πίνακας 3.3

Temperature: 25 °C							
Φίλτρο (Filter)	(Substance)	Συνολικός απαιτούμενος χρόνος (sec) (Total Time)					
		1 ppm		2 ppm		3 ppm	
		1 ppm - 0 ppm	1 ppm - 0.04 ppm	2 ppm - 0 ppm	2 ppm - 0.04 ppm	3 ppm - 0 ppm	3 ppm - 0.04 ppm
F_0	without Filter (Natural Degradation)	2370	2070	3130	2830	3590	3290
F_01	~ 2 Kg Metal Fillings	600	430	730	600	960	790

Πίνακας 3.4

Temperature: 35 °C							
Φίλτρο (Filter)	(Substance)	Συνολικός απαιτούμενος χρόνος (sec) (Total Time)					
		1 ppm		2 ppm		3 ppm	
		1 ppm - 0 ppm	1 ppm - 0.04 ppm	2 ppm - 0 ppm	2 ppm - 0.04 ppm	3 ppm - 0 ppm	3 ppm - 0.04 ppm
F_0	without Filter (Natural Degradation)	2060	1760	2820	2520	3280	2980
F_01	~ 2 Kg Metal Fillings	450	360	620	540	840	720

Είναι φανερό πως η μεγαλύτερη συγκέντρωση όζοντος χρειάζεται περισσότερο χρόνο προκειμένου να αποδομηθεί. Η χρήση φίλτρου (μεταλλική επιφάνεια) επιφέρει μεγάλη μείωση στον χρόνο αποδόμησης της αντίστοιχης συγκέντρωσης όζοντος (γεγονός το οποίο επιβεβαιώνουν τα βιβλιογραφικά δεδομένα), ενώ ταυτόχρονα απαιτούνται περίπου 100 δευτερόλεπτα περισσότερα ώστε να επιτευχθεί πλήρης αποδόμηση κάτω από την συγκέντρωση των 0.05 ppm (F_01).

Παράλληλα η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 βαθμούς (από τους 25 °C στους 35 °C) επιφέρει την μείωση του χρόνου αποδόμησης του όζοντος. Η μείωση αυτή είναι περίπου 15% για το 1

ppm, 10% για τα 2 ppm και 8.5% για τα 3 ppm όζοντος. Σε πραγματικά νούμερα, αυτό μεταφράζεται σε **κέρδος** περίπου **1 με 2 λεπτά** κατά τη διαδικασία της αποδόμησης από τον συνολικό χρόνο λειτουργίας της διάταξης.

Ο συνολικός χρόνος λειτουργίας ενός πλήρους κύκλου (παραγωγής & αποδόμησης ως τα επιτρεπτά όρια) της πειραματικής διάταξης για 1ppm όζοντος στους 25 °C είναι περίπου **8 λεπτά** [λιγότερο από 1 λεπτό παραγωγή και περίπου 7 λεπτά αποδόμηση]. Αντίστοιχα στους 35 °C είναι **λιγότερο από 7 λεπτά** [περίπου μισό λεπτό παραγωγή και περίπου 6 λεπτά αποδόμηση]. Αντίστοιχα αποτελέσματα προκύπτουν και για 2 και 3 ppm όζοντος.

Αδιαμφισβήτητα, η θερμοκρασία είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας στη λειτουργία της συγκεκριμένης πειραματικής διάταξης. Η αύξησή της κατά το στάδιο παραγωγής επιφέρει παραγωγή μεγαλύτερης συγκέντρωσης όζοντος και ταυτόχρονα κατά το στάδιο αποδόμησης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του συνολικού χρόνου που απαιτείται για την αποδόμηση του. Ικανοποιείται έτσι το ένα από τα αρχικά αιτήματα. Την παραγωγή δηλαδή, μεγάλης συγκέντρωσης όζοντος και ταυτόχρονα την αποδόμηση του στο μικρότερο δυνατό χρόνο.

Ο συνολικός χρόνος λειτουργίας της διάταξης (ενός κύκλου) εξακολουθεί να είναι μεγάλος. Ταυτόχρονα, ο χρόνος αποδόμησης του όζοντος εξακολουθεί να είναι πολλαπλάσιος από τον αντίστοιχο χρόνο παραγωγής του, γεγονός που επιβάλλουν την περαιτέρω μελέτη αποδόμησης του όζοντος.

Ο τρόπος βελτίωσης του χρόνου αποδόμησης που μελετήσαμε είναι χρησιμοποιώντας νέα **φίλτρα** αποδόμησης του όζοντος. Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη επιλεγμένων μετάλλων μετάπτωσης (υπό μορφή οξειδίων αλλά και συνδυασμένα μεταξύ τους υπό μορφή κράματος) ώστε να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα (καταλύτες) αποδόμησης του όζοντος. Επιλέχθηκε η σύνθεση αυτών υπό μορφή σκόνης η οποία και εναποτέθηκε πάνω στην (αρχική) Μεταλλική Επιφάνεια (Μ.Ε.) με σκοπό την αύξηση της ενεργού επιφάνειας αντίδρασης του όζοντος με τα φίλτρα. Ως μέταλλα επιλέχθηκαν ο Χαλκός (Cu), το Νικέλιο (Ni) και το Μαγγάνιο (Mn), στοιχεία τα οποία σύμφωνα με την βιβλιογραφία αποτελούν τους καλύτερους καταλύτες όζοντος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΦΙΛΤΡΑ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ

Στον παρόν κεφάλαιο γίνεται πλήρης αναφορά στην **σύνθεση** και τον **χαρακτηρισμό** των παραχθέντων κόνεων (οξειδίων των μετάλλων και κραμάτων) που πρόκειται να εναποτεθούν, εν συνεχεία, πάνω στην μεταλλική επιφάνεια (Μ.Ε.) ώστε να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα αποδόμησης του όζοντος.

4.1 Συνθετική Πορεία Κόνεων.

Οι σκόρες των οξειδίων των μετάλλων (pure oxides) αλλά και ο συνδυασμός τους υπό μορφή κραμάτων (composites) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης (βλ. Κεφ. 2, Εν. 2.2.1).

Τα υλικά - αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομα υλικά (Precursors) είναι:

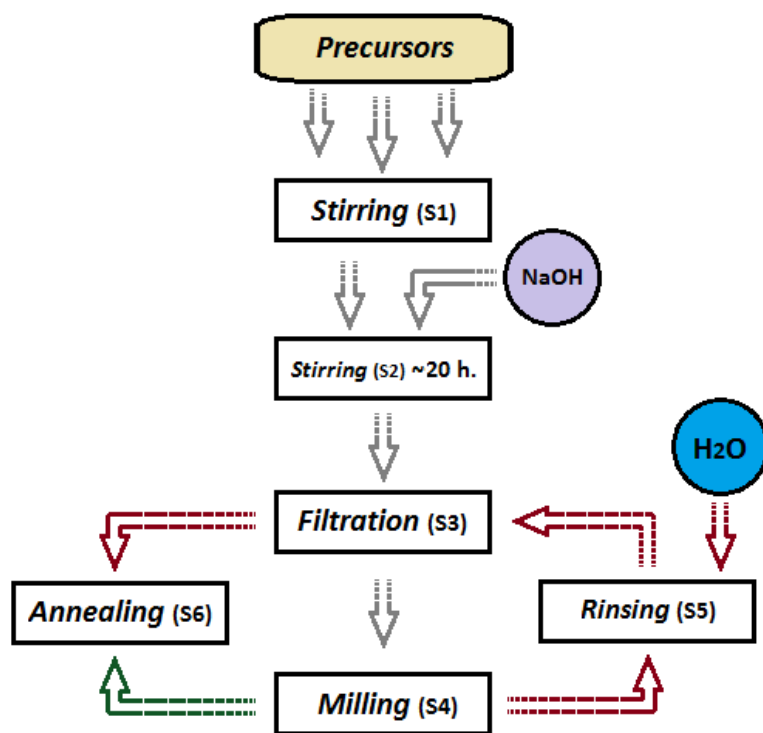
1. Copper (II) Acetate Hydrate $\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$,
2. Nickel (II) Chloride Hexahydrate $\{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ και
3. Manganese (II) Acetate Tetrahydrate $\{\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$.

Σε όλα τα πρόδρομα διαλύματα προστέθηκε το ίδιο αλκαλικό διάλυμα (Καυστικό Νάτριο $\{\text{NaOH}\}$ συγκέντρωσης $[10\text{M}]$), προκειμένου να γίνει η καταβύθιση του εκάστοτε ιζήματος. Καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της προσθήκης το υδατικό διάλυμα αναδεύεται έντονα σχηματίζοντας ένα χαρακτηριστικό χρώμα κάθε φορά. Το ίζημα στη συνέχεια συλλέχθηκε και υποβλήθηκε σε διαδοχικές πλύσεις με απιονισμένο νερό μέχρι να απομακρυνθούν τα υπολειπόμενα ιόντα. Τέλος το ίζημα ξηράθηκε (σε θερμοκρασία δωματίου) και αφού κονιορτοποιήθηκε, στη συνέχεια θερμάνθηκε στους $700\text{ }^\circ\text{C}$ για τον σχηματισμό του τελικού αποτελέσματος (Σχ. 4.1).

Στον πίνακα 4.1 εμφανίζονται τα πρόδρομα διαλύματα και η αναλογία σε καυστικό νάτριο που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των «καθαρών» οξειδίων των μετάλλων.

Πίνακας 4.1

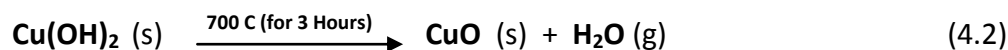
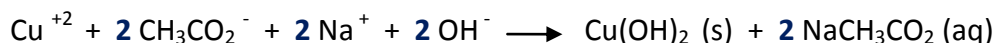
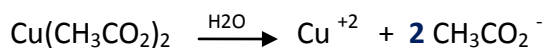
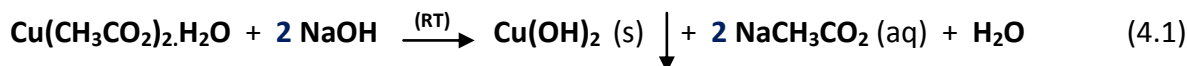
<i>Precursor 1</i> $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Solution $[0.5\text{M}]$	<i>Precursor 2</i> $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Solution $[1\text{M}]$	<i>Precursor 3</i> $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Solution $[0.2\text{M}]$	NaOH Solution $[10\text{M}]$	Ratio	Product
✓	-	-	✓	2 : 1	P_01
-	✓	-	✓	4 : 1	P_02
-	-	✓	✓	2 : 1	P_03



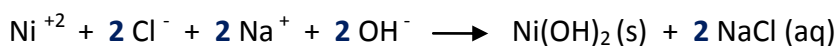
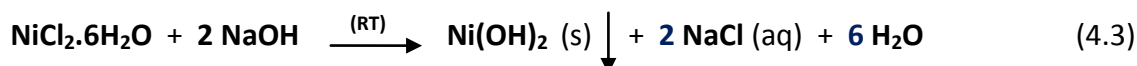
Σχήμα 4.1 Διαδοχικά στάδια σύνθεσης της εκάστοτε σκόνης με την μέθοδο της συγκαταβύθισης.

Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα διαδοχικά στάδια της συνθετικής πορείας ώστε να σχηματιστεί το εκάστοτε οξείδιο είναι οι ακόλουθες:

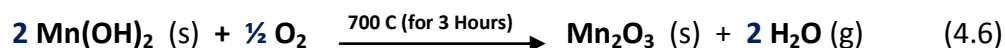
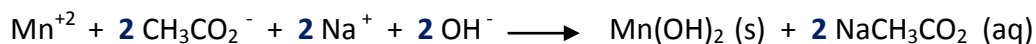
A. Σχηματισμός P_01 (οξείδιο του χαλκού) [4.1, 4.2]:



B. Σχηματισμός P_02 (οξείδιο του νικελίου) [4.3, 4.4]:



Γ. Σχηματισμός P_03 (οξειδίο του μαγγανίου) [4.5, 4.6]:



Στους 700 °C ευνοείται ο σχηματισμός κρυσταλλικού οξειδίου του μαγγανίου με το μαγγάνιο να είναι στην οξειδωτική κατάσταση +3 [4.6].

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τον σχηματισμό των κραμάτων. Στον πίνακα 4.2 εμφανίζεται η αναλογία (επί τοις 100 κατ' όγκο, % v/v) των πρόδρομων διαλυμάτων που αναμίχθηκαν για την σύνθεσή τους. Σε όλα η προσθήκη διαλύματος καυστικού νατρίου συγκέντρωσης [10M] έγινε σε αναλογία 2 : 1.

Πίνακας 4.2

Precursor 1 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Solution [0.2M]	Precursor 2 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Solution [0.2M]	Precursor 3 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Solution [0.2M]	Product
33.3 %	33.3 %	33.3 %	P_04
60 %	20 %	20 %	P_05
20 %	60 %	20 %	P_06
20 %	20 %	60 %	P_07
33 %	17 %	50 %	P_08

Στο Παράρτημα 1 παραθέτονται αναλυτικά όλα τα στάδια για την σύνθεση του εκάστοτε δείγματος.

4.2 Χαρακτηρισμός Κόνεων.

Στη παρούσα ενότητα παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα από τις τεχνικές χαρακτηρισμού που αναφέρθηκαν εκτενώς σε προηγούμενο κεφάλαιο (ενότητα 2.3). Πιο συγκεκριμένα, παραθέτονται και σχολιάζονται τα δομικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων, όπως αυτά προέκυψαν από μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD). Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) που αφορούν την μορφολογία των παραγόμενων δειγμάτων και το ειδικό επιφανειακό εμβαδόν όπως προκύπτει μέσω μετρήσεων Β.Ε.Τ.

4.2.1 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ.

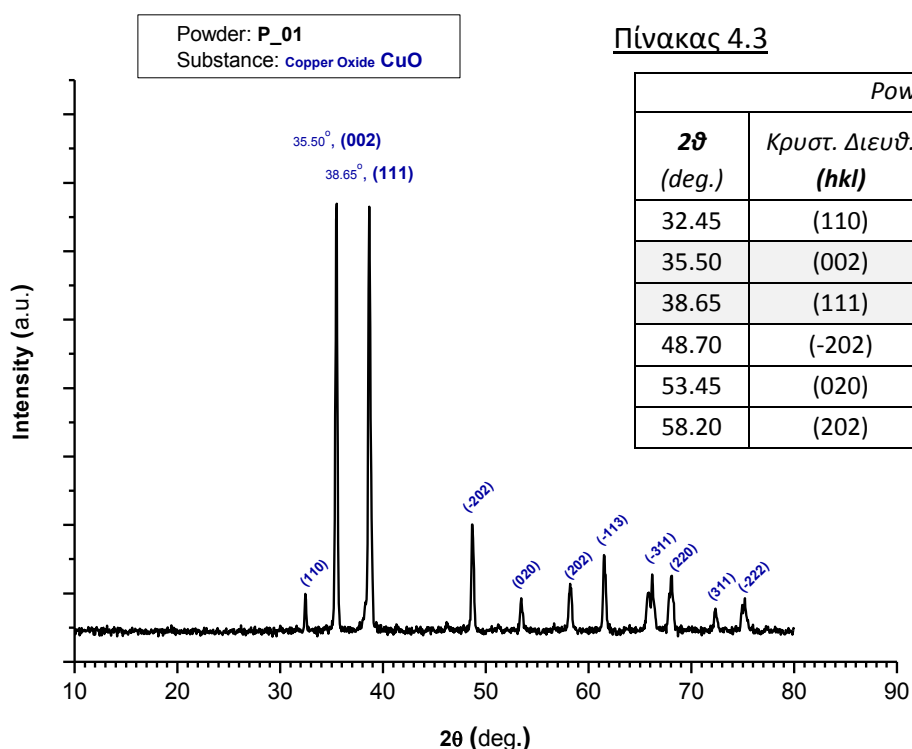
Οι μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD) πραγματοποιήθηκαν με περιθλασιόμετρο *Rigaku (Rint - 2000)* (εικ. 4.1), ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας της K α (0.94) του Χαλκού, μήκους κύματος $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, στα 40 KV και 82 mA, από 10° ως 90° με βήμα σάρωσης (γωνίας 2θ) $0.05^\circ / \text{sec}$.



Εικόνα 4.1 Περιθλασιόμετρο Rigaku (RINT-2000).

A. Περίθλαση ακτίνων-Χ P_01 (οξειδίο του χαλκού).

Στο διάγραμμα 4.1 φαίνεται το φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ (*XRD pattern*) του οξειδίου του χαλκού (CuO). Σε αυτό φαίνεται κρυσταλλική δομή με 12 χαρακτηριστικές κορυφές (πιν. 4.3).



Διάγραμμα 4.1 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ CuO.

Στον πίνακα 4.3 εμφανίζονται οι γωνίες των χαρακτηριστικών κορυφών του οξειδίου του Χαλκού και οι αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις (hkl), (JCPDS No. 45-0937 / 80-1917).

Η προτιμητέα κρυσταλλογραφική διεύθυνση ανάπτυξης είναι η **(002)** και εμφανίζεται σε $2\theta = 35.50^\circ$ καθώς και η **(111)** που εμφανίζεται σε $2\theta = 38.65^\circ$. Σύμφωνα με το *Νόμο του Bragg* (2.a) και την εξίσωση *Debye-Scherrer* (2.b) προκύπτουν οι τιμές του πίνακα 4.4.

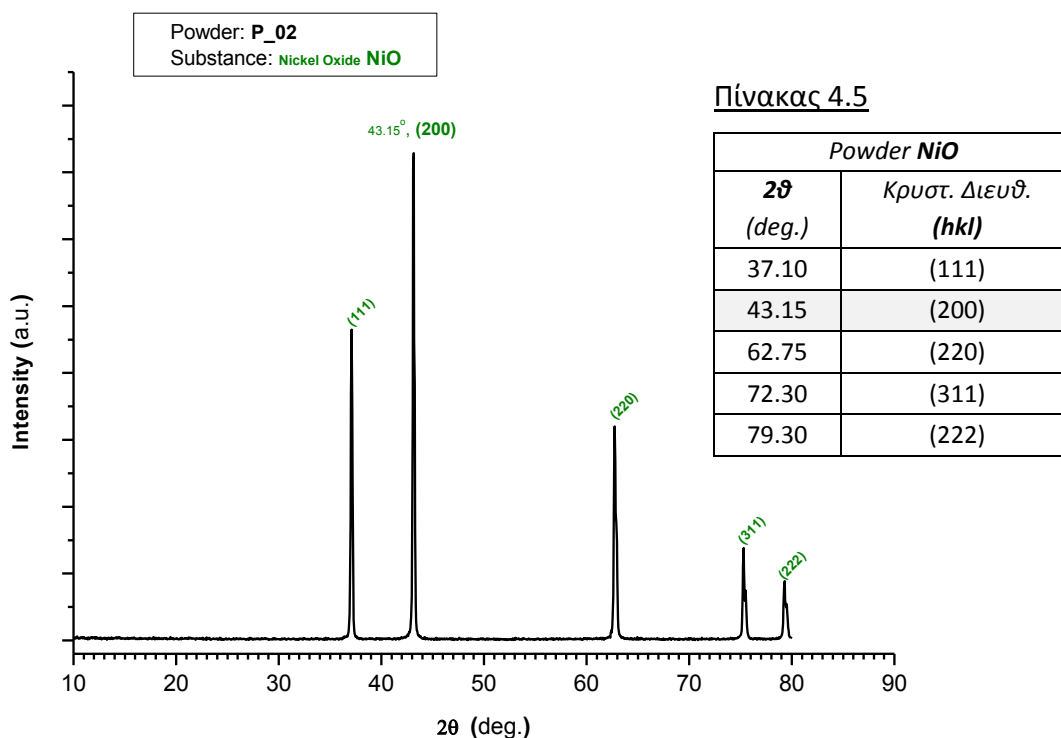
Πίνακας 4.4

2θ (deg.)	Κρυστ. Διευθ. (hkl)	Απόσταση Κρυστ. Επιπ. (nm) (Bragg's Law)	Κρυσταλλικό Σύστημα Μονοκλινές (Monoclinic) (nm)	Μέγεθος Κρυσταλλίτη (nm) (Debye-Scherrer)
35.50	(002)	$d(\text{CuO}) = 0.253$	a: 0.452 b: 0.337 c: 0.506	$D_{\text{XRD}}(\text{CuO}) = 34.851$
38.65	(111)	$d(\text{CuO}) = 0.233$	$\beta: 99.53^\circ$	$D_{\text{XRD}}(\text{CuO}) = 29.311$

[$a_{\text{theoretical}} = 0.468 \text{ nm}$, $b_{\text{theoretical}} = 0.342 \text{ nm}$, $c_{\text{theoretical}} = 0.513 \text{ nm}$, $\beta_{\text{theoretical}} = 99.54^\circ$
επομένως η εκατοστιαία διαφορά $\delta\%$ ισούται με **1.92%**, **1.08%**, **1.20%** και **0.01%**, αντίστοιχα]

B. Περιθλαση ακτίνων-X P_02 (οξειδίο του νικελίου).

Αντιστοίχως, στο διάγραμμα 4.2 παριστάνεται το φάσμα περιθλασης ακτίνων-X του οξειδίου του νικελίου (NiO). Εμφανίζει κρυσταλλική δομή με 5 χαρακτηριστικές κορυφές (πιν. 4.5).



Διάγραμμα 4.2 Διάγραμμα περιθλασης ακτίνων-X NiO.

Στον πίνακα 4.5 εμφανίζονται οι γωνίες των *χαρακτηριστικών κορυφών* και οι αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις (hkl), (JCPDS No.73-1519). Η προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης του κρυστάλλου είναι η **(200)** που εμφανίζεται σε $2\theta = 43.15^\circ$. Από τις εξισώσεις (2.a) και (2.b) προκύπτουν οι τιμές του πίνακα 4.6.

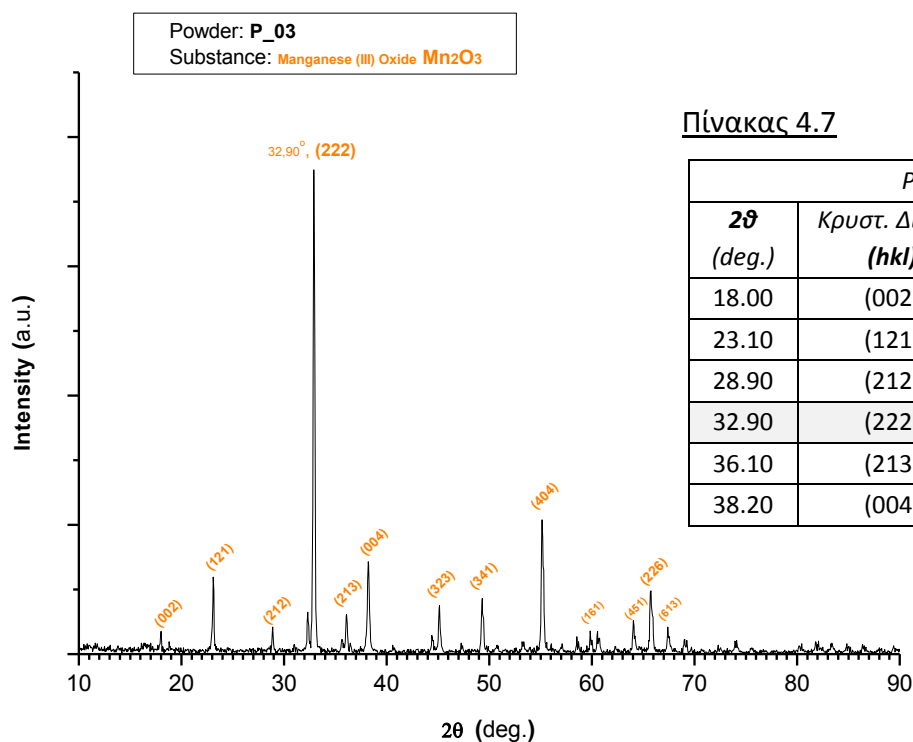
Πίνακας 4.6

2θ (deg.)	<u>Κρυστ. Διευθ.</u> (hkl)	<u>Απόσταση</u> <u>Κρυστ. Επιπ. (nm)</u> (Bragg's Law)	Κρυσταλλικό Σύστημα Κυβικό (Cubic) (nm)	<u>Μέγεθος</u> <u>Κρυσταλλίτη (nm)</u> (Debye-Scherer)
43.15	(200)	d (NiO) = 0.210	a = b = c: 0.420	D_{XRD}(NiO) = 44.614

[$a_{\text{theoretical}} = 0.418 \text{ nm}$, επομένως η εκατοστιαία διαφορά είναι $\delta\% = 0.47\%$]

Γ. Περίθλαση ακτίνων-Χ P_03 (οξειδίο του μαγγανίου (III)).

Στο διάγραμμα 4.3 απεικονίζεται το φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ του οξειδίου του μαγγανίου (Mn_2O_3). Αυτό εμφανίζει κρυσταλλική δομή με τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές κορυφές όπως αυτές εμφανίζονται στον πίνακα 4.7 (JCPDS No.73-1826).



Διάγραμμα 4.3 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ Mn_2O_3 .

Προτιμητέα κρυσταλλογραφική διεύθυνση είναι η **(222)** και εμφανίζεται σε $2\theta = 32.90^\circ$. Σύμφωνα με τις εξισώσεις (2.a) και (2.b) προκύπτουν οι τιμές του πίνακα 4.8.

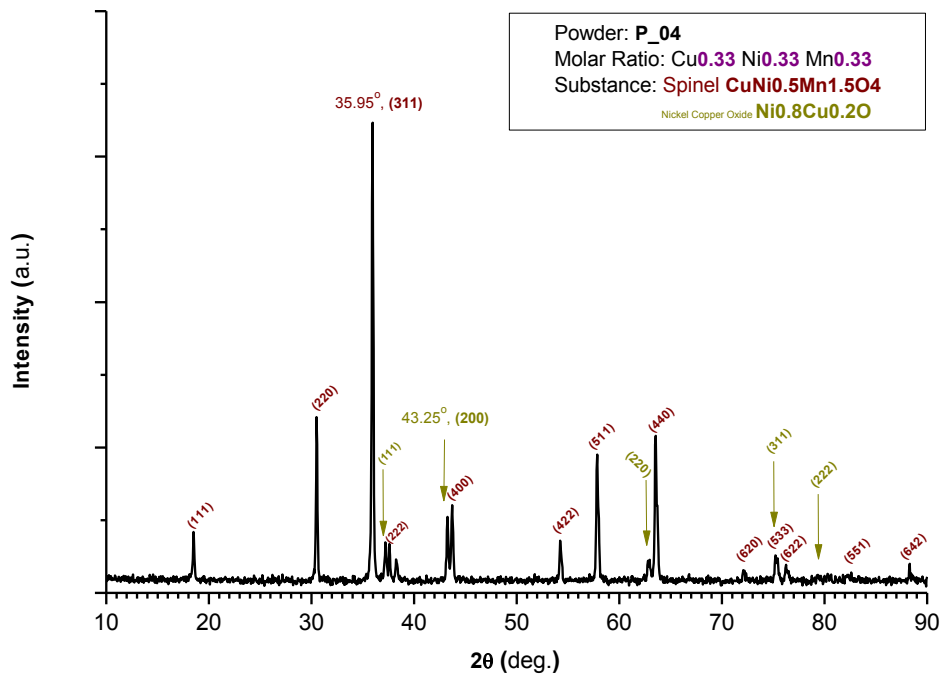
Πίνακας 4.8

2θ (deg.)	<u>Κρυστ. Διευθ.</u> (hkl)	<u>Απόσταση</u> <u>Κρυστ. Επιπ. (nm)</u> (Bragg's Law)	Κρυσταλλικό Σύστημα Κυβικό (Cubic) (nm)	<u>Μέγεθος</u> <u>Κρυσταλλίτη (nm)</u> (Debye-Scherer)
32.90	(222)	d (Mn₂O₃) = 0.272	a = b = c: 0.942	D_{XRD}(Mn₂O₃) = 57.681

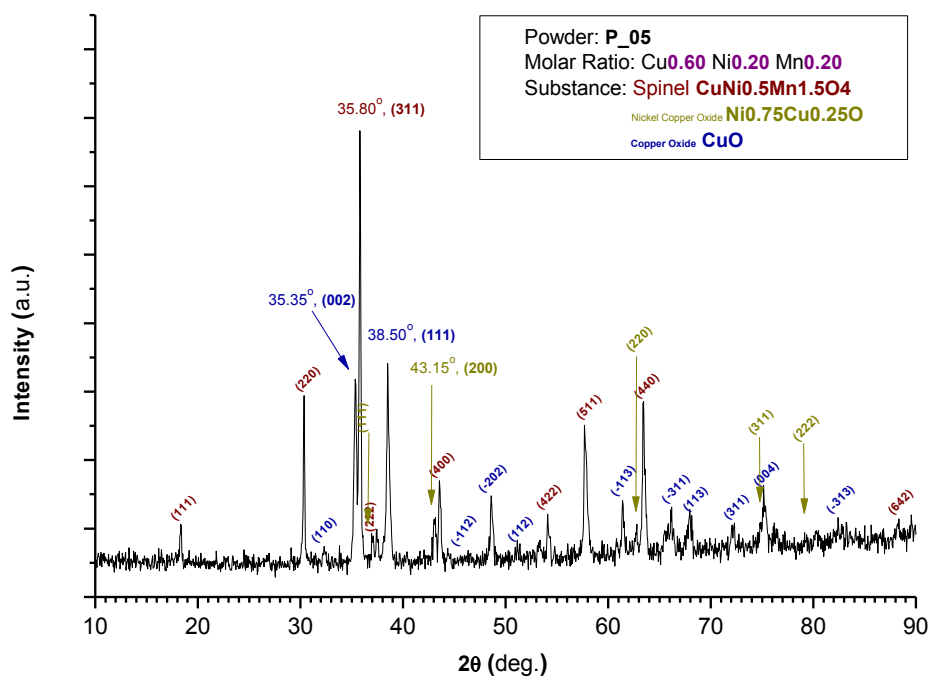
[$a_{\text{theoretical}} = 0.941 \text{ nm}$, επομένως η εκατοστιαία διαφορά είναι $\delta\% = 0.10\%$]

Δ. Περίθλαση ακτίνων-Χ P_04 – P_08 (κράματα).

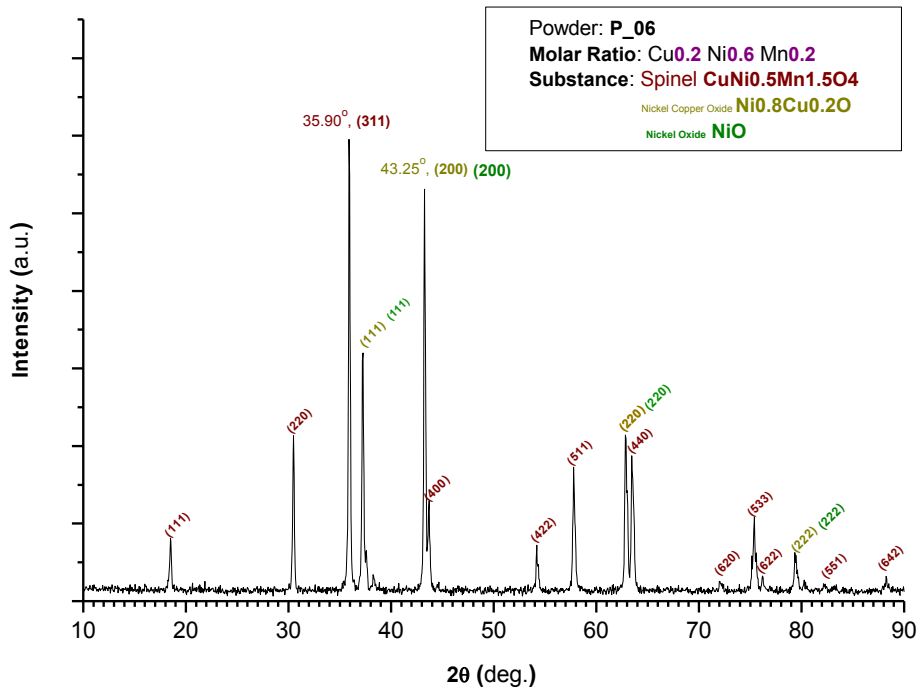
Στα διαγράμματα 4.4 ως 4.8 παραθέτονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-Χ από τις σκόες (κράματα) που προέκυψαν από τον συνδυασμό των πρόδρομων διαλυμάτων (με αναλογίες όπως αναφέρονται στον πίνακα 4.2)



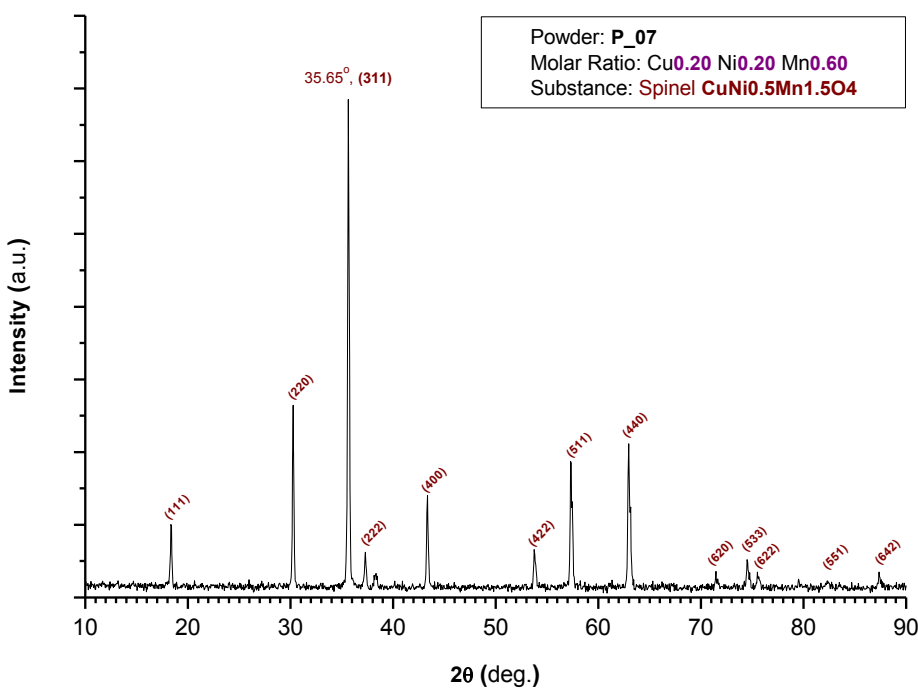
Διάγραμμα 4.4 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ P_04.



Διάγραμμα 4.5 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ P_05.



Διάγραμμα 4.6 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ P_06.



Διάγραμμα 4.7 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ P_07.

Στον πίνακα 4.9 συγκεντρώνονται οι γωνίες των χαρακτηριστικών κορυφών και οι αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις (hkl) για κάθε παραχθείσα σκόνη (JCPDS No.32-0345, No.80-1917, No.78-0647, No.78-0648, No.73-1519).

Πίνακας 4.9

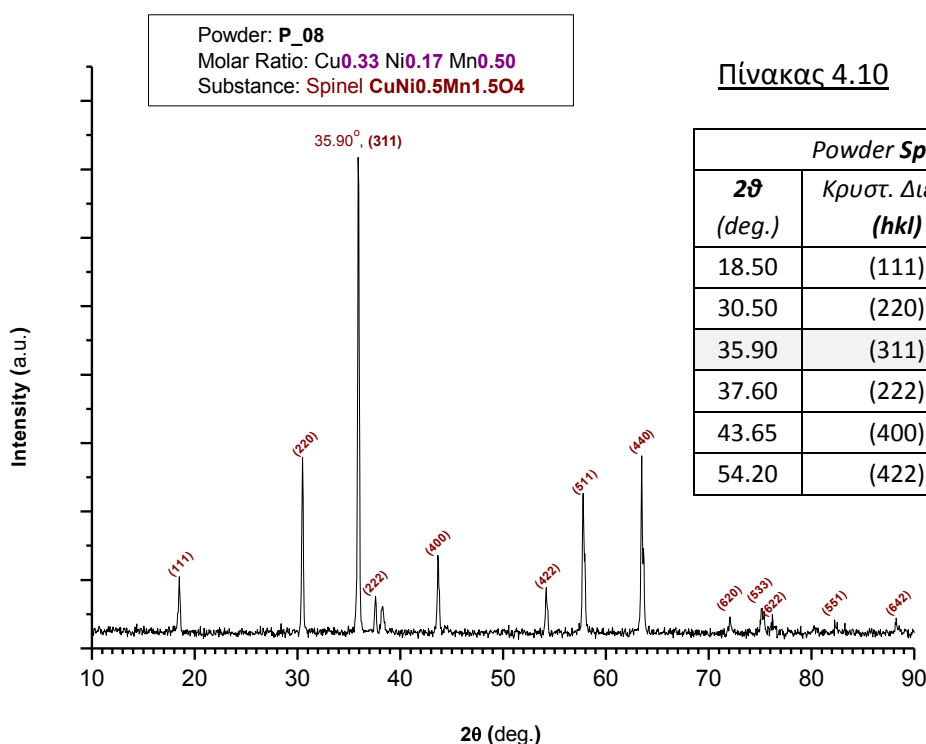
P_04 Cu 0.33 Ni 0.33 Mn 0.33	P_05 Cu 0.60 Ni 0.20 Mn 0.20	P_06 Cu 0.20 Ni 0.60 Mn 0.20	P_07 Cu 0.20 Ni 0.20 Mn 0.60	Κρυστ. Διευθ. (hkl)
<i>2θ (deg.)</i>				
18.50	18.35	18.50	18.35	(111)
30.50	30.35	30.50	30.25	(220)
	35.35			(002)
35.95	35.80	35.90	35.65	(311)
37.20	36.95	37.25		(111)
37.60	37.45	37.60	37.30	(222)
	38.50			(111)
43.25	43.15	43.25		(200)
43.70	43.55	43.70	43.35	(400)
	48.60			(-202)
	51.15			(112)
	53.35			(020)
54.25	54.10	54.20	53.75	(422)
57.85	57.70	57.80	57.30	(511)
	61.40			(-113)
62.80	62.80	62.85		(220)
63.55	63.45	63.45	62.95	(440)
	65.85			(022)
	66.20			(-311)
	67,95			(113)
	68,15			(220)
72.10	72.10	72.05	71.45	(620)
	72.30			(311)
75.15	75.05	75.15		(311)
75.20	75.15	75.40	74.50	(533)
76.25	76.20	76.20	75.50	(622)
79.35	79.15	79.35		(222)
	82.40			(-313)
88.30	88.35	88.25	87.35	(642)

Χαρακτηριστικό των διαγραμμάτων αυτών είναι το γεγονός ότι αλλάζοντας την αναλογία των πρόδρομων διαλυμάτων, κάποιες κορυφές εμφανίζονται πάντα ενώ παράλληλα εμφανίζονται και “καινούργιες” ανάλογα με το ποιό ή ποιιά στοιχεία βρίσκονται σε περίσσεια στο εναπομείναν υδατικό διάλυμα.

Αυτό, σε συνδυασμό με τις τιμές του συγκεντρωτικού πίνακα 4.9 αποδεικνύει ότι στις συγκεκριμένες συνθήκες, με τα συγκεκριμένα αντιδραστήρια και ανεξαρτήτως της αρχικής αναλογίας των πρόδρομων διαλυμάτων, ευνοείτε ο σχηματισμός του κρυσταλλικού *spinel*

CuNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (οι χαρακτηριστικές κορυφές εμφανίζονται σε όλα τα διαγράμματα στις ίδιες γωνίες και με την ίδια ένταση). Πάντα λοιπόν καταβυθίζεται και εν τέλει σχηματίζεται πρώτα το συγκεκριμένο spinel, ενώ δευτερευόντως η περίσσεια των υπολειπόμενων πρόδρομων διαλυμάτων σχηματίζει είτε άλλο κράμα, είτε το εκάστοτε οξειδίο ή και συνδυασμό αυτών. Το εκάστοτε δείγμα δηλαδή, αποτελείται από μίγμα διαφορετικής ποσότητας του ίδιου spinel (CuNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄) και άλλων οξειδίων.

Για την πλήρη επιβεβαίωση όλων των παραπάνω, ακολουθώντας την ίδια διαδικασία ξεκινήσαμε, εξ αρχής την σύνθεση κράματος με αναλογία πρόδρομων διαλυμάτων την αναλογία του συγκεκριμένου κράματος (Cu 33%, Ni 17% και Mn 50%). Το φάσμα της περίθλασης ακτίνων-Χ φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.8 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ P_08.

Το αποτέλεσμα μας επιβεβαιώνει πλήρως ισχυροποιώντας έτσι το παραπάνω συμπέρασμα. Προτιμητέα κρυσταλλογραφική διεύθυνση του spinel CuNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ είναι η (311) και εμφανίζεται σε γωνία 2θ= 35.90°.

Από τις εξισώσεις (2.a) και (2.b) προκύπτουν οι τιμές του συγκεντρωτικού πίνακα 4.11.

Πίνακας 4.11

Powder	Substance	2θ (deg.)	Κρυστ. Διευθ. (hkl)	Απόσταση Κρυστ. Επιπ. (nm) (Bragg's Law)	Κρυσταλλικό Σύστημα (nm)	Μέγεθος Κρυσταλλίτη (nm) (Debye-Scherer)
P_04	CuNi0.5Mn1.5O4	35.95	(311)	0.250	Cubic. a = 0.829	43.619
	Ni0.8Cu0.2O	43.25	(200)	0.209	Cubic. a = 0.418	44.630
P_05	CuNi0.5Mn1.5O4	35.80	(311)	0.251	Cubic. a = 0.832	43.600
	Ni0.75Cu0.25O	43.15	(200)	0.210	Cubic. a = 0.420	44.614
	CuO	35.35	(002)	0.254	Monoclinic. $\beta = 99.54^\circ$ a=0.455 b=0.338 c=0.508	21.773
		35.50	(111)	0.234		21.973
P_06	CuNi0.5Mn1.5O4	35.90	(311)	0.250	Cubic. a = 0.829	43.612
	Ni0.8Cu0.2O	43.25	(200)	0.209	Cubic. a = 0.418	44.630
	NiO	43.25	(200)	0.209	Cubic. a = 0.418	44.630
P_07	CuNi0.5Mn1.5O4	35.65	(311)	0.252	Cubic. a = 0.852	43.582
P_08	CuNi0.5Mn1.5O4	35.90	(311)	0.250	Cubic. a = 0.829	43.612

[spinel **CuNi0.5Mn1.5O4** - $a_{\text{theoretical}} = 0.827$ nm,

Ni0.8Cu0.2O - $a_{\text{theoretical}} = 0.418$ nm, **Ni0.75Cu0.25O** - $a_{\text{theoretical}} = 0.419$ nm,

CuO - $a_{\text{theoretical}} = 0.468$ nm, $b_{\text{theoretical}} = 0.342$ nm, $c_{\text{theoretical}} = 0.513$ nm, $\beta_{\text{theoretical}} = 99.54^\circ$ και

NiO - $a_{\text{theoretical}} = 0.418$ nm, οι οποίες είναι σχεδόν ταυτόσημες με τις αντίστοιχες πειραματικές με εκατοστιαίες διαφορές της τάξεως του 0.5 με 1 %]

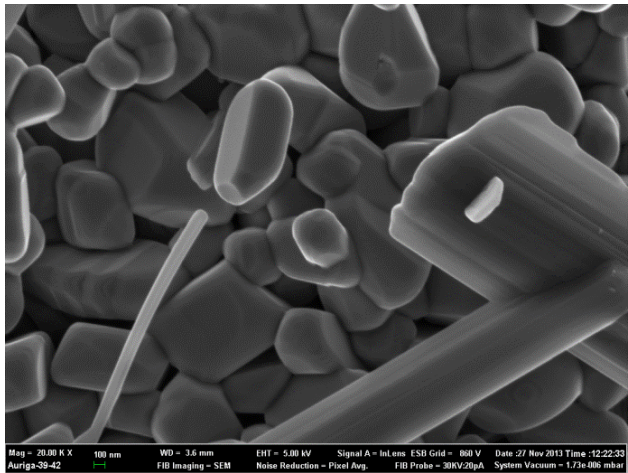
Αξίζει να σημειωθεί ότι το διάγραμμα της σκόνης P_07 είναι ελαφρώς μετατοπισμένο προς τα αριστερά (προς μικρότερες γωνίες) σε σχέση με τα υπόλοιπα και δεν εμφανίζονται επιπλέον κορυφές κάποιου άλλου κράματος ή οξειδίου. Παράλληλα δε, θα αναμένετο η περίσσεια του μαγγανίου να σχηματίζει επιπλέον δομές, όπως στην σκόνη P_05 και P_06.

Το γεγονός ότι στο διάγραμμα φαίνεται να σχηματίζεται μόνο κρυσταλλικό CuNi0.5Mn1.5O4 και τίποτα άλλο, σημαίνει πως η περίσσεια μαγγανίου είτε καταβυθίζεται σχηματίζοντας μη κρυσταλλικές δομές είτε τα άτομα του μαγγανίου καταλαμβάνουν θέσεις μέσα στο πλέγμα του CuNi0.5Mn1.5O4 δημιουργώντας κάποιου είδους stress (τάσεις). Οι θέσεις που μπορεί να καταλάβουν τα άτομα του μαγγανίου είναι είτε ενδοπλεγματικές (interstitials) είτε όμως και θέσεις νικελίου ή/και χαλκού στο πλέγμα του κράματος αφού τα τελευταία υπολείπονται. Θέσεις δηλαδή που θα έμεναν κενές λόγω έλλειψης νικελίου και χαλκού καταλαμβάνονται και καλύπτονται από τα άτομα μαγγανίου.

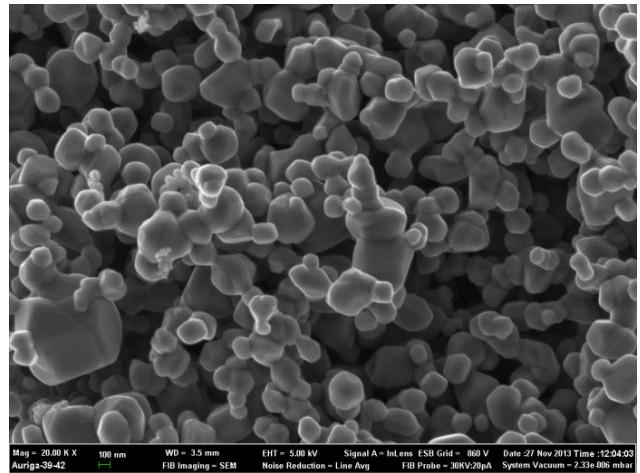
4.2.2 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Η μορφολογία της επιφάνειας και η ανάλυση των στοιχείων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και ενός φασματομέτρου διασποράς ενέργειας (EDS) σε συσκευή *Auriga Cobra FIB-SEM, Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)*.

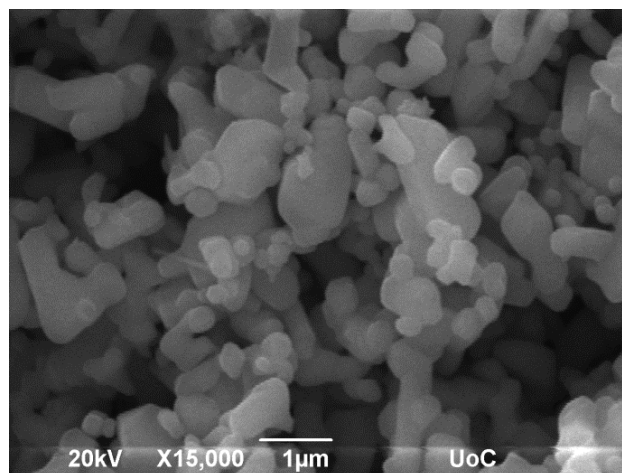
Στις εικόνες 4.2 - 4.4 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (μεγέθυνσης x 20.000) για τα οξείδια των μετάλλων (pure oxides). Σε όλα εμφανίζεται κοκκώδη μορφή με διάμετρο κόκκου μεταξύ 0.5 και 1 μm . Οι εικόνες επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα του XRD, ότι τα υλικά είναι πολύκρυσταλλικά με κάθε κόκκο να αποτελείται από σύμπλεγμα πολλών νανο- και μικρόκρυστάλλων σχηματίζοντας επιφάνειες με αυξημένη πορώδη δομή.



Εικόνα 4.2 P_01 (CuO).

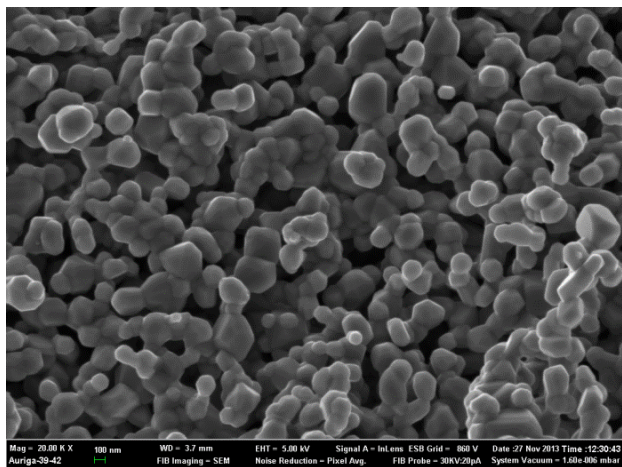


Εικόνα 4.3 P_02 (NiO).

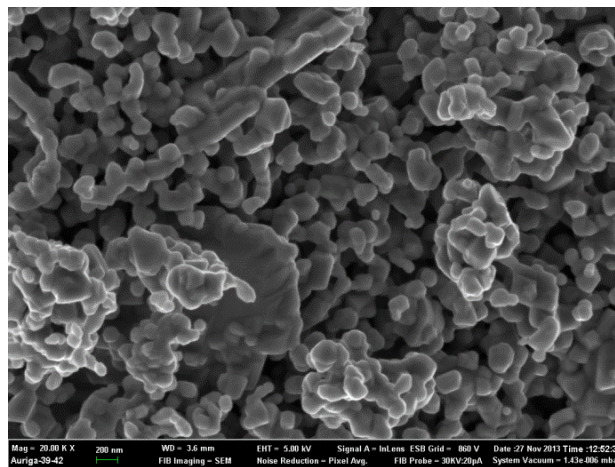


Εικόνα 4.4 P_03 (Mn₂O₃).

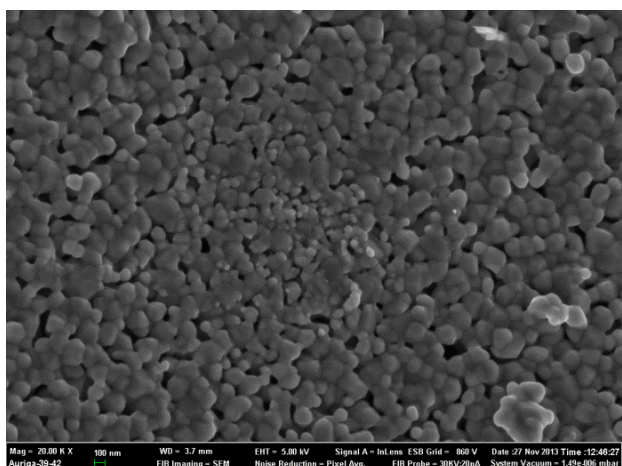
Στις εικόνες 4.5 - 4.9 παρουσιάζονται αντίστοιχα αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (ίδιας μεγέθυνσης) για τα σύνθετα υλικά (κράματα P_04 - P_08). Από αυτές αποδεικνύεται η κοκκώδη δομή τους χωρίς να εμφανίζονται αλλαγές στη μορφολογία τους.



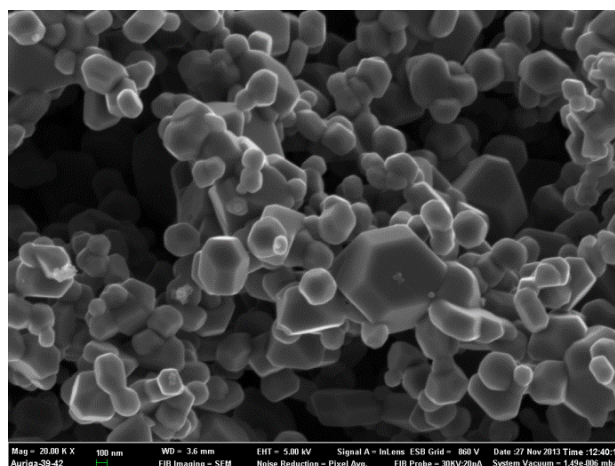
Εικόνα 4.5 P_04 ($\text{Cu}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}$).



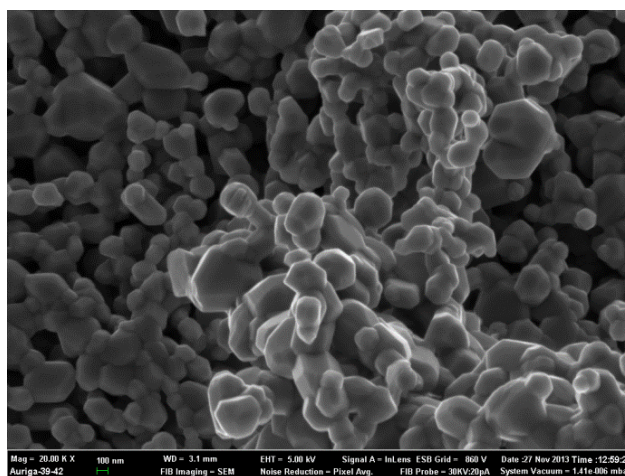
Εικόνα 4.6 P_05 ($\text{Cu}_{0.60}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}$).



Εικόνα 4.7 P_06 ($\text{Cu}_{0.20}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}$).



Εικόνα 4.8 P_07 ($\text{Cu}_{0.20}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.60}$).

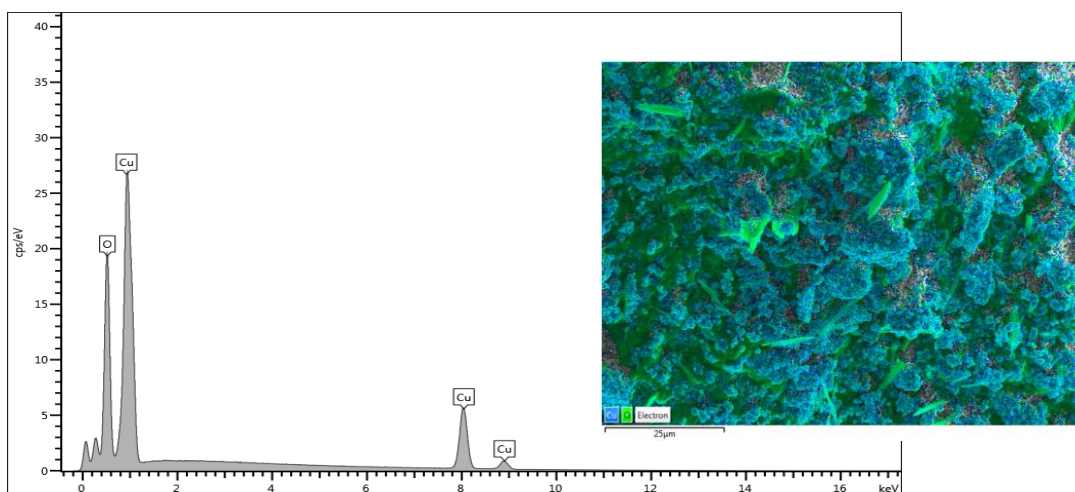


Εικόνα 4.9 P_08 ($\text{Cu}_{0.33}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.50}$).

4.2.3 Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ (EDX).

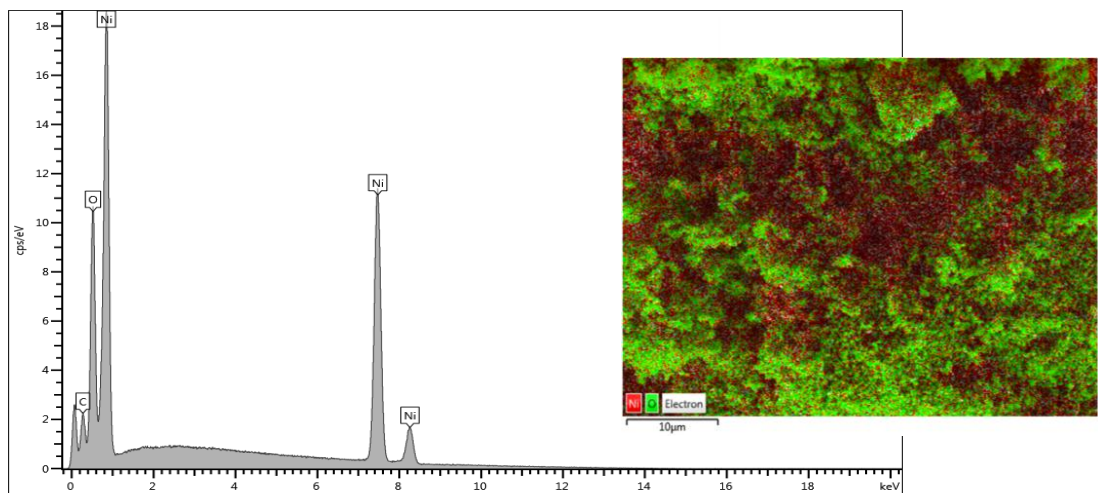
Παράλληλα με τις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων-Χ (EDX) απέδειξε την παρουσία των σύνθετων υλικών. Στα επόμενα σχήματα παρουσιάζονται τα φάσματα της φασματοσκοπίας του EDX για κάθε δείγμα καθώς και η εκατοστιαία (%) περιεκτικότητα των στοιχείων που τα αποτελούν. Συγχρόνως παραθέτονται και οι φωτογραφίες SEM με τις χρωματικές αναπαραστάσεις των κόνεων, στις οποίες κάθε χρώμα αντιστοιχεί στο εκάστοτε διαφορετικό στοιχείο.

Πρόκειται για έγχρωμες φωτογραφίες από την περιοχή στην οποία συλλέγονται οι χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ του εκάστοτε στοιχείου. Κάθε διαφορετική ενέργεια, κάθε διαφορετικό στοιχείο δηλαδή μεταφράζεται λογισμικά σε ένα χρώμα δίνοντας ποιοτικές πληροφορίες για την επιφάνεια των δειγμάτων.



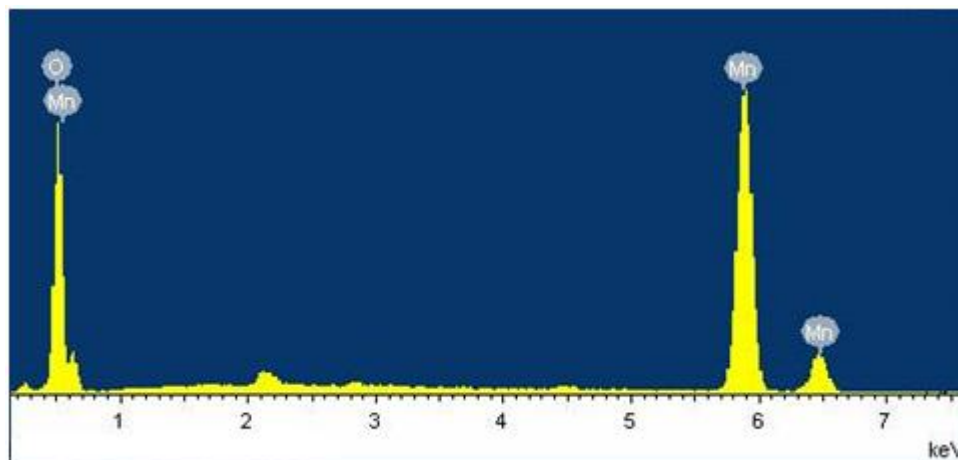
Σχήμα 4.2 Φάσμα EDX P_01 (CuO).

Element	Weight%	Wt% Sigma	Atomic %
O	36.7	0.1	69.76
Cu	63.3	0.1	30.24
Total:	100		100



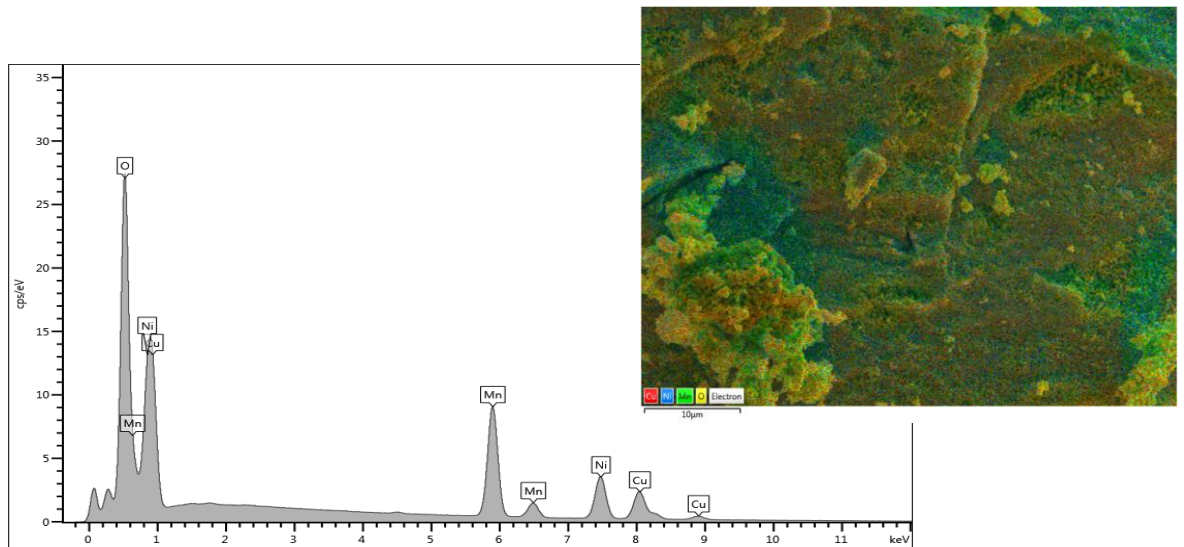
Σχήμα 4.3 Φάσμα EDX P_02 (NiO).

Element	Weight%	Wt% Sigma	Atomic %
O	12.58	0.08	34.50
Ni	87.42	0.08	65.50
Total:	100		100



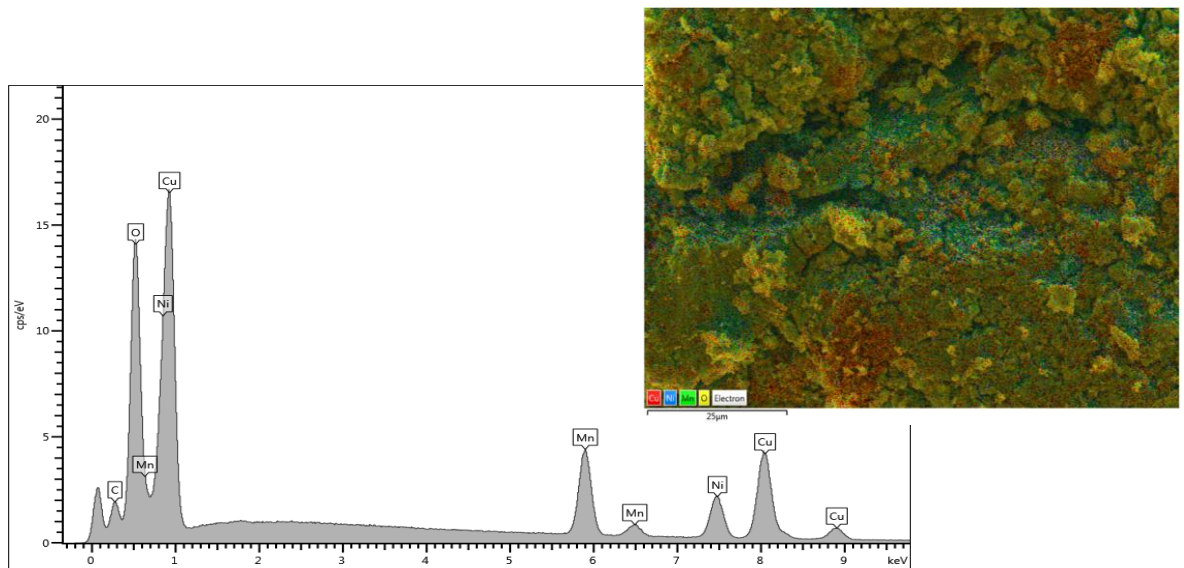
Σχήμα 4.4 Φάσμα EDX P_03 (Mn₂O₃).

Element	Weight%	Wt% Sigma	Atomic %
O	30.46	0.45	60.06
Mn	69.54	0.45	39.94
Total:	100		100



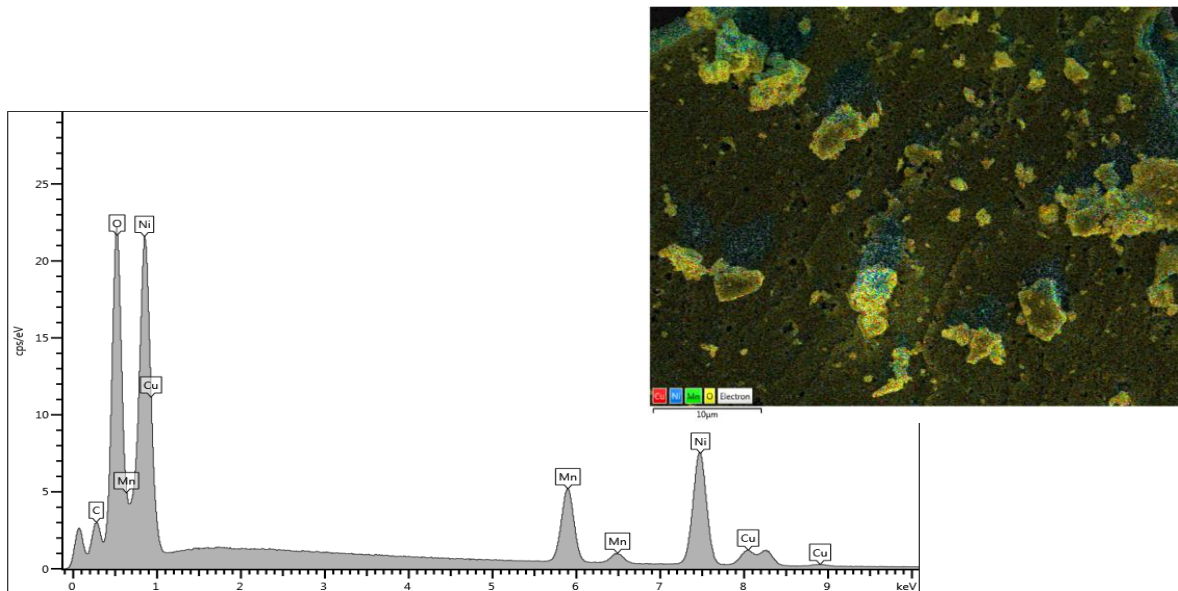
Σχήμα 4.5 Φάσμα EDX P_04 (Cu_{0.33} Ni_{0.33} Mn_{0.33}).

Element	Weight%	Wt% Sigma	Atomic %
O	22.3	0.0	51.36
Cu	29.5	0.1	17.14
Ni	21.3	0.1	13.41
Mn	26.9	0.1	18.08
Total:	100		100



Σχήμα 4.6 Φάσμα EDX P_05 (Cu_{0.60} Ni_{0.20} Mn_{0.20}).

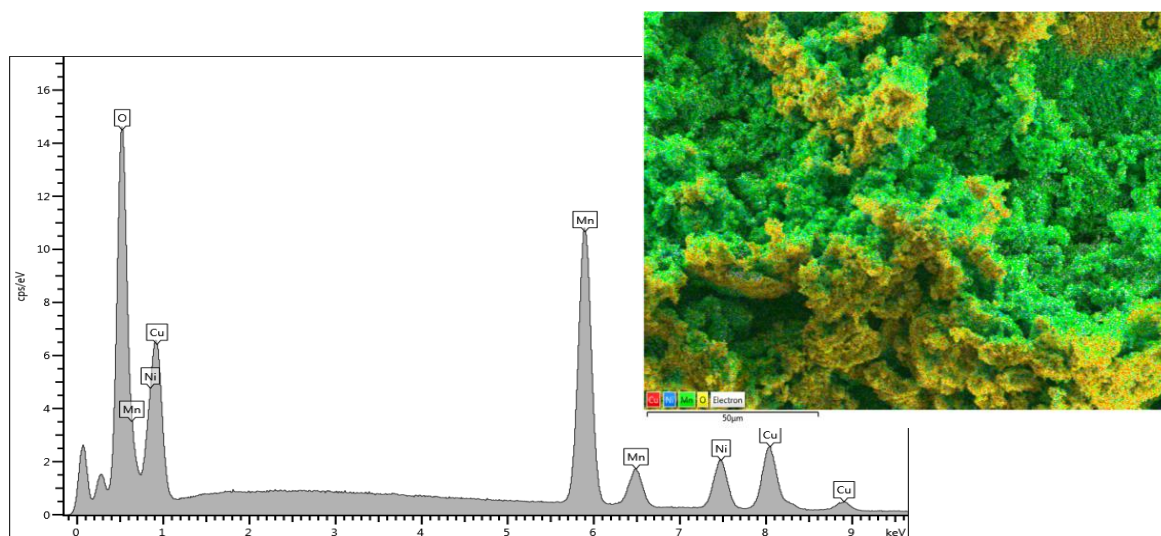
Element	Weight%	Wt% Sigma	Atomic %
O	17.3	0.1	44.15
Cu	48.9	0.1	31.51
Ni	17.0	0.1	11.82
Mn	16.8	0.1	12.53
Total:	100		100



Σχήμα 4.7 Φάσμα EDX P_06 (Cu0.20 Ni0.60 Mn0.20).

Element	Weight%	Wt% Sigma	Atomic %
O	20.0	0.1	47.94
Cu	15.3	0.2	9.23
Ni	49.6	0.1	32.35
Mn	15.0	0.1	10.48
Total:	100		100

Στην χρωματική απεικόνιση του φάσματος EDX στο σχήμα 4.6 φαίνονται κηλίδες κόκκινου χρώματος (συσσωρευμένος χαλκός), ενώ στο σχήμα 4.7 εμφανίζονται αντίστοιχα κηλίδες μπλε χρώματος (συσσωρευμένο νικελίου) σε διάφορα σημεία της επιφάνειας, υποδηλώνοντας τον σχηματισμό του αντίστοιχου οξειδίου. Το γεγονός αυτό επαληθεύει και ισχυροποιεί τα συμπεράσματά μας από το XRD, ότι δηλαδή η περίσσεια του υπολειπόμενου πρόδρομου διαλύματος δευτερευόντως καταβυθίζεται σχηματίζοντας το εκάστοτε οξείδιο.

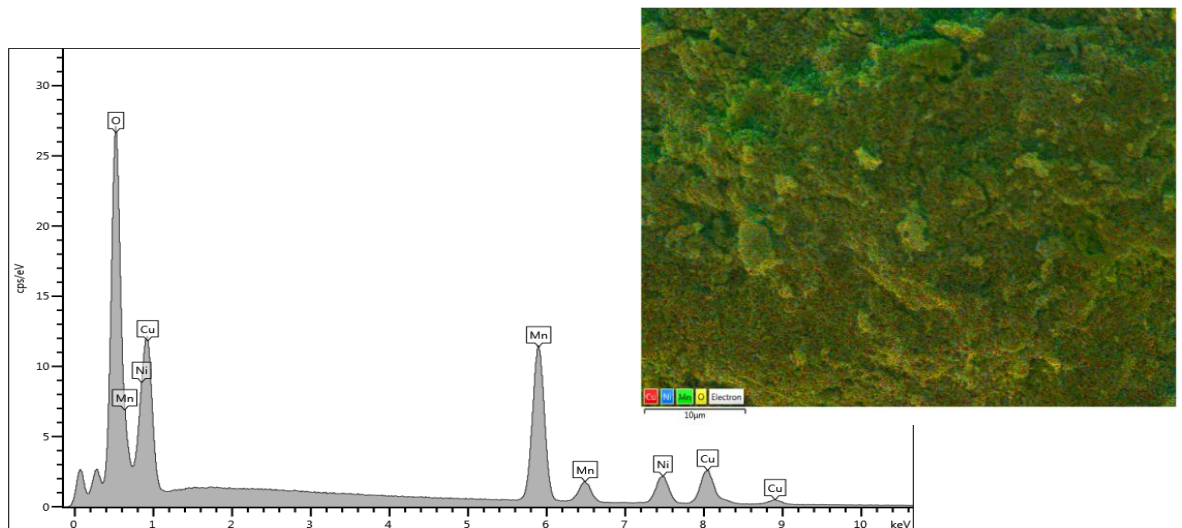


Σχήμα 4.8 Φάσμα EDX P_07 (Cu0.20 Ni0.20 Mn0.60).

Element	Weight%	Wt% Sigma	Atomic %
O	16.0	0.1	40.84
Cu	24.1	0.1	15.48
Ni	15.8	0.1	11.01
Mn	44.0	0.1	32.67
Total:	100		100

Σε αντίθεση με τα προηγούμενα (σχ. 4.6 - 4.7), στη χρωματική αναπαράσταση του φάσματος EDX αυτής της σκόνης δεν εμφανίζονται κηλίδες πράσινου χρώματος (κάποιο οξείδιο του μαγγανίου), απεναντίας δε, η όλη δομή φαίνεται να έχει πολύ μαγγάνιο. Επομένως μας επιτρέπεται να θεωρούμε πως η περίσσεια μαγγανίου δεν σχηματίζει άλλες μη κρυσταλλικές δομές, αλλά **“ενσωματώνεται” μέσα στη δομή του κρυστάλλου του spinel** είτε ενδοπλεγματικά είτε καταλαμβάνοντας θέσεις του πλέγματος.

Τέλος στο σχήμα 4.9 εμφανίζεται το φάσμα EDX και η χρωματική αναπαράσταση του spinel $\text{CuNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (P_08).



Σχήμα 4.9 Φάσμα EDX P_08 ($\text{Cu}_{0.33}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.50}$).

Element	Weight%	Wt% Sigma	Atomic %
O	21.9	0.1	50.6
Cu	29.9	0.1	17.43
Ni	12.8	0.1	8.08
Mn	35.4	0.1	23.9
Total:	100		100

Αξίζει να σημειωθεί πως σε όλες τις χρωματικές απεικονίσεις των φασμάτων EDX των κραμάτων είναι προφανές πως στην ανώτερη επιφάνεια όλων των κόνεων επικρατεί το κόκκινο χρώμα ή αποχρώσεις αυτού. Δηλαδή, **η εξωτερική επιφάνεια των κόκκων του spinel $\text{CuNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ καλύπτεται – καταλαμβάνεται κυρίως από άτομα χαλκού**, γεγονός το οποίο γίνεται απόλυτα αντιληπτό ειδικά στην χρωματική αναπαράσταση του τελευταίου σχήματος και καθορίζει πιθανόν την δράση των κόνεων αυτών έναντι του όζοντος (εκτενής αναφορά στο 5^ο κεφάλαιο).

4.2.4 Αποτελέσματα μετρήσεων Β.Ε.Τ.

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις επιφάνειας BET (m^2/g) των οξειδίων των μετάλλων καθώς και των σύνθετων κραμάτων (πιν. 4.12), ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.3.4. Για την λήψη των ισόθερμων προσρόφησης - εκρόφησης χρησιμοποιήθηκε μικρομετρητής *TRISTAR 3000 surface area analyzer*.

Η ειδική επιφάνεια των υλικών υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller στον κλάδο της ισόθερμης προσρόφησης, στην περιοχή των μερικών πιέσεων $P/P_0 = 0.05 - 0.25$.

Πίνακας 4.12

Powder	Substance	B.E.T. Surface (m^2/gr)
P_01	CuO	0.1172
P_02	NiO	2.2006
P_04	<i>Cu0.33 Ni0.33 Mn0.33</i>	2.0647
P_05	<i>Cu0.60 Ni0.20 Mn0.20</i>	3.3958
P_06	<i>Cu0.20 Ni0.60 Mn0.20</i>	2.0180
P_07	<i>Cu0.20 Ni0.20 Mn0.60</i>	1.6209
P_08	<i>Cu0.33 Ni0.17 Mn0.50</i>	2.1351

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 4.12 όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μικρό ειδικό επιφανειακό εμβαδό με τιμές περίπου στα $2 \text{ m}^2/\text{gr}$. Το γεγονός αυτό είναι σε συμφωνία με τις αναλύσεις από το SEM που δείχνουν πως πρόκειται για κρυσταλλικά υλικά με ευδιάκριτα μεμονωμένα σωματίδια κρυστάλλων μέσου μεγέθους ίσου περίπου με 500 nm.

Βασικός παράγοντας που επηρεάζει την συνολική επιφάνεια των κόνεων, εκτός της τεχνικής της σύνθεσης, είναι η *θερμοκρασία* στην οποία υπόκεινται σε θερμική κατεργασία. Η υψηλή θερμοκρασία ανόπτησης ($700 \text{ }^\circ\text{C}$) προκαλεί συρρίκνωση της δομής και διάσπαση των συσσωματωμάτων προς μεμονωμένα σωματίδια, οδηγώντας σε σχηματισμό περισσότερων συμπαγών κρυσταλλικών σωματιδίων, μειώνοντας έτσι τη συνολική επιφάνεια του υλικού.

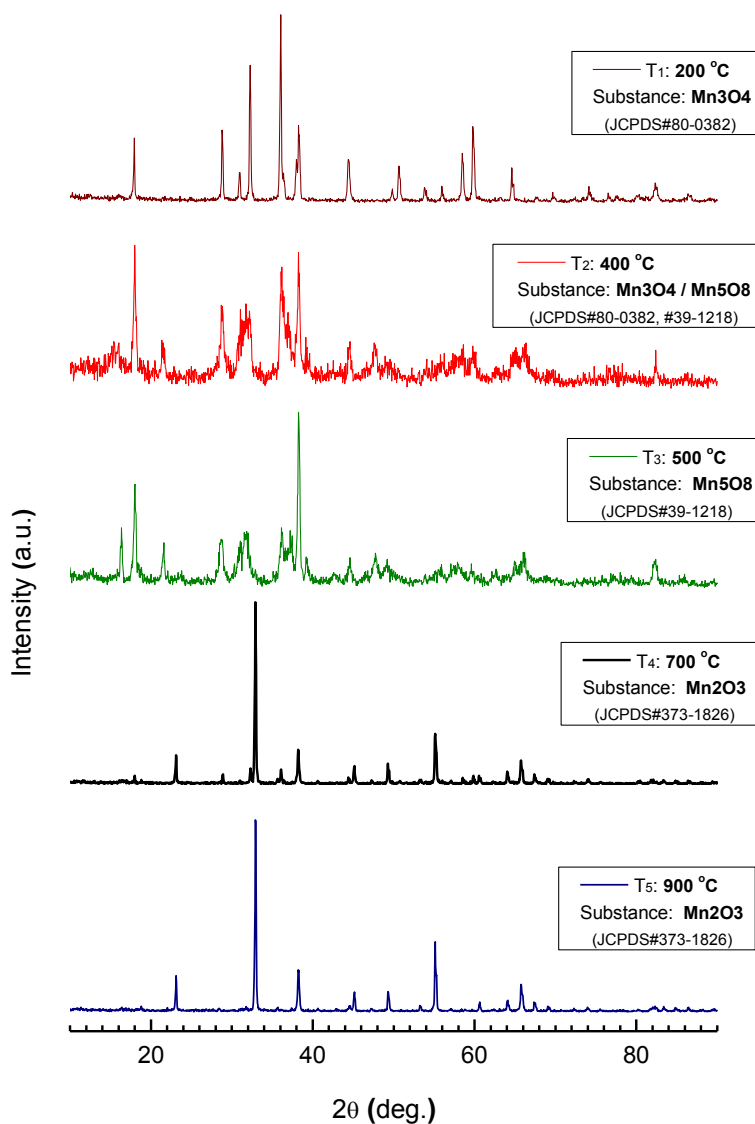
4.3 Η περίπτωση του μαγγανίου στην οξειδωτική κατάσταση +4 (Mn(IV)).

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται η προσπάθεια παρασκευής διοξειδίου του μαγγανίου Mn(IV) καθώς και ο χαρακτηρισμός της τελικής παραχθείσας σκόνης.

Όπως προκύπτει από τα βιβλιογραφικά δεδομένα (βλ. κεφ. 2, εν. 2.1) το διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2), κρυσταλλική δομή στην οποία τα άτομα του μαγγανίου είναι σε οξειδωτική κατάσταση +4, εμφανίζει την υψηλότερη δραστηριότητα όσον αφορά την καταλυτική διάσπαση του όζοντος.

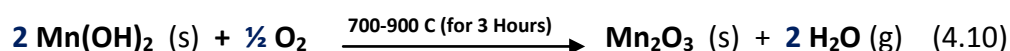
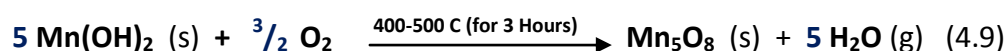
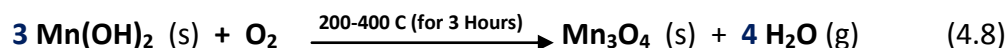
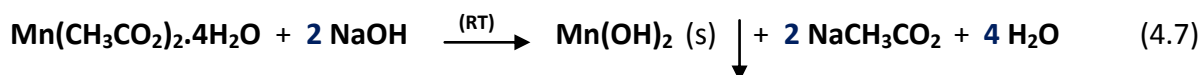
Προσπαθήσαμε αρχικά να το συνθέσουμε ακολουθώντας την ίδια τεχνική σύνθεσης και τα ίδια αντιδραστήρια ως πρόδρομα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των υπολοίπων υλικών (εν. 4.1). Καταβυθίσαμε $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ με NaOH σε αναλογία 2:1 και στην συνέχεια θερμάναμε το ίζημα σε διαφορετικές θερμοκρασίες (από 200 - 900 °C) προκειμένου να σχηματιστεί η κρυσταλλική δομή που μας ενδιαφέρει.

Στο διάγραμμα 4.9 παραθέτονται τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων **P_03.Txxx** τα οποία υπέστησαν θερμική κατεργασία σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες (200, 400, 500, 700 και 900 °C).



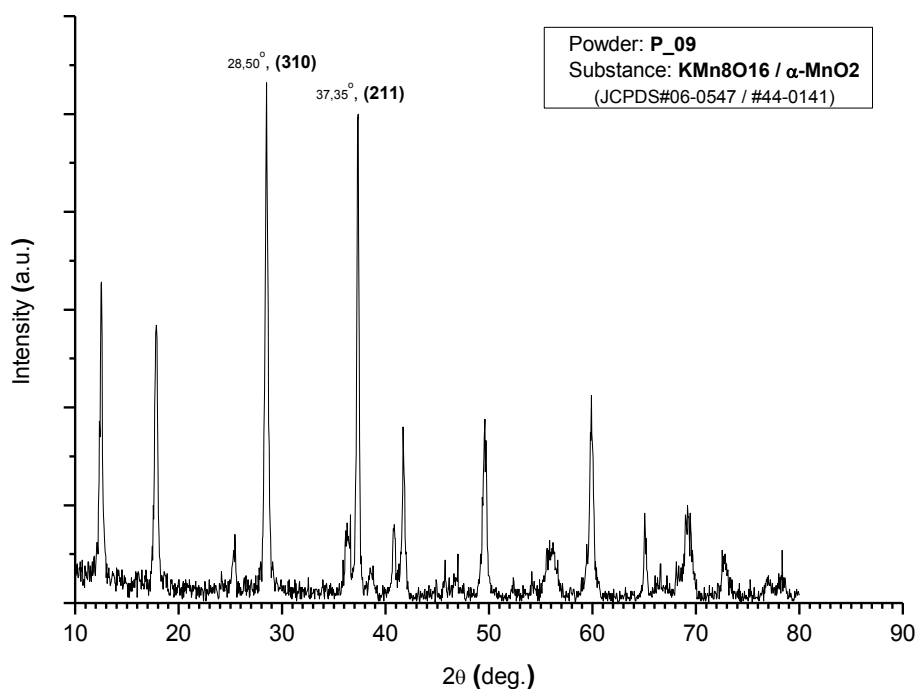
Διάγραμμα 4.9 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του εκάστοτε δείγματος **P_03.Txxx** που έχει υποστεί θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες 200, 400, 500, 700 και 900 °C.

Εκ των αποτελεσμάτων, ο σχηματισμός του εκάστοτε δείγματος **P_03.Txxx** (περιλαμβάνει τις εξής αντιδράσεις [4.5, 4.6]:



Σε θερμοκρασίες μεταξύ 200 και 700 °C σχηματίζονται κρυσταλλικά οξείδια στα οποία, σύμπλοκα ατόμων του μαγγανίου που βρίσκονται σε οξειδωτικές καταστάσεις +2 και +3, συνυπάρχουν μέσα στη δομή. Στους 700 °C και άνω ευνοείται ο σχηματισμός κρυσταλλικού οξειδίου του μαγγανίου με το μαγγάνιο που συμμετέχει στη δομή να είναι σε οξειδωτική κατάσταση +3 [4.6], δηλαδή η ήδη παραχθείσα σκόνη (εν. 2.1.Γ). Σε καμία από όλες αυτές τις θερμοκρασίες **δεν** ευνοείται ο σχηματισμός κρυσταλλικής δομής με το μαγγάνιο να βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση +4 (MnO₂).

Για το λόγο αυτό, οδηγηθήκαμε σε μια νέα κατεύθυνση παρασκευής του υλικού με διαφορετικά αντιδραστήρια και διαφορετική τεχνική σύνθεσης (*Sol-Gel technique*). Χρησιμοποιήσαμε διάλυμα οξικού μαγγανίου (**Mn(CH₃CO₂)₂·4H₂O Solution**) συγκέντρωσης [0.2 M] και διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου (**KMnO₄ Solution**) ίδιας συγκέντρωσης, σε αναλογία 2:3. Αφού κονιορτοποιήσαμε το στερεό που σχηματίστηκε, το τελικό δείγμα **P_09** προέκυψε ύστερα και από την θερμική κατεργασία που υπέστη στους 700 °C. Στο διάγραμμα 4.10 εμφανίζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος **P_09** (αναλυτικά όλα τα στάδια σύνθεσης στο Παράρτημα 1.Ε).



Διάγραμμα 4.10 Διάγραμμα περίθλαση ακτίνων-Χ του δείγματος **P_09**.

Οι κορυφές του φάσματος XRD, της παραχθείσας σκόνης P_09, συμπίπτουν με τις χαρακτηριστικές κορυφές της κρυσταλλικής δομής **KMn₈O₁₆** (cryptomelane) (JCPDS No. 06-0547), ενώ ταυτόχρονα εμφανίζονται ΟΛΕΣ ελαφρώς μετατοπισμένες προς τα αριστερά (προς μικρότερες γωνίες) σε σχέση με τις χαρακτηριστικές κορυφές της κρυσταλλικής δομής **α-MnO₂** (JCPDS No. 44-0141).

Είτε η μία είτε η άλλη δομή κρυσταλλώνονται στο ίδιο Τετραγωνικό σύστημα, με το μαγγάνιο να συμμετέχει με τιμή σθένους **+4**. Πιο συγκεκριμένα η ύπαρξη-εμφάνιση ενός ατόμου καλίου (K⁺) ως πρόσμιξη (γεγονός στο οποίο μπορεί να αποδοθεί η ελαφριά μετατόπιση του φάσματος XRD) στη δομή του **α-MnO₂**, μειώνει το σθένος ενός ατόμου Mn⁺⁴ σε Mn⁺³ [4.7]. Στην κρυσταλλική δομή **KMn₈O₁₆** (cryptomelane) συνυπάρχουν ιόντα K⁺, Mn⁺³ και Mn⁺⁴ μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα της δομής [4.8, 4.9].

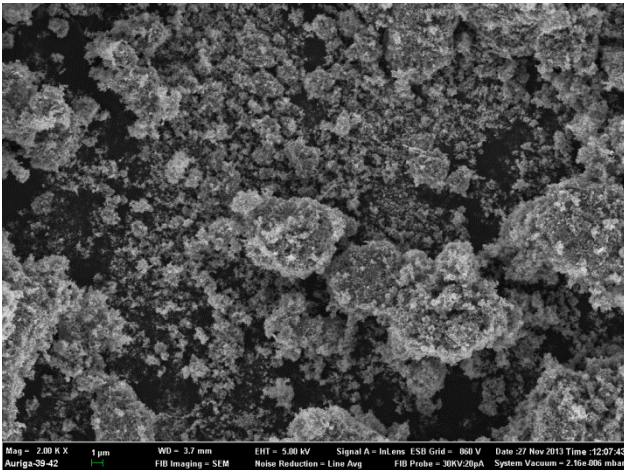
Από το διάγραμμα 4.10 προκύπτει ότι, η προτιμητέα κρυσταλλογραφική διεύθυνση ανάπτυξης είναι η **(310)** και εμφανίζεται σε **2θ = 28.50°** καθώς και η **(211)** που εμφανίζεται σε **2θ = 37.35°**. Σύμφωνα με το *Νόμο του Bragg* (2.a) και την εξίσωση *Debye-Scherer* (2.b) προκύπτουν οι τιμές του παρακάτω πίνακα (Πίν. 4.13).

Πίνακας 4.13

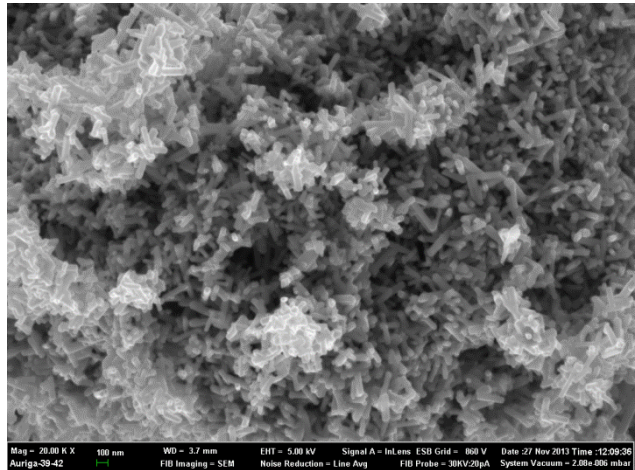
2θ (deg.)	<u>Κρυστ. Διευθ.</u> (hkl)	<u>Απόσταση</u> Κρυστ. Επιπ. (nm) (Bragg's Law)	Κρυσταλλικό Σύστημα Τετραγωνικό (Tetragonal) (nm)	<u>Μέγεθος</u> Κρυσταλλίτη (nm) (Debye-Scherer)
28.50	(310)	d(P_09) = 0.313	a = b = 0.989 & c = 0.287	D_{XRD}(P_09) = 28.538
37.35	(211)	d(P_09) = 0.241		D_{XRD}(P_09) = 35.036

[$\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ - $a_{\text{theoretical}} = 0.982 \text{ nm}$, $c_{\text{theoretical}} = 0.286 \text{ nm}$, επομένως $\delta\% = 0.7\%$ και 0.3% , αντίστοιχα
 $\alpha\text{-MnO}_2$ - $a_{\text{theoretical}} = 0.978 \text{ nm}$, $c_{\text{theoretical}} = 0.286 \text{ nm}$, επομένως $\delta\% = 1.12\%$ και 0.3% , αντίστοιχα]

Στις εικόνες 4.10 και 4.11 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της σκόνης P_09. Σε αντίθεση με όλες τις προηγούμενες σκόνες (εικ. 4.2 - 4.9) δεν εμφανίζεται κοκκώδη μορφή, αλλά μορφή **ράβδων** (rods). Οι εικόνες επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα του φάσματος XRD ότι τα υλικά είναι πολυκρυσταλλικά με κάθε ράβδο να αποτελείται από σύμπλεγμα πολλών νάνο- και μικρο-κρυστάλλων σχηματίζοντας επιφάνειες με αυξημένο εμβαδόν [4.9].

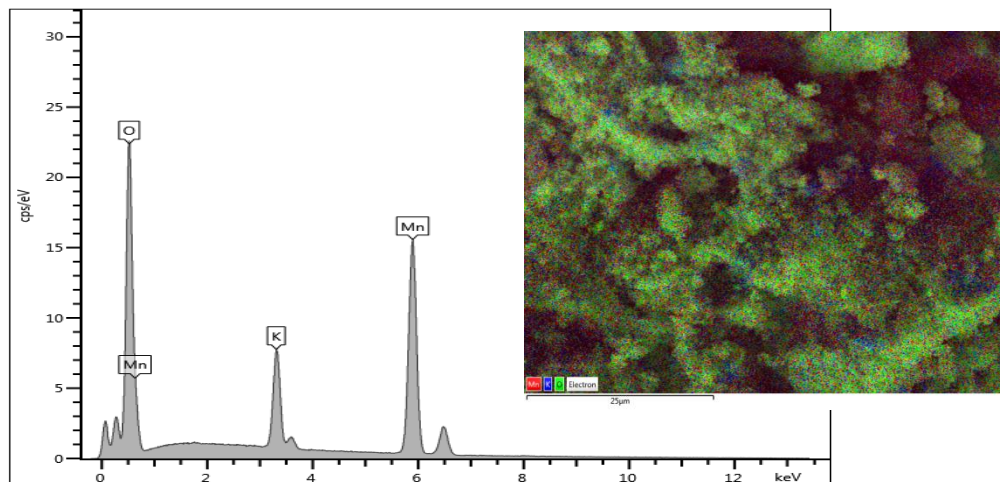


Εικόνα 4.10 P_09 (μεγέθυνση x 2.000).



Εικόνα 4.11 P_09 (μεγέθυνση x 20.000).

Παράλληλα με τις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μακροσκοπίας σάρωσης, η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων-X (EDX) έδειξε την παρουσία μη αμελητέας ποσότητας ατόμων καλίου στη δομή του υλικού. Στο σχήμα 4.10 παρουσιάζεται τα φάσμα του EDX της σκόνης P_09 καθώς και η εκατοστιαία (%) περιεκτικότητα των στοιχείων που την αποτελούν.



Σχήμα 4.10 Φάσμα EDX της P_09.

Element	Weight%	Wt% Sigma	Atomic %
O	26.7	0.1	54.37
Mn	64.2	0.1	38.07
K	9.1	0.0	7.56
Total:	100		100

Τέλος, υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια της σκόνης χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) στον κλάδο της ισόθερμης προσρόφησης, στην περιοχή των μερικών πιέσεων $P/P_0 = 0.05 - 0.25$ και είναι **23.7422** m^2/gr , τιμή δεκαπλάσια από τις αντίστοιχες των υπολοίπων κόνεων, γεγονός το οποίο αποδίδεται στη μορφή των ράβδων.

Από όλα τα παραπάνω, η ταύτιση του φάσματος του XRD, η ραβδόμορφη κρυσταλλική δομή (όπως προκύπτει από το SEM), η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας καλίου μέσα στη δομή (αφού δεν επακολούθησε κάποια διαδικασία απομάκρυνσης του καλίου) καθώς και η πλήρης ταύτιση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η παραχθείσα σκόνη **P_09** πιθανώς να αντιστοιχεί στην κρυσταλλική δομή **KMn₈O₁₆**. Μια δομή στην οποία συνυπάρχουν ιόντα K^+ , Mn^{+3} και Mn^{+4} με τα τελευταία να υπερτερούν μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα της δομής.

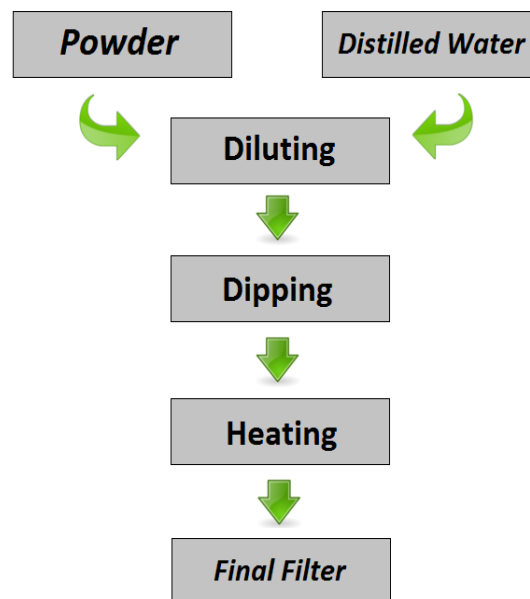
4.4 Εναπόθεση των κόνεων πάνω στη Μεταλλική Επιφάνεια.

Η μεταλλική επιφάνεια (Μ.Ε.) η οποία επιλέχθηκε ως αρχική επιφάνεια ώστε πάνω της να εναποτεθεί η εκάστοτε σκόνη (καταλύτης) είναι κοινά ανοξειδωτα “σφουγγαράκια κουζίνας” που υπάρχουν στο εμπόριο (εικ. 4.12). Η συγκεκριμένη επιλογή έγινε διότι είναι ελαφριά (~ 40 gr/τεμ.) και χωράνε στην πειραματική μας διάταξη, ενώ λόγω της σπογγώδους τους δομής διαθέτουν ενεργό επιφάνεια (~ 0.005 m^2/gr) και αρκετά μεγάλους πόρους ώστε να διέρχεται με ευκολία ο αέρας μέσα από αυτά. Τέλος είναι εύκολα στη χρήση τους και έχουν χαμηλό οικονομικό κόστος (~ 1 ευρώ/τεμ.).



Εικόνα 4.12 Ανοξειδωτο “σφουγγαράκι κουζίνας” του εμπορίου.

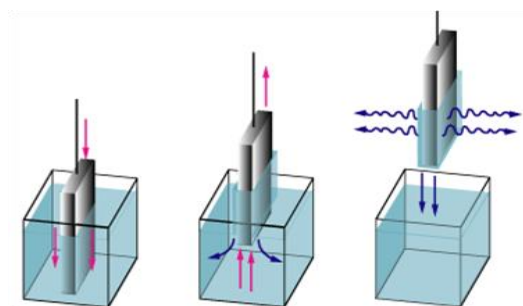
Η εναπόθεση των παραγόμενων κόνεων πάνω στην μεταλλική επιφάνεια για την δημιουργία των τελικών φίλτρων αποδόμησης του όζοντος έγινε με έναν γρήγορο, εύκολο και οικονομικό τρόπο (σχ. 4.11).



Σχήμα 4.11 Διαδοχικά στάδια εναπόθεσης των κόνεων πάνω στην μεταλλική επιφάνεια.

Αφού πρώτα αραιώσαμε συγκεκριμένη ποσότητα καταλύτη σε απιονισμένο νερό, στη συνέχεια “ΕΜΒΑΠΤΙΣΑΜΕ” με μηχανικό τρόπο ένα-ένα τα τεμάχια μέσα στο υδατικό διάλυμα, ενώ το τελευταίο συνέχιζε να αναδεύεται.

Κατά την ανάδυση τους από το διάλυμα, μέρος αυτού μένει πάνω τους (Εικ. 4.12). Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου εμβαπτιστούν όλα τα τεμάχια και τελειώσει το υδατικό διάλυμα, οπότε και ολόκληρη η ποσότητα καταλύτη έχει μείνει πάνω σε αυτά.



Σχήμα 4.12 Εμβάπτιση στερεού μέσα σε διάλυμα.

Έπειτα, τα εμβαπτισμένα πλέον με τον καταλύτη τεμάχια υπόκεινται σε θερμική κατεργασία στους 200 °C για 3 ώρες. Κατά τη διάρκεια αυτής, η υγρασία εξατμίζεται ενώ ταυτόχρονα ο καταλύτης παραμένει προσκολλημένος – ανατοποθετημένος πάνω στην μεταλλική επιφάνεια. Επειδή η θερμοκρασία στην οποία “ψήνονται” (200 °C) είναι πολύ μικρότερη από την

θερμοκρασία στην οποία έχουν κρυσταλλωθεί (700 °C), οι σκόνες δεν αλλάζουν φάση. Στο Παράρτημα 2 περιγράφονται αναλυτικά όλα τα στάδια εναπόθεσης.

Η όλη διαδικασία αποτελεί ουσιαστικά μια απλοποιημένη μορφή της τεχνικής Dip-coating, με παράγοντες εναπόθεσης όπως ο χρόνος και οι επαναλήψεις των εμβαπτίσεων να βασίζονται καθαρά σε εμπειρικά δεδομένα και γεγονότα.

Κάθε φίλτρο αποτελείται συνολικά από **14 τεμάχια** μεταλλικής επιφάνειας (~ 520 gr) πάνω στα οποία έχουν εναποτεθεί (συνολικά) **24 gr** σκόνης (~ 4.5 % w/w), προκειμένου να γίνει συγκριτική μελέτη βάση της ίδιας ποσότητας καταλύτη έναντι του όζοντος (πιν. 4.14).

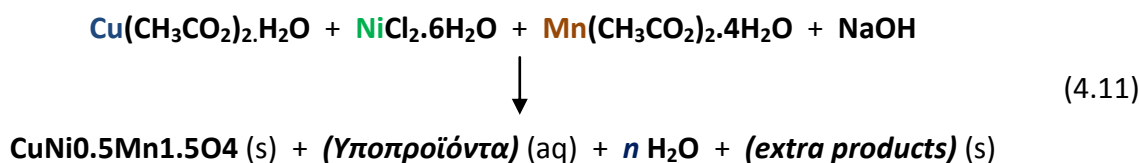
Πίνακας 4.14

Powder	Substance	Mass (gr)	Metal Surface	Filter
P_01	CuO	24	~ 520 gr 14 segments of <i>Metal Sponges</i>	F_03
P_02	NiO	24		F_04
	NiO	48		F_05
P_03	Mn ₂ O ₃	24		F_06
P_05	<i>Cu0.60 Ni0.20 Mn0.20</i>	24		F_07
P_06	<i>Cu0.20 Ni0.60 Mn0.20</i>	24		F_08
P_07	<i>Cu0.20 Ni0.20 Mn0.60</i>	24		F_09
P_08	<i>Cu0.33 Ni0.17 Mn0.50</i>	24		F_10
P_09	<i>KMn₈O₁₆</i>	24		F_11

4.5 Συμπεράσματα.

Τα συμπεράσματά μας για την **σύνθεση** των υλικών, όπως αυτά προκύπτουν και από τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων, συνοψίζονται στα παρακάτω:

Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη σύνθεση των κραμάτων όπως προκύπτουν βάση και των αναλύσεων περίθλασης ακτίνων-Χ (Εν. 4.2.1) είναι οι ακόλουθες:

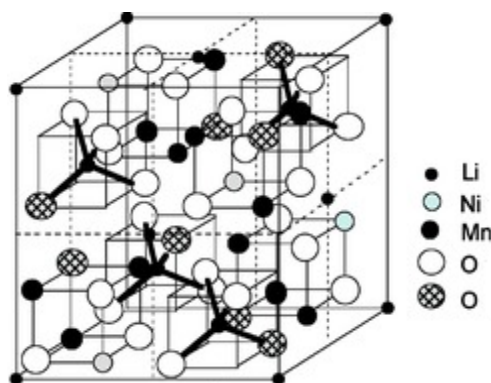


Παρατηρείται ότι σε αναλογία στοιχείων **Cu : Ni : Mn** → **2 : 1 : 3** μέσα στο υδατικό διάλυμα καταβυθίζεται και εν τέλει σχηματίζεται το σύνθετο κρυσταλλικό spinel **CuNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄** [4.10]. Δευτερευόντως και ανάλογα με το ποιο στοιχείο βρίσκεται σε περίσσεια μέσα στο εναπομείναν

υδατικό διάλυμα καταβυθίζεται και σχηματίζεται επιπλέον προϊόν (*extra product*) είτε άλλο κράμα ($\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$ ή $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$), είτε το αντίστοιχο οξείδιο (NiO ή CuO), είτε συνδυασμός αυτών.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, τα στοιχεία (Cu , Ni , Mn , O) μέσα στη δομή του *spinel* **$\text{CuNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$** συμμετέχουν με διάφορες τιμές σθένους (+1, +2, +4, -2) [4.11, 4.12, 4.13]. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων-Χ το **$\text{CuNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$** κρυσταλλώνεται σε **Κυβικό** κρυσταλλικό σύστημα ακμής $a=0.829\text{ nm}$.

Μελέτες [4.10, 4.13, 4.14] αναφέρουν πως η δομή του **$\text{CuNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$** αποτελείται από εναλλασσόμενα όγδοα από AO_4 δομών τετραέδρων και B_4O_4 δομών οκταέδρων, συνθέτοντας μια πολύ συμπαγή δομή (cubic close-packed, ccp) με πυκνή στοίβαξη ιόντων. Η δομή αυτή είναι ανάλογη της δομής $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (σχ 4.13) [4.15] όπου τις θέσεις του λιθίου στο πλέγμα της μοναδιαίας κυψελίδας τις καταλαμβάνουν τα άτομα του χαλκού.



Σχήμα 4.13 Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας του *spinel* $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης δομής, όπως αναφέρεται, είναι ότι οι περιοχές A είναι πλήρως κατειλημμένες από τα μονοσθενή ιόντα χαλκού (Cu^{+1}), ενώ τα κατιόντα με υψηλότερο σθένος (νικέλιο και μαγγάνιο) εγκλωβίζονται στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής καταλαμβάνοντας τις B περιοχές (σχ. 4.13) [4.10, 4.13]. Αυτό γίνεται αντιληπτό και από τις χρωματικές αναπαραστάσεις του φάσματος EDX όπου η εξωτερική επιφάνεια του υλικού (σχ. 4.9) έχει αποχρώσεις του κόκκινου χρώματος υποδηλώνοντας την ύπαρξη χαλκού, και πιθανώς σ' αυτό να αποδίδεται και η καταλυτική δράση της συγκεκριμένης δομής έναντι του όζοντος.

Επειδή το υλικά ούτως ή άλλως σχεδιάζονται και προορίζονται για να κάνουν καταλυτική διάσπαση του μορίου του όζοντος, το υψηλό ειδικό επιφανειακό εμβαδόν και το μεγάλο πορώδες τους συμβάλουν θετικά προς αυτήν την κατεύθυνση. Εντούτοις, από τις αναλύσεις Β.Ε.Τ. απεδείχθη το σχετικά μικρό ειδικό επιφανειακό εμβαδόν όλων των κόνεων, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στο ότι η μέθοδος της συγκαταβύθισης και ο μηχανικός τρόπος κονιορτοποίησης δεν ευνοούν τον σχηματισμό κόνεων υψηλού επιφανειακού εμβαδού. Παράλληλα δε, η υψηλή θερμοκρασία ($700\text{ }^\circ\text{C}$) στην οποία ψήνονται τα υλικά συμβάλει στην μείωση της συνολικής επιφάνειας, προκαλώντας συρρίκνωση της δομής και διάσπαση των

συσσωματωμάτων προς μεμονωμένα σωματίδια, οδηγώντας σε σχηματισμό περισσότερων συμπαγών κρυσταλλικών σωματιδίων.

Όσον αφορά την σύνθεση κρυσταλλικής δομής με το μαγγάνιο να βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση +4, με την τεχνική Sol-Gel και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν προέκυψε μια κρυσταλλική δομή στην οποία, συνυπάρχουν ιόντα καλίου και μαγγανίου (κυρίως με αριθμό σθένους +4), η KMn_8O_{16} . Μια δομή με σαφώς μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα Β.Ε.Τ.

Τέλος, για την εναπόθεση των κόνεων (καταλυτών) πάνω στην μεταλλική επιφάνεια επιλέχθηκε ένας άμεσος γρήγορος, εύκολος και οικονομικός τρόπος. Η εναπόθεση – προσκόλληση των κόνεων στην μεταλλική επιφάνεια (σφουγγαράκια κουζίνας) επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Η τυχαία ποσότητα σκόνης που προσκολλάται πάνω στο εκάστοτε τεμάχιο μεταλλικής επιφάνειας εξαρτάται από τον ρυθμό των εμβαπτίσεων καθώς επίσης και τον αριθμό τους. Παράγοντες που στη συγκεκριμένη εργασία βασίζονται σε εμπειρικά γεγονότα και δεδομένα.

4.6 Βιβλιογραφία.

- [4.1] Qiaobao Zhang, Kaili Zhang, Daguo Xu, Guangcheng Yang, Hui Huang, Fude Nie, Chenmin Liu, Shihe Yang. (2014). CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 60, pp. 208-337.
- [4.2] X. Xu, H. Yang, Y. Liu. (2012). Self-assembled structures of CuO primary crystals synthesized from $Cu(CH_3COO)_2$ -NaOH aqueous systems. *Cryst. Eng. Comm.*, 14, pp. 5289-5298.
- [4.3] P. Jeevanandam and V Ranga Rao Pulimi. (2012). Synthesis of Nanocrystalline NiO by Sol-Gel and Homogeneous Precipitation methods. *Indian Journal of Chemistry*, 51 A, pp.586-590.
- [4.4] C. L. Carnes, J. Stipp, K. J. Klabunde, J. Bonevich. (2002). Synthesis, Characterization, and Adsorption Studies of Nanocrystalline Copper oxide and Nickel oxide. *Langmuir*, 18, pp. 1352-1359.
- [4.5] An. Guimin, Yu Ping, X. Meijun, L. Zhimin, M. Zhenjiang, D. Kunlun and M. Lanqun. (2008). Low-temperature synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles loaded on multi-walled carbon nanotubes and their application in electrochemical capacitors. *Nanotechnology*, 19, 275709
- [4.6] Hoang Anh Le, Sungmin Chin, Eunseuk Park, Le Thuy Linh, Gwi-Nam Bae and Jongsoo Jung. (2011). Chemical Vapor Synthesis and Characterization of Manganese Oxides. *Chemical Vapor Deposition*, 2011, 17, pp. 228-234.
- [4.7] Eric Cockayne, Lan Li. (2012). First-principles DFT + U studies of the atomic, electronic, and magnetic structure of α - MnO_2 . *Chemical Physics Letters*, 544, pp. 53-58.

- [4.8] Xiao Xiao, Sheng-Peng Sun, M. B. McBride, A. T. Lemley. (2013). Degradation of ciprofloxacin by cryptomelane-type manganese(III/IV) oxides. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20, pp. 10-21.
- [4.9] H.Zheng, C. Feng, Seung-Joo Kim, S. Yin, H. Wu, S. Wang, S. Li. (2013). Synthesis and electrochemical properties of $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ nanorods for Lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 88, pp. 225-230.
- [4.10] W. Branford, M.A. Green, D.A. Neumann. Structure and Ferromagnetism in $\text{Mn}(4+)$ Spinel: $\text{AM}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (A = Li, Cu & M = Ni, Mg). (2002). *Chem. Mater.*, 14, pp. 1649-1656.
- [4.11] N. Chasserio, B. Durand, S. Guillemet, A. Rousset. (2007). Mixed manganese spinel oxides: Optical properties in the infrared range. *J. Mater Sci.*, 42, pp.794-800.
- [4.12] K. Uchida, I.Chiba, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada. (1998). Electric and Magnetic Properties of Newly Synthesized Spinel Manganites. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 45, (7), pp. 636-640.
- [4.13] G. Blasse. (1966). Ferromagnetism and ferrimagnetisms of oxygen spinels containing tetravalent manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27, (2), pp. 383-389.
- [4.14] K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes. (1999). Structure of Spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, (12), pp. 3279-92.
- [4.15] N. Amdouni, K. Zaghib, F. Gendron, A. Mauger, C. M. Julien. (2006). Structure and insertion properties of disordered and ordered $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinels prepared by wet chemistry. *Ionics*, 12, pp. 117-126.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ

Ο έλεγχος της καταλυτικής - διασπαστικής αποδόμησης του όζοντος από τα φίλτρα έγινε στην πρότυπη πειραματική διάταξη παραγωγής και αποδόμησης του όζοντος όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 3. Στο στάδιο αποδόμησης του όζοντος αφού είχε ήδη παραχθεί γνωστή συγκέντρωση όζοντος στον θάλαμο, δύο αντλίες συνολικής ροής **4 lt/min** ανακυκλώνουν τον αέρα ώστε αυτός να περνά μέσα από τα φίλτρα με τελικό αποτέλεσμα την καταστροφή του όζοντος (Εν. 3.3.2).

Η διερεύνηση μας επικεντρώθηκε στα διαφορετικά φίλτρα αλλά παράλληλα ελέγχθησαν παράμετροι όπως η θερμοκρασία και η υγρασία για την επίτευξη του τελικού επιθυμητού αποτελέσματος. Προκειμένου δηλαδή, να επιτευχθεί αποδόμηση της μέγιστης δυνατής συγκέντρωσης όζοντος, στον ελάχιστο δυνατό χρόνο.

Αφού συνθέσαμε τα οξειδία των μετάλλων (εν. 4.1) και στη συνέχεια τα εναποθέσαμε πάνω στη σπογγώδη μεταλλική επιφάνεια (εν. 4.4), ελέγξαμε την καταλυτική δράση των φίλτρων αυτών έναντι του όζοντος. Όπως φαίνεται και στα παρακάτω αποτελέσματα τα οξειδία CuO, NiO και Mn₂O₃ συμβάλουν θετικά στην αποδόμηση του όζοντος, επιβεβαιώνοντας έτσι πλήρως τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Στη συνέχεια εξετάσαμε στο κατά πόσο ο συνδυασμός των τριών συγκεκριμένων μετάλλων μετάπτωσης υπό μορφή κράματος επιφέρει ακόμα καλύτερα αποτελέσματα στην αποδόμηση του όζοντος. Όλα τα αποτελέσματα παραθέτονται παρακάτω.

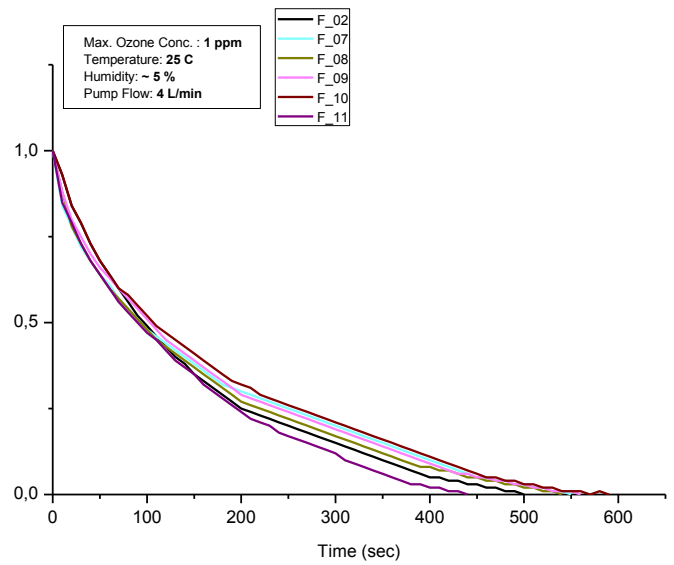
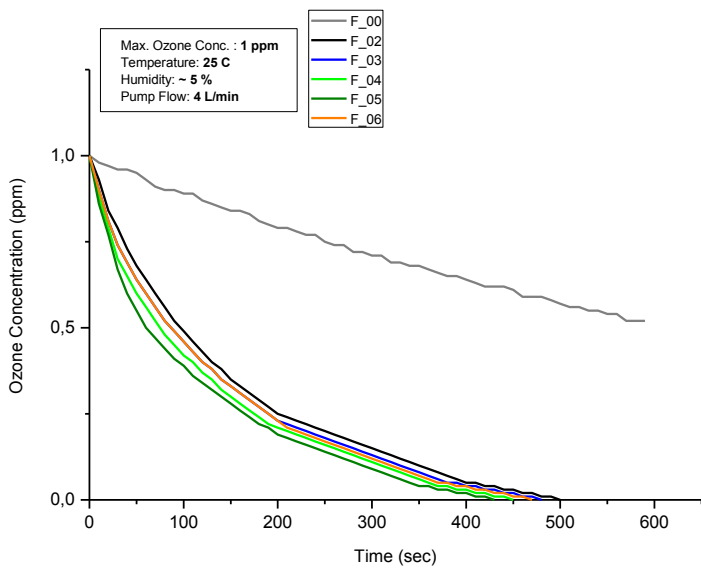
5.1 Αποδόμηση όζοντος σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας.

Με γνώμονα πάντα την αναζήτηση στις τιμές εκείνες των μεταβλητών του συστήματος προκειμένου να έχουμε το βέλτιστο επιθυμητό αποτέλεσμα στην λειτουργία της διάταξης, πραγματοποιήσαμε τις ίδιες μετρήσεις αυξάνοντας κάθε φορά κατά 5 βαθμούς Κελσίου τη θερμοκρασία, ξεκινώντας από τους 25.

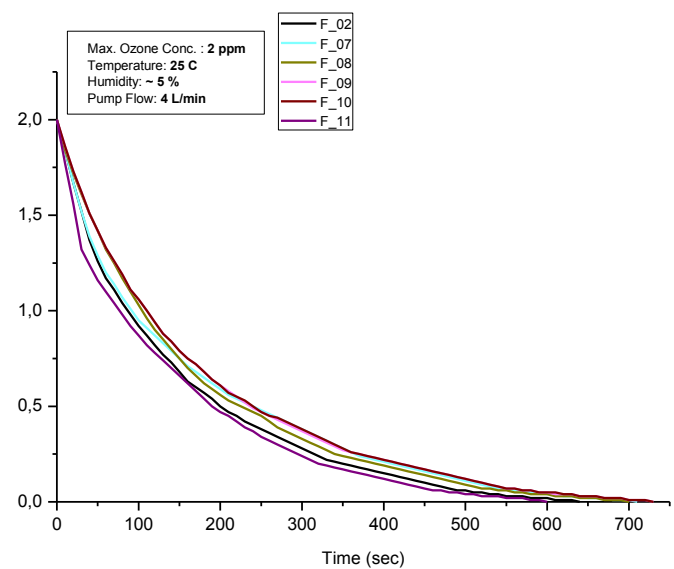
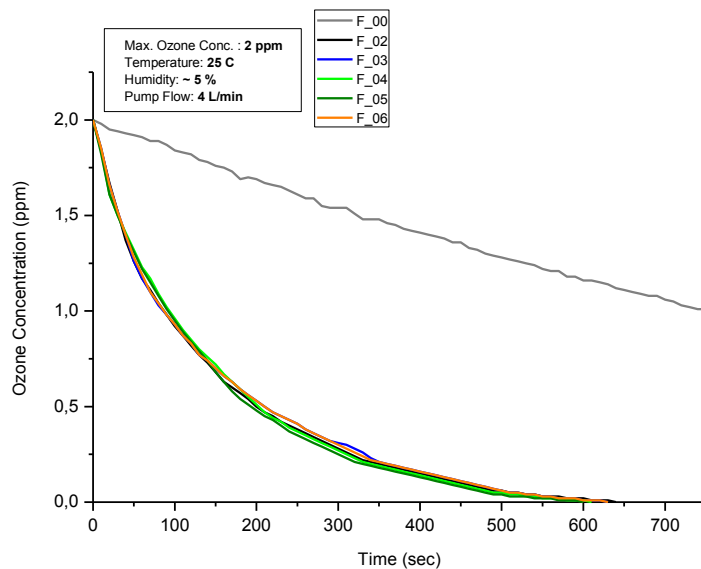
Στα διαγράμματα 5.1 - 5.3 παραθέτονται τα αποτελέσματα του συνολικού χρόνου αποδόμησης συγκεκριμένης συγκέντρωσης όζοντος (1, 2 και 3 ppm αντίστοιχα) σε θερμοκρασία του αέρα **25 °C** και επίπεδα υγρασίας ~ 5 % συναρτήσει όλων των διαφορετικών φίλτρων (πιν. 5.1).

Πίνακας 5.1

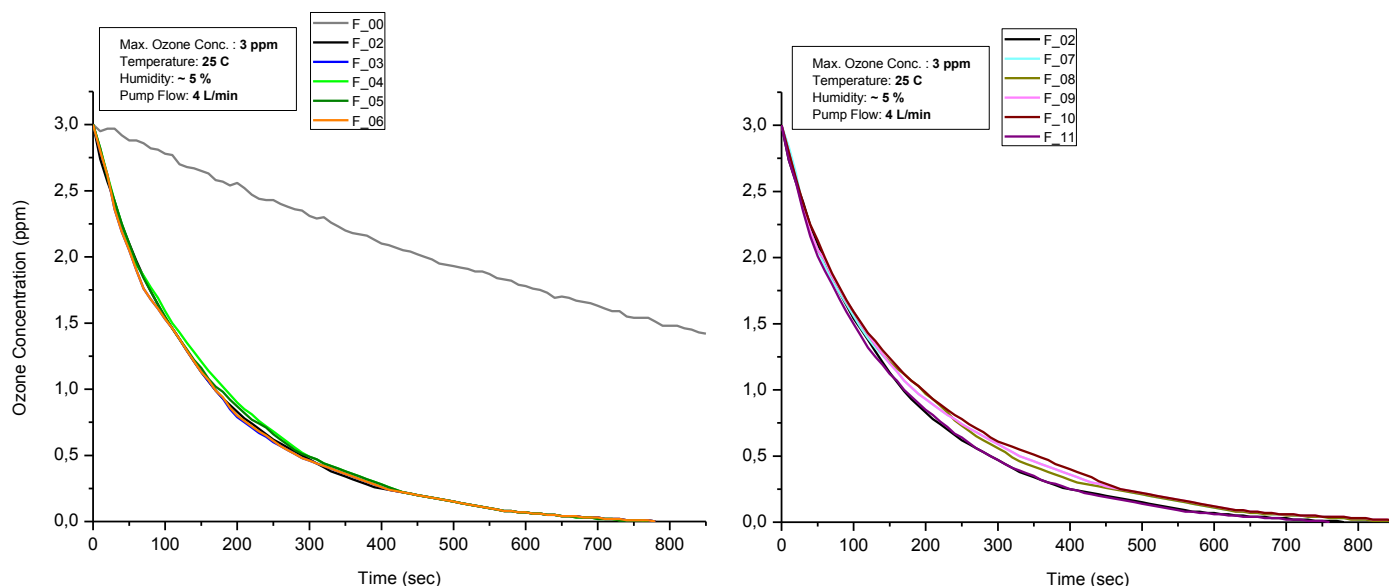
(Filter)	(Substance)	(Filter)	(Substance)
F_00	without Filter (Natural Degradation)	F_07	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_05 (4.5 %wt)
F_02	~ 520 gr honeycombed Metal Surface (M.S.)	F_08	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_06 (4.5 %wt)
F_03	~520 gr (M.S.) + 24 gr CuO (4.5 %wt)	F_09	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_07 (4.5 %wt)
F_04	~520 gr (M.S.) + 24 gr NiO (4.5 %wt)	F_10	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_08 (4.5 %wt)
F_05	~520 gr (M.S.) + 48 gr NiO (9.1 %wt)	F_11	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_09 (4.5 %wt)
F_06	~520 gr (M.S.) + 24 gr Mn ₂ O ₃ (4.5 %wt)		



Διάγραμμα 5.1 Συνολικός απαιτούμενος χρόνος για την πλήρη αποδόμηση **1 ppm** όζοντος σε $T_1 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ και $RH = \sim 5\%$ συναρτήσει των οξειδίων των μετάλλων (αριστερά) και των κραμάτων (δεξιά).



Διάγραμμα 5.2 Συνολικός απαιτούμενος χρόνος για την πλήρη αποδόμηση **2 ppm** όζοντος σε $T_1 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ και $RH = \sim 5\%$ συναρτήσει των οξειδίων των μετάλλων (αριστερά) και των κραμάτων (δεξιά).



Διάγραμμα 5.3 Συνολικός απαιτούμενος χρόνος για την πλήρη αποδόμηση **3 ppm** όζοντος σε $T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ και $RH = \sim 5 \%$ συναρτήσει των οξειδίων των μετάλλων (αριστερά) και των κραμάτων (δεξιά).

Σε όλα τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε πως αρχικά η εκθετική πτώση της συγκέντρωσης του όζοντος γίνεται με γρήγορο ρυθμό, ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός αυτός μειώνεται. Η εξήγηση που μπορούμε να δώσουμε είναι ότι το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, με την πάροδο του χρόνου και καθώς η συγκέντρωση όζοντος μειώνεται, μειώνονται ταυτόχρονα και οι κρούσεις μεταξύ των μορίων όζοντος, άρα κατ' επέκταση και ο ρυθμός διάσπασής του.

Στον πίνακα 5.2 συνοψίζονται οι συνολικά απαιτούμενοι χρόνοι για την πλήρη αποδόμηση του όζοντος, αλλά και για την αποδόμηση του σε ασφαλείς τιμές συγκέντρωσης (0.04 ppm), κάτω από τα επιτρεπτά για τον άνθρωπο όρια (0.05 ppm).

Πίνακας 5.2

Temperature: 25 °C							
Φίλτρο (Filter)	(Substance)	Συνολικός απαιτούμενος χρόνος (sec) (Total Time)					
		1 ppm		2 ppm		3 ppm	
		1 ppm - 0 ppm	1 ppm - 0.04 ppm	2 ppm - 0 ppm	2 ppm - 0.04 ppm	3 ppm - 0 ppm	3 ppm - 0.04 ppm
F_00	without Filter (Natural Degradation)	2370	2070	3130	2830	3590	3290
F_02	~ 520 gr honeycombed Metal Surface (M.S.)	500	420	640	540	780	660
F_03	~520 gr (M.S.) + 24 gr CuO (4,4 %wt)	480	400	630	530	780	660
F_04	~520 gr (M.S.) + 24 gr NiO (4,7 %wt)	450	370	610	510	770	650
F_05	~520 gr (M.S.) + 48 gr NiO (9,1%wt)	430	350	600	500	770	650
F_06	520 gr (M.S.) + 24 gr Mn2O3 (4,5 %wt)	470	390	630	530	780	660

F_07	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_05 (4,5 %wt)	550	460	710	600	870	740
F_08	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_06 (4,5 %wt)	540	450	700	590	860	730
F_09	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_07 (4,5 %wt)	560	470	730	620	890	760
F_10	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_08 (4,5 %wt)	570	480	730	620	890	760
F_11	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_09 (4,5 %wt)	440	360	600	500	760	640

Εύκολα παρατηρεί κανείς ότι η αποδόμηση του όζοντος με οποιοδήποτε φίλτρο είναι πολύ ταχύτερη από ότι χωρίς (F_00), γεγονός που αποδεικνύει την αποδόμηση του όζοντος όταν αυτό έρχεται σε επαφή με οποιοδήποτε μεταλλική επιφάνεια (Εν. 1.6).

Για την αποδόμηση **1 ppm** όζοντος ως τα επιτρεπτά όρια μόνο με την αρχική μεταλλική επιφάνεια (F_02) απαιτούνται **420 sec** (7 min), ενώ για την πλήρη αποδόμηση του χρειάζονται 80 δευτερόλεπτα παραπάνω **500 sec**. Αντίστοιχα **540** και **640 sec** για τα **2 ppm**, ενώ χρειάζονται **660** και **780 sec** για τα **3 ppm**. Βάσει αυτών των χρόνων θα γίνει η συγκριτική μελέτη τόσο για τα διαφορετικά φίλτρα αποδόμησης, όσο και για τις διαφορετικές παραμέτρους *θερμοκρασία* και *υγρασία*.

Στον πίνακα 5.3 εμφανίζεται η διαφορά χρόνου Δt του εκάστοτε φίλτρου από τις αρχικές τιμές, $\Delta t = t(F_{02}) - t(F_{xx})$ καθώς επίσης και η επί τοις εκατό μείωση - κέρδος του συνολικού χρόνου αποδόμησης.

Πίνακας 5.3

Φίλτρο (Filter)	$\Delta t = t(F_{02}) - t(F_{xx})$ (sec) / Κέρδος %					
	1 ppm		2 ppm		3 ppm	
	1 ppm - 0 ppm	1 ppm - 0.04 ppm	2 ppm - 0 ppm	2 ppm - 0.04 ppm	3 ppm - 0 ppm	3 ppm - 0.04 ppm
F_03	20 / 4.00 %	20 / 4.76 %	10 / 1.56 %	10 / 1.85 %	0 / 0 %	0 / 0 %
F_04	50 / 10.00 %	50 / 11.90 %	30 / 4.69 %	30 / 5.56 %	10 / 1.28 %	10 / 1.52 %
F_05	70 / 14.00 %	70 / 16.67 %	40 / 6.25 %	40 / 7.41 %	10 / 1.28 %	10 / 1.52 %
F_06	30 / 6.00 %	30 / 7.14 %	10 / 1.56 %	10 / 1.85 %	0 / 0 %	0 / 0 %
F_07	-50 / -10.00 %	-40 / -9.52 %	-70 / -10.94 %	-60 / -11.11 %	-90 / -11.54 %	-80 / -12.12 %
F_08	-40 / -8.00 %	-30 / -7.14 %	-60 / -9.38 %	-50 / -9.26 %	-80 / -10.26 %	-70 / -10.61 %
F_09	-60 / -12.00 %	-50 / -11.90 %	-90 / -14.06 %	-80 / 14.81 %	-110 / 14.10 %	-100 / -15.15 %
F_10	-70 / -14.00 %	-60 / -14.29 %	-90 / -14.06 %	-80 / 14.81 %	-110 / 14.10 %	-100 / -15.15 %
F_11	60 / 12.00 %	60 / 14.29 %	40 / 6.25 %	40 / 7.41 %	20 / 2.56 %	20 / 3.03 %

Παρατηρούμε ότι με τα φίλτρα **F_03 - F_06** (οξειδία των μετάλλων) πετυχαίνουμε μικρότερους χρόνους αποδόμησης του όζοντος. Η σειρά δραστηκότητάς τους έναντι του όζοντος φαίνεται να είναι **NiO > Mn₂O₃ > CuO** με το οξείδιο του νικελίου να έχει τα καλύτερα αποτελέσματα, επιβεβαιώνοντας πλήρως τα βιβλιογραφικά δεδομένα (Εν. 2.1).

Ο συνολικός χρόνος, είτε της πλήρους αποδόμησης του οζόντος είτε στη συγκέντρωση των 0.04 ppm, αυξάνει προφανώς όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική συγκέντρωση που πρόκειται να αποδομηθεί. Η απόδοση δηλαδή του εκάστοτε φίλτρου εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση όζοντος που καλείται να αποδομήσει. Όταν η ίδια ποσότητα καταλύτη (24 gr) καλείται να αποδομήσει διπλάσια και τριπλάσια συγκέντρωση όζοντος, αποδεικνύεται ότι η διαδικασία είναι περισσότερο χρονοβόρα.

Για την αποδόμηση **1 ppm** όζοντος με το **F_03** [φίλτρο στο οποίο ο χαλκός συμμετέχει στην κρυσταλλική δομή με τιμή σθένος +2] χρειάζονται 20 sec λιγότερα (κέρδος 4 %) σε σχέση με το **F_02**. Αντίστοιχα με το **F_04** [φίλτρο στο οποίο το νικέλιο συμμετέχει με τιμή σθένος +2] χρειάζονται 50 sec λιγότερα (κέρδος 10 %), ενώ με την ίδια ποσότητα Mn₂O₃, [F_06, φίλτρο στο οποίο το μαγγάνιο συμμετέχει με τιμή σθένος +3] το κέρδος είναι 6 %. Αντίστοιχα για την αποδόμηση **2** και **3 ppm**, τα συγκεκριμένα φίλτρα επιφέρουν σημαντικά λιγότερο κέρδος όπως φαίνεται στον πίνακα 5.3.

Εναποθέτοντας διπλάσια ποσότητα καταλύτη (NiO) πάνω στην μεταλλική επιφάνεια (**F_05**) αν και παρατηρούμε ότι ο χρόνος αποδόμησης του όζοντος είναι ακόμα μικρότερος (για μικρή συγκέντρωση όζοντος), το κέρδος δεν είναι διπλάσιο είτε σαν ποσοστό είτε σαν απόλυτο νούμερο. Εναποθέτοντας δηλαδή 48 gr NiO (διπλάσια ποσότητα σε σχέση με το F_04) πάνω στην ίδια ποσότητα μεταλλικής επιφάνειας (14 τεμάχια, ~ 520 gr) ουσιαστικά δημιουργείται παχύτερη επίστρωση σκόνης πάνω στην μεταλλική επιφάνεια, χωρίς κάποιο ουσιαστικό κέρδος στον συνολικό χρόνο. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η ενεργός επιφάνεια δεν μεταβάλλεται δραματικά. Μέρος αυτής "χάνεται" κάτω από άλλα ανώτερα στρώματα και δεν έρχεται σε επαφή με το όζον, ώστε να το αποδομήσει

Οι μετρήσεις με τα φίλτρα **F_07 - F_10** κατέδειξαν αύξηση του συνολικού χρόνου αποδόμησης. Ωστόσο δεν εμφανίζουν την ίδια αύξηση κι αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η κάθε σκόνη από την οποία αποτελείται το κάθε φίλτρο, αποτελεί μίγμα διαφορετικής ποσότητας του ίδιου spinel (CuNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄) και άλλων οξειδίων (Εν. 4.2), με το κάθε ένα να συνεισφέρει διαφορετικά στην αποδόμηση. Το **F_07** που αποτελείται από 24 gr σκόνης P_05 (μέρος της οποίας είναι οξείδιο του χαλκού) και το **F_08** που αποτελείται από 24 gr σκόνης P_06 (μέρος της οποίας είναι οξείδιο του νικελίου) εμφανίζουν μικρότερους χρόνους συγκριτικά με το **F_10** που αποτελείται αποκλειστικά από 24 gr spinel CuNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ το οποίο και εμφανίζει τον μεγαλύτερο χρόνο αποδόμησης του όζοντος.

Το γεγονός ότι με το spinel CuNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ δεν κερδίζουμε μείωση του χρόνου, αλλά αντίθετα παρατηρείται η αύξησή του, μας υποδεικνύει ότι ενώ μέσα στη δομή του συνυπάρχουν τα μέταλλα Cu, Ni και Mn (Εν. 4.5) αυτά δεν δρουν ανεξάρτητα έναντι του όζοντος, ώστε να υπάρχει κάποιο κέρδος είτε αθροιστικό είτε ποσοστιαίο. Παράλληλα, όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλ. εν.

4.2.3, 4.5) η συγκεκριμένη δομή εμφανίζει ατέλειες-ασυνέχειες τέτοιες ώστε η εξωτερική επιφάνεια είναι κατελιημμένη από τα μονοσθενή ιόντα χαλκού, ενώ τα κατιόντα με υψηλότερο σθένος (νικέλιο και μαγγάνιο) εγκλωβίζονται στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής, χωρίς να έρχονται ουσιαστικά σε επαφή με το όζον, ώστε να το καταλύσουν.

Το φίλτρο **F_09** εμφανίζει σχεδόν ίσους χρόνους με τους αντίστοιχους του **F_10** καταδεικνύοντας μας τον αρχικό ισχυρισμό ότι η περίσσεια μαγγανίου ενσωματώνεται μέσα στη δομή του κρυστάλλου του spinel (βλ. εν. 4.2.3) οπότε και εν τέλει συμπεριφέρεται καταλυτικά έναντι του όζοντος όπως και το **F_10**.

Τέλος, το φίλτρο **F_11** [φίλτρο στο οποίο το μαγγάνιο συμμετέχει στην κρυσταλλική δομή σε οξειδωτική κατάσταση κυρίως +4] είναι φανερό ότι εμφανίζει ακόμα καλύτερους (μικρότερους) χρόνους αποδόμησης του όζοντος, συγκριτικά με όλα τα υπόλοιπα υλικά. Σε θερμοκρασία 25 °C, απαιτούνται 30 δευτερόλεπτα λιγότερα από τον αντίστοιχο χρόνο με το φίλτρο **F_06** [φίλτρο στο οποίο το μαγγάνιο βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση μόνο +3] και 10 δευτερόλεπτα λιγότερα από του **F_04**, το έως τώρα καλύτερο φίλτρο σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα (πιν. 5.3).

Αντίστοιχα, στον πίνακα 5.4 συνοψίζονται οι συνολικοί χρόνοι αποδόμησης συγκεκριμένης συγκέντρωσης όζοντος σε θερμοκρασία του αέρα 30 °C συναρτήσεως των διαφορετικών φίλτρων.

Πίνακας 5.4

Temperature: 30 °C							
Φίλτρο (Filter)	(Substance)	Συνολικός απαιτούμενος χρόνος (sec) (Total Time)					
		1 ppm		2 ppm		3 ppm	
		1 ppm - 0 ppm	1 ppm - 0.04 ppm	2 ppm - 0 ppm	2 ppm - 0.04 ppm	3 ppm - 0 ppm	3 ppm - 0.04 ppm
F_00	without Filter (Natural Degradation)	2220	1920	2980	2680	3440	3140
F_02	~ 520 gr honeycombed Metal Surface (M.S.)	470	390	610	510	750	630
F_03	~520 gr (M.S.) + 24 gr CuO (4,4 %wt)	450	370	600	500	750	630
F_04	~520 gr (M.S.) + 24 gr NiO (4,7 %wt)	420	340	580	480	740	620
F_05	~520 gr (M.S.) + 48 gr NiO (9,1%wt)	400	320	570	470	740	620
F_06	520 gr (M.S.) + 24 gr Mn2O3 (4,5 %wt)	440	360	600	500	750	630
F_07	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_05 (4,5 %wt)	520	430	680	570	840	710
F_08	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_06 (4,5 %wt)	510	420	670	560	830	700
F_09	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_07 (4,5 %wt)	530	440	700	590	860	730
F_10	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_08 (4,5 %wt)	540	450	700	590	860	730
F_11	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_09 (4,5 %wt)	410	330	570	470	730	610

Παρατηρήθηκε ότι, η αύξηση της θερμοκρασίας του αέρα στη διάταξη επηρεάζει τον συνολικό χρόνο αποδόμησης του όζοντος, όπως αναμενόταν από τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Η αύξησή της κατά **5 °C** επιφέρει μείωση στον συνολικό χρόνο κατά **30 δευτερόλεπτα**, ανεξαρτήτου της αρχικής συγκέντρωσης του όζοντος. Αυτό συνεπάγεται κέρδος περίπου **6-7 % για το 1 ppm**, **4-5 % για τα 2 ppm** και **3-4 % για τα 3 ppm**, αντίστοιχα.

Παρατηρείται δε, ακριβώς η ίδια συμπεριφορά σε όλα τα διαφορετικά φίλτρα με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά **5 °C** να επιφέρει μείωση κατά **30 δευτερόλεπτα** στον αντίστοιχο χρόνο του εκάστοτε φίλτρου, υποδεικνύοντας πως η παράμετρος της θερμοκρασίας δρα ανεξάρτητα από τον τρόπο και το φίλτρο αποδόμησης. Αποτελεί δηλαδή, έναν ανεξάρτητο μηχανισμό αποδόμησης όζοντος, που βασίζεται στην κινητικότητα των μορίων και στις μεταξύ τους κρούσεις.

Η επιβεβαίωση του γεγονότος αυτού παρουσιάζεται με τα αποτελέσματα που συνοψίζονται στον πίνακα 5.5. Πρόκειται για τους συνολικούς χρόνους αποδόμησης συγκεκριμένης συγκέντρωσης όζοντος σε θερμοκρασία του αέρα **35 °C** συναρτήσεως των διαφορετικών φίλτρων.

Πίνακας 5.5

Temperature: 35 °C							
Φίλτρο (Filter)	(Substance)	Συνολικός απαιτούμενος χρόνος (sec) (Total Time)					
		1 ppm		2 ppm		3 ppm	
		1 ppm - 0 ppm	1 ppm - 0.04 ppm	2 ppm - 0 ppm	2 ppm - 0.04 ppm	3 ppm - 0 ppm	3 ppm - 0.04 ppm
F_00	without Filter (Natural Degradation)	2060	1760	2820	2520	3280	2980
F_02	~ 520 gr honeycombed Metal Surface (M.S.)	440	360	580	480	720	600
F_03	~520 gr (M.S.) + 24 gr CuO (4,4 %wt)	420	340	570	470	720	600
F_04	~520 gr (M.S.) + 24 gr NiO (4,7 %wt)	390	310	550	450	710	590
F_06	520 gr (M.S.) + 24 gr Mn2O3 (4,5 %wt)	410	330	570	470	720	600
F_07	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_05 (4,5 %wt)	490	400	650	540	810	680
F_08	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_06 (4,5 %wt)	480	390	640	530	800	670
F_10	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_08 (4,5 %wt)	510	420	670	560	830	700
F_11	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_09 (4,5 %wt)	380	300	540	440	700	580

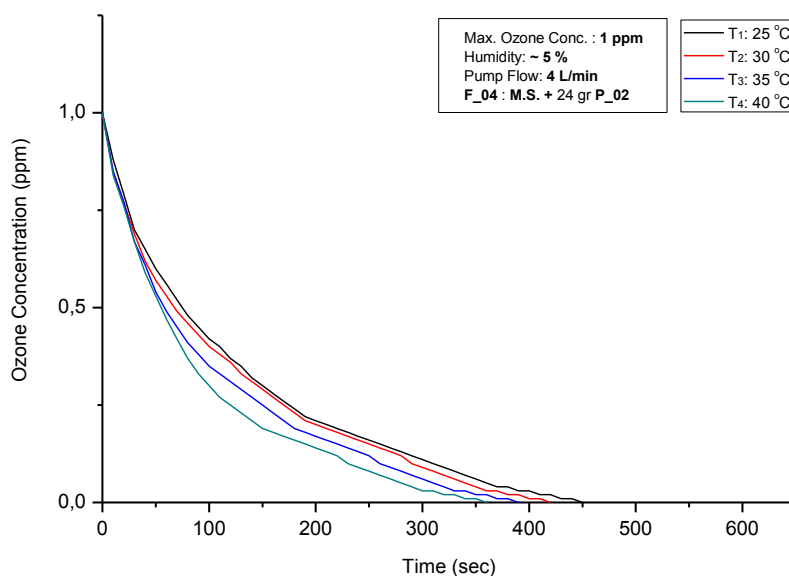
Συγκρίνοντας τους αντίστοιχους χρόνους στους πίνακες 5.2 και 5.5, παρατηρούμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας κατά **10 °C** επιφέρει μείωση στον συνολικό χρόνο κατά **60 δευτερόλεπτα** (1 λεπτό), ανεξαρτήτου της αρχικής συγκέντρωσης του όζοντος. Αυτό συνεπάγεται κέρδος περίπου **12-14 % για το 1 ppm**, **9-11 % για τα 2 ppm** και **7-9 % για τα 3 ppm**.

Τέλος, η ακόμα μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας του αέρα (T_4 : 40 °C) είναι πλέον φανερό ότι επιφέρει ακόμα μεγαλύτερο ρυθμό διάσπασης του όζοντος, επομένως περαιτέρω μείωση του συνολικού χρόνου. Γεγονός το οποίο επιβεβαιώνουν και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τα F_02, F_04 και F_11 τα αποτελέσματα των οποίων συνοψίζονται στον πίνακα 5.6.

Πίνακας 5.6

Temperature: 40 °C							
Φίλτρο (Filter)	(Substance)	Συνολικός απαιτούμενος χρόνος (sec) (Total Time)					
		1 ppm		2 ppm		3 ppm	
		1 ppm - 0 ppm	1 ppm - 0.04 ppm	2 ppm - 0 ppm	2 ppm - 0.04 ppm	3 ppm - 0 ppm	3 ppm - 0.04 ppm
F_02	~ 520 gr honeycombed Metal Surface (M.S.)	410	330	550	450	690	570
F_04	~520 gr (M.S.) + 24 gr NiO (4,7 %wt)	360	280	520	420	680	560
F_11	~520 gr (M.S.) + 24 gr P_09 (4,5 %wt)	350	270	510	410	670	550

Η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση του ρυθμού διάσπασης - αποδόμησης του όζοντος και μείωση του συνολικού χρόνου, όπως φαίνεται στο συγκεντρωτικό διάγραμμα αποδόμησης 1 ppm όζοντος με φίλτρο το F_04 συναρτήσει των διαφορετικών θερμοκρασιών (Διαγρ. 5.4).

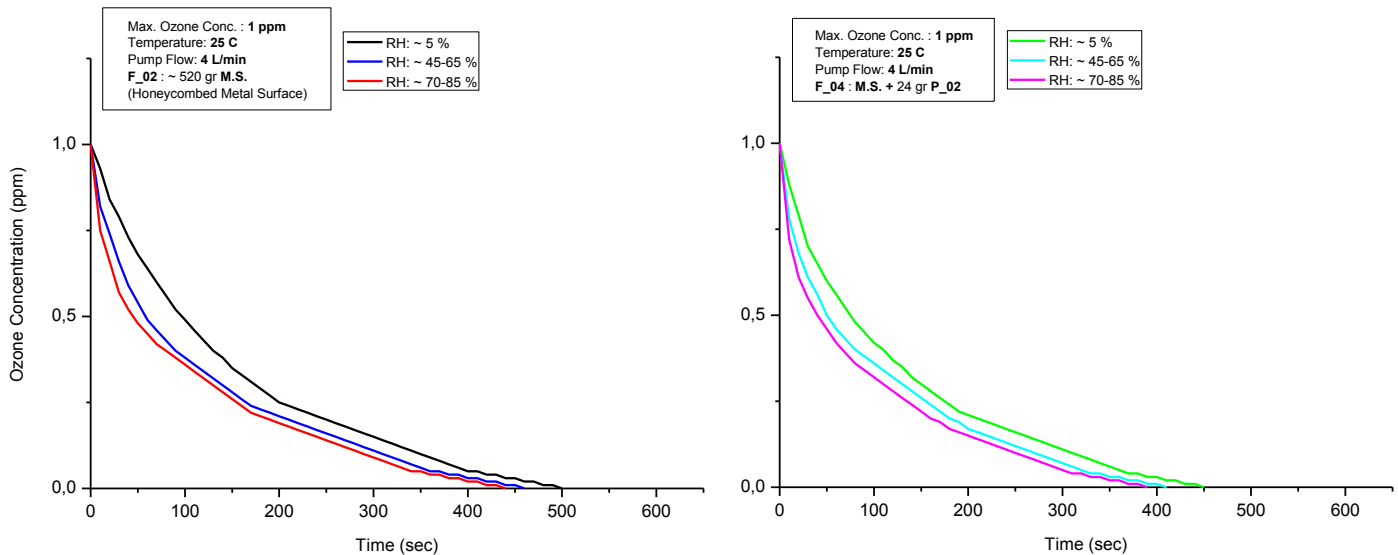


Διάγραμμα 5.4 Αποδόμηση 1 ppm όζοντος με φίλτρο F_04 και επίπεδα υγρασίας ~ 5 % συναρτήσει των διαφορετικών θερμοκρασιών του αέρα.

Το γεγονός αυτό, όπως προαναφέρθηκε, μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της κινητικής ενέργειας των μορίων του όζοντος μέσα στη διάταξη λόγω αύξησης της θερμοκρασίας, επομένως αύξηση και των πιθανών κρούσεων του με κάθε εμπόδιο μέσα σ' αυτή, οπότε και τελικά τη γρηγορότερη διάσπασή του.

5.2 Αποδόμηση όζοντος σε διαφορετικά επίπεδα υγρασίας.

Επιπλέον, εξετάστηκε η παράμετρος της υγρασίας. Κρατώντας σταθερή την θερμοκρασία του αέρα στους **25 °C** και επιλέγοντας την αρχική μεταλλική επιφάνεια **F_02** και το φίλτρο **F_04**, έγινε μέτρηση του χρόνου αποδόμησης του όζοντος για δύο διαφορετικά ποσοστά υγρασίας. Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται παρακάτω.



Διάγραμμα 5.5 Συνολικός απαιτούμενος χρόνος για την πλήρη αποδόμηση **1 ppm** όζοντος σε **T₁ = 25 °C** για το **F_02** (αριστερά) και το **F_04** (δεξιά), συναρτήσει των επιπέδων υγρασίας.

Στον πίνακα 5.7 συνοψίζονται οι συνολικά απαιτούμενοι χρόνοι για την πλήρη αποδόμηση του όζοντος, αλλά και για την αποδόμησή του σε ασφαλείς τιμές συγκέντρωσης (0.04 ppm), κάτω από τα επιτρεπτά για τον άνθρωπο όρια, όπως προκύπτουν από τα παραπάνω διαγράμματα.

Πίνακας 5.7

Temperature: 25 °C							
Φίλτρο (Filter)	(Substance)	Συνολικός απαιτούμενος χρόνος (sec) (Total Time)					
		RH: ~ 5 %		RH: ~ 45 - 65 %		RH: ~ 70 - 85 %	
		1 ppm - 0 ppm	1 ppm - 0.04 ppm	2 ppm - 0 ppm	2 ppm - 0.04 ppm	3 ppm - 0 ppm	3 ppm - 0.04 ppm
F_02	~ 520 gr honeycombed Metal Surface (M.S.)	500	420	460	380	440	360
F_04	~520 gr (M.S.) + 24 gr NiO (4,7%wt)	450	370	410	330	390	310

Παρατηρήθηκε ότι, η ύπαρξη υγρασίας επιφέρει αποδόμηση του όζοντος, επηρεάζοντας τον συνολικό απαιτούμενο χρόνο αποδόμησής του. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην

παρουσία πολύ δραστικών ριζών υδροξυλίου (OH⁻) και την αντίδραση αυτών με τα μόρια του όζοντος (κεφ. 1, Αντ. 1.21, 1.22), έχοντας ως επακόλουθο τον σχηματισμό οξυγόνου.

Επαναλαμβάνοντας τις ίδιες μετρήσεις σε θερμοκρασία εισαγόμενου αέρα T₂= 30 °C, προέκυψαν τα αποτελέσματα του πίνακα 5.8.

Πίνακας 5.8

Temperature: 30 °C							
Φίλτρο (Filter)	(Substance)	Συνολικός απαιτούμενος χρόνος (sec) (Total Time)					
		RH: ~ 5 %		RH: ~ 45 - 65 %		RH: ~ 70 - 85 %	
		1 ppm - 0 ppm	1 ppm - 0.04 ppm	2 ppm - 0 ppm	2 ppm - 0.04 ppm	3 ppm - 0 ppm	3 ppm - 0.04 ppm
F_02	~ 520 gr honeycombed Metal Surface (M.S.)	470	390	430	350	410	330
F_04	~520 gr (M.S.) + 24 gr NiO (4,7 %wt)	420	340	380	300	360	280

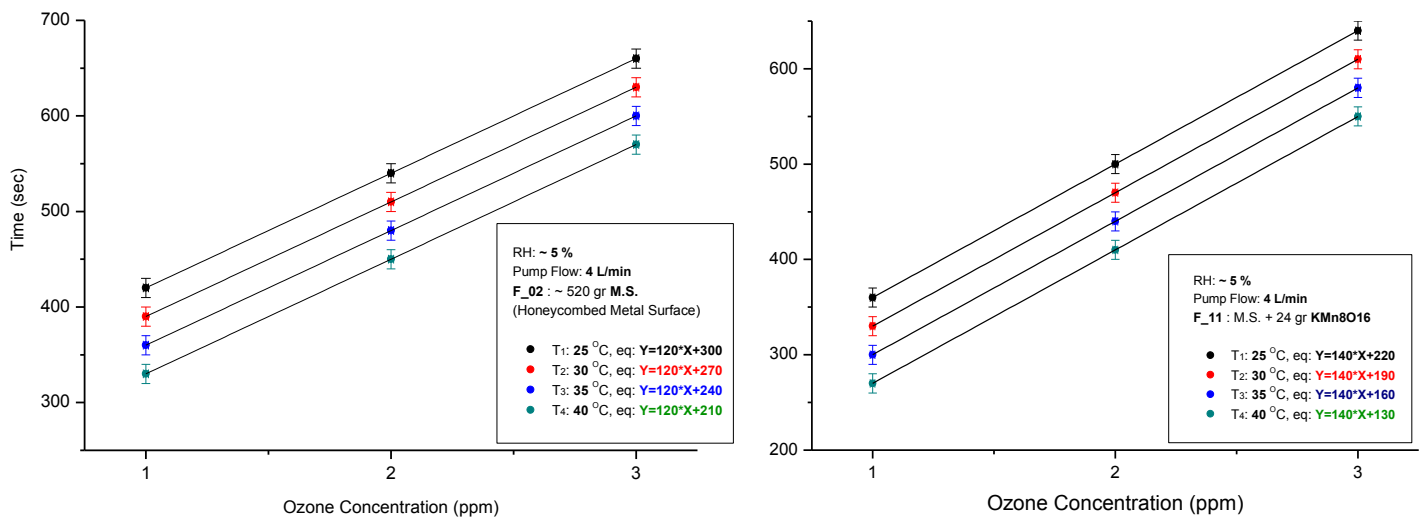
Στους δύο αυτούς πίνακες παρατηρούμε ότι, ανεξαρτήτου της θερμοκρασίας και του φίλτρου η αύξηση της υγρασίας κατά περίπου 50 % επιφέρει μείωση **40 δευτερολέπτων** του απαιτούμενου χρόνου αποδόμησης, ενώ η περαιτέρω αύξησή της κατά ακόμα περίπου 25 % επιφέρει επιπλέον μείωση **20 δευτερολέπτων**. Σε ποσοστό κέρδους αυτό μεταφράζεται σε περίπου **8 %** και **12 %**, αντίστοιχα. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο μηχανισμός αποδόμησης του όζοντος με την παρουσία υγρασίας είναι ανεξάρτητος της παρουσίας καταλύτη και δρα αυτοτελώς και ως συνάρτηση των δραστικών ριζών υδροξυλίου (OH⁻).

Αξίζει να σημειωθεί ότι όσον αφορά την παράμετρο της υγρασίας, η διερεύνησή μας έγινε μόνο για συγκέντρωση όζοντος **1 ppm**. Αυτό διότι, εφόσον ο εισαγόμενος πλέον αέρας στη διάταξη είχε υψηλά επίπεδα υγρασίας (ως και 85 %) εμφανιζόταν δυσλειτουργία στο στάδιο παραγωγής του όζοντος από τη διάταξη της κορόνας. Ήταν αδύνατον να παραχθεί συγκέντρωση όζοντος άνω των 1.5 ppm, αν και η εφαρμοζόμενη ένταση ρεύματος στη διάταξη της κορόνας ξεπερνούσε τα 2.5 Amp. Αυτό οφείλετε στο γεγονός ότι λόγω ύπαρξης της υγρασίας δημιουργείται τόξο (βραχυκύκλωμα) πάνω από τη διάταξη της κορόνας οπότε η τελευταία αφού δεν διαρρέεται από ρεύμα αδυνατεί να λειτουργήσει κανονικά.

5.3 Ανάλυση - Σχολιασμός.

Εστιάζοντας κυρίως στους χρόνους αποδόμησης του όζοντος σε ασφαλείς τιμές συγκέντρωσης (0.04 ppm) για τον άνθρωπο και συγκρίνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει η παρακάτω ανάλυση τόσο για την πρότυπη πειραματική διάταξη όσο και για τα διάφορα υλικά (οξειδία - κράματα) που μελετήθηκαν ως φίλτρα αποδόμησης του όζοντος.

Στο διάγραμμα 5.6 συγκεντρώνονται οι συνολικά απαιτούμενοι χρόνοι αποδόμησης του όζοντος (ως την τιμή 0.04 ppm) για το φίλτρο **F_02** (αριστερά) και για το **F_11** (δεξιά) με σταθερά επίπεδα υγρασίας ~ 5 %, συναρτήσει των διαφορετικών συγκεντρώσεων όζοντος, σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 30, 35 και 40 °C).



Διάγραμμα 5.6 Απαιτούμενος χρόνος για την αποδόμηση όζοντος (ως την τιμή 0.04 ppm) με το φίλτρο **F_02** (αριστερά) και για το **F_11** (δεξιά), σε RH= ~ 5 % συναρτήσει των διαφορετικών συγκεντρώσεων όζοντος για τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε κάθε μια από τις θερμοκρασίες στις οποίες διεξήχθησαν τα πειράματα. Καταγράφεται πως ανεξαρτήτου θερμοκρασίας ο διπλασιασμός και τριπλασιασμός της αρχικής συγκέντρωσης όζοντος που καλείται να αποδομηθεί επηρεάζει τον απαιτούμενο χρόνο αποδόμησης του. Για κάθε φίλτρο, ανεξαρτήτου της τιμής της θερμοκρασίας, η αποδόμηση είναι γραμμική συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης (στο εκάστοτε διάγραμμα εμφανίζεται η ίδια κλίση σε όλες τις ευθείες ελαχίστων τετραγώνων).

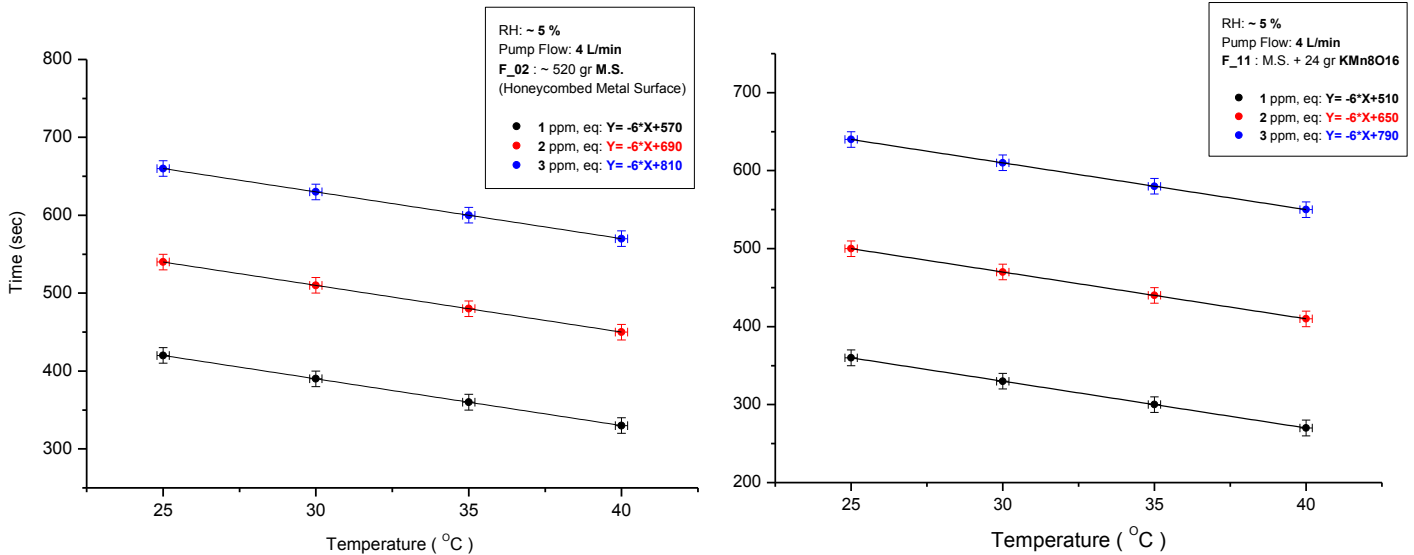
Για την αποδόμηση 1 ppm όζοντος επιπλέον κάθε φορά, απαιτούνται ακόμα 120 δευτερόλεπτα ώστε να αποδομηθεί. Παραδείγματος χάριν για το **F_02** σε θερμοκρασία 25 °C (μαύρο χρώμα) για **1 ppm: $t_1=420$ sec**, για **1+1=2 ppm: $t_2=420+120=540$ sec** και για **2+1=3 ppm: $t_3=540+120=660$ sec**. Αντίστοιχη συμπεριφορά εμφανίζεται και στις υπόλοιπες θερμοκρασίες, γεγονός που επιβεβαιώνει τον ανεξάρτητο και σταθερό ρόλο του παράγοντα θερμοκρασία.

Συνεπώς, βρέθηκε μια γραμμική σχέση που διέπει τον απαιτούμενο χρόνο αποδόμησης του όζοντος συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης που καλείται να αποδομηθεί και είναι:

$$\text{Time} = A_f * \text{Initial Concentration} + C_1 \quad (5.a)$$

όπου ο συντελεστής A_f εξαρτάται από το φίλτρο και η σταθερά C_1 από τις υπόλοιπες παραμέτρους.

Στο διάγραμμα 5.7 καταγράφονται συγκεντρωτικά οι συνολικά απαιτούμενοι χρόνοι αποδόμησης του όζοντος (ως την τιμή 0.04 ppm) για το φίλτρο **F_02** (αριστερά) και για το **F_11** (δεξιά) με σταθερά επίπεδα υγρασίας ~ 5 %, συναρτήσεως των διαφορετικών θερμοκρασιών, στις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις όζοντος.



Διάγραμμα 5.7 Απαιτούμενος χρόνος για την αποδόμηση όζοντος (ως την τιμή 0.04 ppm) με το φίλτρο **F_02** (αριστερά) και για το **F_11** (δεξιά), σε RH= ~ 5 % συναρτήσεως των διαφορετικών θερμοκρασιών για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις όζοντος.

Κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε κάθε μια από τις αρχικές συγκεντρώσεις όζοντος στις οποίες διεξήχθησαν τα πειράματα.

Παρατηρούμε πως ανεξαρτήτου αρχικής συγκέντρωσης, η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 5 °C κάθε φορά επηρεάζει γραμμικά τον απαιτούμενο χρόνο αποδόμησης του όζοντος. Ανεξαρτήτου αρχικής συγκέντρωσης, η κλίση στις ευθείες ελαχίστων τετραγώνων στο διάγραμμα 5.7 είναι η ίδια, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι ο μηχανισμός αποδόμησης του όζοντος λόγω της παραμέτρου της θερμοκρασίας είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης όζοντος.

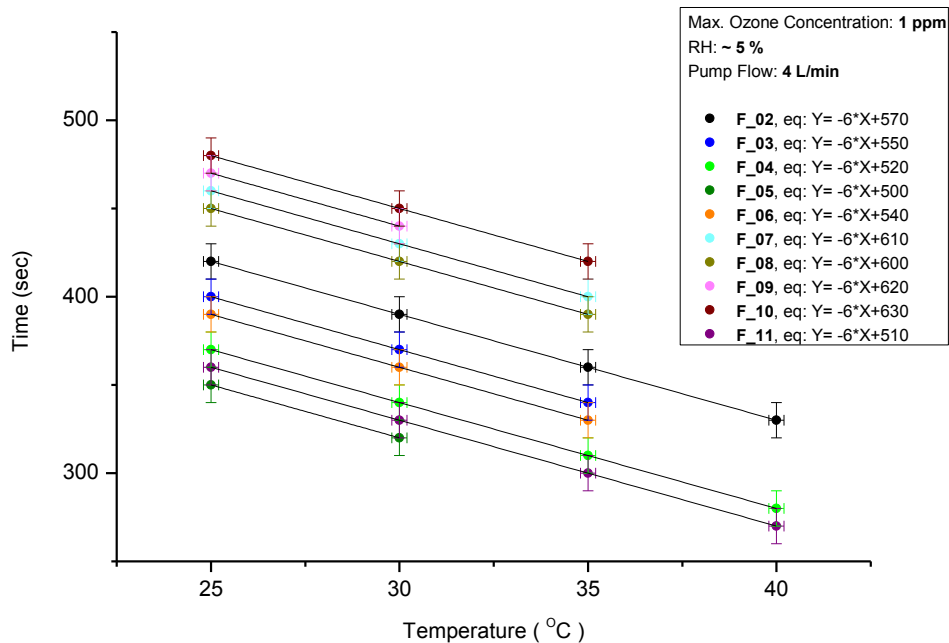
Για την αποδόμηση ίδιας συγκέντρωσης όζοντος σε θερμοκρασία κατά 5 βαθμούς αυξημένη, απαιτούνται **30 δευτερόλεπτα λιγότερα** ώστε να αποδομηθεί. Παραδείγματος χάριν για το φίλτρο **F_02**, για συγκέντρωση **1 ppm** (μαύρο χρώμα) σε θερμοκρασία **25 °C**: $t_1=420$ sec, για $25+5=30$ °C: $t_2=420-30=390$ sec, για $30+5=35$ °C: $t_3=390-30=360$ sec και για $35+5=40$ °C: $t_4=360-30=330$ sec. Δηλαδή $t_1(30$ °C) = $t_1(25$ °C) - 30 sec και $t_1(35$ °C) = $t_1(30$ °C) - 30 sec.

Ομοίως, αντίστοιχη συμπεριφορά εμφανίζεται και στις υψηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος, οπότε και προκύπτει μια συνάρτηση της μορφής:

$$t_x[25 + n \cdot 5] = t_x[25 + (n - 1) \cdot 5] - 30 \text{ sec} \quad (5.b)$$

όπου $n \geq 1$.

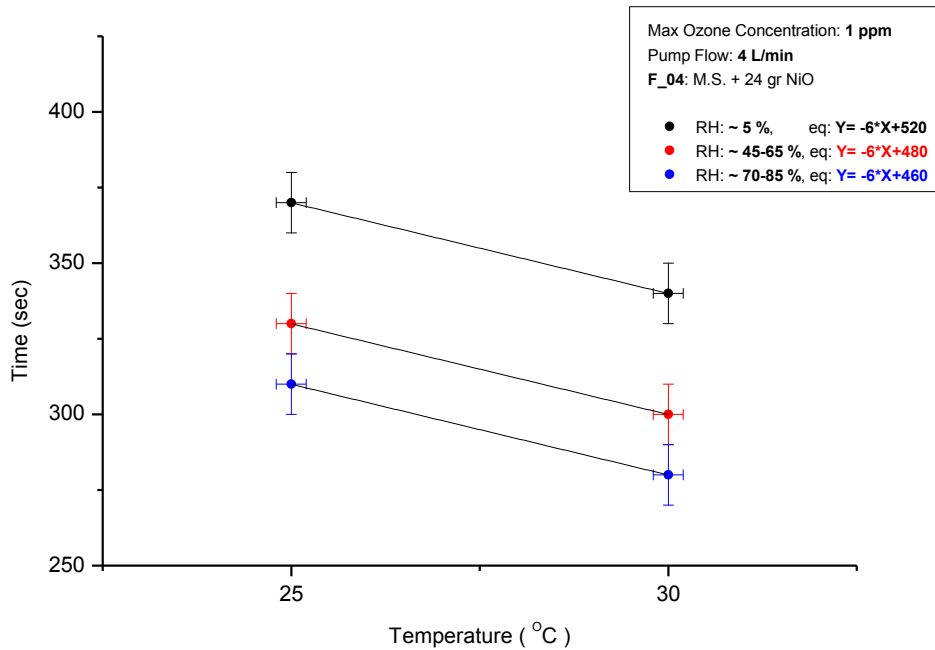
Στο διάγραμμα 5.8 συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που καταγράφηκαν για αρχική συγκέντρωση όζοντος **1 ppm**, με σταθερά επίπεδα υγρασίας $\sim 5\%$, συναρτήσεως των διαφορετικών θερμοκρασιών, για όλα τα διαφορετικά φίλτρα.



Διάγραμμα 5.8 Απαιτούμενος χρόνος για την αποδόμηση (ως την τιμή 0.04 ppm) **1 ppm** όζοντος σε RH= $\sim 5\%$ συναρτήσεως των διαφορετικών θερμοκρασιών για όλα τα διαφορετικά φίλτρα.

Το κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε κάθε διαφορετικό *φίλτρο*. Σε όλα τα φίλτρα παρατηρείται η ίδια γραμμική συμπεριφορά της θερμοκρασίας με την ίδια εξίσωση $Y = -6X + K$ να προκύπτει από την ευθεία ελαχίστων τετραγώνων. Αντίστοιχα αποτελέσματα εμφανίζονται και στις υπόλοιπες συγκεντρώσεις (2 και 3 ppm) στις οποίες και ελέγχθηκε το εκάστοτε φίλτρο, γεγονός που επιβεβαιώνει τα προηγούμενα συμπεράσματα.

Στο διάγραμμα 5.9 συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για αρχική συγκέντρωση όζοντος **1 ppm**, για το φίλτρο **F_04**, συναρτήσεως των διαφορετικών θερμοκρασιών, για διαφορετικά επίπεδα υγρασίας.



Διάγραμμα 5.9 Απαιτούμενος χρόνος για την αποδόμηση (ως την τιμή 0.04 ppm) **1 ppm** όζοντος για το φίλτρο **F_04**, συναρτήσε των διαφορετικών θερμοκρασιών, για διαφορετικά επίπεδα υγρασίας.

Κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε κάθε διαφορετικό επίπεδο υγρασίας στο οποία έγιναν οι μετρήσεις. Η κλίση στις ευθείες ελαχίστων τετραγώνων στο διάγραμμα 5.9 είναι η ίδια για τα διαφορετικά επίπεδα υγρασίας και μάλιστα εξακολουθεί να έχει την ίδια τιμή ($\lambda = -6$).

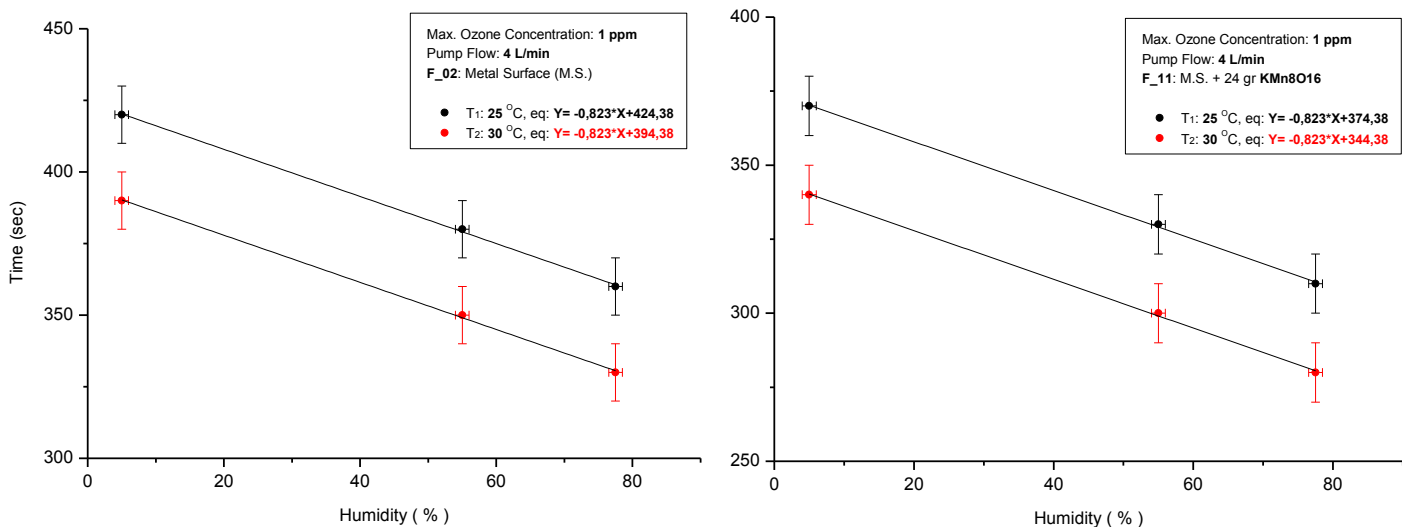
Από τα τρία τελευταία διαγράμματα παρατηρούμε ότι ανεξαρτήτου της αρχικής συγκέντρωσης όζοντος, του φίλτρου αποδόμησής του και τα επίπεδα υγρασίας μέσα στην πειραματική διάταξη, η παράμετρος της **θερμοκρασίας του αέρα** μέσα στη διάταξη εμφανίζει την ίδια γραμμική συμπεριφορά έναντι του όζοντος.

Συμπερασματικά λοιπόν, προκύπτει μία χρήσιμη γραμμική σχέση που διέπει τον απαιτούμενο χρόνο αποδόμησης του όζοντος συναρτήσε της θερμοκρασίας του αέρα μέσα στη διάταξη:

$$\text{Time} = -6 * \text{Temperature} + C_2 \quad (5.c)$$

όπου το C_2 είναι μια σταθερά που εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση όζοντος και από το επίπεδο υγρασίας μέσα στην διάταξη και δευτερευόντως από το εκάστοτε φίλτρο.

Τέλος, στο διάγραμμα 5.10 συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για αρχική συγκέντρωση όζοντος **1 ppm**, για το φίλτρο **F_02** (αριστερά) και για το **F_11** (δεξιά), συναρτήσει των διαφορετικών επιπέδων υγρασίας, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 5.10 Απαιτούμενος χρόνος για την αποδόμηση (ως τα επιτρεπτά όρια) **1 ppm** όζοντος για το φίλτρο **F_02** (αριστερά) και για το **F_11** (δεξιά), συναρτήσει των διαφορετικών επιπέδων υγρασίας, για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.

Κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε κάθε μια από τις *θερμοκρασίες* στις οποίες διεξήχθησαν οι μετρήσεις. Παρατηρούμε πως ανεξαρτήτου θερμοκρασίας, η αύξηση των επιπέδων υγρασίας επηρεάζει τον χρόνο αποδόμησης του όζοντος. Η αύξησή της κατά περίπου 22.5 % κάθε φορά, επιφέρει μείωση περίπου **20 δευτερολέπτων** στον συνολικά απαιτούμενο χρόνο αποδόμησης.

Παραδείγματος χάριν για το φίλτρο **F_02** σε θερμοκρασία **25 °C** (μαύρο χρώμα) για RH ~ 5 %: **t₁=370 sec**, για RH ~ 5+50=**55 %**: **t₂=370-40=330 sec** και για RH ~ 45+22.5=**77.5 %**: **t₂=330-20=310 sec**. Αντίστοιχα σε θερμοκρασία **30 °C** (κόκκινο χρώμα) για RH ~ 5 %: **t₁=340 sec**, για RH ~ 5+50=**55 %**: **t₂=340-40=300 sec** και για RH ~ 45+22.5=**77.5 %**: **t₂=300-20=280 sec**.

Δηλαδή $t_1(55\%) = t_1(5\%) - 40\text{ sec}$ και $t_1(77.5\%) = t_1(55\%) - 20\text{ sec}$. Συμπερασματικά προκύπτει μια συνάρτηση της μορφής:

$$t_x[5 + n \cdot 22.5] = t_x[5 + (n - 1) \cdot 22.5] - 20\text{ sec} \quad (5.d)$$

όπου $n \geq 1$.

Ακόμη, από το διάγραμμα 5.10 προκύπτει μία επίσης γραμμική σχέση που διέπει τον απαιτούμενο χρόνο αποδόμησης του όζοντος συναρτήσει της υγρασίας μέσα στην πειραματική διάταξη (σχ. 5.e).

$$\text{Time} = - 0.823 * \text{Humidity} + C_3 \quad (5.e)$$

όπου C_3 είναι μια σταθερά που εξαρτάται από την θερμοκρασία του αέρα μέσα στη διάταξη.

Όπως προαναφέρθηκε ήταν αδύνατον με τα τεχνικά μέσα και την συγκεκριμένη διάταξη να φθάσουμε σε υψηλότερη συγκέντρωση όζοντος ενώ ταυτόχρονα τα επίπεδα υγρασίας να είναι υψηλά, οπότε και δεν υπάρχει σαφής πρόβλεψη του βαθμού εξάρτησης της παραμέτρου της υγρασίας από την αρχική συγκέντρωση όζοντος. Οι μέχρι τώρα όμως ενδείξεις μας επιτρέπουν να συμπεράνουμε ότι τόσο η υγρασία όσο και η αρχική συγκέντρωση όζοντος είναι παράμετροι που δρουν εντελώς ανεξάρτητα, όπως και αυτή της θερμοκρασίας του αέρα.

Θεωρώντας λοιπόν πως η κάθε μια από τις τρεις βασικές μεταβλητές είναι ανεξάρτητη από τις άλλες δύο και οι τρεις συμβάλουν στον τελικό απαιτούμενο χρόνο αποδόμησης, μπορούμε συνοψίζοντας να αθροίσουμε τις διαφορετικές γραμμικές σχέσεις παραμετροποιώντας πλήρως την πειραματική μας διάταξη. Προκύπτει λοιπόν η σχέση:

$$\text{Time} = A_f * X_1 - 6 * X_2 - 0.823 * X_3 + C \quad (5.f)$$

Όπου: **Time** είναι ο απαιτούμενος χρόνος αποδόμησης του όζοντος, σε **sec**.

X_1 είναι η αρχική συγκέντρωση όζοντος, σε **ppm** (*Initial Ozone Concentration*).

X_2 είναι θερμοκρασία του αέρα μέσα στη διάταξη, σε **°C** (*Temperature of Air*).

X_3 είναι η τιμή της απόλυτης υγρασίας της ατμόσφαιρας μέσα στη διάταξη, σε **ποσοστό %** (*Relative Humidity*).

ο συντελεστής **A_f** εξαρτάται από το φίλτρο και η σταθερά **C** από τις υπόλοιπες παραμέτρους.

Μια εμπειρική μαθηματική σχέση ιδιαίτερα χρήσιμη για την **προσέγγιση** του χρόνου που απαιτείται ώστε να αποδομηθεί συγκεκριμένη συγκέντρωση όζοντος σε ασφαλείς τιμές συγκέντρωσης (0.04 ppm), κάτω από τα επιτρεπτά για τον άνθρωπο όρια (0.05 ppm) ή και πλήρως (0 ppm), σε μελλοντική χρήση της διάταξης αυτής.

Συνοψίζοντας, με τα μέχρι τώρα πειραματικά αποτελέσματα της συγκεκριμένης διάταξης και τα συγκεκριμένα τεχνικά μέσα που διαθέτουμε έχουμε πετύχει:

σε θερμοκρασία **25 °C**, με την (αρχική) Μεταλλική Επιφάνεια (Μ.Ε.) (**F_02**) τους εξής χρόνους:

αποδόμηση 1 ppm : $t_1 = 500 \text{ sec} / 420 \text{ sec}$.

αποδόμηση 2 ppm : $t_2 = 640 \text{ sec} / 540 \text{ sec}$.

αποδόμηση 3 ppm : $t_3 = 780 \text{ sec} / 660 \text{ sec}$.

Το πράσινο χρώμα αντιστοιχεί στον χρόνο που απαιτείται για την την αποδόμηση του όζοντος σε ασφαλείς τιμές συγκέντρωσης (0.04 ppm), κάτω από τα επιτρεπτά όρια για τον άνθρωπο.

Λόγω αύξησης της θερμοκρασίας (σχέση 5.b) και της αύξησης της υγρασίας (σχέση 5.d) και με το γεγονός ότι πρόκειται για ανεξάρτητες μεταβλητές ο **μικρότερος** χρόνος αποδόμησης που πετύχαμε (στις ακραίες συνθήκες λειτουργίας της διάταξης) είναι:

1 ppm : $t_1 = 500 - 90 - 60 = 350$ sec / $420 - 90 - 60 = 270$ sec, σε $T_4: 40^\circ\text{C}$ και $RH: \sim 70-85\%$
2 ppm : $t_2 = 640 - 90 - 60 = 490$ sec / $540 - 90 - 60 = 390$ sec, σε $T_4: 40^\circ\text{C}$ και $RH: \sim 70-85\%$
3 ppm : $t_3 = 780 - 90 - 60 = 630$ sec / $660 - 90 - 60 = 510$ sec, σε $T_4: 40^\circ\text{C}$ και $RH: \sim 70-85\%$

Ενώ και με την επίστρωση 24 gr καταλύτη (NiO) πάνω στην μεταλλική επιφάνεια η μείωση είναι ακόμα μεγαλύτερη (τουλάχιστον για τις μικρότερες συγκεντρώσεις όζοντος).

Δηλαδή, για τις ίδιες συνθήκες οι τελικοί χρόνοι είναι:

1 ppm : $t_1 = 350 - 50 = 300$ sec / $270 - 50 = 220$ sec (< 4 min).
2 ppm : $t_2 = 490 - 30 = 460$ sec / $390 - 30 = 360$ sec (~ 6 min).
3 ppm : $t_3 = 630 - 10 = 620$ sec / $510 - 10 = 500$ sec (~ 8 min).

Βέβαια, με το φίλτρο **F_11** [φίλτρο στο οποίο το μαγγάνιο συμμετέχει στην κρυσταλλική δομή σε οξειδωτική κατάσταση κυρίως +4] πετυχαίνουμε μείωση του συνολικού χρόνου αποδόμησης κατά ακόμα 10 δευτερόλεπτα (1 ppm: **210** sec, 2 ppm: **350** sec και 3 ppm: **490** sec). Με την προσπάθεια αυτή έγινε κατορθωτό να εξετάσουμε (σε μια πρώτη προσέγγιση) την δράση του μαγγανίου οξειδωτική κατάσταση +4, έναντι του όζοντος. Φαίνεται ότι η ύπαρξή του επιφέρει τα μέγιστα στην καταλυτική αποδόμηση του όζοντος γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται από τα βιβλιογραφικά δεδομένα και τις αντιδράσεις 2.4 - 2.6.

Κατατάσσεται δε, ως το καλύτερο φίλτρο για την καταλυτική αποδόμηση του όζοντος **P_09 > NiO > Mn₂O₃ > CuO** επαληθεύοντας τα βιβλιογραφικά δεδομένα, με το MnO_2 να εμφανίζεται ως ο καλύτερος καταλύτης έναντι του όζοντος. Βέβαια η ύπαρξη καλίου στη δομή του υλικού επιβάλει την περαιτέρω επεξεργασία και μελέτη του.

Όλα τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο συνολικά απαιτούμενος χρόνος αποδόμησης του όζοντος μπορεί να μειωθεί ακόμα περισσότερο, αλλά τεχνικοί και χρονικοί περιορισμοί δεν μας επέτρεψαν την περαιτέρω διερεύνηση. Τα τεχνικά προβλήματα που εμφανίζονται στη συγκεκριμένη διάταξη σε μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασίας του αέρα ή/και της υγρασίας, έχουν ληφθεί υπ' όψιν στον σχεδιασμό και την κατασκευή μιας επόμενης διάταξης με βελτιωμένο σχεδιαστικό και λειτουργικό μηχανισμό. Μια τέτοια προτίθεται να κατασκευαστεί σύντομα από την εργαστηριακή ομάδα "TCM&D Group" και να ενσωματωθεί στις ήδη υπάρχουσες εγκαταστάσεις των "Demo Houses" που λειτουργούν στο Τεχνολογικό Πάρκο του Ι.Τ.Ε.

Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία είχε ως αντικείμενο την μελέτη διαφόρων μετάλλων μετάπτωσης (Cu, Ni, Mn) υπό μορφή οξειδίων αλλά και συνδυασμένα υπό μορφή κράματος, ώστε να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα (καταλύτες) αποδόμησης του όζοντος σε μια πρότυπη διάταξη απορρύπανσης του αέρα εσωτερικών χώρων.

Μια ολοκληρωμένη πρότυπη διάταξη απορρύπανσης του αέρα εσωτερικών χώρων με τη χρήση όζοντος, η οποία ταυτόχρονα αποδομεί την περίσσεια συγκέντρωση όζοντος για τη διασφάλιση ακίνδυνων για τον άνθρωπο ορίων. Ανώτερος σκοπός η κατασκευή μιας πρωτότυπης συσκευής με βιομηχανικές προδιαγραφές για την μελλοντική εμπορική εκμετάλλευσή της.

Όσον αφορά τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης CuO, NiO και Mn₂O₃ επιβεβαιώθηκε πλήρως η καταλυτική τους συμπεριφορά έναντι του όζοντος με σειρά δραστηριότητας **NiO > Mn₂O₃ > CuO**, με το οξείδιο του νικελίου να έχει τα καλύτερα αποτελέσματα. Παράλληλα, αποδείχθηκε ότι η δομή KMn₈O₁₆ έχει ακόμα καλύτερη δράση έναντι του όζοντος, επιβεβαιώνοντας το γεγονός ότι η ύπαρξη μαγγανίου σε οξειδωτική κατάσταση +4 υπερτερεί στην καταλυτική αποδόμηση του όζοντος. Βέβαια η ύπαρξη καλίου στη δομή του υλικού επιβάλλει την περαιτέρω επεξεργασία και μελέτη του.

Όσον αφορά τον συνδυασμό αυτών και την **σύνθεση τους υπό μορφή κράματος** διαπιστώσαμε ότι με την συγκεκριμένη τεχνική σύνθεσης, σ' αυτές τις συνθήκες, με αυτά τα αντιδραστήρια και ανεξαρτήτως της αρχικής αναλογίας των πρόδρομων διαλυμάτων, ευνοείτε ο σχηματισμός του κρυσταλλικού spinel **CuNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄**. Πρόκειται για μια δομή, σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, πολύ συμπαγής (ccp) στην οποία δημιουργούνται ατέλειες-ασυνέχειες τέτοιες ώστε άτομα μονοσθενικού χαλκού καταλαμβάνουν τις εξωτερικές-επιφανειακές θέσεις της κρυσταλλικής δομής, με αποτέλεσμα τα υπόλοιπα άτομα που συμμετέχουν στη δομή με μεγαλύτερο σθένος (νικέλιο και μαγγάνιο) να εγκλωβίζονται στο εσωτερικό της δομής.

Λόγω των συγκεκριμένων ιδιομορφιών της δομής, τα άτομα νικελίου και μαγγανίου δεν έρχονται ουσιαστικά σε επαφή με το όζον, οπότε και δεν συνεισφέρουν στην καταλυτική διάσπασή του. Το γεγονός αυτό εξηγεί γιατί το αποτέλεσμα της καταλυτικής διάσπασης του όζοντος από τη συγκεκριμένη δομή δεν ήταν το προσδοκώμενο.

Παράλληλα, έγινε λεπτομερής διερεύνηση των παραμέτρων της αρχικής συγκέντρωσης του όζοντος, της θερμοκρασίας του αέρα και της υγρασίας μέσα στην διάταξη για την συνεισφορά τους στον συνολικό χρόνο αποδόμησης του όζοντος.

Στο στάδιο της αποδόμησης του όζοντος, το οποίο αποτελεί την καινοτομία του όλου εγχειρήματος, αποδείχθη ότι ανεξαρτήτως καταλύτη, οι συγκεκριμένοι παράμετροι δρουν ανεξάρτητα και αθροιστικά, καταλήγοντας στην ακόλουθη σχέση:

$$\text{Time} = A_f * X_1 - 6 * X_2 - 0.823 * X_3 + C$$

Όπου:

Time είναι ο απαιτούμενος χρόνος αποδόμησης του όζοντος, σε **sec**.

X₁ είναι η αρχική συγκέντρωση όζοντος, σε **ppm** (*Initial Ozone Concentration*).

X₂ είναι θερμοκρασία του αέρα μέσα στη διάταξη, σε **°C** (*Temperature of Air*).

X₃ είναι η τιμή της απόλυτης υγρασίας της ατμόσφαιρας μέσα στη διάταξη, σε **ποσοστό %** (*Relative Humidity*).

ο συντελεστής **A_f** εξαρτάται από το φίλτρο και η σταθερά **C** από τις υπόλοιπες παραμέτρους.

Μια εμπειρική μαθηματική σχέση ιδιαίτερα χρήσιμη για την **προσέγγιση** του χρόνου που απαιτείται ώστε να αποδομηθεί συγκεκριμένη συγκέντρωση όζοντος σε ασφαλείς τιμές συγκέντρωσης (0.04 ppm), κάτω από τα επιτρεπτά για τον άνθρωπο όρια (0.05 ppm) ή και πλήρως (0 ppm), σε μελλοντική χρήση της διάταξης αυτής. Μια σχέση η οποία ισχύει σε δεδομένες συνθήκες λειτουργίας της διάταξης για κάθε φίλτρο.

Παρά του ότι καταφέραμε ένα ικανοποιητικό βαθμό αποδόμησης, αυτός σίγουρα δέχεται βελτίωση, για τα πρότυπα μιας εμπορικής συσκευής, γεγονός το οποίο σηματοδοτεί την ανάγκη περαιτέρω διερεύνησης στο πεδίο αυτό.

Μία πιθανή πρόταση (με τα συγκεκριμένα δεδομένα) για την επίλυσή του θα ήταν η αύξηση της ποσότητας καταλύτη. Παραδείγματος χάριν ο διπλασιασμός της ποσότητας NiO αλλά ταυτόχρονα αύξηση (διπλασιασμός) και των τεμαχίων της αρχικής μεταλλικής επιφάνειας ώστε ο καταλύτης να έχει μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια και όχι να συσσωρεύεται. Χρήση δηλαδή 48 gr NiO προσκολλημένα πάνω σε 30 τεμάχια Μ.Ε., γεγονός το οποίο έχει τα εξής επακόλουθα:

Πρώτον η αύξηση της μεταλλικής επιφάνειας στην οποία θα προσκρούει το όζον, έχει ως αποτέλεσμα την διόγκωση των διαστάσεων του μηχανισμού, επομένως περιορισμό στις επιλογές εγκατάστασής του σε μικρής χωρητικότητας χώρους. (Γεγονός το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ήσσονος σημασίας).

Δεύτερον, πρέπει να προβλεφθεί η δυνατότητα μεγαλύτερης άντλησης, ώστε ο αέρας να μπορεί να ανακυκλωθεί μέσα στη διάταξη, το οποίο όμως εισάγει έναν καινούργιο παράγοντα έναντι του συνολικού χρόνου αποδόμησης του όζοντος.

Μια εναλλακτική πρόταση θα μπορούσε να είναι ο διαφορετικός τρόπος σύνθεσης των συγκεκριμένων κόνεων. Επειδή τα συγκεκριμένα οξειδία σχεδιάζονται, συνθέτονται και προορίζονται για να καταλύουν, ίσως ένας διαφορετικός τρόπος σύνθεσης ή η περαιτέρω επεξεργασία τους ώστε να αποκτήσουν μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια (νανοδομές) και μέγεθος πόρων θα συνέβαλε θετικά προς την ζητούμενη κατεύθυνση.

Τέλος, η εξέταση και η χρήση διαφορετικών συνδυασμών των συγκεκριμένων μετάλλων, ή ακόμα και η χρήση διαφορετικών μετάλλων (μετάπτωσης ή ευγενών) ως φίλτρα αποδόμησης του όζοντος, ίσως έχει ακόμα καλύτερα αποτελέσματα προς τη μείωση του συνολικού χρόνου αποδόμησης.

Η πειραματική μας διάταξη, χρήζει περαιτέρω διερεύνησης (σχεδιαστικής και κατασκευαστικής), παρόλα αυτά θεωρούμε ότι έχουν τεθεί ισχυρά θεμέλια για την κατασκευή και εμπορική εκμετάλλευση του πρότυπου μηχανισμού απολύμανσης αέρα εσωτερικών χώρων.

Για την επίτευξη του αρχικού μας στόχου, επόμενο βήμα μας αποτελεί η σχεδίαση εκ νέου της συγκεκριμένης διάταξης και η εγκατάστασή της στο νέο πειραματικό εγχείρημα του εργαστηρίου με την ονομασία "Green Demo Houses" που λειτουργεί στο Τεχνολογικό Πάρκο του Ι.Τ.Ε.

Πρόκειται για δύο πρότυπες οικίες, οι οποίες κατασκευάστηκαν ώστε να ικανοποιήσουν τη διερεύνηση της διαχείρισης της ποιότητας αέρα εσωτερικού χώρου μέσω φωτοκαταλυτικών επιστρώσεων καθώς και με το πρότυπο σύστημα διαχείρισης του αέρα με όζον. Στη μία από τις δύο, στο "Πράσινο Σπίτι", στο οποίο υπάρχουν ήδη οι επιστρώσεις των φωτοκαταλυτικών υλικών στους τοίχους και στην οροφή, θα γίνει και η εν λόγω εγκατάσταση, προκειμένου να γίνει σύγκριση της ποιότητας του αέρα με τη δεύτερη, τη "Συμβατική Οικία", μέσω αισθητήρων αερίων (VOCs, CO₂, NO_x).



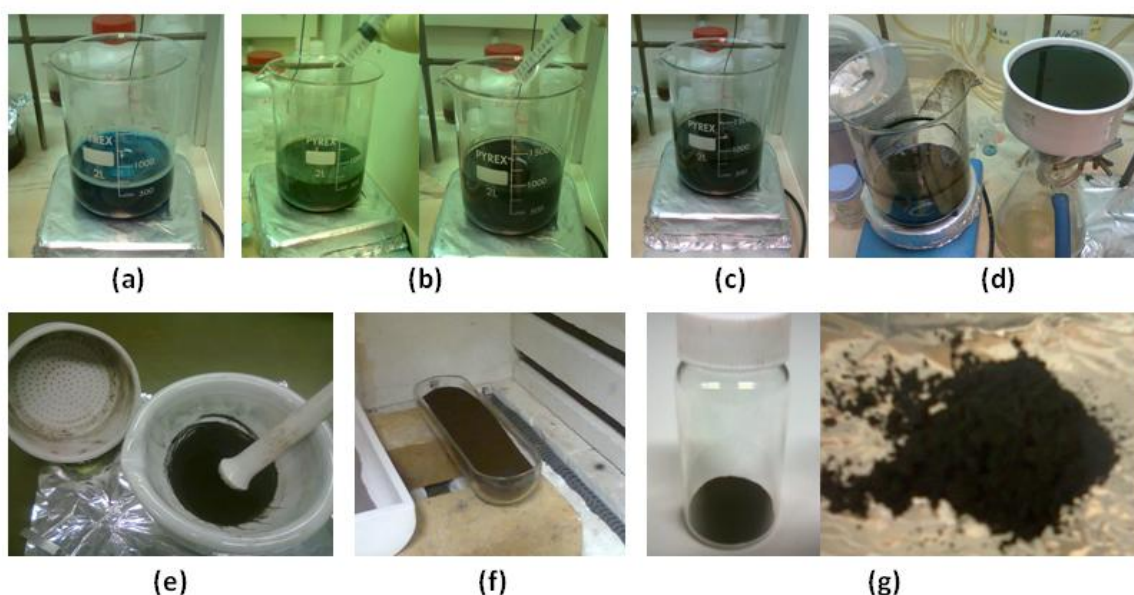
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παράρτημα 1. Σύνθεση οξειδίων των μετάλλων & των κραμάτων

Στο παράρτημα 1 παραθέτονται αναλυτικά όλα τα διαδοχικά στάδια που ακολουθήθηκαν για την σύνθεση των κόνεων (Κεφ. 4, Εν. 4.1, Σχ. 4.1).

A. Σύνθεση P_01 [οξείδιο του χαλκού, CuO].

Η σύνθεση της σκόνης του οξειδίου του χαλκού (CuO) πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας τα παρακάτω αναλυτικά βήματα-στάδια όπως αυτά φαίνονται στην εικόνα 1.A.



Εικόνα 1.A Στάδια σύνθεσης οξειδίου του χαλκού.

Εικ. 1.A (a) (S1). Σύνθεση πρόδρομου διαλύματος 1 (Precursor 1).

Διάλυμα οξικού χαλκού ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Solution): $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = [0.5\text{M}]$

Εικ. 1.A (b) Ανάμιξη του πρόδ. διαλ. 1 με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH).

Το διάλυμα *καυστικού νατρίου (NaOH)* προστέθηκε "σταγόνα - σταγόνα" στο διάλυμα οξικού χαλκού, σε αναλογία:

$$\frac{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O Sol. [0,5M]}}{\text{NaOH Sol. [10M]}} = \frac{2}{1}$$

Εικ. 1.Γ (c) (S2). Ανάδευση (Stirring).

Θερμοκρασία: $\sim 25^\circ\text{C}$ (RT) για ~ 20 ώρες. Όγκος τελικού διαλύματος = **1400 mL**.

Εικ. 1.A (d) (S3). Διήθηση (Filtration).

"**Διήθηση**" ονομάζεται η μέθοδος κατά την οποία απομονώνονται στερεά σωματίδια που περιέχονται σε ένα υγρό μείγμα. Με τη μέθοδο αυτή το μείγμα διοχετεύεται από ένα φίλτρο (διηθητήρα) που φέρει πολύ μικρές οπές, κατακρατώντας έτσι τα στερεά σωματίδια.

Εικ. 1.A (e) (S4). Άλεσμα / Κονιορτοποίηση (Milling).

"**Milling**" είναι η διαδικασία της μετατροπής ενός στερεού σώματος σε λεπτότατους κόκκους.

Μάζα δείγματος ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) = **39.50** gr.

Εικ. 1.A (f) (S6). Θερμική ανόπτηση / Ξήρανση (Annealing).

"**Ανόπτηση**" ονομάζεται η θερμική κατεργασία στην οποία υποβάλλεται ένα μέταλλο ή κράμα, που έχει υποστεί κάποια κατεργασία. Κατά την ανόπτηση το υλικό θερμαίνεται μέσα σε ειδικό κλίβανο, (φούρνος), σε υψηλή θερμοκρασία ($500\text{--}850^\circ\text{C}$) για κάποιο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια ψύχεται αργά για αρκετές ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου.

Θερμοκρασία = **700 °C** (για 3 ώρες).

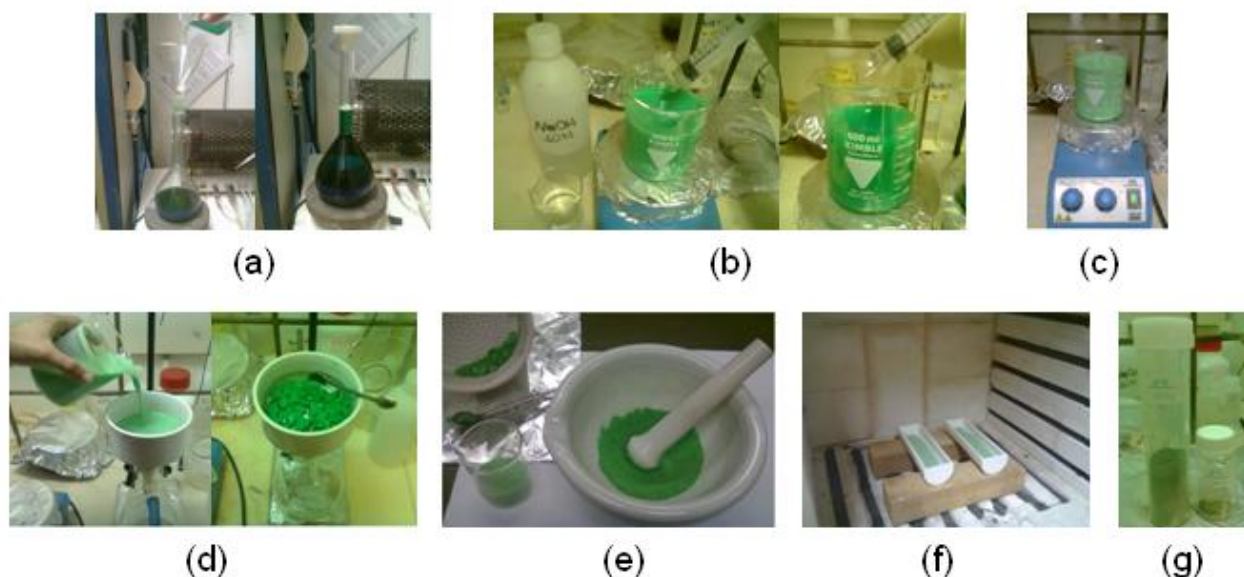
Εικ. 1.A (g) Τελικό αποτέλεσμα.

Μάζα τελικού δείγματος (CuO) = **32.50** gr.

Η διαφορά μάζας ($\Delta m = \sim 7$ gr) πριν και μετά την θερμική επεξεργασία της σκόνης οφείλεται στο γεγονός ότι απαλλάχτηκε από την υπολειπόμενη υγρασία, ενώ παράλληλα σχηματίστηκε η τελική φάση του υλικού.

B. Σύνθεση P_02 [οξειδίο του νικελίου, NiO].

Ομοίως η σύνθεση της σκόνης του οξειδίου του νικελίου (NiO) πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα ακόλουθα βήματα (Εικ. 1.B).



Εικόνα 1.Β Στάδια σύνθεσης οξειδίου του νικελίου.

Εικ. 1.Β (α) (S1). Σύνθεση πρόδρομου διαλύματος 2 (Pr. 2).

Διάλυμα χλωριούχου νικελίου ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O Sol.}$): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = [1\text{M}]$

Εικ. 1.Β (β) (S2). Ανάμιξη του πρόδ. διαλ. 2 με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) σε αναλογία:

$$\frac{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O Sol.} [1\text{M}]}{\text{NaOH Sol.} [10\text{M}]} = \frac{4}{1}$$

Εικ. 1.Β (γ) (S3). Ανάδευση.

Θερμοκρασία: $\sim 25^\circ\text{C}$ (RT) για ~ 20 ώρες. Όγκος τελικού διαλύματος = **625 mL**.

Εικ. 1.Β (δ) (S4). Διήθηση.

Εικ. 1.Β (ε) (S5). Άλεσμα / Κονιορτοποίηση.

Μάζα δείγματος ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) = **66.85 gr**.

Εικ. 1.Β (ς) (S6). Θερμική ανόπτση / Ξήρανση.

Θερμοκρασία = **700 °C** (για 3 ώρες).

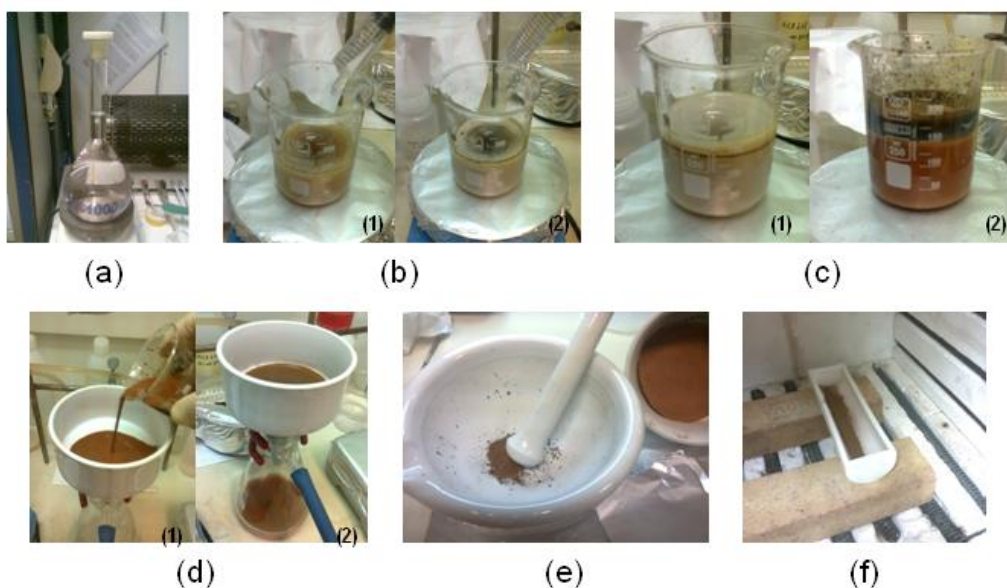
Εικ. 1.Β. (ζ) (S7). Τελικό αποτέλεσμα.

Μάζα τελικού δείγματος (NiO) = **35.40 gr**.

Η διαφορά μάζας ($\Delta m = \sim 31,45 \text{ gr}$) είναι μόρια νερού που απελευθερώθηκαν υπό μορφή υδρατμών.

Γ. Σύνθεση P_03 [οξειδίο του μαγγανίου, Mn₂O₃]

Η ίδια ακριβώς διαδικασία επαναλήφθηκε για τη σύνθεση της σκόνης οξειδίου του μαγγανίου (Mn₂O₃), όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 1.Γ Στάδια σύνθεσης οξειδίου του μαγγανίου.

Εικ. 1.Γ (a) (S1). Σύνθεση πρόδρομου διαλύματος 3 (Pr. 3).

Διάλυμα οξικού μαγγανίου (Mn(CH₃CO₂)₂·4H₂O Sol.): Mn(CH₃CO₂)₂·4H₂O = [0,2M]

Εικ. 1.Γ (b) Ανάμιξη του πρόδ. διαλ. 3 με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) με αναλογία:

$$\frac{\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O Sol. [0,2M]}}{\text{NaOH Sol. [10M]}} = \frac{2}{1}$$

Εικ. 1.Γ (c) (S2). Ανάδευση.

Θερμοκρασία: ~ 25 °C (RT) για ~ 20 ώρες. Όγκος τελικού διαλύματος = **2000 mL**.

Κατά την "ωρίμανση", παρατηρείται χαρακτηριστική αλλαγή του χρώματος στο διάλυμα. Έπειτα από 20 ώρες ανάδευσης το διάλυμα παίρνει ένα σκούρο καφέ χρώμα (Εικ.1.Γ.σ.2).

Εικ. 1.Γ (d) (S3). Διήθηση.

Εικ. 1.Γ (e) (S4). Άλεσμα / Κονιορτοποίηση.

Μάζα δείγματος (Mn(OH)₂) = **36.98 gr**.

Εικ. 1.Γ (f) (S6). Θερμική ανόπτηση / Ξήρανση.

Θερμοκρασία = **700 °C** (για 3 ώρες).

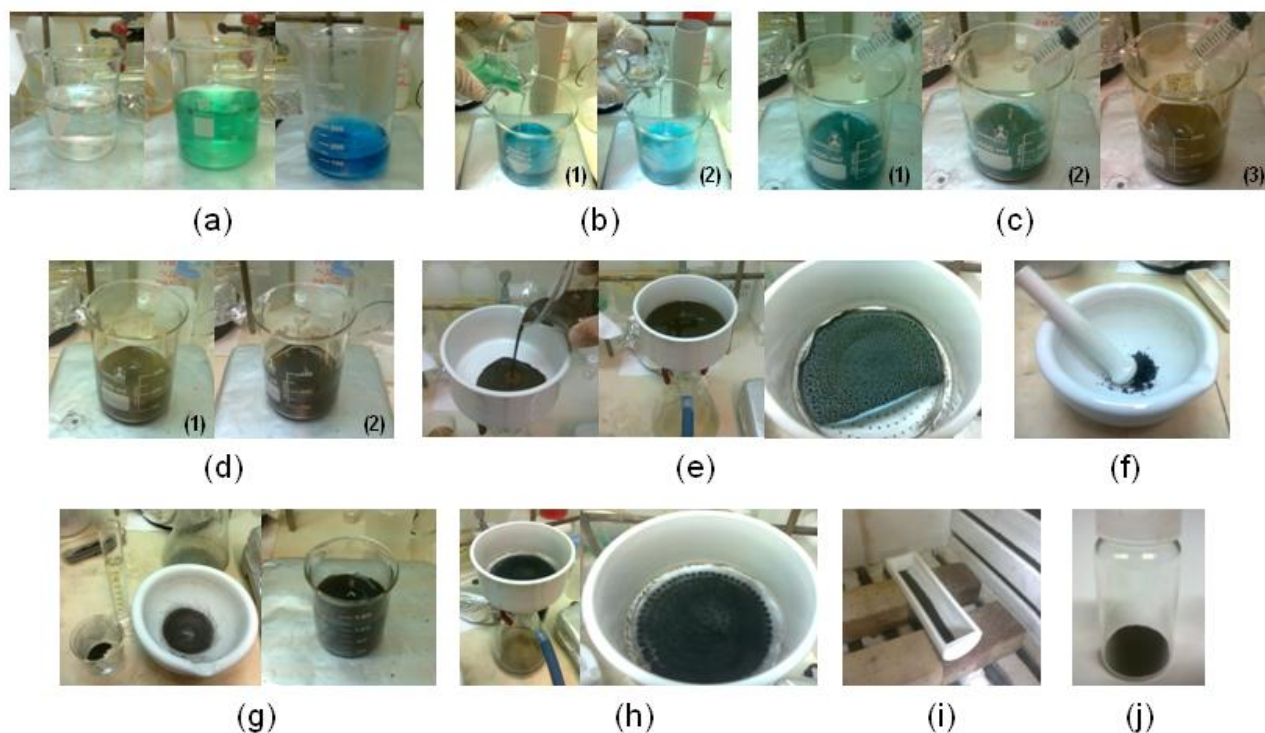
Μάζα τελικού δείγματος (Mn₂O₃) = **30.40 gr**.

Δ. Σύνθεση Κραμάτων P_04 - P_08.

Ακολουθώντας τα ίδια ακριβώς βήματα κατά την σύνθεση των κραμάτων παρατηρήθηκε (έπειτα από περίθλαση ακτίνων-Χ) ότι στο τελικό αποτέλεσμα (τελική σκόνη) υπήρχε ποσότητα νατρίου.

Προκειμένου να απαλλάξουμε την τελική σκόνη από τα υπολειπόμενα άτομα νατρίου, πριν από το στάδιο της ανόπτησης (S6) προσθέσαμε ένα επιπλέον στάδιο (S5) αυτό της πλύσης (Rinsing) των κόνεων (Κεφ. 4, Εν. 4.1, Σχ. 4.1).

Στην εικόνα 1.Δ φαίνονται αναλυτικά όλα τα διαδοχικά στάδια για την σύνθεση των κραμάτων.



Εικόνα 1.Δ Στάδια σύνθεσης των κραμάτων.

Εικ. 1.Δ (α) Σύνθεση πρόδρομων διαλυμάτων 1, 2, 3.

Διάλυμα οξικού μαγγανίου ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Sol.): $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = [0.2\text{M}]$

Διάλυμα χλωριούχου νικελίου ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Sol.): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = [0.2\text{M}]$

Διάλυμα οξικού χαλκού ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Solution): $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = [0.2\text{M}]$

Εικ. 1.Δ (β) (S1). Ανάμιξη των πρόδρομων διαλυμάτων με αναλογία επί τις 100 κατ' όγκο (% v/v) όπως φαίνεται στον πίνακα Π1.1.

Πίνακας Π1.1

α/α	<i>Precursor 1</i> $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O Sol.}$	<i>Precursor 2</i> $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O Sol.}$	<i>Precursor 3</i> $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O Sol.}$	<i>Mixture</i> [0,2M]
1	33.3 %	33.3 %	33.3 %	Mix_04
2	60 %	20 %	20 %	Mix_05
3	20 %	60 %	20 %	Mix_06
4	20 %	20 %	60 %	Mix_07
5	33 %	17 %	50 %	Mix_08

Εικ. 1.Δ (c) Ανάμιξη του εκάστοτε μείγματος με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH).

$$\frac{\text{Mixture Sol. [0,2M]}}{\text{NaOH Sol. [10M]}} = \frac{2}{1}$$

Εικ. 1.Δ (d) (S2). Ανάδευση.

Θερμοκρασία: ~ 25 °C (RT) για ~ 20 ώρες. Όγκος (εκάστοτε) διαλύματος: **1500 ml.**

Εικ. 1.Δ (e) (S3). Διήθηση. (*)

Εικ. 1.Δ (f) (S4). Άλεσμα / Κονιορτοποίηση.

Μάζα (εκάστοτε) δείγματος = ~ **17 gr.**

Εικ. 1.Δ (g) (S5). Εκπλύσεις (Rinsing).

Προκειμένου να ξεπλυθούν τα δείγματα από το νάτριο, η εκάστοτε σκόνη αναδεύεται για περίπου 2 ώρες μέσα σε απιονισμένο νερό.

Εικ. 1.Δ (h) (S3). Διήθηση.

Εικ. 1.Δ (i) (S6). Θερμική ανόπτηση / Ξήρανση.

Θερμοκρασία = **700 °C** (για 3 ώρες).

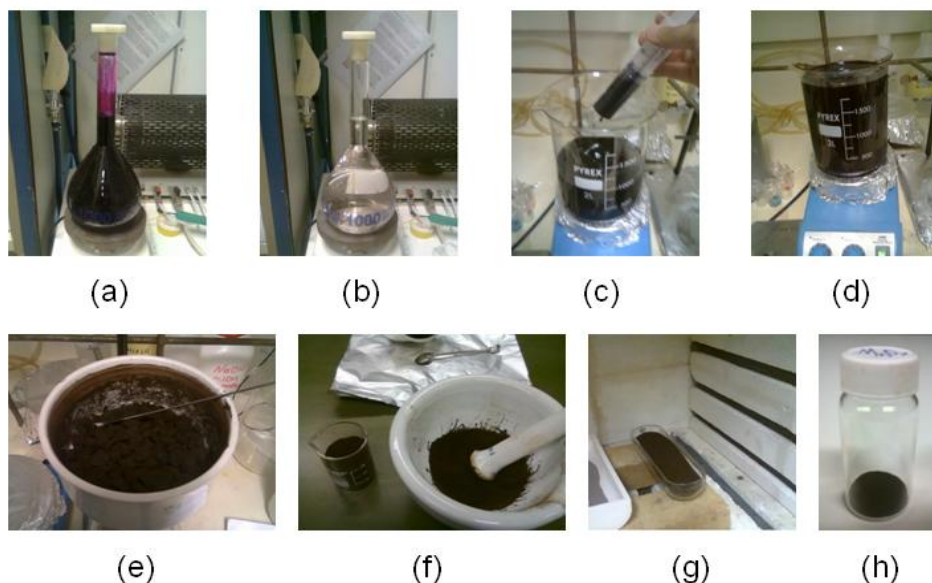
Εικ. 1.Δ (j) Τελικό αποτέλεσμα.

Μάζα (εκάστοτε) τελικού δείγματος = ~ **12 gr.**

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με τα ίδια ακριβώς βήματα κάθε φορά έως ότου παρασκευαστεί ικανή και ίση ποσότητα σκόνης για την διεξαγωγή των συγκριτικών πειραμάτων.

(*) Στο τέλος της διήθησης προσθέσαμε καυστικό νάτριο στο διήθημα με αναλογία 2:1 και στη συνέχεια 1:1, ώστε να είναι σίγουρο ότι έχει καταβυθιστεί ολόκληρη η ποσότητα του εκάστοτε στερεού. Γεγονός το οποίο και επιβεβαιώθηκε αφού έπειτα από 2 ώρες ανάδευσης δεν είχε αλλάξει τίποτα στο διάλυμα.

Ε. Σύνθεση P_09.



Εικόνα 1.A. Στάδια Σύνθεσης Οξειδίου του Μαγγανίου με τεχνική Sol-Gel.

Εικ. 1.E (a) Σύνθεση πρόδρομου διαλύματος 4 (Pr. 4).

Διάλυμα υπερμαγγανικού οξέος (KMnO₄ Sol.): KMnO₄ = [0.2M]

Εικ. 1.E (b) Σύνθεση πρόδρομου διαλύματος 3 (Pr. 3).

Διάλυμα οξικού μαγγανίου (Mn(CH₃CO₂)₂ Solution): Mn(CH₃CO₂)₂·4H₂O = [0.2M]

Εικ. 1.e (c) Ανάμιξη. Το διάλυμα Υπερμαγγανικού Οξέος προστέθηκε "σταγόνα - σταγόνα" στο διάλυμα Οξικού Μαγγανίου, σε αναλογία:

$$\frac{\text{KMnO}_4 \text{ Sol. [0,2M]}}{\text{Mn(CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O Sol. [0,2M]}} = \frac{3}{2}$$

Εικ. 1.E (d) Ανάδευση.

Θερμοκρασία: ~ 25 °C (RT), Τελικό διάλυμα = **2000 mL.**

Εικ. 1.E (e) Διήθηση.

Εικ. 1.E (f) Άλεσμα / Κονιορτοποίηση.

Μάζα δείγματος = **46.20 gr.**

Εικ. 1.E (g) Θερμική ανόπτηση / Ξήρανση.

Θερμοκρασία = **700 °C** (για 3 ώρες).

Εικ. 1.A. (h) Τελικό δείγμα.

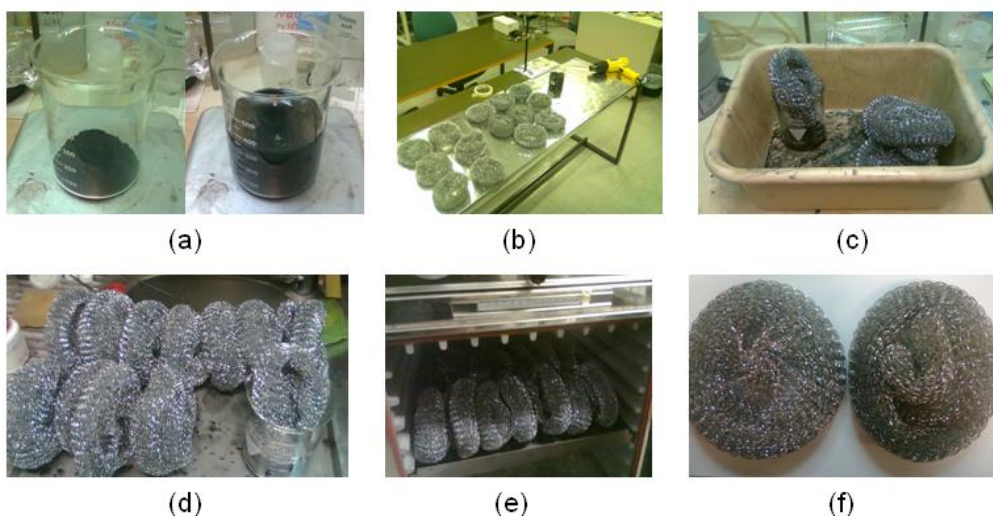
Μάζα τελικού δείγματος: **30.90 gr.**

Παράρτημα 2.

Εναπόθεση των κόνεων πάνω στην Μεταλλική Επιφάνεια (Μ.Ε.)

A. Εναπόθεση της P_01 πάνω στην Μ.Ε. - [Filter_03].

Στην Εικόνα 2.A φαίνονται αναλυτικά τα βήματα που ακολουθήθηκαν ώστε να εναποτεθεί η σκόνη του οξειδίου του χαλκού (CuO) πάνω στην μεταλλική επιφάνεια (Μ.Ε.).



Εικόνα 2.A Στάδια εναπόθεσης οξειδίου του χαλκού στην Μ.Ε.

Εικ. 2.A (a) Αραίωση (Diluting). 30 gr CuO σε 300 ml H₂O, Περιεκτικότητα: 10 % w/v.

Εικ. 2.A (b) Προετοιμασία του χώρου.

Εικ. 2.A (c) Εμβάπτιση.

Εικ. 2.A (d) Αναμονή (~ 10 λεπτά σε θερμοκρασία 25 °C).

Εικ. 2.A (e) Θέρμανση (Heating Treatment).

Θερμοκρασία: **200 °C** (για 3 ώρες).

Εικ. 2.A (f) Τελικό αποτέλεσμα – Filter_03.

Αριστερό δείγμα: Μεταλλική Επιφάνεια (Μ.Ε.).

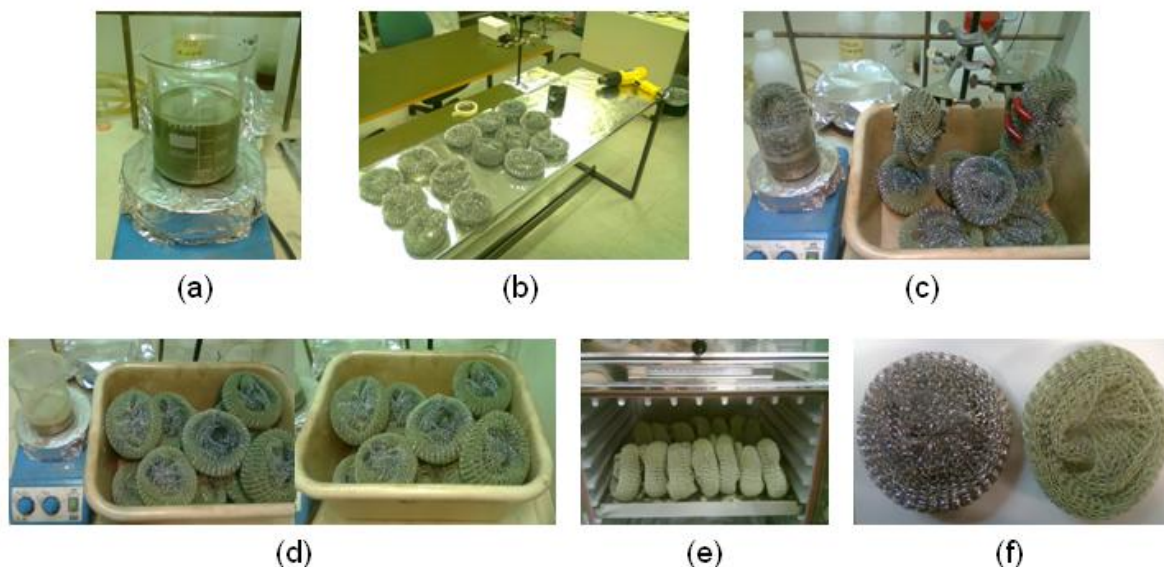
Δεξί δείγμα: Μ.Ε. **επικαλυμμένη** με οξείδιο του χαλκού (Μ.Ε. + CuO).

Μάζα (Μ.Ε.)= **544.00 gr**, Μάζα (Μ.Ε. + CuO)= **568.00 gr** οπότε Δm= **24.00 gr**.

Περιεκτικότητα (κατά βάρος) σε οξείδιο του χαλκού: ~ **4.41 % w/w**.

B. Εναπόθεση της P_02 πάνω στην Μ.Ε. - [Filter_04, F_05].

Η διαδικασία ακολουθήθηκε ώστε να εναποτεθεί η σκόνη του οξειδίου του νικελίου (NiO) πάνω στην Μ.Ε. (Εικ. 2.B).



Εικόνα 2.B Στάδια εναπόθεσης οξειδίου του νικελίου στην Μ. Ε.

Εικ. 2.B (a) Αραίωση. 30 gr NiO σε 300 ml H₂O, Περιεκτικότητα: 10 % w/v.

Εικ. 2.B (b) Προετοιμασία του χώρου.

Εικ. 2.B (c) Εμβάπτιση.

Εικ. 2.B (d) Αναμονή (~ 10 λεπτά σε θερμοκρασία 25 °C (RT)).

Εικ. 2.B (e) Θέρμανση (Heating Treatment).

Θερμοκρασία: **200 °C** (για 3 ώρες).

Εικ. 2.B (g) Τελικό αποτέλεσμα – **Filter_04**.

Αριστερό δείγμα: Μεταλλική Επιφάνεια (Μ.Ε.).

Δεξί δείγμα: Μ.Ε. **επικαλυμμένη** με οξείδιο του νικελίου (Μ.Ε. + NiO).

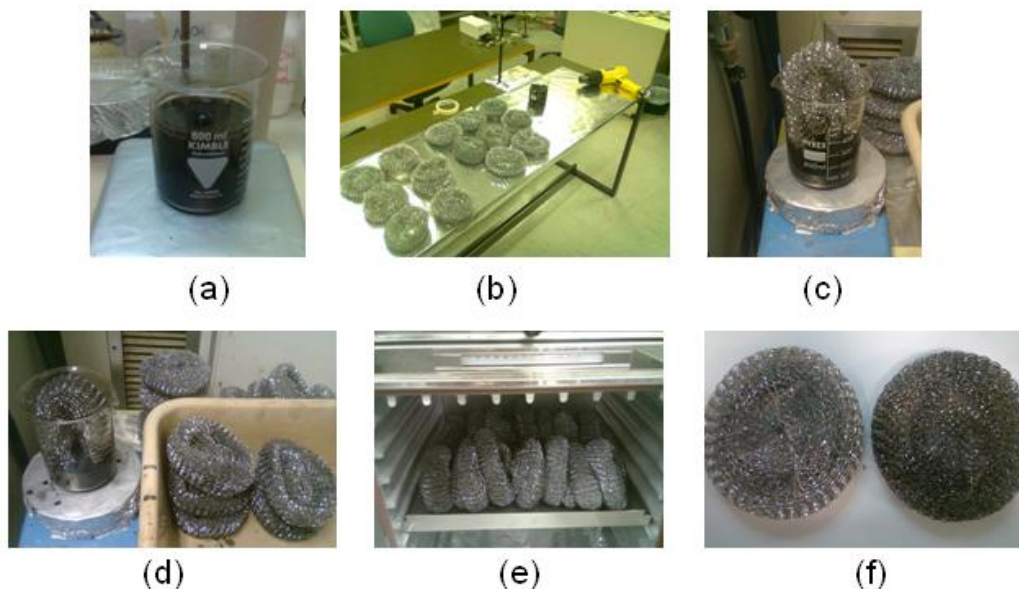
Μάζα (Μ.Ε.)= **521.74 gr**, Μάζα (Μ.Ε. + NiO)= **545.96 gr** οπότε Δm= **24.22 gr**.

Περιεκτικότητα (κατά βάρος) σε Οξείδιο του Νικελίου: ~ **4.64 % w/w**.

Ομοίως εναποτέθηκε η διπλάσια ποσότητα οξείδιο του νικελίου (**47.80 gr**) πάνω σε 14 τεμάχια μεταλλικής επιφάνειας (~ 520 gr). **Περιεκτικότητα** (κατά βάρος): ~ **9.16 % w/w** - **Filter_05**.

Γ. Εναπόθεση της P_03 πάνω στην Μ.Ε. – [Filter_06].

Προκειμένου να εναποτεθεί το οξείδιο του μαγγανίου πάνω στην μεταλλική επιφάνεια, επαναλάβουμε την ίδια διαδικασία όπως και τις δύο προηγούμενες φορές (Εικ. 2.Γ).



Εικόνα 2.Γ Στάδια εναπόθεσης οξειδίου του μαγγανίου στην Μ.Ε.

Εικ. 2.Γ (α) Αραίωση. 30 gr Mn_2O_3 σε 300 ml H_2O , Περιεκτικότητα: 10 % w/v.

Εικ. 2.Γ (β) Προετοιμασία του χώρου.

Εικ. 2.Γ (γ) Εμβάπτιση.

Εικ. 2.Γ (δ) Αναμονή (~ 20 ώρες σε θερμοκρασία 25 °C (RT)).

Εικ. 2.Γ (ε) Θέρμανση (Heating Treatment).

Θερμοκρασία: **200 °C** (για 3 ώρες).

Εικ. 2.Γ (φ) Τελικό αποτέλεσμα – **Filter_05**.

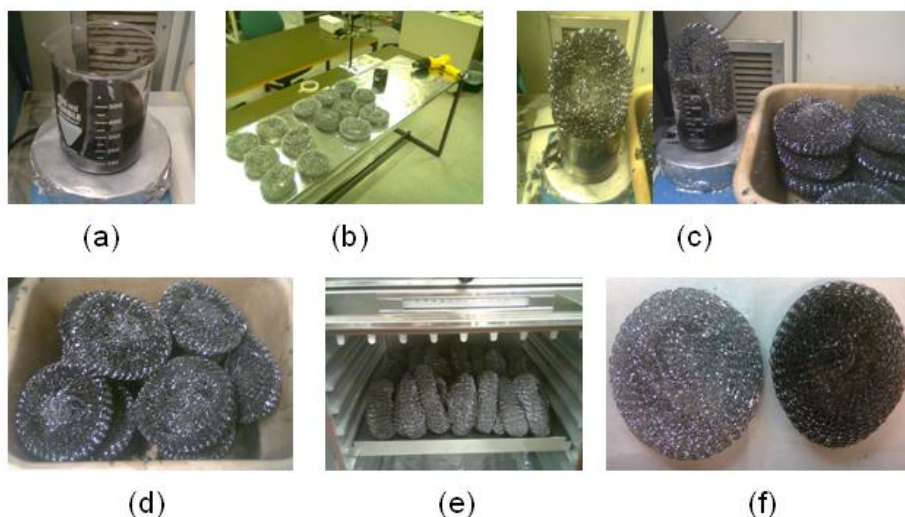
Αριστερό δείγμα: Μεταλλική Επιφάνεια (Μ.Ε.).

Δεξί δείγμα: Μ.Ε. **επικαλυμμένη** με οξείδιο του μαγγανίου (Μ.Ε. + Mn_2O_3).

Μάζα (Μ.Ε.)= **530.86 gr**, Μάζα (Μ.Ε. + Mn_2O_3)= **555.01 gr**, οπότε Δm = **24.15 gr**.

Περιεκτικότητα (κατά βάρος) σε οξείδιο του μαγγανίου: ~ **4.54 % w/w**.

Δ. Εναπόθεση των Κραμάτων (P_05 - P_08) πάνω στην Μ.Ε. – [Filter_07 - F_10].



Εικόνα 2.Δ Στάδια εναπόθεσης κραμάτων στην Μ.Ε.

Εικ. 2.Δ (α) Αραίωση. 30 gr κράματος σε 300 ml H₂O, Περιεκτικότητα: 10 % w/v.

Εικ. 2.Δ (β) Προετοιμασία του χώρου.

Εικ. 2.Δ (γ) Εμβάπτιση.

Εικ. 2.Δ (δ) Αναμονή (~ 10 λεπτά σε θερμοκρασία 25 °C (RT)).

Εικ. 2.Δ (ε) Θέρμανση (Heating Treatment).

Θερμοκρασία: **200 °C** (για 3 ώρες).

Εικ. 2.Δ (φ) Τελικό αποτέλεσμα – **Filter_06 - _10**.

Αριστερό δείγμα: Μεταλλική Επιφάνεια (Μ.Ε.).

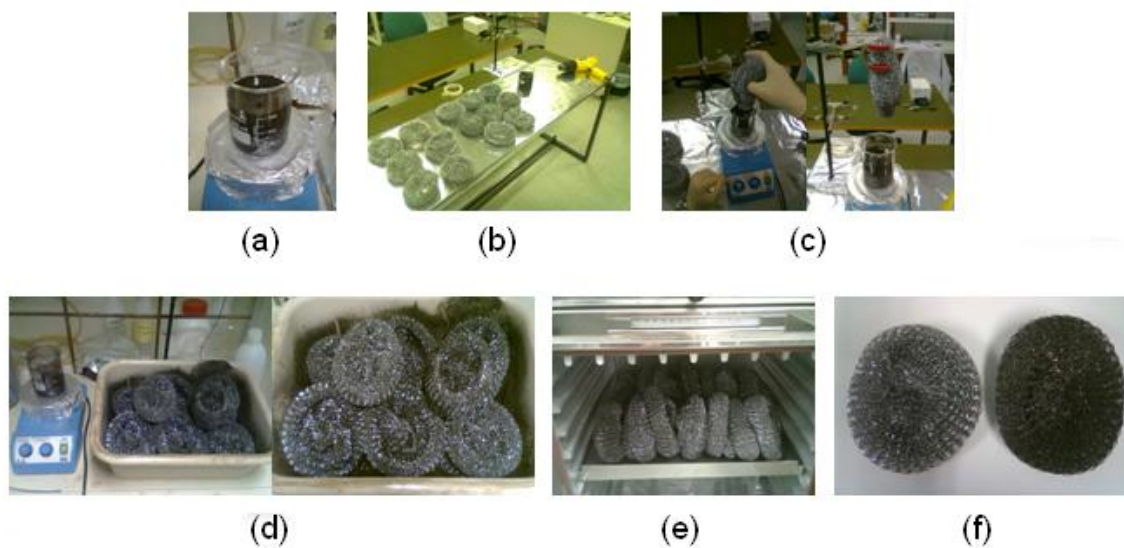
Δεξί δείγμα: Μ.Ε. **επικαλυμμένη** με κράμα (Μ.Ε. + Κράμα).

Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται για κάθε κράμα ξεχωριστά οπότε και προκύπτει ο πίνακας Π2.1.

Πίνακας Π2.1

Powder	Μάζα (Μ.Ε.) (gr)	Μάζα (Μ.Ε. + Κράμα) (gr)	Δm (gr)	Περιεκτικότητα (κατά βάρος) % w/w	Filter
P_05	540.86	565.06	24.20	~ 4.47	F_07
P_06	532.47	556.71	24.24	~ 4.55	F_08
P_07	531.33	555.74	24.41	~ 4.59	F_09
P_08	541.00	565.08	24.08	~ 4.45	F_10

Ε. Εναπόθεση της P_09 πάνω στην Μ.Ε. – [Filter_11].



Εικόνα 2.Δ Στάδια εναπόθεσης της P_09 στην Μ.Ε.

Εικ. 2.Ε (α) Αραίωση. 30 gr κράματος σε 300 ml H₂O, Περιεκτικότητα: 10 % w/v.

Εικ. 2.Ε (β) Προετοιμασία του χώρου.

Εικ. 2.Δ (γ) Εμβάπτιση.

Εικ. 2.Δ (δ) Αναμονή (~ 10 λεπτά σε θερμοκρασία 25 °C (RT)).

Εικ. 2.Δ (ε) Θέρμανση (Heating Treatment).

Θερμοκρασία: **200 °C** (για 3 ώρες).

Εικ. 2.Δ (φ) Τελικό αποτέλεσμα – **Filter_11**.

Αριστερό δείγμα: Μεταλλική Επιφάνεια (Μ.Ε.).

Δεξί δείγμα: Μ.Ε. **επικαλυμμένη** με κράμα (Μ.Ε. + Κράμα).

Μάζα (Μ.Ε.)= **517.64 gr**, Μάζα (Μ.Ε. + P_09)= **541.84 gr**, οπότε Δm= **24.20 gr**.

Περιεκτικότητα (κατά βάρος) σε οξείδιο του μαγγανίου: ~ **4.67 % w/w**.