

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ – ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ – ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

**“Προσδιορισμός φωτοκαταλυτικής δράσης εμπλουτισμένου
και μη TiO_2 με πρόσμιξη Mn χρησιμοποιώντας CH_3CHO
παρουσία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας”**

ΚΥΡΙΑΚΗ ΣΑΜΠΑΝΗ ΤΟΥ ΚΩΝ/ΝΟΥ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ – ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ 2011

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΣ ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΥΡΙΑΚΙΔΗΣ,

ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΥΡΙΑΚΙΔΗΣ

ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ

ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ

ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΖΕΚΕΝΤΕΣ

ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ Β', ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΛΕΙΖΕΡ,
ΙΔΡΥΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο *ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ: “Προσδιορισμός φωτοκαταλυτικής δράσης μη εμπλουτισμένου TiO_2 και εμπλουτισμένου TiO_2 με πρόσμιξη Mn χρησιμοποιώντας CH_3CHO στο υπεριώδες/ορατό φάσμα”*, εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών “Μικροηλεκτρονική-Οπτοηλεκτρονική” του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γεώργιο Κυριακίδη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του ΠΚ, Διευθυντή και Υπεύθυνο του εργαστηρίου Διάφανων Αγωγίμων Υλικών (TCM) του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής & Λείζερ (IHΔΛ) του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ). Η καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά την πειραματική διαδικασία, η παροχή πόρων για τις κατασκευές και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, αλλά και η μεταπτυχιακή υποτροφία που μου παρείχε τους τελευταίους έξι μήνες συνετέλεσαν θετικά ώστε να ολοκληρωθεί με επιτυχία η παρούσα διατριβή. Στη συνέχεια, θα ήθελα ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Κωνσταντίνο Ζεκεντέ, Ερευνητή Β' (IHΔΛ-ΙΤΕ) και κ. Ελευθέριο Ηλιόπουλο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης, που δεχτήκαν να είναι στην τριμελή επιτροπή, η οποία θα με αξιολογήσει.

Συγκεκριμένα για την επίτευξη της παρούσας διατριβής, υπήρξε συνεργασία τριών Εκπαιδευτικών Ιδρυμάτων, του IHΔΛ-ΙΤΕ και των τμημάτων Χημείας και Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης. Αναλυτικότερα, το πρώτο μέρος των πειραμάτων “*η σύνθεση των φωτοκαταλυτικών υλικών*” πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο TCM στο IHΔΛ-ΙΤΕ, για αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλη την εργαστηριακή ομάδα και συγκεκριμένα τον φίλο πλέον MSc Ιωάννη Κορτίδη. Το δεύτερο και μεγαλύτερο μέρος των πειραμάτων αυτής της εργασίας “*η ανάλυση των φωτοκαταλυτικών υλικών*” πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, που διευθύνει ο Καθηγητής κ. Πάνος Παπαγιαννακόπουλος, τον οποίο και θα ήθελα να ευχαριστήσω για το

ενδιαφέρον του για την πορεία των πειραμάτων. Συνεχίζοντας, θα ήθελα να απονεύω ένα ξεχωριστό ευχαριστώ στο Δρ. Βασίλειο Παπαδημητρίου, τον γνώρισα ως υπεύθυνο του εργαστήριου, έγινε συνεργάτης και πλέον φίλος. Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους καλούς συνεργάτες και φίλους, Δρ. Βασίλειο Στεφανόπουλο και Δρ. Εμμανουήλ Ρωμανιά για την προθυμία, την υπομονή και τις πολύτιμες υποδείξεις τους στα εργαστηριακά “φωτοχημικά” μου βήματα. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν, στο να ολοκληρωθούν με επιτυχία και τα πειράματα “του χαρακτηρισμού των φωτοκαταλυτικών υλικών”, αλλά δυστυχώς δε γνωρίζω προσωπικά για να τους αναφέρω ξεχωριστά, όπως είναι οι εργαστηριακές ομάδες για τις φωτογραφίες σε TEM και SEM, αλλά και για τις μετρήσεις σε XRD και EDX. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω για τη συνεισφορά του και τον κ. Μάγγο από το ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ».

Δε θα είχε καταστεί δυνατή η ολοκλήρωση αυτής της διατριβής χωρίς τη φιλική ενδυνάμωση των Μυρτώ Σταματάκου, Δέσποινα Γανίτη, Γιώτα Κίτσιου, Νίκο Βρανάκη και Κώστα Κολέττα, τους ευχαριστώ τον καθένα ξεχωριστά, αλλά κυρίως για τη φιλία χρόνων που μας ενώνει.

Τέλος, θα ήθελα να αναφερθώ σε τέσσερις ανθρώπους, που λόγω της σημαίνουσας θέσης στη ζωή μου, η συνδρομή τους ήταν καθοριστική και τους οφείλω το βαθύτερο και το πιο σεμνό μου *ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ*. Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Νίκο Σταυρακάκη, τόσο για τη στήριξη του σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της παρούσας διατριβής, όσο και για τη βοήθεια του σε κάθε μου προσπάθεια. Επιπλέον, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω ιδιαίτερα για την επιμονή και υπομονή με την οποία με οπλίζει όταν πραγματικά τις χρειάζομαι, για τον ξεχωριστό τρόπο με τον οποίο μου δίνει δύναμη και ψυχραιμία, αλλά κυρίως για την ανιδιοτελή αγάπη του. Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω **θερμά** τους γονείς μου Κωνσταντίνο και Κωνσταντία για την αδιάκοπη υποστήριξη και κατανόηση, καθώς και για τις ανεκτίμητες αρχές και αξίες που μου δίδαξαν, με τις οποίες θα πορεύομαι, μαζί φυσικά με τον αδελφό μου Ιωάννη-Δημήτρη, που τον ευχαριστώ εξίσου θερμά για την αμέριστη συμπαράσταση και βοήθεια του!

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

- V. C. Papadimitriou, V. G. Stefanopoulos, M. N. Romanias, P. Papagiannakopoulos, K. Sambani, V. Tudose, G. Kiriakidis, “*Determination of Mn-doped TiO₂ and pure TiO₂ photocatalytic activity against CH₃CHO in UV/Vis range*”, **Thin Solid Films** (2011), doi:10.1016/j.tsf.2011.07.073. Παρουσιάστηκε επίσης στο TCM 2010.
- V. D. Binas, K. Sambani, T. Maggos, A. Katsanaki, G. Kiriakidis, “*Synthesis and photocatalytic activity of Mn-doped TiO₂ nanostructured powders under UV and Visible light*”, **Applied Catalysis B: Environmental**, Submitted 2011. Παρουσιάστηκε επίσης στο TCM 2010.

ΒΡΑΒΕΥΣΗ

Εργαστηριακής ομάδας “Διάφανων και Αγωγίμων Υλικών” του ΙΗΔΛ-ΙΤΕ με υπεύθυνο τον κ. Γεώργιο Κυριακίδη. Η βράβευση έγινε για την εφαρμοσμένη έρευνα μας στα “*Καινοτόμα προϊόντα νανο-τεχνολογίας στη μάχη για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα εσωτερικών χώρων*”, από τον Διαγωνισμό Εφαρμοσμένης Έρευνας και Καινοτομίας: “*Η ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΙ*”, με χορηγό: ΣΕΒ και Eurobank. **Θέση: Στην 1^η 10αδα από τους 300 όλης της Ελλάδας.**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι η σύνθεση και ο έλεγχος της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών με βάση το TiO_2 . Τα υλικά αυτά είναι σε μορφή σκόνης και προορίζονται να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα σε οικοδομικά υλικά και χρώματα. Ο στόχος είναι η φωτοενεργοποίηση τους από το ορατό φως, έτσι ώστε να αποδομούν οργανικούς και ανόργανους ρύπους εσωτερικών χώρων.

Στη σύνθεση των φωτοκαταλυτικών υλικών χρησιμοποιήθηκε ως κύριο συστατικό το TiO_2 και το Mn ως πρόσμιξη σε αυτό. Η προσθήκη του Mn έγινε για να μειωθεί το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 , οπότε με λιγότερη ενέργεια, δηλαδή μικρότερο αριθμό φωτονίων να έχουμε μεγαλύτερη απορρόφηση. Τα υλικά που ερευνήθηκαν είναι: μη εμπλουτισμένο TiO_2 , 0.1% Mn σε TiO_2 , 1% Mn σε TiO_2 , 5% Mn σε TiO_2 , 10% Mn σε TiO_2 . Η διαδικασία της σύνθεσης πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Διάφανων και Αγώγιμων Υλικών (TCM) του ΙΤΕ.

Για τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών χρησιμοποιήθηκε η στατική τεχνική του Φωτοχημικού αντιδραστήρα συζευγμένου με φασματοφωτόμετρο υπερύθρου (PSR/FT-IR). Η PSR/FT-IR, η οποία είναι και η κύρια τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, αποτελεί μια στατική τεχνική ανάλυσης, στην οποία η καταγραφή των μεταβολών των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων έγινε με τη λήψη συνεχών φασμάτων υπερύθρου. Οι συγκεντρώσεις των αερίων είναι υψηλές, της τάξης 10^{16} molecule cm^{-3} , αλλά προσομοιώθηκαν ατμοσφαιρικές συνθήκες. Τα πειράματα της συγκεκριμένης τεχνικής πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης

Για τη μελέτη του φαινομένου της φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκε η ακεταλδεΐδη (CH_3CHO) ως οργανικός ρύπος. Χρησιμοποιήθηκαν λάμπες ορατής (500W) και υπεριώδους-ορατής (300W) ακτινοβολίας.

Επίσης, αφού ολοκληρώθηκαν τα πειράματα που έπρεπε να γίνουν για την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, ερευνήθηκε από την εργαστηριακή ομάδα του TCM, στην οποία και ανήκω, το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης αλλά με τη διαφορά ότι ως οργανικός ρύπο χρησιμοποιήθηκε το μπλε του μεθυλενίου (MB). Πρόσθετα πειράματα έγιναν και από την εργαστηριακή ομάδα του κ. Μάγγου από το ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» για τη μελέτη του φωτοκαταλυτικού φαινομένου χρησιμοποιώντας τα NO_x ως ανόργανους ρύπους. Τα συγκεκριμένα πειράματα παρουσιάζονται αναλυτικά στην παρούσα εργασία.

Τελικά, μελετήθηκαν και ερευνήθηκαν αρκετά υλικά, σε μορφή σκόνης, με κύριο συστατικό το TiO₂ και ως πρόσμιξη το Mn σε διάφορες συγκεντρώσεις (0–33%), στα οποία διαπιστώθηκε η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα. Αυτό αποδείχτηκε από την αποδόμηση της ακεταλδεΐδης που χρησιμοποιήθηκε ως οργανικός ρύπος σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες και από αυτές που συναντάμε σε εσωτερικούς χώρους, αλλά και από την παραγωγή προϊόντων με κύριο το διοξείδιο του άνθρακα (μη τοξικό) και ελάχιστο μονοξείδιο του άνθρακα (τοξικό). Κατ' επέκταση συνεχίζονται τα πειράματα με σκοπό την πλήρη κατανόηση του φαινομένου της φωτοκατάλυσης και την εξάλειψη όλων των τοξικών προϊόντων. Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο η σύνθεση όσο και η ποσοτικοποίηση στην ανάλυση των συγκεκριμένων υλικών πραγματοποιήθηκαν για πρώτη φορά σε ερευνητικό επίπεδο από τις εργαστηριακές ομάδες που αναφέρθηκαν. Επιτεύχθηκαν, λοιπόν, οι αρχικοί μας στόχοι, καθώς βρέθηκε ότι το βέλτιστο αποτέλεσμα το έχει το φωτοκαταλυτικό υλικό με συγκέντρωση 0.1% Mn σε TiO₂, παρουσία ορατού φωτός, η οποία και είναι η κύρια μορφή ακτινοβολίας που συναντάται εντός οικημάτων. Γεγονός πολύ αισιόδοξο για την εφαρμογή αυτών των φωτοκαταλυτικών υλικών για την απορρύπανση των εσωτερικών χώρων, αλλά και για περαιτέρω ερευνητική δραστηριότητα.

ABSTRACT

Novel TiO₂ photocatalytic powder materials doped with various levels of Mn were synthesized to be used as additives to wall painting in combating indoor and outdoor air pollution. A straight forward, simple and inexpensive process has been developed by sol-gel method for the synthesis of Manganese (Mn) doped and undoped TiO₂ photocatalysts. The heterogeneous photocatalytic degradation of gaseous CH₃CHO on Mn- TiO₂ surfaces under UV/Vis irradiation was investigated, by employing the photochemical static reactor coupled with FTIR spectroscopy (PSR/FTIR) technique.

Experiments were performed by exposing acetaldehyde (3 Torr) and synthetic air mixtures (760 Torr total pressure) on pure TiO₂ and doped with various levels of Mn (0.1 - 33% mole percentage) under UV and visible irradiation at room temperature. Photoactivation was initiated using either UV or visible light sources with known emission spectra. Initially, the photolability of CH₃CHO under the above light sources, and the physical adsorption of CH₃CHO on Mn-TiO₂ substrates in the absence of light were determined prior to the photocatalytic experiments. The photocatalytic loss of CH₃CHO on pure TiO₂ and Mn-TiO₂ substrates in the absence and presence of UV or visible irradiation was measured over a long period (\approx 60 min), to evaluate their relative photocatalytic activity. The gaseous photocatalytic end products were also determined using absorption FTIR spectroscopy, and CO₂ was identified as the main photocatalysis product. It was found that 0.1% Mn- TiO₂ substrates resulted in the highest photocatalytic loss of CH₃CHO under visible irradiation, and this efficiency was drastically diminished at higher levels of Mn doping (1 - 33%). On the opposite, the CO₂ yields were the highest for 0.1% Mn- TiO₂ substrates under UV irradiation, in agreement with the observed highest CH₃CHO decomposition rates. Therefore, it was demonstrated that low-level (0.1%) doping of TiO₂ with Mn results in significant increase of their photocatalytic activity in the visible range, compared to pure TiO₂, and this elevated activity is lost at high doping levels (1-33%). Finally, the

photocatalytic degradation mechanism of CH_3CHO on 0.1% Mn- TiO_2 surfaces under visible irradiation leading to low CO_2 yields is different than that under UV irradiation resulting to high CO_2 yields.

X-ray powder Diffractometry (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) revealed the presence of structural nanoparticles with an average nanocrystalline size of about 20 nm. The photocatalytic activity of these materials was evaluated by the degradation of a basic Methylene Blue (MB) as organic contaminant. Mn-doped TiO_2 powder with molar ratio 0.1:100 was mixed with calcareous filler (5% and 10% respectively) and the photocatalytic activity was also evaluated by the degradation of inorganic pollutants such as NO_x under UV and Visible light.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
1. Ενέργεια και περιβάλλον	
2. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	
3. Ηλιακή Ενέργεια.....	
4. Φωτοχημική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική	
5. Φωτοκαταλυτική διάσπαση και δράση.....	
6. Βιομηχανικοί ρύποι και τρόποι επεξεργασίας τους	
7. Βιβλιογραφία.....	

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ. Ετερογενής φωτοκατάλυση	
1.1 Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία	
1.2 Αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη.....	
1.2.1 Απορρόφηση του φωτός και ηλεκτρονική διέγερση.....	
1.2.2 Μοριακή διέγερση.....	
1.3 Ημιαγωγοί.....	
1.3.1 Θεωρία των ενεργειακών ζωνών	
1.3.2 Ημιαγωγοί τύπου p και n – Στάθμη Fermi.....	
1.3.3 Διέγερση ημιαγωγών μέσω φωτεινής ακτινοβολίας	
1.4 Επαφή του ημιαγωγού με άλλη φάση.....	
1.4.1 Επαφή του ημιαγωγού με μέταλλα.....	
1.5 Χαρακτηριστικά ημιαγωγών.....	
1.6 Το TiO ₂ ως ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης.....	
1.7 Βιβλιογραφία.....	

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ. Φωτοκαταλυτική δράση του TiO₂	
2.1 Χαρακτηριστικά του TiO ₂	
2.2 Φωτοδιέγερση του TiO ₂	
2.3 Μηχανιστική μελέτη φωτοκατάλυσης.....	

2.4	Παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκατάλυσης.....
2.4.1	Συγκέντρωση των αντιδρώντων.....
2.4.2	Συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη.....
2.4.3	Ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.....
2.5	Μέθοδοι τροποποίησης του φωτοκαταλύτη TiO_2
2.5.1	Βελτίωση της ενεργότητας του TiO_2 με εμπλουτισμό με μέταλλα.....
2.5.2	Μέθοδοι αύξησης της απόκρισης στο ορατό.....
2.5.2.1	Ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης.....
2.5.2.2	Εμπλουτισμός με προσμίξεις αμμετάλων στοιχείων.....
2.6	Βιβλιογραφία.....

3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ. Μέθοδοι φωτοκατάλυσης και πειραματικές διατάξεις.....

3.1	Σύνθεση φωτοκαταλυτικών υλικών.....
3.1.1	Εμπορικοί τύποι TiO_2
3.1.2	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά TiO_2 και η επίδρασή τους στη μελέτη των φωτοκαταλυτικών διεργασιών.....
3.1.3	Η τεχνική sol-gel (Μηχανισμός-Εναπόθεση-Θερμική κατεργασία)....
3.1.4	Παρασκευή φωτοκαταλυτικού υλικού $Mn:TiO_2$
3.1.4.1	Διαδικασία σύνθεσης του $Mn:TiO_2$
3.1.4.2	Διάγραμμα ροής σύνθεσης $Mn:TiO_2$
3.2	Κινητική και ανάλυση φωτοκατάλυσης.....
3.2.1	Βασικές έννοιες χημικής κινητικής.....
3.2.2	Τάξη αντίδρασης.....
3.2.3	Μοριακότητα αντίδρασης
3.2.4	Συντελεστής ταχύτητας.....
3.2.5	Συνθήκη Ψευδο-Πρώτης Τάξης.....
3.2.6	Αναφορά για τις τεχνικές ανάλυσης και χαρακτηρισμού.....
3.3	Χαρακτηρισμός φωτοκαταλυτικών υλικών.....
3.3.1	Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FT-IR).....
3.3.1.1	Τεχνική FT-IR.....
3.3.1.2	Ενεργές διατομές απορρόφησης IR.....

3.3.2	Τεχνική VLPR-QMS.....	
3.3.2.1	Σύστημα ροής.....	
3.3.2.2	Τμήματα πειραματικής διάταξης VLPR.....	
3.3.3	Τεχνική περίθλασης ακτινών X (XRD).....	
3.3.4	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	
3.3.5	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (TEM).....	
3.4	Πειραματική διαδικασία.....	
3.4.1	Πειραματική διάταξη.....	
3.4.2	Πηγές φωτός.....	
3.4.3	Υλικά.....	
3.4.4	Μετρήσεις της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας.....	
3.5	Πρόσθετες πειραματικές διεργασίες.....	
3.5.1	Φωτοκαταλυτικά πειράματα.....	
3.5.2	Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Mn:TiO ₂	
3.6	Βιβλιογραφία.....	

4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ. Πειραματικά Αποτελέσματα

4.1	Φωτοκαταλυτική δράση TiO ₂ , με πρόσμιξη Mn, χρησιμοποιώντας CH ₃ CHO στο υπεριώδες / ορατό φάσμα.....	
4.1.1	Έλεγχος σταθερότητας και αποικοδόμησης της ακεταλδεΐδης.....	
4.1.2	Ο ρόλος του Mn στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO ₂	
4.1.2.1	Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μη εμπλουτισμένων δειγμάτων TiO ₂	
4.1.2.2	Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων ≥ 5% Mn:TiO ₂ ...	
4.1.2.3	Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων 1% Mn:TiO ₂	
4.1.2.4	Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων 0.1% Mn:TiO ₂ ...	
4.1.3	Ανάλυση φωτοκαταλυτικών τελικών προϊόντων.....	
4.1.4	Συγκεντρωτικά συγκριτικά αποτελέσματα.....	
4.1.5	Συμπεράσματα.....	
4.2	Φωτοκατάλυση υλικών από TiO ₂ με προσμίξεις Mn, χρησιμοποιώντας Μπλε του Μεθυλενίου και NO _x , παρουσία ακτινοβολίας.....	

4.2.1	Δομικές και οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων Mn:TiO ₂
4.2.2	Φωτοκαταλυτικές ιδιότητες.....
4.2.2.1	Αποδόμηση του Μπλε του Μεθυλενίου.....
4.2.2.2	Αποδόμηση των NO _x
4.2.3	Συμπεράσματα.....
4.3	Βιβλιογραφία.....
	ΕΠΙΛΟΓΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Ενέργεια και περιβάλλον

Στις μέρες μας, η κατανάλωση ενέργειας πραγματοποιείται σε πολλούς τομείς των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων όπως είναι η λειτουργία ηλεκτρικών συσκευών και μονάδων βιομηχανικής παραγωγής. Ο ρυθμός της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας ανέρχεται στα 4×10^{20} Joules / year [0.1]. Ο ρυθμός αυτός ισοδυναμεί με συνεχή κατανάλωση ισχύος, περίπου ίση με 15 Terra Watt (TW) και αυξάνεται ετησίως κατά 4-5%, γεγονός το οποίο οφείλεται στην αύξηση του πληθυσμού και κατά συνέπεια στην ανάγκη ακόμα μεγαλύτερων ποσοτήτων ενέργειας.

Το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που χρησιμοποιείται, προέρχεται από συμβατικές πηγές, όπως είναι το πετρέλαιο, ο άνθρακας και το φυσικό αέριο. Τα καύσιμα αυτά ελαττώνονται συνεχώς λόγω της αυξανόμενης ανάγκης και της απερισκεπτής και λανθασμένης κατανάλωσης και τείνουν να εξαντληθούν μέσα στις επόμενες δεκαετίες. Το ενεργειακό πρόβλημα όμως, δεν εντοπίζεται μόνο στο γεγονός ότι δεν υπάρχουν αρκετά αποθέματα για να καλύψουν τις ανάγκες του πλανήτη αλλά και στο ότι η αύξηση της δαπανώμενης ενέργειας δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα. Για παράδειγμα, κατά την καύση των γαιανθράκων παράγονται αέριοι ρύποι, οι οποίοι έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη, τα γνωστά σε όλους φαινόμενα του θερμοκηπίου και της όξινης βροχής, προκαλώντας ζημιές στα δάση, διάβρωση στα εδάφη, αλλοιώσεις στη σύσταση του νερού, αλλά και στον αέρα που αναπνέουμε καθημερινά. Στο πρόβλημα, λοιπόν, της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, κρίνεται επιτακτική η εύρεση εναλλακτικής οδού μέσω της ευρύτερης χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

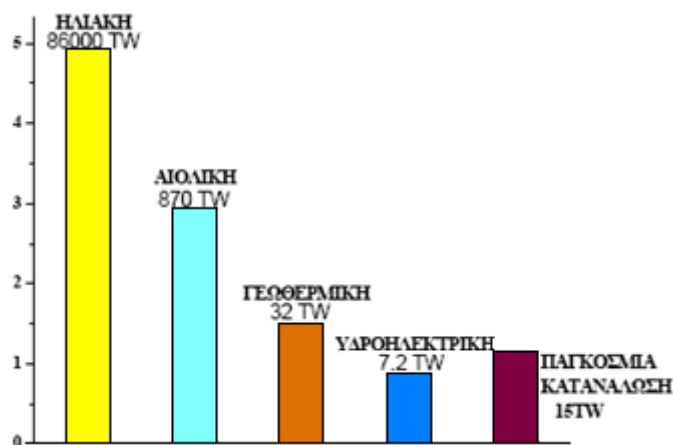
2. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Ως ανανεώσιμες χαρακτηρίζονται οι πηγές που μπορούν να παρέχουν ενέργεια σε βάθος χρόνου, η παραγωγή και κατανάλωσή της οποίας έχει ελάχιστες αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον και στον άνθρωπο. Αυτές οι

“φιλικές προς το περιβάλλον” μορφές ενέργειας παρέχουν στον άνθρωπο έναν εναλλακτικό τρόπο παραγωγής ενέργειας.

Οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) αναλύονται στις εξής μορφές:

- **Ηλιακή ενέργεια:** Η πιο καθαρή πηγή ενέργειας, καθώς δε συνδέεται με εκπομπή αέριων ρύπων. Η διαδικασία για την εκμετάλλευση της και την τελική παραγωγή ενέργειας υπό μορφή ηλεκτρισμού ή θερμότητας ή φωτοκατάλυσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί με θερμικές ή φωτονικές διεργασίες. Παρά τις δυσκολίες, δίνει την προοπτική μιας ενεργειακής πηγής που δε θα μολύνει το περιβάλλον.
- **Αιολική ενέργεια:** Μια μορφή καθαρής ενέργειας, η οποία δε μολύνει το περιβάλλον και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρισμού και για άντληση νερού. Παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα, τα οποία οφείλονται στην εκάστοτε διαμόρφωση του εδάφους και στο διαφορετικό αιολικό δυναμικό κάθε περιοχής.
- **Γεωθερμική ενέργεια:** Παράγεται από τη φυσική θερμότητα της γης με τη μορφή καυτού νερού και ξηρού ατμού. Η υψηλή θερμοκρασία που υπάρχει στο εσωτερικό της γης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση θερμοκηπίων και παραγωγή ζεστού νερού χρήσης. Παρουσιάζει όμως μειονεκτήματα, καθώς επιβαρύνεται το περιβάλλον με εκπομπή αέριων ρύπων και συσσώρευση αλάτων.
- **Υδροηλεκτρική ενέργεια:** Μια καθαρή μορφή ενέργειας, που προέρχεται από την εκμετάλλευση του νερού με χρήση κατάλληλων φραγμάτων που τοποθετούνται δίπλα σε ποτάμια, μετατρέποντας την ενέργεια των υδατοπτώσεων σε ηλεκτρική ενέργεια. Ωστόσο, παρουσιάζει μειονεκτήματα λόγω του υψηλού κόστους των φραγμάτων και της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος στα σημεία που αυτά τοποθετούνται.



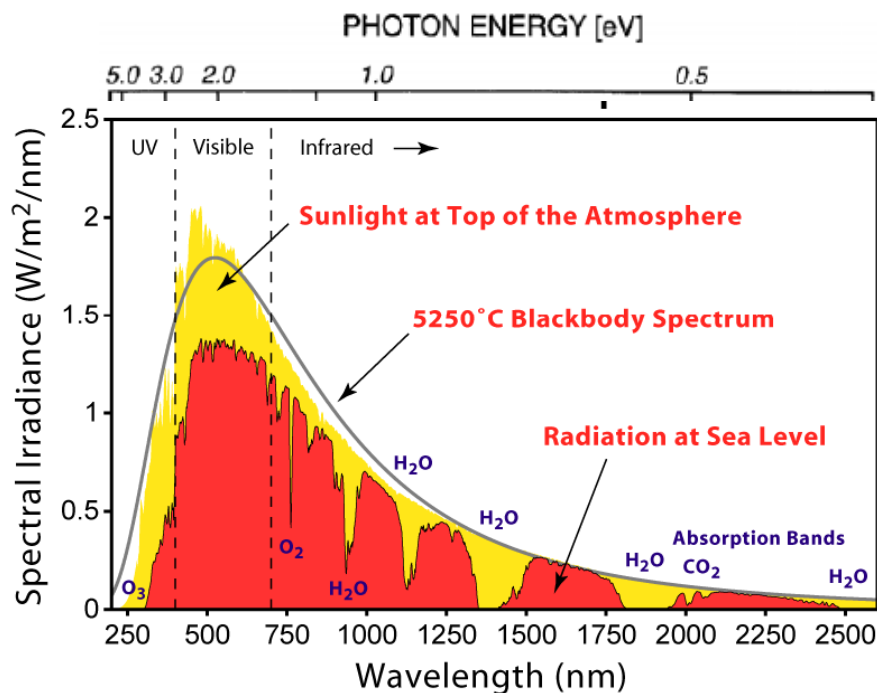
Σχήμα 1 Διαθέσιμη ποσότητα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (σε TW)

Στο Σχήμα 1, απεικονίζεται η ποσότητα των διαθέσιμων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε TW [0.2]. Φαίνεται καθαρά ότι το μεγαλύτερο διαθέσιμο ποσό ενέργειας ανήκει στην ηλιακή ενέργεια, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ανεξάντλητη.

3. Ηλιακή Ενέργεια

Η ηλιακή ενέργεια παράγεται από τον ήλιο και συλλέγεται οπουδήποτε στην επιφάνεια της γης. Η ενέργεια αυτή δημιουργείται με θερμοπυρηνική σύντηξη που πραγματοποιείται στον Ήλιο και μετατρέπει άτομα υδρογόνου σε ήλιο. Κατά τη διεργασία αυτή, παράγονται ταυτόχρονα θερμότητα και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η θερμότητα συντηρεί την πυρηνική σύντηξη ενώ η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία εκπέμπεται προς όλες τις κατευθύνσεις.

Από την ακτινοβολία αυτή, μόνο ένα μικρό κομμάτι διαπερνά την ατμόσφαιρα και φτάνει στην επιφάνεια της γης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2. Από την Ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη γη, ένα ποσοστό 7.82% εκπέμπεται στο υπεριώδες, 47.33% στο ορατό και 44.85% στο υπέρυθρο κομμάτι του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [0.3-0.5]. Το συνολικό ποσό της ενέργειας αυτής είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από την ετήσια παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση και για αυτό το λόγο η ηλιακή ενέργεια προτιμάται από άλλες μορφές, αφού είναι μια “ανεξάντλητη” και καθαρή πηγή χωρίς επιβάρυνση για το περιβάλλον.



Σχήμα 2 Φασματική κατανομή ηλιακής ακτινοβολίας vs μήκους κύματος και ενέργειας φωτονίων

Έχουν βρεθεί και δοκιμαστεί διάφορες μέθοδοι αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας [0.6, 0.7]. Οι μέθοδοι αυτές είναι είτε θερμικές, οι οποίες στηρίζονται στην απευθείας μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε θερμότητα, είτε φωτονικές με τις οποίες ένα μέσο απορροφά φωτόνια και μετατρέπει ένα μέρος της ενέργειας σε ηλεκτρισμό ή/και χημική ενέργεια, η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί περαιτέρω.

Τα συστήματα με τα οποία μπορεί να αξιοποιηθεί η ηλιακή ακτινοβολία, διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες [0.8-0.10]:

- **Ενεργητικά ηλιακά θερμικά συστήματα:** Χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε θερμότητα με ηλεκτρικό ή/και μηχανικό εξοπλισμό. Το βασικό στοιχείο είναι ο ηλιακός συλλέκτης που παγιδεύει την ακτινοβολία και παράγει θερμότητα, η οποία μεταφέρεται μέσω υγρού σε δεξαμενές για χρήση προς θέρμανση ή ψύξη κτιρίων.
- **Φωτοβολταϊκά συστήματα:** Μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική, με τη χρήση φωτοβολταϊκών. Η ενέργεια αυτή μπορεί να αποθηκευτεί σε μπαταρίες με τη μορφή χημικής ενέργειας.

- **Παθητικά ηλιακά θερμικά συστήματα:** Λειτουργούν από μόνα τους και μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε θερμότητα. Χρησιμοποιούνται σε εσωτερικούς χώρους όπως π.χ. στην περίπτωση του θερμοκηπίου.
- **Φωτοχημικά / φωτοσυνθετικά / φωτοηλεκτροχημικά / φωτοκαταλυτικά συστήματα:** Σε αυτά ένα υλικό μπορεί να απορροφήσει την ηλιακή ακτινοβολία και μέσω μιας φωτοχημικής διεργασίας να μετατρέπει την απορροφημένη ενέργεια σε χημική, η οποία στη συνέχεια μπορεί είτε να αποθηκευτεί είτε να μετατραπεί σε άλλη μορφή ενέργειας. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων, όπου οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσω της διέγερσης ενός φωτοκαταλύτη, συνήθως ημιαγωγού, παρουσία φωτός.

Η τελευταία αυτή κατηγορία αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, τόσο από ερευνητική άποψη όσο και από πρακτική. Όπως θα φανεί σε παρακάτω παραγράφους, η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα διεργασιών και είναι το κύριο θέμα της παρούσας εργασίας.

4. Φωτοχημική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική

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

Ως “φωτοκαταλύτης” χαρακτηρίζεται κάθε ουσία, κυρίως στερεή, που απορροφάει φως και διευκολύνει μια χημική αντίδραση χωρίς ο ίδιος ο καταλύτης να υποστεί χημικές αλλοιώσεις κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Η διεργασία της φωτοκατάλυσης έχει δυο κατηγορίες. Την *άμεση* φωτοκατάλυση, όπου ο καταλύτης απορροφά φωτόνια και διεγείρεται, μεταφέροντας την ενέργειά του σε ένα μόριο, διευκολύνοντας τη χημική αντίδραση του μορίου. Ενώ στην *ευαισθητοποιημένη* φωτοκατάλυση, η διέγερση πραγματοποιείται σε ένα μόριο, το οποίο ενεργοποιείται παρουσία φωτός, και μετά αλληλεπιδρά με το φωτοκαταλύτη οδηγώντας στην πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων. Επίσης, οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις χωρίζονται, ανάλογα με το αν ο φωτοκαταλύτης και το φωτοκαταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση (*ομογενείς*) ή όχι (*ετερογενείς*).

5. Φωτοκαταλυτική διάσπαση και δράση

Οι φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως και έχουν αποδειχτεί ιδιαίτερα αποτελεσματικοί είναι συνήθως ημιαγωγοί. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν με αρκετά μεγάλη απόδοση παρουσία ημιαγωγών σαν φωτοκαταλύτες [0.11-0.14]. Έχουν μελετηθεί φωτοκαταλυτικά συστήματα, όπου ο ημιαγωγός βρίσκεται σε μορφή στερεάς σκόνης, διεσπαρμένης μέσα σε υδατικό αιώρημα. Οι σκόνες αυτές έχουν εναποτεθεί πάνω σε διάφορες στερεές επιφάνειες, για τη μελέτη των εφαρμογών τους σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Οι επιφάνειες αυτές χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα και μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με το είδος της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης που πραγματοποιείται. Τα πλεονεκτήματα τους είναι ότι με τη μεγαλύτερη επιφάνεια του ημιαγωγού που εκτίθεται στην ακτινοβολία έχουμε και αποτελεσματικότερη απορρόφηση. Ένα ακόμα πλεονέκτημα είναι η ευκολία στην αναγέννηση του φωτοκαταλύτη, και η επαναχρησιμοποίησή του σε περαιτέρω πειραματικές διαδικασίες.

Υπάρχουν ουσίες που αποτελούν συστατικά ρύπων, οι οποίες είναι δύσκολα αποικοδομήσιμες με βιολογικές διεργασίες και επιβαρύνουν το

περιβάλλον σε μεγάλο βαθμό. Τέτοιες ουσίες μπορεί να είναι ατμοσφαιρικοί ρύποι, ή/και προϊόντα χρωστικών ουσιών. Μέσα από φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, οι ρύποι αυτοί διασπώνται, παράγοντας ταυτόχρονα και μη ρυπογόνες ουσίες, δηλαδή με μια διεργασία αποικοδόμησης ρύπων αντιμετωπίζεται μερικώς το περιβαλλοντικό πρόβλημα.

6. Βιομηχανικοί ρύποι και τρόποι επεξεργασίας τους

Η ανάπτυξη της βιομηχανίας έχει οδηγήσει στην αύξηση της παραγωγής, αλλά και της κατανάλωσης. Συνεπώς, αυξάνονται πολύ τα οικιακά απορρίμματα και οι βιομηχανικοί ρύποι. Περισσότερο σημαντικοί είναι οι βιομηχανικοί ρύποι, μεγάλο ποσοστό των οποίων μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στον άνθρωπο και στο περιβάλλον. Η επικινδυνότητά τους οφείλεται στο ότι περιέχουν διαλυμένες οργανικές ενώσεις, που είναι μη βιοδιασπώμενες, με αποτέλεσμα να μολύνουν το νερό, το έδαφος και τον αέρα. Το περιβαλλοντικό πρόβλημα που έχει δημιουργηθεί από τη διάθεση των αέριων ρύπων είναι σημαντικό και αποτελεί επιτακτική ανάγκη η εύρεση λύσης για τη διαχείριση αυτών. Έχουν μελετηθεί κάποιες τεχνολογίες για την επεξεργασία και τη διάθεση των βιομηχανικών ρύπων, που αναλύονται στη συνέχεια. Ιδιαίτερα αποδοτική έχει αποδειχτεί η ετερογενής φωτοκατάλυση, μέσω της οποίας καταστρέφονται οι οργανικοί ρύποι με χρήση φωτοκαταλύτη, οξυγόνου και ηλιακής ακτινοβολίας. Παραδείγματα τέτοιων ρυπαντών είναι διάφορες χρωστικές ενώσεις, κυρίως σε βιομηχανικά χρώματα, τα οποία είναι τοξικά, επικίνδυνα και δύσκολα να αποικοδομηθούν.

Η οξειδωση και διάσπαση των παραπάνω ενώσεων γίνεται εφικτή με την τεχνολογία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι δημοφιλής σε ερευνητικές ομάδες διεθνώς σαν μέθοδος διάσπασης των ανεπιθύμητων ουσιών, αλλά υπολείπεται σε μεγάλο βαθμό η εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα. Η αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων με χρήση φωτοκατάλυσης είναι μια ενδιαφέρουσα διεργασία, ενώ ταυτόχρονα με την οξειδωση των ουσιών, πραγματοποιείται και παραγωγή μη ρυπογόνων ουσιών.

7. Βιβλιογραφία

- [0.1] Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, April 18-21, 2005
- [0.2] World energy resources & consumption, 24 November 2008, In Wikipedia: The Free Encyclopedia. Wikimedia Foundation Inc. Encyclopedia on-line. Available from http://en.wikipedia.org/wiki/Energy_consumption
- [0.3] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas & C. C. Sorrell, Photoelectrochemical hydrogen generation from water using solar energy, Materials-related aspects, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 991-1022
- [0.4] Applied Solar Energy: An Introduction, A. B. Meinel & M. P. Meinel Addison-Wesley, Pub. Co. (1977)
- [0.5] F. Daniels, Direct Use of Sun's Energy, Yale University Press, New Haven Conn. Paperback Ed., Ballantine Books, 1973
- [0.6] An Introduction to Solar Energy, Eric W. Brown, 1988
- [0.7] An Assessment of Solar Energy Conversion Technologies & Research Opportunities, *GCEP Energy Assessment Analysis*, Summer 2006
- [0.8] Solar Energy Basics & More, Michael West, PhD, *Fact Sheet EES 98*, June 1993
- [0.9] L. P. Bicelli, A review of photoelectrochemical methods for the utilization of solar energy, *Surf. Technology*, 20 (1983) 357-381
- [0.10] A. Steinfeld, Solar thermochemical production of hydrogen – a review, *Solar Energy*, 78 (2005) 603-615
- [0.11] H. P. Maruska and A. K. Ghosh, Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes, *Solar Energy*, 20 (1978) 443-458
- [0.12] K. Rajeshwar, Photoelectrochemistry & the environment, *J. Appl. Electrochemistry*, 25 (1995) 1067-1082
- [0.13] A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I. P. Parkin, S. A. O'neill, Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis, *J. Photochemistry Photobiology A*, 160 (2003) 185-194
- [0.14] S. Ekambara, Photoproduction of clean H₂ or O₂ from water using oxide semiconductors in presence of sacrificial reagent, *J. Alloys and Compounds*, 448 (2008) 238-245

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.

ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Από την ετυμολογία της λέξης “φωτοκατάλυση” γίνεται αντιληπτό ότι είναι μια διεργασία επιτάχυνσης χημικών αντιδράσεων υπό την επίδραση του φωτός, παρουσία καταλύτη. Η διεργασία αυτή διαφοροποιείται από την κλασική κατάλυση στον τρόπο με τον οποίο ενεργοποιείται ο καταλύτης και οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού της κάθε χημικής αντίδρασης. Στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, ο καταλύτης ενεργοποιείται φωτονικά, ενώ στην περίπτωση της απλής κατάλυσης, η ενεργοποίηση του καταλύτη είναι θερμική [1.1]. Η φωτοκατάλυση όπως έχουμε αναφέρει, μπορεί να είναι *ομογενής* ή *ετερογενής*, ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκονται ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα, αλλά και *άμεση* ή *ευαισθητοποιημένη*, ανάλογα με το που πραγματοποιείται η αρχική διέγερση [1.2].

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται βασικές αρχές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, αλλά και η διαδικασία της ηλεκτρονικής διέγερσης μορίων. Επίσης, γίνεται αναφορά στη θεωρία των ημιαγωγών και στα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν ώστε να είναι αποτελεσματικοί σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.

1.1 Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι μια μορφή ενέργειας, που έχει σωματιδιακές αλλά και κυματικές ιδιότητες. Συνίσταται από σωματίδια-κύματα, τα οποία ονομάζονται φωτόνια και κινούνται με την ταχύτητα του φωτός (c). Σύμφωνα με το κυματικό μοντέλο, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία περιγράφεται από το μήκος κύματος (λ) ή τη συχνότητα του φωτός (ν), τα οποία συνδέονται με την ταχύτητα του φωτός με τη σχέση:

$$\lambda \nu = c / n \quad (1.1)$$

όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό (2.998×10^8 m/sec) και n είναι ο δείκτης διάθλασης, δηλαδή ο λόγος της ταχύτητας του φωτός στο κενό

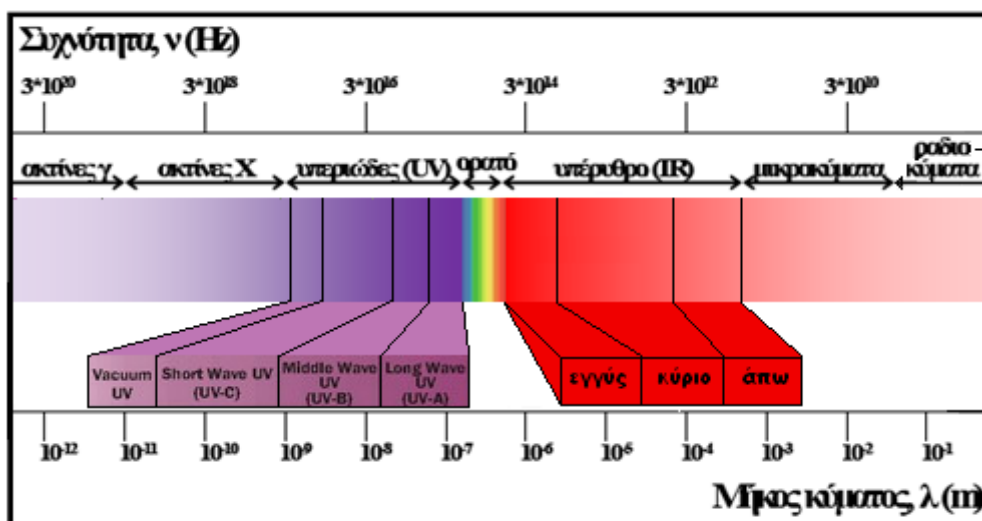
προς την ταχύτητα σε ένα μέσο. Ο δείκτης διάθλασης στον αέρα είναι ίσος με τη μονάδα, για αυτό και συνήθως η σχέση 1.1 γράφεται ως εξής:

$$\lambda \nu = c \quad (1.2)$$

Το μήκος κύματος και η συχνότητα της ακτινοβολίας διαχωρίζουν και υποδεικνύουν τα είδη ακτινοβολίας που υπάρχουν, με βάση το φάσμα ακτινοβολίας (Σχήμα 1.1) [1.3,1.4]. Η συχνότητα της ακτινοβολίας μπορεί να σχετιστεί με την ενέργεια ενός φωτονίου, ως εξής:

$$E = h \nu = h c / n \lambda \quad (1.3)$$

όπου h είναι η σταθερά του Planck (6.63×10^{-34} Js). Από τη σχέση αυτή φαίνεται ότι η ενέργεια ενός φωτονίου είναι ανάλογη με τη συχνότητα της ακτινοβολίας. Δηλαδή, ένα φωτόνιο υψηλής συχνότητας (μικρού μήκους κύματος) έχει μεγαλύτερη ενέργεια από αυτή που έχει ένα φωτόνιο χαμηλής συχνότητας (μεγάλου μήκους κύματος).



Σχήμα 1. 1 Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Το τμήμα του φάσματος της ακτινοβολίας, που απασχολεί τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι η περιοχή από 100 έως 1000nm, δηλαδή από 2×10^{-18} έως 2×10^{-19} J ανά φωτόνιο. Κατά τη σύγκρουση ενός φωτονίου με ένα μόριο, μεταδίδεται ενέργεια σε αυτό, σύμφωνα με την αντίδραση:



όπου M και M^* είναι η θεμελιώδης και η διεγερμένη κατάσταση του μορίου, αντίστοιχα και $h\nu$ είναι η ενέργεια που μεταδίδεται στο μόριο M και απορροφάται από αυτό, προκαλώντας τη διέγερσή του.

1.2 Αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη

Στην παράγραφο αυτή γίνεται περιγραφή και αναφορά στον τρόπο με τον οποίο μπορεί να αλληλεπιδράσει η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με την ύλη και στις μεταβολές/διεγέρσεις που μπορεί να προκληθούν μετά από την απορρόφησή της.

1.2.1 Απορρόφηση του φωτός και ηλεκτρονική διέγερση

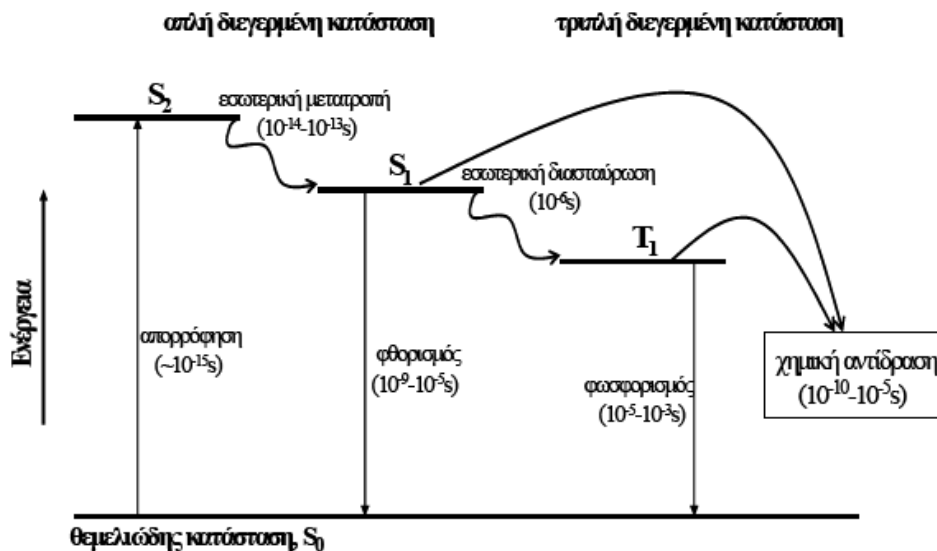
Το φως μπορεί να αλληλεπιδράσει με την ύλη και να μεταφέρει ενέργεια σε μορφή φωτονίων σε αυτή. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται απορρόφηση του φωτός. Η αρχική απορρόφηση του φωτός από την ύλη είναι αναγκαία συνθήκη για να πραγματοποιηθούν οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Με την απορρόφηση ενός κβάντου φωτός, δηλαδή ενέργειας ενός φωτονίου, ένα μόριο μπορεί να μεταβεί από τη θεμελιώδη κατάσταση, δηλαδή από τη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη του, σε μια ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση. Για να πραγματοποιηθούν οι μεταπτώσεις μεταξύ ενεργειακών σταθμών, θα πρέπει η ενέργεια των φωτονίων να είναι ίση ή μεγαλύτερη από τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της θεμελιώδους και της ηλεκτρονικά διεγερμένης κατάστασης. Όλες οι μεταπτώσεις δεν πραγματοποιούνται με την ίδια πιθανότητα και αυτό καθορίζεται από το *συντελεστή μοριακής απορρόφησης*, σ . Ο συντελεστής απορρόφησης προσδιορίζεται από το φάσμα απορρόφησης της κάθε ένωσης, δηλαδή από το διάγραμμα της απορροφημένης ενέργειας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, σύμφωνα με το νόμο των Beer – Lambert:

$$A = \sigma \cdot C \cdot l \quad (1.5)$$

όπου A είναι η *απορρόφηση* π.χ. ενός υλικού, C είναι η *συγκέντρωση* της ένωσης στο υλικό και l είναι η *διαδρομή* της ακτινοβολίας μέσα στο υλικό.

1.2.2 Μοριακή διέγερση

Οι διεργασίες της διέγερσης και αποδιέγερσης, που πραγματοποιούνται σε διάφορα υλικά αποτελούν την αναγκαία συνθήκη για την πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Στο Σχήμα 1.2 παρίστανται οι διεργασίες αυτές [1.4, 1.5] για την περίπτωση της μοριακής διέγερσης, όπου με S_0 απεικονίζεται η ενεργειακή στάθμη της θεμελιώδους κατάστασης ενός μορίου σε θερμοκρασία δωματίου. Με S_1 , S_2 και T_1 παριστάνονται οι δύο απλές διεγερμένες καταστάσεις και η τριπλή κατάσταση αντίστοιχα. Στο ενεργειακό διάγραμμα ενός μορίου παρίστανται όλες οι πιθανές ενεργειακές μεταβολές που μπορεί να υποστεί ένα μόριο κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου.



Σχήμα 1.2 Μοριακή διέγερση και αποδιέγερση

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας προκαλεί διέγερση του μορίου και μετάβαση από τη θεμελιώδη κατάσταση στην απλή διεγερμένη κατάσταση. Η μετάβαση στην απλή διεγερμένη κατάσταση S_1 απαιτεί μικρότερη ενέργεια και συνεπώς μεγαλύτερα μήκη κύματος ακτινοβολίας από ότι η μετάβαση στη διεγερμένη κατάσταση S_2 . Τα κριτήρια με τα οποία καθορίζεται η πιθανότητα κάθε διέγερσης λέγονται *κανόνες επιλογής*. Από τους κανόνες αυτούς, βγαίνει συμπέρασμα για το αν είναι πιθανό να πραγματοποιηθεί μια διέγερση, με βάση την πολλαπλότητα (spin), τη γεωμετρία και τη συμμετρία της βασικής θεμελιώδους κατάστασης. Σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής στην

ηλεκτρονιακή διέγερση, δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί μετάβαση της ενεργειακής στάθμης του μορίου από τη θεμελιώδη κατάσταση στην τριπλή διεγερμένη ($S_0 \rightarrow T_1$), γιατί η μεταβολή αυτή οδηγεί σε αλλαγή της πολλαπλότητας (spin) και η διέγερση αυτή θεωρείται απαγορευμένη. Αντίθετα, μεταβάσεις με την ίδια πολλαπλότητα, διατηρώντας το ίδιο spin, είναι πιθανό να συμβούν και θεωρούνται επιτρεπτές, όπως η μετάβαση από τη θεμελιώδη στην απλή διεγερμένη κατάσταση S_1 ($S_0 \rightarrow S_1$). Η απορρόφηση ενός φωτονίου της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας πραγματοποιείται ιδιαίτερα γρήγορα, σε χρόνο της τάξης των 10^{-15} s, ενώ η αντίστροφη διαδικασία της αποδιέγερσης είναι πολύ πιο αργή.

Η αποδιέγερση του μορίου πραγματοποιείται συνήθως με τη μετάβαση από τη στάθμη S_2 στη στάθμη S_1 μέσω εσωτερικής μετατροπής σε χρόνο 10^{-14} s έως 10^{-13} s. Κατά τη μετάβαση αυτή, αποδίδεται ενέργεια με μορφή μη ακτινοβολούμενης θερμότητας. Η αποδιέγερση του μορίου μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί με εκπομπή ενός φωτονίου της ίδιας ενέργειας (φθορισμός συντονισμού) με αποτέλεσμα τη μετάβαση από την κατάσταση S_2 στη θεμελιώδη κατάσταση S_0 . Περισσότερο πιθανή είναι η πρώτη περίπτωση, όπου γίνεται η μετάβαση από τη διεγερμένη κατάσταση S_2 στην αμέσως επόμενη, S_1 . Από την κατάσταση S_1 , το μόριο μπορεί είτε να αντιδράσει χημικά ή να μεταβεί στη θεμελιώδη κατάσταση αποδίδοντας ενέργεια σε μορφή μη ακτινοβολούμενης θερμότητας ή απευθείας με την εκπομπή ενός φωτονίου (φθορισμός) σε χρόνο 10^{-9} έως 10^{-5} s. Κάτι άλλο που μπορεί να συμβεί είναι η μετάπτωση από την απλή διεγερμένη κατάσταση S_1 στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 . Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται εσωτερική διασταύρωση και πραγματοποιείται σε χρόνο 10^{-6} s. Από την κατάσταση T_1 , το μόριο μπορεί είτε να αντιδράσει χημικά ή να επιστρέψει στη θεμελιώδη κατάσταση S_0 με εκπομπή ενός φωτονίου (φωσφορισμός) σε χρόνο 10^{-5} έως 10^{-3} s.

Η μεταφορά από τις διεγερμένες καταστάσεις στη θεμελιώδη, μπορεί να πραγματοποιηθεί και με διάσπαση των διεγερμένων μορίων και σχηματισμό άλλων χημικών ενώσεων. Η χρονική διάρκεια τέτοιων αντιδράσεων κυμαίνεται μεταξύ 10^{-10} και 10^{-5} s.

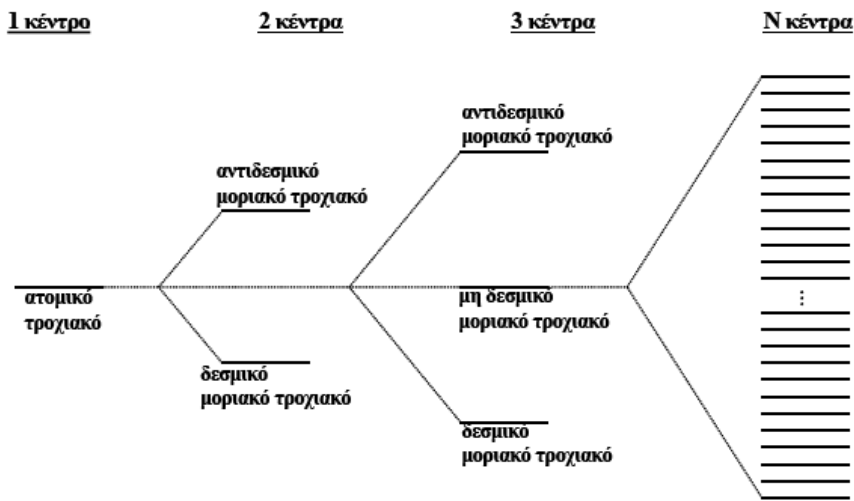
1.3 Ημιαγωγοί

Χαρακτηριστική περίπτωση υλικών που διεγείρονται και αποδιεγείρονται προκαλώντας χημικές αντιδράσεις αποτελούν οι ημιαγωγοί. Στην παράγραφο αυτή, περιγράφονται οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των ημιαγωγών όπως επίσης και ο μηχανισμός διέγερσής τους από το φως, βασισμένος στη θεωρία των ζωνών. Επίσης, περιγράφονται οι κατηγορίες στις οποίες διακρίνονται οι ημιαγωγοί, ανάλογα με το είδος των φορτίων που υπάρχουν σε πλειονότητα και με το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος σε κάθε περίπτωση.

1.3.1 Θεωρία των ενεργειακών ζωνών

Η θεωρία των ενεργειακών ζωνών βοηθά στην περιγραφή και την κατανόηση των χαρακτηριστικών των αγωγών, ημιαγωγών και μονωτών, όπως περιγράφεται και παρακάτω.

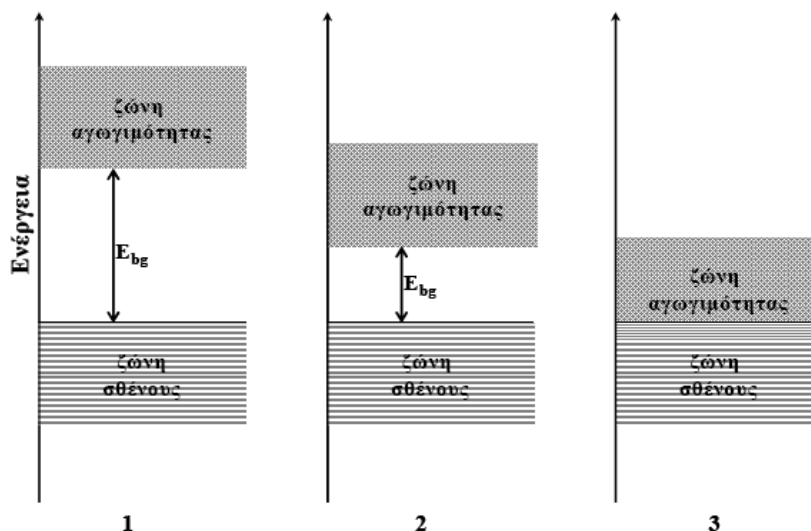
Είναι γενικά γνωστό ότι ένα μόριο αποτελείται από άτομα, τα οποία αποτελούνται από τον πυρήνα και τα ατομικά τροχιακά, τις διαδρομές, δηλαδή, που διαγράφουν τα ηλεκτρόνια κινούμενα γύρω από τον πυρήνα. Για παράδειγμα, αν ένα μόριο αποτελείται από δύο άτομα, τότε στο μόριο αυτό υπάρχουν δύο πυρήνες και τα τροχιακά του ανήκουν σε δυο κέντρα. Κατά το σχηματισμό του μορίου, επιτελείται μία αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ατομικών τροχιακών των εξωτερικών ηλεκτρονιακών στοιβάδων, δημιουργώντας τα λεγόμενα μοριακά τροχιακά, δηλαδή διαδρομές ηλεκτρονίων που ανήκουν συγχρόνως σε όλα τα άτομα του μορίου. Στην περίπτωση διατομικού μορίου δημιουργούνται δύο μοριακά τροχιακά. Το ένα τροχιακό ονομάζεται δεσμικό και το άλλο αντιδεσμικό. Στην περίπτωση που ενώνονται τρία άτομα για το σχηματισμό ενός μορίου, δημιουργείται ένα σύστημα τριών κέντρων και τα τροχιακά που το αποτελούν είναι το δεσμικό, το αντιδεσμικό και το μη δεσμικό. Γενικότερα, αν υπάρχουν N άτομα που ενώνονται για το σχηματισμό ενός μορίου, τότε το σύστημα που προκύπτει είναι N κέντρων και τα N τροχιακά τοποθετούνται πολύ κοντά το ένα με το άλλο σχηματίζοντας μια ενιαία ζώνη [1.6, 1.7], όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3.



Σχήμα 1. 3 Σχηματισμός ενιαίας ζώνης ενέργειας

Μέσα σε ένα στερεό υλικό υπάρχουν πολλά άτομα που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας δεσμούς. Στην περίπτωση που υπάρχουν N άτομα μέσα σε ένα στερεό, τότε σχηματίζονται δύο ζώνες ενέργειας που αποτελούνται από N ενεργειακές στάθμες. Η χαμηλότερη ενεργειακή ζώνη, η οποία είναι κατειλημμένη από ηλεκτρόνια, είναι η ζώνη σθένους (E_{vb}) ενώ η άνω κενή ζώνη λέγεται ζώνη αγωγιμότητας (E_{cb}). Η διαφορά ενέργειας μεταξύ του χείλους της ζώνης σθένους και του χείλους της ζώνης αγωγιμότητας λέγεται ενεργειακό χάσμα (E_{bg}).

Στην περίπτωση που το στερεό είναι μέταλλο, τότε οι δυο ζώνες αλληλεπικαλύπτονται και δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ τους. Έτσι, με την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης, τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν εύκολα από τη μια ζώνη στην άλλη και μπορούν να μετακινούνται μέσα στο υλικό. Σε αντίθετη περίπτωση, όπου το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στις δυο ζώνες είναι μεγάλο και συγκεκριμένα μεγαλύτερο από 4 eV [1.8], τα ηλεκτρόνια δε μπορούν να μεταπηδήσουν και το υλικό χαρακτηρίζεται ως *μονωτής* (Σχήμα 1.4). Τέλος, στην περίπτωση, που το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από 4 eV [1.8, 1.9], το στερεό είναι *ημιαγωγός*. Με κατάλληλη θερμική ή φωτονική διέγερση των ημιαγωγών, τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν εύκολα από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω μια κενή θέση, η οποία ονομάζεται θετικά φορτισμένη οπή.



Σχήμα 1. 4 Ενεργειακές ζώνες σε ένα στερεό (1) μονωτή, (2) ημιαγωγό και (3) αγωγό

Η χρήση των ημιαγωγών είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην περίπτωση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης και αυτό γιατί με την απορρόφηση φωτός κατάλληλου μήκους κύματος, οι ημιαγωγοί διεγείρονται και τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από τη μια ζώνη στην άλλη με αποτέλεσμα να οδηγούν στην πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, οι οποίες θα περιγραφούν παρακάτω.

1.3.2 Ημιαγωγοί τύπου p και n – Στάθμη Fermi

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε ενδογενείς (π.χ. Si, Ge, CuO) και εξωγενείς (π.χ. TiO₂, ZnO). Στους ενδογενείς ημιαγωγούς, το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μικρό και με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας ή πρόσπτωση του φωτός τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν εύκολα από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και αφήνουν πίσω θετικά φορτισμένες οπές. Σε κάθε ημιαγωγό, για κάθε ένα ηλεκτρόνιο που μετακινείται, δημιουργείται και μια θετικά φορτισμένη οπή. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους [1.8]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι ενδογενείς ημιαγωγοί συμπεριφέρονται σαν μονωτές.

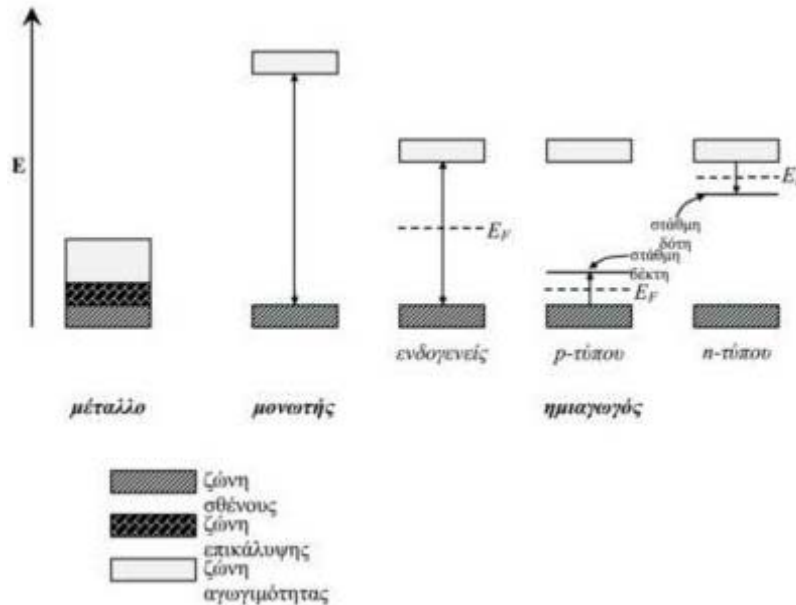
Στους εξωγενείς ημιαγωγούς, το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μεγάλο και η διέγερση γίνεται δυσκολότερα. Ένας τρόπος αύξησης της αγωγιμότητας,

δηλαδή, μεταπήδησης ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι η προσθήκη προσμίξεων. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς, οι προσμίξεις δεν έχουν ιδιαίτερη σημασία. Αντιθέτως, στους εξωγενείς ημιαγωγούς η αγωγιμότητα μπορεί να αυξηθεί με προσθήκη προσμίξεων στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού. Ανάλογα με το είδος και τη συγκέντρωση του στοιχείου που προστίθεται ως πρόσμιξη, οι ημιαγωγοί που προκύπτουν διακρίνονται σε *n-τύπου* και *p-τύπου*. Στους ημιαγωγούς αυτούς δημιουργούνται στάθμες ενέργειας λόγω των προσμίξεων που προστίθενται στο πλέγμα τους, προσφέροντας φορείς φορτίου.

Τα χημικά στοιχεία που συνεισφέρουν ηλεκτρόνια, δηλαδή αρνητικούς φορείς φορτίου στον ημιαγωγό λέγονται δότες. Στους *n-τύπου* ημιαγωγούς (π.χ. TiO_2) δημιουργείται μια στάθμη δότη, μέσα στο ενεργειακό χάσμα και κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη στάθμη αυτή μπορούν πολύ εύκολα να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας μετά από θερμική διέγερση ή φωτονική. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας σε σχέση με τις θετικά παραγόμενες οπές που βρίσκονται στη ζώνη σθένους. Η αγωγιμότητα αυξάνεται λόγω της πληθώρας των αρνητικών φορτίων για αυτό και ο ημιαγωγός λέγεται *n-τύπου* (negative).

Σε αντίστοιχη περίπτωση, στους ημιαγωγούς *p-τύπου* (π.χ. NiO) δημιουργείται μια στάθμη δέκτη, τοποθετημένη κοντά στο άνω άκρο της ζώνης σθένους. Με την κατάλληλη διέγερση, τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν πολύ εύκολα από τη ζώνη σθένους στη στάθμη δέκτη με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των θετικά παραγόμενων οπών στη ζώνη σθένους σε σχέση με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Η αύξηση της αγωγιμότητας οφείλεται τώρα στην πληθώρα των θετικών φορτίων που υπάρχουν, για αυτό και οι ημιαγωγοί αυτοί λέγονται *p-τύπου* (positive). Η διάκριση των ημιαγωγών περιγράφεται και σχηματικά (Σχήμα 1.5) με βάση την ενεργειακή στάθμη Fermi. Η στάθμη αυτή ορίζεται ως το ενεργειακό επίπεδο στο οποίο η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο είναι ίση με $\frac{1}{2}$ [1.10]. Όπως παρατηρείται, στους ενδογενείς ημιαγωγούς η περιοχή αυτή βρίσκεται ακριβώς στο μέσο της περιοχής του

ενεργειακού χάσματος. Αντίθετα, στους εξωγενείς n-τύπου ημιαγωγούς το ενεργειακό επίπεδο Fermi τοποθετείται ανάμεσα στη ζώνη αγωγιμότητας και τη στάθμη δότη, δηλαδή πολύ κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ στους εξωγενείς p-τύπου ημιαγωγούς, η στάθμη βρίσκεται μεταξύ της ζώνης σθένους και της στάθμης δέκτη, δηλαδή πολύ κοντά στη ζώνη σθένους.



Σχήμα 1.5 Ενεργειακό διάγραμμα και επίπεδο Fermi για μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς [ενδογενείς και εξωγενείς (p-τύπου και n-τύπου)]

Από τη σύγκριση των τύπων των ημιαγωγών, προκύπτει ότι η αγωγιμότητα των ενδογενών ημιαγωγών προκαλείται κυρίως από θερμική διέγερση. Εξαιτίας του μικρού ενεργειακού χάσματος, το παραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής μπορεί εύκολα να επανασυνδεθεί κατά την αποδιέγερση των ημιαγωγών. Αντίθετα, στους εξωγενείς, η επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών είναι δυσκολότερη, για αυτό και παρουσιάζουν περισσότερο ενδιαφέρον, οι οποίοι και χρησιμοποιούνται περισσότερο σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες, μέσω της διέγερσής τους με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος.

1.3.3 Διέγερση ημιαγωγών μέσω φωτεινής ακτινοβολίας

Η διέγερση ενός ημιαγωγού μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε θερμικά είτε φωτονικά. Η θερμική διέγερση παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα, που οφείλονται κυρίως στο μικρό ενεργειακό χάσμα που απαιτείται για να γίνει η

μετάβαση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Συνεπώς, είναι αρκετά μεγάλη η πιθανότητα επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων με τις θερμοπαραγόμενες οπές και τελικά η αποδιέγερση του ημιαγωγού. Στην περίπτωση της φωτονικής διέγερσης, ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταπηδήσει από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, με την απορρόφηση ενός φωτονίου, αφήνοντας στη ζώνη σθένους μια θετικά φορτισμένη παραγόμενη οπή (h^+). Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται ο αριθμός των ελεύθερων φορέων φορτίου και συνεπώς και η αγωγιμότητα. Απαραίτητη προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί φωτονικά η διέγερση του ημιαγωγού είναι η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να είναι ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, δηλαδή να ισχύει ότι:

$$E_g \leq h\nu \quad (1.6)$$

όπως αναφέρθηκε το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε nm, συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού μέσω της σχέσης:

$$\lambda_g = hc / E_g = 1240 / E_g \text{ (eV)} \quad (1.7)$$

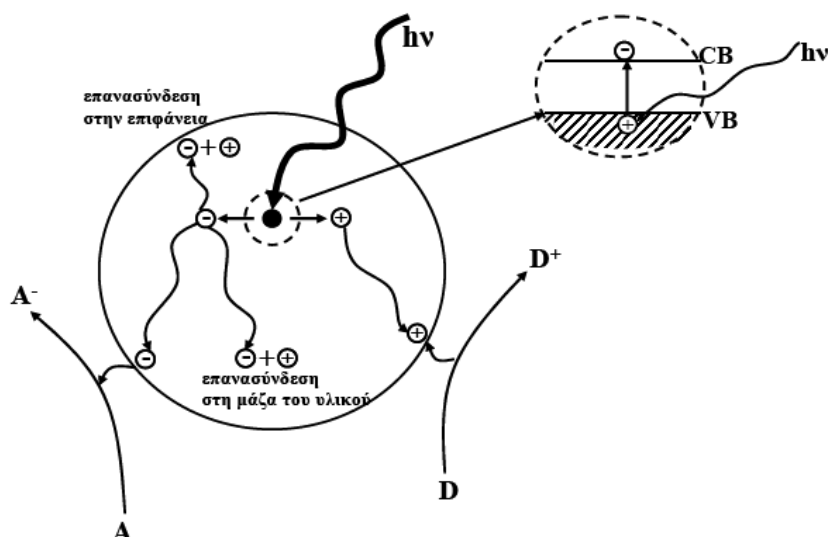
Οι ημιαγωγοί απορροφούν φως κάτω από ένα κατώφλι μήκους κύματος λ_g , ενώ μεγαλύτερα μήκη κύματος φωτός από το λ_g δεν απορροφούνται από τον ημιαγωγό. Μετά την απορρόφηση και κατά την έξοδό του, το φως ακολουθεί τον εκθετικό νόμο, που δίνεται από τη σχέση:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (1.8)$$

όπου I_0 είναι η ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας, I η ένταση της ακτινοβολίας σε βάθος d , που είναι το βάθος διείσδυσης του φωτός στο υλικό και α είναι ο συντελεστής απορρόφησης.

Κατά την ακτινοβολήση του ημιαγωγού παράγεται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής, μετά από απορρόφηση ενός φωτονίου. Ένα μέρος των ζευγών αυτών επανασυνδέεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού, εκλύοντας ταυτόχρονα ενέργεια, σε μορφή θερμότητας, ενώ κάποια άλλα ζεύγη μπορούν να επανασυνδεθούν μέσα στη μάζα του υλικού. Τα υπόλοιπα, σε αρκετά μικρό χρόνο [1.11, 1.12], αντιδρούν μεταφέροντας φορτία σε προσροφημένα μόρια

πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι οπές αντιδρούν με μόρια που μπορούν να προσφέρουν ένα ηλεκτρόνιο (Donor, D), οξειδώνοντάς τα ($D \rightarrow D^+$) ενώ τα ηλεκτρόνια προκαλούν την αναγωγή των μορίων (Acceptor, A) που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια ($A \rightarrow A^-$). Οι αντιδράσεις της φωτοδιέγερσης του ημιαγωγού παρίστανται στο Σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6 Φωτοδιέγερση και φωτοκαταλυτική δράση ενός ημιαγωγού

Ένα παράδειγμα δότη (D) προσροφημένου στην επιφάνεια του ημιαγωγού είναι τα επιφανειακά υδροξύλια (OH^-), που οξειδώνονται από τις φωτοπαραγόμενες οπές δημιουργώντας επιφανειακές ρίζες υδροξυλίων. Επίσης, τα παραγόμενα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το προσροφημένο στην επιφάνεια του ημιαγωγού O_2 , ανάγοντάς το και δημιουργώντας ανιονικές υπεροξειδικές ρίζες.

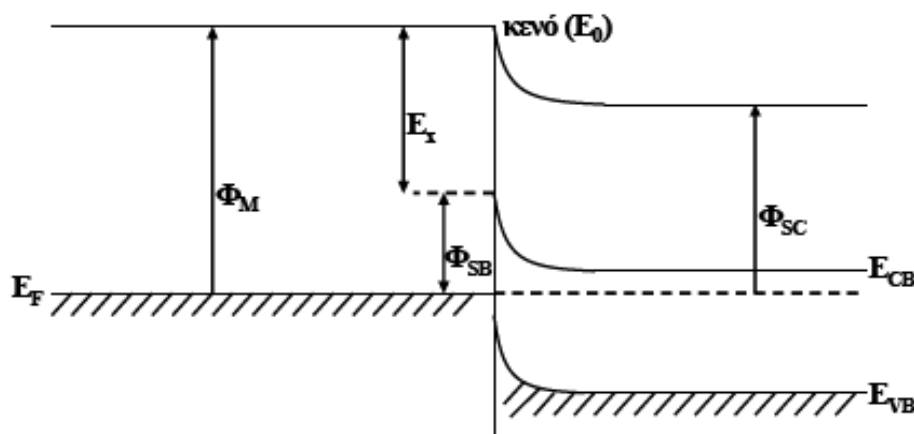
1.4 Έπαφή του ημιαγωγού με άλλη φάση

Κάθε ημιαγωγός μπορεί να είναι σε επαφή με ουσίες που βρίσκονται σε άλλη φάση. Οι ουσίες αυτές, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, θα μπορούσαν να εμποδίσουν την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών και να αυξήσουν το ρυθμό της κάθε φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Σε κάθε φωτοκαταλυτικό σύστημα τα χαρακτηριστικά της επαφής του ημιαγωγού με άλλη ένωση ή μεταλλικό στοιχείο αποτελούν σημαντικό παράγοντα στην

κατανόηση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του ημιαγωγού.

1.4.1 Επαφή του ημιαγωγού με μέταλλα

Όπως είναι γνωστό [1.8, 1.13], ένα μέταλλο μπορεί να εναποτεθεί στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού βελτιώνοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική του ενεργότητα. Αν το μέταλλο και ο ημιαγωγός έχουν διαφορετικά ηλεκτροχημικά δυναμικά, τότε πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων και μεταφορά τους στο υλικό με το χαμηλότερο δυναμικό, ωστόσο εξισωθούν τα δυο δυναμικά (επίπεδα Fermi). Τα ευγενή μέταλλα έχουν υψηλότερο έργο εξόδου από αυτό του ημιαγωγού. Έτσι, όταν τα δυο υλικά έρχονται σε επαφή τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τον ημιαγωγό στο μέταλλο μέχρι να ευθυγραμμιστούν τα επίπεδα Fermi [1.14]. Από την επαφή αυτή σχηματίζεται μια στοιβάδα φορτίου, κατά την οποία, στην επιφάνεια του μετάλλου υπάρχει περίσσεια αρνητικού φορτίου και στην επιφάνεια του ημιαγωγού υπάρχει περίσσεια θετικού φορτίου.



Σχήμα 1.7 Επαφή ημιαγωγού (Φ_{SC}) με μέταλλο (Φ_M) και το φράγμα Schottky, σε n-τύπου ημιαγωγό

Συγκεκριμένα, το επίπεδο Fermi σε έναν ημιαγωγό n-τύπου βρίσκεται υψηλότερα από αυτό του ευγενούς μετάλλου, για αυτό και τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Η σχηματιζόμενη στοιβάδα φορτίου ονομάζεται *περιοχή απογύμνωσης*, η οποία προκαλεί κάμψη της ζώνης

σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.7. Τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται στο μέταλλο, συγκεντρώνονται αποκλειστικά στη διεπιφάνεια μεταξύ μετάλλου και ημιαγωγού. Η κάμψη στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας δημιουργεί ένα φράγμα δυναμικού, εμποδίζοντας έτσι τη συσσώρευση περισσότερων ηλεκτρονίων στο μέταλλο. Στην περίπτωση του ημιαγωγού p-τύπου, όπου το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού βρίσκεται χαμηλότερα από αυτό του μετάλλου, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το μέταλλο στον ημιαγωγό σχηματίζοντας μια στοιβάδα εκκένωσης, με τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας να κλίνουν προς τα κάτω, σε αυτή την περίπτωση.

Η στοιβάδα που δημιουργείται στη διεπιφάνεια μετάλλου/ημιαγωγού ονομάζεται φράγμα Schottky, το ύψος του οποίου δίνεται από τη σχέση:

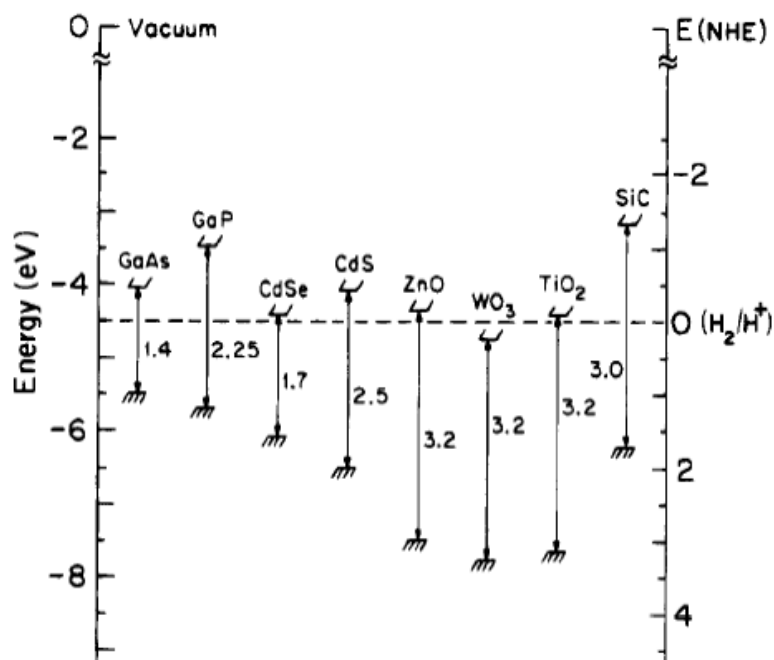
$$\Phi_{SB} = \Phi_M - E_x \quad (1.9)$$

όπου Φ_M είναι το έργο εξόδου του μετάλλου και E_x η ηλεκτρονική συγγένεια του ημιαγωγού, δηλαδή η απόσταση του χείλους της ζώνης αγωγιμότητας από το κενό. Στο σχήμα 1.7 παριστάνεται σχηματικά το φράγμα Schottky που δημιουργείται στη διεπιφάνεια μετάλλου/ημιαγωγού. Το φράγμα αυτό μπορεί να αποτελέσει παγίδα ηλεκτρονίων, εμποδίζοντας τα φωτοεπαγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών να επανασυνδεθούν.

1.5 Χαρακτηριστικά ημιαγωγών

Κάθε ημιαγωγός έχει χαρακτηριστικά, που βοηθούν στην υψηλότερη απόδοση σε κάθε φωτοεπαγόμενο σύστημα. Η ικανότητα του να προκαλεί τη μεταφορά ηλεκτρονίων προς τα μόρια που έχουν απορροφηθεί στην επιφάνειά του σχετίζεται με τις ενεργειακές στάθμες των ζωνών του καθώς και τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά των προσροφημένων μορίων. Το σχετικό δυναμικό του δέκτη ηλεκτρονίων πρέπει να τοποθετείται θερμοδυναμικά κάτω από το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού, δηλαδή θετικότερο από αυτό ενώ το σχετικό δυναμικό του δότη πρέπει να είναι πάνω από αυτό της ζώνης σθένους του, δηλαδή αρνητικότερο από αυτό. Οι ενεργειακές καταστάσεις στην επιφάνεια διαφόρων ημιαγωγών παριστάνονται στο σχήμα

1.8 [1.5, 1.15]. Η κλίμακα ενέργειας δίνεται σε σύγκριση με το επίπεδο του κενού. Οι θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, αποτελούν ένα κριτήριο για την επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος που μπορεί να διεγείρει τον ημιαγωγό.



Σχήμα 1.8 Ενεργειακή θέση ζωνών αγωγιμότητας και σθένους (αριστερά) και οξειδοαναγωγικό δυναμικό υδρογόνου (δεξιά) ορισμένων κοινών ημιαγωγών

Επισημάνουμε τα χαρακτηριστικά ενός ημιαγωγού, για να είναι αποτελεσματικός και ικανός για μια φωτοκαταλυτική αντίδραση, ως εξής:

- **Ενεργειακό χάσμα**

Το ενεργειακό χάσμα του κάθε ημιαγωγού πρέπει να βρίσκεται μέσα στην περιοχή ενέργειας που απαιτείται για κατάλληλη χρήση της ακτινοβολίας. Δηλαδή θα πρέπει να είναι μικρότερο ή ίσο με την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, $h\nu$. Το ενεργειακό χάσμα καθορίζει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για την ενεργοποίηση του ημιαγωγού.

- **Υψηλή κβαντική απόδοση**

Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα, η απόδοση συνήθως εκφράζεται με τη μορφή της κβαντικής απόδοσης, που ορίζεται ως ο αριθμός των μορίων των προϊόντων της αντίδρασης ανά μονάδα χρόνου προς τον αριθμό των

απορροφημένων φωτονίων στον ημιαγωγό ανά μονάδα χρόνου [1.1, 1.8, 1.16]. Στην πραγματικότητα, η μέτρηση των απορροφημένων φωτονίων είναι μια δύσκολη διαδικασία, λόγω σκεδασμού του φωτός στην επιφάνεια του ημιαγωγού, για αυτό χρησιμοποιείται η παραδοχή ότι όλο το φως απορροφάται από τον ημιαγωγό. Όταν η απόδοση είναι ίση με 1, σημαίνει ότι η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι 100% αποδοτική και δεν πραγματοποιείται επανασύνδεση των φορέων φορτίου. Αντίθετα, για τιμές που τείνουν στο μηδέν, δεν επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των παραγόμενων ηλεκτρονίων-οπών.

- ***Θέσεις των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους***

Ένα άλλο χαρακτηριστικό ενός ημιαγωγού που προσδιορίζει τη δράση του σε μια φωτοκαταλυτική εφαρμογή είναι η θέση των ενεργειακών ζωνών αναφορικά με το δυναμικό οξειδοαναγωγής των προσροφημένων μορίων σε αυτόν. Αυτό καθορίζει τη σταθερότητα του ημιαγωγού, κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης, καθώς η ενέργεια οξειδοαναγωγής του ζεύγους $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\cdot$ ($E_0 = -2.8\text{eV}$) πρέπει να βρίσκεται στην περιοχή μεταξύ των δυο ζωνών [1.17].

- ***Σταθερός και ανθεκτικός***

Κατά την ακτινοβολήση ενός ημιαγωγού που βρίσκεται π.χ. σε επαφή με υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη, ο ημιαγωγός θα πρέπει να παραμένει σταθερός στις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του. Να μην υπάρχει δηλαδή κίνδυνος φωτοδιάβρωσης του υλικού λόγω των φωτοπαραγόμενων οπών που μπορεί να οξειδώσουν την επιφάνεια του ημιαγωγού [1.9]. Για την καλή λειτουργία της φωτοκατάλυσης, πρέπει οι οπές που δημιουργούνται να παγιδευτούν γρήγορα από τα προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

- ***Μη τοξικός***

Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας στην σωστή επιλογή του ημιαγωγού ως φωτοκαταλύτη είναι η τοξικότητά του. Πολλές φωτοκαταλυτικές διεργασίες σχετίζονται με την αποικοδόμηση και την απομάκρυνση επικίνδυνων και τοξικών ουσιών διαλυμένων μέσα σε ρύπους. Συνεπώς, ο φωτοκαταλύτης που

θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να είναι ένα υλικό, που δε δημιουργεί αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον και στον άνθρωπο.

- **Φθηνός**

Ένας ημιαγωγός πρέπει να έχει χαμηλό κόστος, ώστε να μπορεί να υλοποιηθεί η φωτοκαταλυτική διεργασία και να χρησιμοποιείται περισσότερο σε πρακτικές εφαρμογές και όχι μόνο σε ερευνητικά εργαστήρια.

1.6 Το TiO_2 ως ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης

Από τα χαρακτηριστικά των ημιαγωγών που έχουν περιγραφεί για την επιλογή του κατάλληλου, η περιοχή του ενεργειακού χάσματος για πολλές περιπτώσεις ημιαγωγών είναι ικανή για την πραγματοποίηση χημικών φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Τέτοια παραδείγματα, είναι το TiO_2 (Σχήμα 1.8) με $E_{bg}=3.2\text{eV}$, καθώς και ημιαγωγοί θειούχων μετάλλων, οι οποίοι έχουν μικρότερες τιμές ενεργειακού χάσματος, με αποτέλεσμα να απορροφούν κυρίως στο ορατό τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Πολλοί από τους ημιαγωγούς αυτούς έχουν χρησιμοποιηθεί σαν φωτοκαταλύτες σε διεργασίες αποικοδόμησης ρύπων [1.18-1.19]. Παρόλο που η τιμή του ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγών αυτών είναι ικανή για να προκαλέσει τη διέγερσή τους κατά την απορρόφηση φωτονίων και την επιτυχή δημιουργία φορέων φορτίου στην επιφάνειά τους, η τοξικότητα και η φωτοδιάβρωσή τους παραμένουν σημαντικά κριτήρια της επιλογής του κατάλληλου φωτοκαταλύτη.



Σχήμα 1.9 Διοξείδιο του τιτανίου ή τιτάνια ή TiO_2

Μεταξύ των ημιαγωγών που έχουν μελετηθεί ως φωτοκαταλύτες, λαμβάνοντας υπόψη όλα τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες που καλείται να έχει ένας ημιαγωγός, το TiO_2 ή αλλιώς η τιτάνια (σχήμα 1.9), αποτελεί έναν αποτελεσματικό και περισσότερο υποσχόμενο φωτοκαταλύτη, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις [1.20].

Το TiO_2 παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς. Είναι μη τοξικό, φιλικό προς το περιβάλλον, σταθερό και ανθεκτικό στη φωτοδιάβρωση, βιολογικά και χημικά αδρανές, ευρέως διαθέσιμο, ικανό να ακινητοποιηθεί σε διάφορα στερεά υποστρώματα και φθηνό. Για όλα αυτά τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει, το TiO_2 επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί σαν φωτοκαταλύτης και στην παρούσα εργασία.

1.7 Βιβλιογραφία

- [1.1] J. –M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*, 54 (1999) 115 - 129
- [1.2] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, TiO_2 – assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review, *Appl. Catal. B: Environmental*, 49 (2004) 1-14
- [1.3] H.Murai, Spin-chemical approach to photochemistry: reaction control by spin quantum operation, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Review*, 3 (2003) 183-201
- [1.4] R.L.Pecsok, L.D.Shields, T.Cairns & I.G.McWilliam, “Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση”, Σ. Βολιώτης, 2^η Έκδοση, Εκδόσεις Γ.Α.Πνευματικός, Αθήνα, 1980
- [1.5] A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates, Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 735-758
- [1.6] Π. Μπούρας, “Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές”, Δ.Δ., Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007
- [1.7] A. Mills and S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 108 (1997) 1-35
- [1.8] Dimitris I. Kondarides, “Photocatalysis”, Prepared for the “Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)”, UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, U.K.

- [1.9] Μ. Στυλίδη, “Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Αζωχρωμάτων από Βιομηχανικά Απόβλητα”, Δ.Δ., Πανεπιστήμιο Πατρών, 2004
- [1.10] C. A. Mead and W. G. Spitzer, Fermi level position at semiconductor surfaces, *Physical Review Lett.*, 10 (1963) 471-472
- [1.11] K. Demeestere, J. Dewulf and H. Van Langenhove, Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic & Sulfurous Volatile Organic Compounds in air: state of the art, *Critical Rev. Env. Sc. Techn.*, 37 (2007) 489-538
- [1.12] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 9 (2008) 1-12
- [1.13] A. Zur, T. C. McGill and D. L. Smith, Fermi-level position at a semiconductor-metal interface, *Phys. Rev. B*, 28 (1983) 2060-2067
- [1.14] P. V. Kamat and D. Meisel, Nanoparticles in advanced oxidation processes, *Current Opinion in Col. Interface Sci.*, 7 (2002) 282-287
- [1.15] D. S. Bhaskhande, V. G. Pangarkar and A. A. C. M. Beenackers, Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, *J. Chemical Technology and Biotechnology*, 77 (2001) 102-116
- [1.16] J. – M. Herrmann, Active Agents in Heterogeneous Photocatalysis: Atomic Oxygen Species vs. OH. Radicals: Related Quantum Yields, *Helvetica Chimica Acta*, 84 (2001) 2731-2750
- [1.17] D. Beydoun, R. Amal, G. Low and S. McEvoy, Role of nanoparticles in photocatalysis, *J. Nanoparticle Research*, 1 (1999) 439-458
- [1.18] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 11 (2007) 401-425
- [1.19] J. Chen, D. F. Ollis, W. H. Rulkens and H. Bruning, Kinetic Processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metalized titanium dioxide, *Wat. Res.*, 33 (1999) 1173-1180
- [1.20] O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chem.*, 32 (2004) 33-177

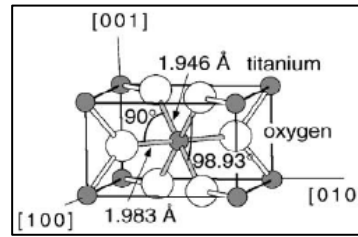
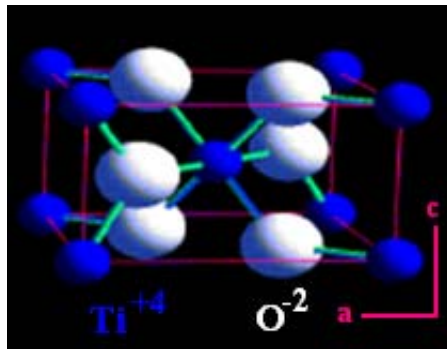
2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΤΟΥ TiO₂

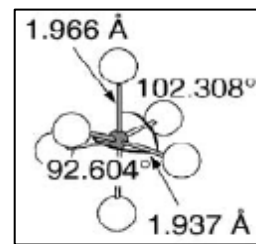
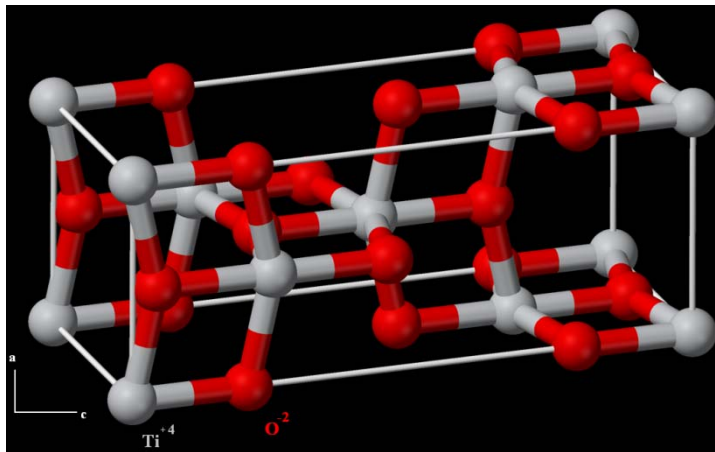
Η χρήση του TiO₂ ως φωτοκαταλύτη είναι μια ενδιαφέρουσα και πολλά υποσχόμενη επιλογή, με βάση τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των ημιαγωγών, που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η φωτοκαταλυτική του δράση εκτείνεται σε περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές, είτε πρόκειται για οξείδωση και είτε για αποικοδόμηση ρύπων, σε υγρή ή αέρια μορφή. Στην παρούσα εργασία, μελετάται η δράση του TiO₂ σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Η φωτοκαταλυτική διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση υπεριώδους ή/και ορατής ακτινοβολίας, ενεργοποιώντας τον φωτοκαταλύτη. Στο κεφάλαιο αυτό, γίνεται αναφορά στα χαρακτηριστικά και στις δομές του TiO₂. Τέλος, αναφέρονται οι τρόποι βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO₂, για την αποτελεσματικότερη χρήση του.

2.1 Χαρακτηριστικά του TiO₂

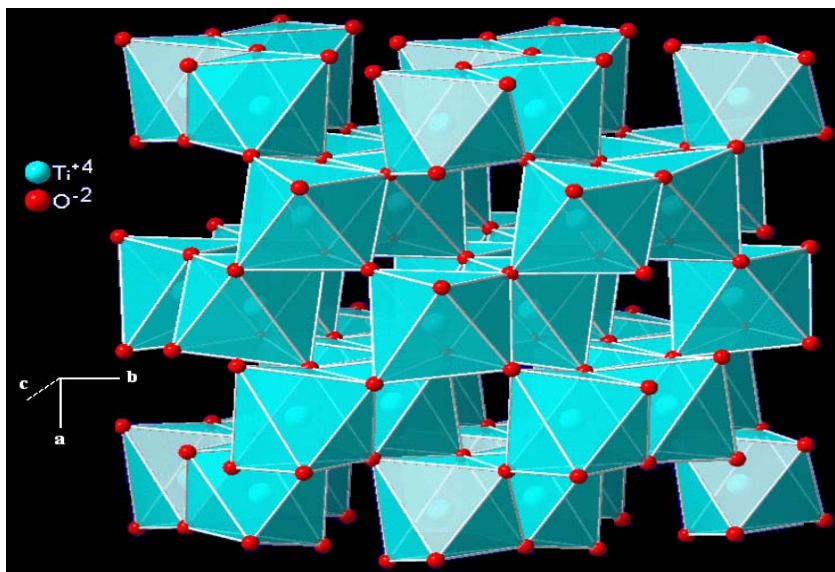
Το TiO₂ είναι ένας n-τύπου ημιαγωγός και αυτό οφείλεται στον αριθμό των κενών θέσεων οξυγόνου που υπάρχουν στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Είναι ένα από τα οξειδία μετάλλων μετάπτωσης και οι κρυσταλλικές δομές που απαντώνται συνήθως είναι το ρουτίλιο (rutile) και ο ανατάσης (anatase) που είναι τετραγωνικής μορφής, καθώς και ο μπρουκίτης (brookite) με ορθορομβικούς κρυστάλλους. Η πιο σταθερή δομή του TiO₂ είναι το rutile, όμως η χρήση της δομής του anatase οδηγεί σε περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα, σε χαμηλές κυρίως θερμοκρασίες. Ο brookite είναι μια όχι και τόσο συνηθισμένη και σταθερή δομή, σε θερμοκρασία δωματίου. Οι χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες και των τριών κρυσταλλικών δομών [2.1], απεικονίζονται στο Σχήμα 2.1.



(rutile)



(anatase)



(brookite)

	(R)	(A)	(B)
Z	2	4	8
a (Å)	4.5937	3.7845	5.4558
b (Å)	-	-	9.1819
c (Å)	2.9587	9.5143	5.1429
Ποκνότητα (g/cm³)	4.2743	3.895	4.123

Σχήμα 2.1

Οι κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 , rutile (R), anatase (A), brookite (B) και ορισμένα χαρακτηριστικά τους

Οι διαφορές στη δομή των δυο περισσότερο συνηθισμένων κρυσταλλικών μορφών, rutile και anatase, οδηγούν σε ουσιαστικές διαφορές στη συμπεριφορά τους κατά τη φωτοκατάλυση. Η δομή του anatase είναι η περισσότερο ενεργή και αποδοτική από τις δυο. Αυτό οφείλεται κυρίως σε διαφορές που υπάρχουν σχετικά με τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας της κάθε δομής, που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 [2.2]. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι η κρυσταλλική δομή, η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων, το πορώδες και η επιφανειακή πυκνότητα. Οι ιδιότητες αυτές επηρεάζουν το ποσοστό παραγωγής ζευγών ηλεκτρονίων και οπών κατά τη διέγερση του ημιαγωγού αλλά και την επιφανειακή προσρόφηση και εκρόφηση οργανικών μορίων στον ημιαγωγό. Η μεγάλη δραστηριότητα του anatase σε σχέση με αυτή του rutile οφείλεται και στο επίπεδο Fermi του anatase, που είναι μεγαλύτερο κατά 0.1eV [2.2] από αυτό του rutile.

Το ενεργειακό χάσμα του rutile είναι 3.02 eV, ενώ του anatase είναι 3.23 eV [2.3, 2.4]. Από τις τιμές αυτές, προκύπτουν και τα κατώφλια του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, στα οποία απορροφούν είναι στα 410nm και 384nm, αντίστοιχα. Τα σχετικά υψηλά ενεργειακά χάσματα που παρατηρούνται και στις δυο μορφές του TiO_2 αποτελούν σημαντικό μειονέκτημα για τη χρήση τους ως φωτοκαταλύτες, αφού η ακτινοβολία που απαιτείται για να ενεργοποιήσει το TiO_2 πρέπει να είναι στο εγγύς υπεριώδες φάσμα της και όχι στο ορατό. Δηλαδή, για την περίπτωση που χρησιμοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία σαν φωτεινή πηγή, μόνο ένα μικρό ποσοστό της ενέργειας που φτάνει στη γη [2.5-2.7] μπορεί να χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

Σε πολλές φωτοκαταλυτικές διεργασίες χρησιμοποιείται το TiO_2 σε εμπορικά διαθέσιμη μορφή (Degussa P25). Το προϊόν αυτό σχηματίζεται μετά από υδρόλυση του TiCl_4 με ανάφλεξη και είναι σε μορφή σκόνης. Μερικά από τα χαρακτηριστικά του, στα οποία οφείλεται η υψηλή φωτοκαταλυτική ενεργότητα, είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια, ενώ η κρυσταλλική του δομή αποτελείται από μίγμα anatase/rutile σε αναλογία 4/1 [2.2].

2.2 Φωτοδιέγερση του TiO₂

Κατά την ακτινοβόληση του φωτοκαταλύτη με ακτινοβολία μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό χάσμα του TiO₂ (3.2 eV) δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής. Τα φωτοεπαγόμενα ζεύγη μπορούν να επανασυνδεθούν μέσα στη μάζα του υλικού ή στην επιφάνειά του μέσα σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα, απελευθερώνοντας ενέργεια σε μορφή θερμότητας ή φωτονίων. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές που παραμένουν στην επιφάνεια χωρίς να επανασυνδεθούν, μπορούν να ανάγουν και να οξειδώσουν τα αντιδρώντα και η δράση τους αυτή είναι περισσότερο αποτελεσματική όταν τα αντιδρώντα αυτά βρίσκονται προσκολλημένα πάνω στην επιφάνεια του TiO₂. Οι αντιδράσεις αυτές, της οξείδωσης και αναγωγής, αποτελούν το βασικό μηχανισμό της φωτοκατάλυσης, ταυτόχρονα με την αποικοδόμηση οργανικών ρύπων. Η επιφανειακή προσρόφηση και οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται κυρίως στα νανοκρυσταλλικά σωματίδια του TiO₂ και ενισχύονται όσο μεγαλύτερη είναι η διαθέσιμη ειδική επιφάνεια.

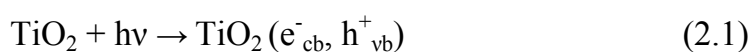
Η παραπάνω διαδικασία συνοδεύεται από κάποια σημαντικά μειονεκτήματα. Η πολύ γρήγορη επανασύνδεση των ηλεκτρονίων-οπών, καθώς και η αδυναμία μεγάλης απορρόφησης του TiO₂ στο ορατό φως δυσκολεύουν την αποδοτική φωτοκατάλυση. Μια λύση σε αυτά τα προβλήματα είναι η εναπόθεση ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του TiO₂. Ένα σύστημα όπως π.χ. το Mn/TiO₂ αυξάνει την απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος και για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται σαν φωτοκαταλύτης. Το μέταλλο δρα σαν παγίδα των ηλεκτρονίων που παράγονται. Ο συγκεκριμένος φωτοκαταλύτης (Mn/TiO₂) χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία, ενώ ο μηχανισμός της αντίδρασης του, περιγράφεται παρακάτω.

2.3 Μηχανιστική μελέτη φωτοκατάλυσης

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, που εξαρτάται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο φωτοκαταλυτικό σύστημα, ο οποίος

περιγράφεται παρακάτω. Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι υπεριώδης ή/και ορατή, τότε πραγματοποιείται άμεση φωτοκαταλυτική αντίδραση.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών διεργασιών είναι η διέγερση του ημιαγωγού TiO_2 με ακτινοβολία που αντιστοιχεί στο ενεργειακό του χάσμα, δηλαδή στη περίπτωση της παρούσας εργασίας, με υπεριώδη/ορατή ακτινοβολία. Έτσι, η ακτινοβόληση του ημιαγωγού με ακτινοβολία ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή του ενεργειακού του χάσματος οδηγεί στο σχηματισμό ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, όπως στην αντίδραση:



Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια μετακινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους θετικά φορτισμένες οπές. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται πολύ γρήγορα, σε χρόνο της τάξης των femtosecond (10^{-15} sec) [2.8]. Τα φωτοεπαγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών μπορούν να συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αρκεί να αποφευχθεί η επανασύνδεσή τους, τόσο στην επιφάνεια όσο και στη μάζα του ημιαγωγού, με ταυτόχρονη έκλυση ενέργειας. Η αντίδραση της επανασύνδεσης πραγματοποιείται γρήγορα, σε χρόνο της τάξης των nanosecond (10^{-9} sec) [2.8].



2.4 Παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκατάλυσης

Όταν ενεργοποιείται ο φωτοκαταλύτης, πραγματοποιείται η αντίδραση, της οποίας η ταχύτητά εξαρτάται από παράγοντες, όπως είναι η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του.

2.4.1 Συγκέντρωση των αντιδρώντων

Λόγω της γρήγορης επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων-οπών, πρέπει να πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια μεταξύ του φωτοκαταλύτη και της περιβάλλουσας συνεχούς φάσης. Η διεργασία αυτή

είναι περισσότερο αποδοτική όταν το ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα είναι προσροφημένο στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

Από πειραματικές μετρήσεις που έχουν γίνει, διαπιστώθηκε ότι αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων προκαλεί αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή της συγκέντρωσης ενώ με περαιτέρω αύξηση της, ο ρυθμός μειώνεται [2.3, 2.9, 2.10]. Η προσρόφιση των συστατικών και η κάλυψη της επιφάνειας του TiO_2 σχετίζεται με τη συγκέντρωση του διαλύματος. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση, τόσο περισσότερη ουσία προσροφάται πάνω στο φωτοκαταλύτη και κατά συνέπεια αυξάνει το ποσοστό κάλυψης. Όταν όμως η συγκέντρωση αυξηθεί πολύ και ξεπεράσει μια συγκεκριμένη τιμή, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται και αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι τα μόρια της προσροφημένης ουσίας εμποδίζουν τα φωτόνια να φθάσουν στον καταλύτη [2.3, 2.9].

2.4.2 Συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη

Είναι λογικό και αναμενόμενο το γεγονός ότι ο ρυθμός της αντίδρασης να αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη, λόγω της μεγαλύτερης ενεργής επιφάνειας και των περισσότερων κενών ενεργών κέντρων που υπάρχουν, με αποτέλεσμα την προσρόφιση περισσότερης ουσίας πάνω στο TiO_2 . Παρόλα αυτά όμως, οι πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι για μεγαλύτερες από μια συγκεκριμένη συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη, ο ρυθμός της ταχύτητας παραμένει σταθερός ή/και μειώνεται.

Οι περισσότερες μελέτες έχουν δείξει ότι για αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη μέχρι την τιμή 0.9 mg/L [2.3, 2.11, 2.12] ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται ενώ για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτή και μέχρι την τιμή 4.0 mg/L, πραγματοποιείται μείωση του ρυθμού. Είναι γνωστό ότι όσο αυξάνει η ποσότητα του φωτοκαταλύτη, αυξάνει και ο αριθμός των ενεργών καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά του και κατά συνέπεια, περισσότερη ουσία μπορεί να προσροφηθεί. Όταν όμως η ποσότητα αυτή είναι πολύ μεγάλη, μεταξύ 1.0 και 4.0 mg/L, είναι πιθανό να μειώνεται ο αριθμός των καταλυτικών ενεργών κέντρων, λόγω της αδυναμίας διείσδυσης του φωτός

μέσα στο διάλυμα, με αποτέλεσμα το διασκορπισμό του σε αυτό. Η συγκέντρωση αυτή είναι μια ενδεικτική τιμή και μπορεί να ισχύει για πειραματικές μετρήσεις που έχουν γίνει με συγκεκριμένο τρόπο. Η κρίσιμη τιμή, πάνω από την οποία ο ρυθμός αρχίζει να μειώνεται εξαρτάται από το φωτοκαταλυτικό σύστημα που πρόκειται να μελετηθεί, το είδος του φωτοαντιδραστήρα που χρησιμοποιείται καθώς και τη φύση της ακτινοβολίας.

2.4.3 Ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Σύμφωνα με τις πειραματικές μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με την εξάρτηση του ρυθμού των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, έχει αποδειχτεί ότι για χαμηλές εντάσεις της ακτινοβολίας (έως 20 mW/cm^2) ο ρυθμός εξαρτάται γραμμικά από την ένταση. Σε ενδιάμεσες τιμές της έντασης ($20\text{-}25 \text{ mW/cm}^2$) ο ρυθμός είναι ανάλογος προς την τετραγωνική ρίζα της έντασης του φωτός, ενώ σε ακόμα μεγαλύτερες τιμές έντασης, ο ρυθμός παραμένει ανεξάρτητος από αυτή. Αυτό οφείλεται στην ανταγωνιστική δράση της πιθανότητας επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών έναντι στο σχηματισμό τους. Π.χ. σε χαμηλές τιμές έντασης, επικρατεί ο σχηματισμός των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών [2.13, 2.14]. Σε μεγαλύτερες τιμές έντασης, ο σχηματισμός αυτός ανταγωνίζεται την επανασύνδεση των φορέων φορτίου, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης [2.15].

Εκτός από τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν ότι επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκατάλυσης, υπάρχουν και άλλες, όπως είναι η θερμοκρασία του διαλύματος αλλά και η προσθήκη διαφόρων οξειδωτικών μέσων στο διάλυμα που μπορεί να αυξάνουν την ταχύτητα της αντίδρασης. Επίσης, οι ιδιότητες και η φύση του TiO_2 επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Χαρακτηριστικά όπως είναι η κρυσταλλική δομή, η ειδική επιφάνεια, το πορώδες και η μέθοδος παρασκευής του TiO_2 οδηγούν σε σημαντικά συμπεράσματα για τη μεγιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας [2.16-2.19].

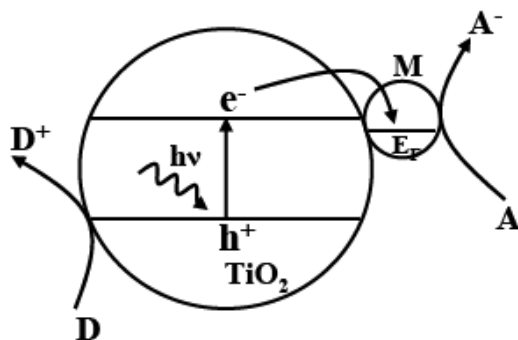
2.5 Μέθοδοι τροποποίησης του φωτοκαταλύτη TiO₂

Τα τελευταία χρόνια γίνεται μια σημαντική προσπάθεια εξέλιξης του φωτοκαταλυτικού συστήματος ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά και το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό όπως επίσης και η παρεμπόδιση των παραγόμενων ηλεκτρονίων να επανασυνδεθούν με τις οπές, εξαρτάται από τη φύση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των σωματιδίων του TiO₂. Η τροποποίηση της επιφάνειας του TiO₂ μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα, εμποδίζοντας την αντίδραση της επανασύνδεσης και αυξάνοντας την απόκριση του υλικού προς το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας.

2.5.1 Βελτίωση της ενεργότητας του TiO₂ με εμπλουτισμό με μέταλλα

Η εναπόθεση σωματιδίων μετάλλων στην επιφάνεια του TiO₂ μπορεί να βελτιώσει σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO₂. Τα σωματίδια των μετάλλων συμπεριφέρονται σαν παγίδες ηλεκτρονίων, εμποδίζοντας έτσι την επανασύνδεσή τους με τις οπές και τον επιτυχή τους διαχωρισμό. Προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι τα επίπεδα Fermi των διαφόρων μετάλλων που εναποτίθενται στην επιφάνεια να είναι χαμηλότερα από αυτό του TiO₂. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, όταν ένα μέταλλο βρίσκεται σε επαφή με έναν ημιαγωγό, σχηματίζεται ένα φράγμα Schottky ανάμεσά τους. Λόγω της επαφής αυτής, τα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται μετακινούνται από την επιφάνεια του ημιαγωγού στο μέταλλο και παραμένουν εκεί [2.9]. Όσο συγκεντρώνονται τα ηλεκτρόνια στα μεταλλικά σωματίδια, τα ενεργειακά επίπεδα Fermi πλησιάζουν μεταξύ τους μέχρι να ευθυγραμμιστούν. Έτσι, οι οπές μπορούν να διαχυθούν στην επιφάνεια του ημιαγωγού και να οξειδώσουν τις οργανικές ουσίες. Επιπλέον, κάποια μικρότερα σωματίδια μετάλλων που βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια εμφανίζουν μια περισσότερο αρνητική μετατόπιση του ενεργειακού επιπέδου Fermi. Έτσι, τα συγκεντρωμένα ηλεκτρόνια στα μεταλλικά σωματίδια, αντιδρούν με τα προσροφημένα πρωτόνια στην επιφάνεια του TiO₂ και τα ανάγουν σε μόρια, αυξάνοντας τη

φωτοκαταλυτική ενεργότητα του. Στο Σχήμα 2.2 απεικονίζεται η επίδραση της προσθήκης μετάλλου στην επιφάνεια του TiO_2 .



Σχήμα 2.2 Επαφή Μετάλλο- TiO_2 και μεταφορά e^- στο μέταλλο, κατά τη φωτοκατάλυση

2.5.2 Μέθοδοι αύξησης της απόκρισης στο ορατό

Η αξιοποίηση της ορατής ακτινοβολίας για τη φωτοκατάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, που σχετίζονται κυρίως με την επιφανειακή κατάσταση του φωτοκαταλύτη TiO_2 . Κάποιοι από τους τρόπους αυτούς, οι οποίοι αναλύονται παρακάτω, είναι ο εμπλουτισμός του TiO_2 με μέταλλα μετάπτωσης καθώς και με διάφορες προσμίξεις, ώστε να αυξηθεί η απόκριση του υλικού στο ορατό κομμάτι της ακτινοβολίας.

2.5.2.1 Ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης

Η προσθήκη ιόντων μετάλλων μετάπτωσης στην επιφάνεια του TiO_2 έχει ερευνηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό για τη βελτίωση της δραστηριότητας του TiO_2 [2.9, 2.20] και την αύξηση της απόκρισής του στο ορατό φως. Η ενίσχυση του ημιαγωγού με κατιόντα μετάλλων, το σθένος των οποίων μπορεί να είναι μικρότερο ή μεγαλύτερο από αυτό του Ti^{+4} , δημιουργεί καινούριες στάθμες μέσα στο ενεργειακό πλέγμα του TiO_2 . Η διέγερση της στάθμης του ενισχυτή, η οποία μπορεί να είναι στάθμη δότη ή στάθμη δέκτη, οδηγεί στο σχηματισμό ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Η αποτελεσματικότητα της ενίσχυσης με κατιόντα μετάλλων μετάπτωσης έχει άμεση σχέση με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ του μετάλλου μετάπτωσης M , καθώς και με αυτό του ζεύγους $M^{n+}/M^{(n+1)+}$. Το πρώτο ενεργειακό επίπεδο θα πρέπει να έχει αρνητικότερες τιμές από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 ενώ

το δεύτερο θα πρέπει να έχει θετικότερες τιμές από τη ζώνη σθένους. Επίσης, τα ιόντα αυτά πρέπει να εναποτίθενται πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 , για να διευκολύνεται η παγίδευση και η μεταφορά των παραγόμενων φορέων φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ ημιαγωγού και μετάλλου. Με τον τρόπο αυτό βελτιώνεται η ενεργότητα του φωτοκαταλύτη $\text{M}^{n+}/\text{TiO}_2$.

Τα κριτήρια επιλογής των μετάλλων μετάπτωσης που χρησιμοποιούνται είναι η ιοντική τους ακτίνα και η δυνατότητα απορρόφησής τους στο ορατό. Για να μπορέσουν τα ιόντα των μετάλλων να εισέλθουν μέσα στο πλέγμα του TiO_2 , θα πρέπει να έχουν παρόμοιες ιοντικές ακτίνες από το Ti. Τα μέταλλα αυτά συμπεριφέρονται σαν δότες ηλεκτρονίων και η ενεργειακή τους στάθμη βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Αλλά ακόμα και σε περιπτώσεις μικρότερου σθένους από αυτό του Ti^{4+} [2.21] έχει παρατηρηθεί βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας. Στην περίπτωση αυτή τα μέταλλα συμπεριφέρονται σαν δέκτες ηλεκτρονίων και η ενεργειακή τους στάθμη βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη σθένους του TiO_2 , με αποτέλεσμα να μειώνουν το ενεργειακό του χάσμα και να επιτρέπουν τη φωτοδιέγερση με ορατή ακτινοβολία. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία με εμπλουτισμού Mn στο TiO_2 .

2.5.2.2 Εμπλουτισμός με προσμίξεις αμετάλλων στοιχείων

Μια ακόμα σημαντική μέθοδος ενίσχυσης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του TiO_2 , με την οποία μπορεί να μετατοπιστεί η φασματική περιοχή στην οποία απορροφά το TiO_2 προς το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας, είναι ο εμπλουτισμός με αμέταλλα στοιχεία, όπως είναι ο C, S, N, F, P [2.3, 2.9, 2.22-2.24]. Και σε αυτή την περίπτωση, ο στόχος είναι η μείωση του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 και η μετατόπιση της απορρόφησής του προς το ορατό. Το νέο υλικό που σχηματίζεται έχει τροποποιημένες οπτικές ιδιότητες και διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά από αυτά του TiO_2 . Ο εμπλουτισμός με τα ανιόντα δημιουργεί νέες επιφανειακές στάθμες μέσα στο ενεργειακό χάσμα του TiO_2 , οι οποίες βρίσκονται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ή τη ζώνη σθένους του TiO_2 .

Από μελέτες που έχουν γίνει, προκύπτουν τα συμπεράσματα ότι ο εμπλουτισμός του TiO₂ με άτομα αμέταλλων στοιχείων έδειξε υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση κατά την ακτινοβόληση με ορατό φως. Παρουσιάζονται όμως κάποια μειονεκτήματα, όπως είναι η πιθανότητα επανασύνδεσης των παραγόμενων ηλεκτρονίων-οπών, η οποία είναι μεγαλύτερη από ότι στην περίπτωση καθαρού TiO₂ και ακτινοβόλησής του με υπεριώδη ακτινοβολία. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με συνδυασμό της μεθόδου με εμπλουτισμό με μέταλλα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη .

2.6 Βιβλιογραφία

- [2.1] U. Diebold, The surface science of TiO₂, *Surf. Sc. Reports*, 48 (2003) 53-229
- [2.2] A. Wold, Photocatalytic properties of TiO₂, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 280-283
- [2.3] Dimitris I. Kondarides, “Photocatalysis”, Prepared for the “Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)”, UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, U.K.
- [2.4] Z. Wang, U. Helmersson & P. O. Kall, Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature, *T.S.F.*, 405(2002)50-54
- [2.5] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas & C. C. Sorrell, Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 991-1022
- [2.6] Applied Solar Energy: An Introduction, A. B. Meinel & M. P. Meinel Addison-Wesley, Pub. Co. (1977)
- [2.7] F. Daniels, Direct Use of Sun’s Energy, Yale University Press, New Haven Conn. Paperback Ed., Ballantine Books, 1973
- [2.8] A. Mills & S. L. Hunt, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108 (1997) 1-35
- [2.9] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. Sumathy, A review & recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 11 (2007) 401-425
- [2.10] S. Wang, F. Shiraishi & K. Nakano, A synergistic effect of photocatalysis & ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 87 (2002) 261-271

- [2.11] Π. Μπούρας, “Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές”, Δ.Δ., Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007
- [2.12] J.M.Herrmann, Heterogen. photocatalysis: fundamentals & applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Cat. Today*, 53(1999)115-129
- [2.13] Y. Luo & D. F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloro ethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, timedependent catalyst activity, *J. Catal.*, 163 (1996) 1-11
- [2.14] D. F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991) 1522-1529
- [2.15] J.C. D’Oliveira, G. Al-Sayyed & P. Pichat, Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions, *Env. Sc. Tech.* 24(1990)990-996
- [2.16] M.A.Fox & M.T.Dulay, Heterogen. photocatalysis, *Chem. Rev.*, 93 (1993)341-357
- [2.17] C.-C. Wang and J. Y. Ying, Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile TiO₂ nanocrystals, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3113-3120
- [2.18] T.Sugimoto, X.Zhou & A.Muramatsu, Synthesis of uniform anatase TiO₂ nano particles by gel-sol method 4. Shape control, *J. Coll. Interf. Sc.*, 259(2003)53-61
- [2.19] A. J. Hoffmann, G. Mills, H. Yee and M. R. Hoffmann, Q-sized CdS: synthesis, characterization and efficiency of photoinitiation of polymerization of several vinylic monomers, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 5546-5552
- [2.20] L. Davydov, E. P. Reddy, P. France & P. G. Smirniotis, Transition-metal substituted TiO₂-loaded MCM-41 as photocatalysts for the degradation of aqueous organics in visible light, *J. Catal.*, 203 (2001) 157-167
- [2.21] Z. Li, W. Shen, W. He and X. Zu, Effect of Fe-doped TiO₂ nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue, *J. Haz. Mater.*, 155 (2008) 590-594
- [2.22] S. Sato, R. Nakamura & S. Abe, Vis-light sensitization of TiO₂ photocatalysts by wet-method N doping, *App. Cat. A: General*, 284(2005)131-137
- [2.23] Y. Zhao, X. Qiu and C. Burda, The effects of sintering on the photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanoparticles, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 2629-2636
- [2.24] M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo, J. M. Thomas, Photocatalysis for new energy production. Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production, *Catalysis Today*, 122 (2007) 51-61

3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.

ΜΕΘΟΔΟΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις πειραματικές διατάξεις και στη θεωρία των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν, όπως είναι η σύνθεση, η ανάλυση και ο χαρακτηρισμός των φωτοκαταλυτικών υλικών. Έχει προαναφερθεί ότι για την επίτευξη αυτών των πειραμάτων υπήρξε συνεργασία εργαστηριακών ομάδων σε τρία εκπαιδευτικά ιδρύματα, του ΙΗΔΛ – ΙΤΕ και των τμημάτων Χημείας και Φυσικής του Πανεπιστήμιου Κρήτης. Στην τελευταία παράγραφο παρατίθενται πειραματικές διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν στο ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ». Θα γίνεται συγκεκριμένη αναφορά του κάθε εργαστηρίου, σε κάθε μέθοδο και σε κάθε πειραματική διάταξη που θα παρουσιαστεί σε αυτό το κεφάλαιο.

3.1 Σύνθεση φωτοκαταλυτικών υλικών

Σε κάθε φωτοκαταλυτική διεργασία, δίνεται πολύ μεγάλη σημασία στην επιλογή του κατάλληλου φωτοκαταλύτη, που θα οδηγήσει στη μεγαλύτερη αύξηση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Στη βιβλιογραφία, αναφέρονται διάφορες περιπτώσεις χρήσης φωτοκαταλυτών, κυρίως TiO_2 , που είναι είτε εμπορικού τύπου είτε παρασκευασμένο σε εργαστήρια σε μορφή σκόνης. Στην τελευταία περίπτωση, πρέπει να επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος, ανάλογα με τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά και τις συνθήκες, ώστε να βελτιστοποιείται η φωτοκαταλυτική διεργασία και να μεγιστοποιείται η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 .

Στη συγκεκριμένη παράγραφο του κεφαλαίου αυτού, περιγράφονται οι μέθοδοι σύνθεσης που χρησιμοποιήθηκαν και πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο «Διάφανων και Αγώγιμων Υλικών» στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ στο Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας.

3.1.1 Εμπορικοί τύποι TiO₂

Η επιλογή του κατάλληλου τύπου φωτοκαταλύτη, για χρήση σε διεργασίες φωτοκατάλυσης και αποικοδόμησης οργανικών ρύπων, εξαρτάται από το είδος του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται, το χημικό τύπο της ένωσης που πρόκειται να φωτοκαταλυθεί, τα χαρακτηριστικά και τη δομή του υλικού που χρησιμοποιείται σαν καταλύτης, ώστε να μεγιστοποιείται ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Ένα από τα σημαντικότερα κριτήρια επιλογής του φωτοκαταλύτη είναι η κβαντική απόδοση [3.1-3.5].

Η κβαντική απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος ορίζεται ως ο αριθμός των μορίων των παραγόμενων επιθυμητών προϊόντων μιας αντίδρασης προς τον αριθμό των φωτονίων που απορροφώνται, ανά μονάδα χρόνου. Η τιμή της απόδοσης αυτής σχετίζεται άμεσα με τα χαρακτηριστικά του χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη και τη δομή του. Από μια βιβλιογραφική ανασκόπηση φωτοκαταλυτικών συστημάτων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι ένα μεγάλο ποσοστό ερευνητικών ομάδων διεθνώς χρησιμοποιεί φωτοκαταλύτες TiO₂ εμπορικού τύπου.

TiO ₂	Κρυσταλλικότητα	Μέγεθος σωματιδίων (nm)	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)
P25 (Degussa)	Ανατάσης 80% Ρουτήλιο 20%	24 ± 2 37 ± 3	50
UV 100 (Hombicat)	Ανατάσης	5	300
PC 100 (Millenium)	Ανατάσης	15 ± 5	90
PC 500 (Millenium)	Ανατάσης	8 ± 3	335
Aldrich	Ανατάσης	100 – 200	10
AMT 100 (Tayca)	Ανατάσης	6	290
AMT 600 (Tayca)	Ανατάσης	30	56

Πίνακας 3.1 Κατάλογος φωτοκαταλυτών TiO₂ εμπορικού τύπου με τα χαρακτηριστικά τους

Στον πίνακα 3.1 αναφέρονται κάποιοι από αυτούς, ενώ παρατίθενται και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του καθενός [3.6-3.8]. Οι παραπάνω τύποι φωτοκαταλυτών TiO_2 βρίσκονται σε μορφή σκόνης και χρησιμοποιούνται όπως είναι, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες, αλλά παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, σχετιζόμενες με το μέγεθος των νανοσωματιδίων και την ειδική επιφάνεια. Περισσότερο διαδεδομένη και ευρέως χρησιμοποιούμενη είναι η τιτάνια P25 της Degussa, η οποία παρουσιάζει υψηλή φωτοκαταλυτική ενεργότητα και για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται για σύγκριση με άλλους φωτοκαταλύτες TiO_2 , που παρασκευάζονται με διάφορες μεθόδους.

Η υψηλή φωτοενεργότητα που παρουσιάζει ένας φωτοκαταλύτης TiO_2 σε σχέση με άλλους οφείλεται στα κατάλληλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που διαθέτει. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων, η κρυσταλλικότητα του υλικού, η ενεργότητα και η σταθερότητά του και, τέλος, η μορφή του φωτοκαταλύτη. Τα χαρακτηριστικά αυτά επηρεάζουν το ρυθμό φωτοκαταλυτικών διεργασιών, το καθένα από αυτά με ξεχωριστό τρόπο. Η επίδραση αυτή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών πρέπει να μελετηθεί, ώστε να βρεθούν οι ιδανικές συνθήκες και οι ιδιότητες του υλικού που παρασκευάζεται, με στόχο τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής του ενεργότητας.

3.1.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά TiO_2 και η επίδρασή τους στη μελέτη των φωτοκαταλυτικών διεργασιών

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κρυσταλλική δομή, το μέγεθος των σωματιδίων και η ειδική επιφάνεια του TiO_2 που χρησιμοποιείται σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες επιδρούν σημαντικά στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του υλικού. Συγκεκριμένα, το είδος της κρυσταλλικής δομής του TiO_2 είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας, στον οποίο οφείλεται η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του. Έχει αναφερθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες ότι η υψηλή ενεργότητα του φωτοκαταλύτη

οφείλεται στην παρουσία της κρυσταλλικής δομής του anatase στο πλέγμα του TiO_2 , ενώ η δομή του rutile φαίνεται να είναι ανενεργή φωτοκαταλυτικά [3.9].

Κατά την παρασκευή του TiO_2 , η θερμοκρασία στην οποία θερμαίνονται τα δείγματα υποδεικνύει την κρυσταλλική δομή του υλικού. Είναι γενικά γνωστό ότι σε υψηλές θερμοκρασίες ($> 6000\text{C}$), η δομή του anatase μετατρέπεται σε rutile, με αποτέλεσμα τη μείωση της ενεργότητας του φωτοκαταλύτη [3.10-3.12]. Γενικότερα, έχει επικρατήσει η άποψη ότι ο συνδυασμός των δυο κρυσταλλικών δομών, σε συγκεκριμένες αναλογίες, μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού, οδηγεί σε αρκετά σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του TiO_2 P25 (Degussa), η παρουσία της δομής του anatase είναι η κυριότερη αιτία της αύξησης της ενεργότητας του υλικού, ενώ το rutile δρα σαν παγίδα ηλεκτρονίων [3.13-3.16], εμποδίζοντας την αντίδραση επανασύνδεσης.

Εκτός από την κρυσταλλική δομή και το μέγεθος της ειδικής επιφάνειας επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 . Μεγάλη ειδική επιφάνεια σημαίνει και αύξηση της προσροφητικότητας του υλικού και κατά συνέπεια αυξάνει και η συγκέντρωση των αντιδρώντων που βρίσκονται προσκολλημένα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Επομένως, μια αρκετά μεγάλη τιμή της ειδικής επιφάνειας μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Παρά το γεγονός αυτό, περιπτώσεις ιδιαίτερα αυξημένης ειδικής επιφάνειας έχουν δείξει ότι η ενεργότητα του φωτοκαταλύτη μειώνεται λόγω της αυξημένης πιθανότητας επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ζευγών φορέων φορτίου [3.17, 3.18].

Μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 είναι το μέγεθος των σωματιδίων του. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια, τόσο περισσότερο συμπεριφέρονται σαν μοριακές οντότητες μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού. Έχει βρεθεί ότι το ιδανικό μέγεθος των σωματιδίων του φωτοκαταλύτη βρίσκεται από 5 έως 25 nm. Στο εύρος αυτό, παρατηρούνται κβαντισμένες επιδράσεις μεγέθους, όπου στα κβαντισμένα σωματίδια (Q-sized particles) οι ιδιότητες των φορέων φορτίου που παράγονται εκτείνονται μέσα σε όλη τη μάζα του υλικού. Επομένως, η

νανοκρυσταλλικότητα είναι μια από τις προϋποθέσεις για βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας και αύξηση της απόδοσης της φωτοκατάλυσης.

Η αύξηση της φωτοενεργότητας του νανοκρυσταλλικού TiO_2 σε σχέση με αυτή του TiO_2 σωματιδίων μεγάλου μεγέθους οφείλεται στην αύξηση του ενεργειακού χάσματος, που προκαλείται λόγω των κβαντισμένων σωματιδίων και στη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης του TiO_2 προς το υπεριώδες τμήμα της ακτινοβολίας (blue shift). Έτσι, αυξάνει και το δυναμικό οξειδοαναγωγής των ζευγών φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους, αντίστοιχα. Όσο το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, κάτω από μια κρίσιμη τιμή, τότε οι παραγόμενοι φορείς φορτίου συμπεριφέρονται σαν «μηχανικά κβάντα», δημιουργώντας κβαντισμένα ενεργειακά επίπεδα στις ενεργειακές ζώνες του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα τη μετατόπιση των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους σε υψηλότερο και χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο, αντίστοιχα [3.19-3.23].

Τέλος, η μορφή στην οποία βρίσκεται ο φωτοκαταλύτης είναι ένα από τα κριτήρια επιλογής και χρήσης του κατάλληλου φωτοκαταλύτη. Το TiO_2 συνήθως βρίσκεται ακινητοποιημένο σε στερεά υποστρώματα, αλλά και σε μορφή σκόνης όπως στην παρούσα εργασία.

3.1.3 Η τεχνική sol-gel (Μηχανισμός-Εναπόθεση-Θερμική κατεργασία)

Η δυνατότητα παρασκευής νανο-υλικών με απόλυτα ελεγχόμενες συνθήκες με τη μέθοδο sol-gel, πραγματοποιείται μέσω της δημιουργίας ενός κολλοειδούς διαλύματος (sol) και στην τελική μετατροπής του σε πηκτή (gel) μέσω διαδοχικών αντιδράσεων υδρόλυσης-συμπύκνωσης [3.24].

Η τεχνική sol-gel βασίζεται σε συγκεκριμένη γενική πορεία. Αρχικά απαιτείται η παρασκευή ενός ομογενούς διαλύματος μιας πρόδρομης ένωσης. Το διάλυμα αυτό, το οποίο μπορεί να είναι είτε ιοντικό είτε μοριακό, καθιστά δυνατή την ανάμειξη σε ατομική κλίμακα των συστατικών. Η υγρή φάση μπορεί να είναι, υδατικό διάλυμα ή κάποιο μη υδατικό διάλυμα. Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν,

επιλέχθηκαν για την εξασφάλιση οικονομικής και εύκολης πορείας παρασκευής.

Η σταθερότητα στον χρόνο του διαλύματος μπορεί να εξηγηθεί με μία ηλεκτρονική προσέγγιση: οι οργανικές ομάδες δρουν ως ηλεκτρονιοδότες που σταθεροποιούν την θετικά φορτισμένη μεταβατική κατάσταση της υδρόλυσης. Ο σχηματισμός του διαλύματος αυτού επιτυγχάνεται με τη ρύθμιση των υδρογονιόντων και υδροξυλιόντων μέσω της ρύθμισης του pH (2-3) με την χρήση κάποιου ισχυρού οξέος (καταλύτης). Η επιλογή του καταλύτη γίνεται με τρόπο ώστε να είναι συμβατός με τον διαλύτη του συστήματος, να οξειδώνεται εύκολα, οπότε κατά την θερμική επεξεργασία να μην αφήνει υπολείμματα.

Στην συνέχεια της πορείας επέρχεται μετατροπή του διαλύματος σε gel (πηκτή ή πήκτωμα). Εδώ σημαντικό ρόλο παίζει ο έλεγχος παραμέτρων όπως η θερμοκρασία και η διάρκεια της αντίδρασης. Η βελτιστοποίηση των παραμέτρων αυτών αποτελεί μια εξαιρετικά δύσκολη και σε μεγάλο βαθμό εμπειρική διαδικασία, καθώς οι ιδεατές τιμές των παραμέτρων αυτών αλλάζουν από υλικό σε υλικό ακόμη και από συγκέντρωση σε συγκέντρωση. Ακολουθεί η μορφοποίηση του gel με την τεχνική spin-coating, με αποτέλεσμα τη διαμόρφωση των επιφανειακών χαρακτηριστικών του υλικού. Η θερμική κατεργασία του gel αποτελεί το τελευταίο στάδιο της τεχνικής sol-gel για την παρασκευή του τελικού προϊόντος. Κατά τη διάρκεια αυτής λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω διεργασίες.

Αρχικά εξατμίζεται ο διαλύτης σε χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την συρρίκνωση του sol (geling) και το πλησίασμα των κολλοειδών σωματιδίων. Ακολουθεί η ωρίμανση (ageing) του sol με άμεση συνέπεια την ανάπτυξη δεσμών μεταξύ γειτονικών σωματιδίων TiO_2 . Κατά την πορεία της θερμικής κατεργασίας επιτυγχάνεται η καύση του οργανικού τροποποιητή και των υπολειμμάτων του διαλύτη. Η καύση αποτελεί σημαντική παράμετρο για την ρύθμιση του πορώδους και είναι υπεύθυνη για την τελική εικόνα του υλικού. Επίσης απομακρύνεται ανθρακικό υπόλειμμα με τη μορφή CO , με αποτέλεσμα να διατηρούνται αναλλοίωτες οι ημιαγωγικές

ιδιότητες του TiO_2 . Κατά την θερμική κατεργασία του υλικού λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη της κρυσταλλικής φάσης του ημιαγωγού (υπεύθυνη για τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του) και η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων με σύζευξη γειτονικών νανοκρυσταλλιτών. Κάθε μία από τις παραπάνω διεργασίες συμβάλλει με το ίδιο βάρος στην τελική ποιότητα του υλικού. Ο ρυθμός θέρμανσης, η μέγιστη θερμοκρασία και τα ενδιάμεσα θερμικά στάδια επιταχύνουν ή επιβραδύνουν τις παραπάνω διεργασίες.

Όπως θα παρατηρήσουμε και παρακάτω κατά τη θερμική κατεργασία λαμβάνουν χώρα φυσικοχημικές διεργασίες, ενώ το ατμοσφαιρικό οξυγόνο είναι υπεύθυνο για την οξειδωτική δράση. Η σύνδεση των νανοκρυστάλλων μεταξύ τους μέσω της διεργασίας της πυροσυσσωμάτωσης (sintering) εξασφαλίζει ομοιόμορφες ηλεκτρικές ιδιότητες σε όλη την μάζα του TiO_2 , χωρίς να συμβαίνει αλλαγή του μεγέθους των κρυσταλλικών σωματιδίων. Πρόκειται για μία θερμική αλληλεπίδραση των επιφανειακών υδροξυλομάδων που διαθέτουν τα σφαιρικά σωματίδια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την απόσπαση μορίων νερού και τη δημιουργία γεφυρών $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$. Έτσι προκύπτει αλληλεπίδραση των σωματιδίων και αύξηση της αγωγιμότητας του TiO_2 . Το φαινόμενο αυτό αποδεικνύεται ανεκτίμητο στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης.

3.1.4 Παρασκευή φωτοκαταλυτικού υλικού $\text{Mn}:\text{TiO}_2$

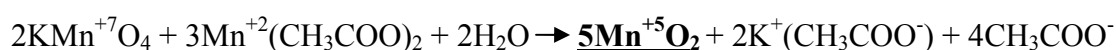
Σε αυτό την παράγραφο, θα αναφερθούμε στη σύνθεση των TiO_2 νανοϋλικών εμπλουτισμένων με μαγγάνιο (Mn) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, ικανά να απορροφήσουν και να ενεργοποιήσουν τον μηχανισμό της φωτοκατάλυσης παρουσία ορατής ακτινοβολίας. Τα υλικά TiO_2 , σε μορφή σκόνης, με προσμίξεις Mn ($\text{Mn}:\text{TiO}_2$) έχουν παρασκευαστεί με μια τροποποιημένη μέθοδο sol-gel, όπως έχει αναφερθεί. Η φωτοκατάλυση συντέθηκε [Δίπλωμα ευρεσιτεχνίας GR20090100724] ακολουθώντας μερικά απλά βήματα σύνθεσης, τα οποία αναφέρονται παρακάτω. Χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις, την $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ [Τιτάνιο(IV)τετρα-ισοπροποξείδιο – Titanium(IV)tetra-isopropoxide] και την

TiOSO₄ x H₂O [Τιτάνιο (IV) θειϊκό οξύ ένυδρο – Titanium (IV) oxysulfate hydrate]. Φωτοκαταλυτικά υλικά μπορεί να παράγονται με τις ίδιες φυσικές ιδιότητες, την ίδια δομή και σχεδόν την ίδια φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, ανεξάρτητα από τη περιεκτικότητα σε πρόδρομες ενώσεις. Ωστόσο, το Ti{OCH(CH₃)₂}₄ είναι ακριβό και η σύνθεση απαιτεί οργανικούς διαλύτες, οι οποίοι αυξάνουν την τιμή του τελικού προϊόντος. Επίσης, η σύνθεση είναι πιο δύσκολο να κλιμακωθεί, σε αντίθεση με το TiOSO₄ x H₂O, πρόδρομη ένωση που θα εφαρμοστεί στην παρούσα εργασία.

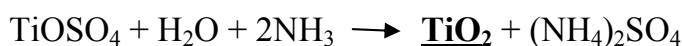
3.1.4.1 Διαδικασία σύνθεσης του Mn:TiO₂

Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τον εμπλουτισμό του TiO₂ με Mn αγοράζονται από την Aldrich. Αναλόγως με το επιθυμητό ποσοστό συγκέντρωσης Mn (0%, 0.1%, 1%, 5%, 10%, 33%) αναμειγνύονται σε δοχείο οι κατάλληλες ποσότητες KMnO₄ (μωβ διάλυμα) και Mn(CH₃COO)₂ (στερεό) σε θερμοκρασία δωματίου.

Π.χ. για το 1% Mn:TiO₂, αρχικά αναμειγνύουμε 40ml KMnO₄ (0.1M), 60ml Mn(CH₃COO)₂ (0.1M) και 1500ml H₂O και προκύπτει ένα διάλυμα σκούρο (διάλυμα I), το οποίο αναδεύει για 24 ώρες. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



Στο επόμενο βήμα, αναμειγνύονται σε άλλο δοχείο 280g TiOSO₄ x H₂O (29% TiO₂) (0.1M) (σκόνη άσπρη) με 1500ml απιονισμένο νερό και προκύπτει ένα άσπρο διάλυμα, το οποίο μετά από 2 ώρες ανάδευσης, γίνεται διαφανές άσπρο (διάλυμα II). Στη συνέχεια προστίθενται τα διαλύματα I, II και προκύπτει ένα κολλώδες διάλυμα. Έπειτα με προσθήκη 500 ml απιονισμένου H₂O και 400ml NH₄OH (25% NH₃) σχηματίστηκε το gel, καθώς αναδεύεται συνεχώς, σε θερμοκρασία δωματίου, για 48 ώρες. Η επόμενη αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



3.1.4.2 Διάγραμμα ροής σύνθεσης Mn:TiO₂

Η φωτοκατάλυση εξασφαλίστηκε από τη βύθιση του TiO₂ σε ένα διάλυμα διοξειδίου του μαγγανίου (MnO₂), όπως προαναφέραμε και όπως φαίνεται και στο διάγραμμα ροής του σχήματος 3.1.

Βήμα 1 (B1): Το κολλώδες διάλυμα ήταν ανακατεμένο σε θερμοκρασία δωματίου για 48 ώρες, προκειμένου να επιτευχθεί η ισορροπία προσρόφησης. Κατά τη διάρκεια αυτού του μέρους του πειράματος, εμφανίζεται μια ανταλλαγή Mn με Ti, και το τελικό διάλυμα ήταν ένα μίγμα και των δύο διοξειδίων.

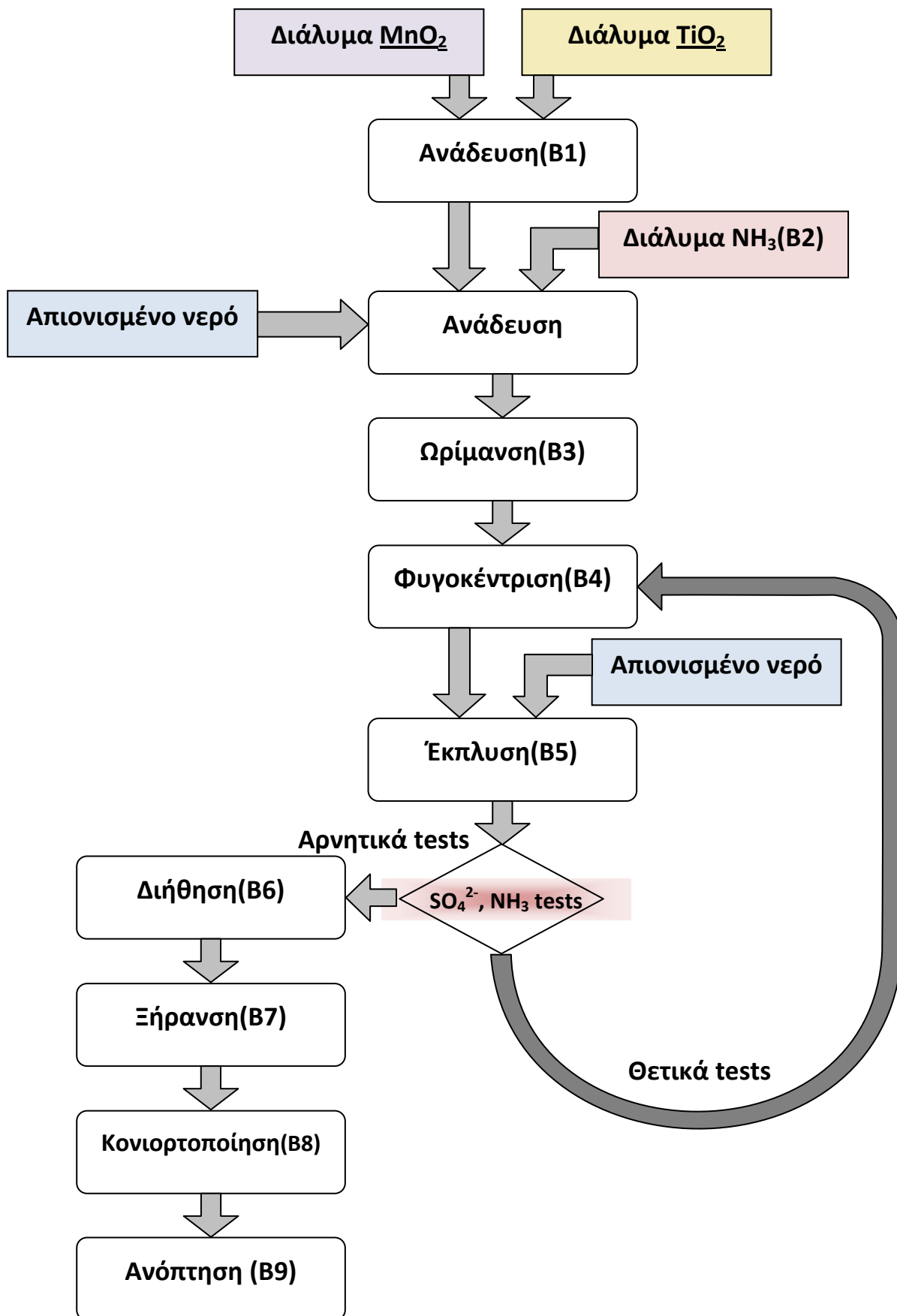
Βήμα 2 (B2): Τα υπολειπόμενα ιόντα Ti⁴⁺ εξαναγκάστηκαν να γίνουν ίζημα με την προσθήκη διαλύματος NH₃, έτσι ώστε το τελικό pH να ήταν 7.

Βήμα 3 (B3): Μετά από 2 μέρες το διάλυμα χωρίστηκε με φυγοκέντριση ή με φιλτράρισμα υπό κενό, για να αποκτήσουμε μια σκόνη [**βήμα 4 (B4)**].

Βήμα 5 (B5): Η σκόνη μετά πλύθηκε με αποσταγμένο νερό, μέχρι να απαλλαγεί από το θειϊκό άλας και τα ιόντα αμμωνίας. Η σκόνη ήταν χωρίς θειϊκό άλας και ιόντα αμμωνίας, όταν η δοκιμή για θείο και αμμώνιο ήταν αρνητική. Αν το τεστ ήταν θετικό, η διαδικασία (**βήμα 5**), επαναλαμβανόταν.

Βήματα 6-8 (B6-B8): Συνεχίζεται η ανάδευση και γίνεται προσθήκη 100ml H₂O₂ και 25ml NH₃ και απιονισμένου νερού για να ακολουθήσει επιτυχώς η διήθηση, έτσι ώστε το ίζημα που έχει κατακαθίσει το κωνιορτοποιούμε σταδιακά για να μην έχουμε συσσωματώματα.

Βήμα 9 (B9): Αφού η σκόνη γίνει σκουρόχρωμη, την ξηραίνουμε στους 200°C και έπειτα την κατεργαζόμαστε θερμικά για 2 ώρες στους 700°C.



Σχήμα 3.1 Διάγραμμα ροής με τα στάδια σύνθεσης για το φωτοκαταλυτικό υλικό Mn:TiO₂

3.2 Κινητική και ανάλυση φωτοκατάλυσης

Στη συγκεκριμένη παράγραφο περιγράφεται αρχικά η χημική κινητική των αερίων και στη συνέχεια οι μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού που βασίζονται στη θεωρία των αερίων. [3.25-3.30] Η θεωρία και οι τεχνικές αυτές πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Οι άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού (SEM, TEM, XRD κ.α.) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή θα αναλυθούν στην επόμενη παράγραφο.

3.2.1 Βασικές έννοιες χημικής κινητικής

Η χημική μεταβολή, που συντελείται, σε οποιαδήποτε αντίδραση μπορεί να αναπαρασταθεί από τη γενική στοιχειομετρική εξίσωση:



όπου τα a και b δηλώνουν τους αριθμούς των mole των αντιδρώντων A και B , τα οποία αντιδρούν παράγοντας c και d mole προϊόντων C , D . Η μεταβολή της σύστασης του αντιδρώντος μίγματος με το χρόνο ορίζεται ως ταχύτητα της αντίδρασης u και για την (3.1) περιγράφεται από την έκφραση:

$$u = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (3.2)$$

Το αρνητικό πρόσημο, δηλώνει τη μείωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, κατά την εξέλιξη της αντίδρασης, γεγονός συνεπές με την παραγωγή των προϊόντων και την αρχή διατήρησης της μάζας. Αντίστοιχα στα προϊόντα έχει θετικό πρόσημο, δηλώνοντας την αύξηση της συγκέντρωσής τους, κατά την παραγωγή τους. Οι διαστάσεις της u είναι: {συγκέντρωση} {χρόνος}⁻¹. Οι μονάδες συγκέντρωσης στο (S.I.) είναι mol dm⁻³. Ωστόσο, συναντώνται και οι μονάδες mol litre⁻¹ (σε διαλύματα) και mol cm⁻³ (σε αέρια). Πολλαπλασιάζοντας τα mol cm⁻³ με τον αριθμό Avogadro ($N_A=6.0221415 \times 10^{23}$) λαμβάνονται οι διαστάσεις molecules cm⁻³.

3.2.2 Τάξη Αντίδρασης

Οι πειραματικές μετρήσεις, για όλες τις αντιδράσεις που έχουν μελετηθεί, υποδεικνύουν, ότι η ταχύτητά τους εξαρτάται από τη συγκέντρωση ενός ή περισσοτέρων αντιδρώντων και είναι δυνατόν να εκφραστεί ως συνάρτηση αυτών. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις, όπου στη συναρτησιακή σχέση περιέχεται η συγκέντρωση κάποιου ενδιάμεσου ή ορισμένων μορίων, που δεν εμφανίζονται στη στοιχειομετρική αναλογία, ή ακόμα και συγκεντρώσεις προϊόντων. Η συχνότερη έκφραση ταχύτητας είναι η:

$$u = k [A]^m [B]^n \quad (3.3)$$

η οποία αποτελεί τον *Νόμο της Ταχύτητας* οποιασδήποτε χημικής διεργασίας. Ο εκθέτης στον οποίο είναι υψωμένη η συγκέντρωση κάθε αντιδρώντος, ορίζεται *τάξη της αντίδρασης*, ενώ το άθροισμα των εκθετών αποτελεί τη συνολική τάξη της αντίδρασης. Ο συντελεστής αναλογίας, *k*, είναι γνωστός σαν συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης και εξαρτάται από τη θερμοκρασία και ορισμένες φορές από την πίεση.

3.2.3 Μοριακότητα Αντίδρασης

Η μοριακότητα αντικατοπτρίζει τον αριθμό των αντιδρώντων μορίων που εμπλέκονται σε κάθε στοιχειώδες στάδιο. Για στοιχειώδεις αντιδράσεις, μοριακότητα και τάξη ταυτίζονται. Κατά την αναφορά όμως σε γενικού τύπου αντιδράσεις, η τάξη αποτελεί μία αποκλειστικά, πειραματικά μετρήσιμη ποσότητα, ενώ η μοριακότητα χαρακτηρίζει μονοσήμαντα στοιχειώδεις διαδικασίες. Η χρονική συμπεριφορά των αντιδρώντων σε σχέση με την τάξη που αναφέρονται, προκύπτει από την ολοκλήρωση του νόμου της ταχύτητας που συνδέεται με την αντίδραση. Στον πίνακα 3.2 παρατίθενται οι χρονικά εξαρτώμενες εκφράσεις των συγκεντρώσεων, για απλές τάξεις αντιδράσεων.

Τάξη	Έκφραση
Μηδενική	$[A]_t = [A]_0 - kt$
Πρώτη	$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$
Δεύτερη	$([A]_0 - [B]_0)^{-1} \ln \left\{ \frac{[B]_0 [A]_t}{[A]_0 [B]_t} \right\} = kt$
Γενική	$([A]_t^{n-1})^{-1} - ([A]_0^{n-1})^{-1} = n(n-1)kt$

Πίνακας 3.2 Χρονικά εξαρτώμενες συγκεντρώσεις αντιδράσεων απλών τάξεων

3.2.4 Συντελεστής Ταχύτητας

Οι εκφράσεις των νόμων ταχύτητας είναι συνήθως, απλές συναρτήσεις της συγκέντρωσης του αντιδρώντος και του χαρακτηριστικού συντελεστή ταχύτητας. Αν η έκφραση της ταχύτητας είναι σωστά προσδιορισμένη, τότε ο συντελεστής ταχύτητας δε θα πρέπει να εμφανίζει καμία εξάρτηση από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων ή οποιουδήποτε άλλου μορίου, που παρίσταται στο αντιδρών μίγμα. Επιπλέον, ο συντελεστής ταχύτητας μιας αντίδρασης επιβάλλεται να είναι ποσότητα ανεξάρτητη του χρόνου και της προόδου της χημικής διεργασίας. Ωστόσο, όπως καταδεικνύουν πειραματικά δεδομένα, οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων εμφανίζουν, σχεδόν πάντα, ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά περιγράφηκε για πρώτη φορά από το Svante August Arrhenius [3.31], για μία σειρά χημικών αντιδράσεων που μελέτησε, καταλήγοντας στο ότι η εξάρτηση όλων των συντελεστών ταχύτητας, είναι της ίδιας μορφής και περιγράφεται από την:

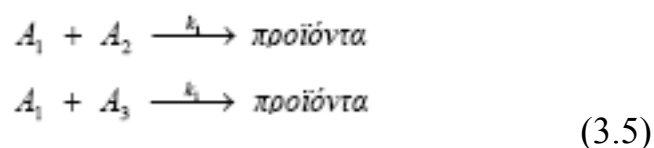
$$k(T) = A e^{-\frac{E_{act}}{RT}} \quad (3.4)$$

Όπου A προεκθετικός παράγοντας. Οι διαστάσεις του είναι ίδιες με αυτές του συντελεστή ταχύτητας k , και για τάξη αντίδρασης, p , οι μονάδες του είναι $\{\text{συγκέντρωση}\}^{1-p} \{\text{χρόνος}\}^{-1}$. E_{act} , είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, που εμπεριέχουν τα αντιδρώντα για να υπερνικηθούν οι απωστικές

αλληλεπιδράσεις τους και διασπώντας ή δημιουργώντας δεσμούς, να καταλήξουν σε προϊόντα.

3.2.5 Συνθήκη Ψευδο-Πρώτης Τάξης

Καθώς η τάξη των αντιδράσεων, που μετέχουν σε σύνθετες διαδικασίες αυξάνει, η επίλυση των εκφράσεων, που τις περιγράφουν αποτελεί δύσκολο και επίπονο έργο. Για παράδειγμα, αναφερόμενοι στις αντιδράσεις



Οι εξισώσεις δεύτερης τάξης παράγουν:

$$\begin{aligned} \frac{d[A_2]}{dt} &= -k_1[A_1][A_2] \\ \frac{d[A_3]}{dt} &= -k_2[A_1][A_3] \end{aligned} \quad (3.6)$$

Αν, για τις πειραματικές συνθήκες, ισχύει $[A_1] \gg [A_2]$ και $[A_3]$, τότε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, η συγκέντρωση του A_1 , παραμένει σχεδόν αμετάβλητη. Αυτό, μαθηματικά, περιγράφεται από τις σχέσεις:

$$\begin{aligned} \frac{d[A_2]}{dt} &= -\kappa_1[A_2] \quad , \quad \kappa_1 = k_1[A_1] \\ \frac{d[A_3]}{dt} &= -\kappa_2[A_3] \quad , \quad \kappa_2 = k_2[A_1] \end{aligned} \quad (3.7)$$

Οι εξισώσεις έχουν σαν αποτέλεσμα την αναγωγή του προβλήματος της αντίδρασης δεύτερης τάξης στο εξαιρετικά απλούστερο πρώτης τάξης, ως προς το αντιδρών. Οι αντιδράσεις αυτές έχουν καθιερωθεί σαν αντιδράσεις ψευδο-πρώτης τάξης.

Πρέπει να επισημανθεί, ότι η συγκεκριμένη μέθοδος δεν αποτελεί μαθηματικό τέχνασμα, αλλά πειραματική συνθήκη, που όταν ικανοποιείται, είναι δυνατή η μελέτη σύνθετων (δευτέρης ή μεγαλύτερης ορισμένες φορές τάξης) αντιδράσεων.

Πολλές ερευνητικές ομάδες που συντελούν πειράματα σε πραγματικό χρόνο τη χρησιμοποιούν για τον προσδιορισμό κινητικών παραμέτρων των αντιδράσεων.

3.2.6 Αναφορά για τις τεχνικές ανάλυσης και χαρακτηρισμού

Τα συμπεράσματα σχετικά με το πόσο αποδοτική είναι μια φωτοκαταλυτική αντίδραση λαμβάνονται μέσω των πειραματικών μετρήσεων που πραγματοποιούνται. Στη συγκεκριμένη εργασία, ανιχνεύτηκαν αέρια προϊόντα, από την αντίδραση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης αέριων ρύπων, ενώ μετρήθηκε και η απορρόφηση διαλύματος χρωστικής ένωσης, για τη μελέτη του ρυθμού αποχρωματισμού της. Στο επόμενο κεφάλαιο, περιγράφονται αναλυτικά οι μετρήσεις που έγιναν για κάθε περίπτωση ξεχωριστά. Επίσης στην επόμενη παράγραφο περιγράφονται οι μέθοδοι και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.

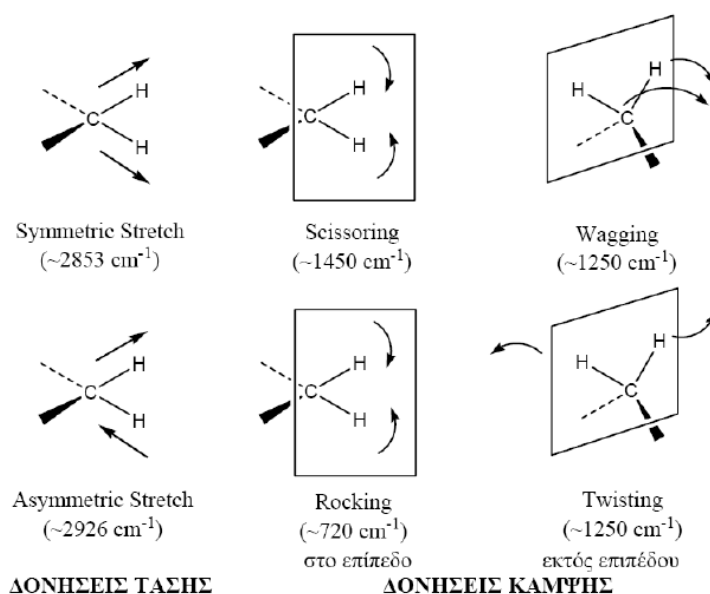
3.3 Χαρακτηρισμός φωτοκαταλυτικών υλικών

Ο χαρακτηρισμός των φωτοκαταλυτών γίνεται με χρήση τεχνικών, όπως είναι η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου FTIR, η τεχνική VLPR-QMS, η περίθλαση ακτινών X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM). Επίσης, στην ενότητα αυτή περιγράφονται οι βασικές αρχές λειτουργίας των συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή των τεχνικών αυτών, καθώς και το θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτείται για την κατανόηση και την επεξήγηση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν.

3.3.1 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FT-IR)

Η υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ανακαλύφθηκε το 1800 από τον W. Herschel [3.32], όταν κατά την τοποθέτηση θερμομέτρου μετά την κόκκινη περιοχή του φάσματος παρατήρησε ανύψωση της θερμοκρασίας. Παρά το γεγονός ότι με αυτό το απλό πείραμα ανακαλύφθηκε η ύπαρξη της υπέρυθρης ακτινοβολία, πέρασαν σχεδόν 100 χρόνια μέχρι να βελτιωθούν οι πειραματικές τεχνικές και να καταγραφούν τα φάσματα απορρόφησης καθαρών ουσιών. Το φάσμα του υπέρυθρου διακρίνεται περαιτέρω σε τρεις επιμέρους περιοχές: το εγγύς υπέρυθρο (near IR, 12500 - 4000 cm^{-1}), το μέσο υπέρυθρο (mid IR, 4000 - 400 cm^{-1}) και τέλος το άπω υπέρυθρο (far IR, 400 - 20 cm^{-1}).

Στην περιοχή υπέρυθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR) συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις δεσμών με μόνιμη διπολική ροπή, η οποία μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου επιφέροντας ισχυρές απορροφήσεις σε συγκεκριμένη περιοχή υπέρυθρου. Εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή ανοιγοκλείνει (ψαλιδωτή κίνηση, scissoring).



Τα φάσματα υπερύθρου που λαμβάνονται μπορούν να περιγράφουν είτε την ακτινοβολία που απορροφάει το ενεργό μέσο - χημική οντότητα (απορρόφηση: A), είτε την ακτινοβολία που διαπερνά το ενεργό μέσο (διαπερατότητα: T), συναρτήσει της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ν (cm^{-1}) [3.33]. Για κάθε μήκος κύματος, ως διαπερατότητα T ορίζεται ο λόγος της έντασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας που διαπερνά το δείγμα προς την ολική ένταση, που εισέρχεται στο δείγμα. Απουσία ενεργού μέσου η διαπερατότητα T είναι ίση με τη μονάδα (100%). Έστω ότι η ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα είναι I_0 και η ένταση της ακτινοβολίας που το διαπερνά είναι I , τότε η διαπερατότητα T εκφράζεται από το νόμο των *Beer-Lambert* [3.34] :

$$T = I / I_0 \quad (3.8)$$

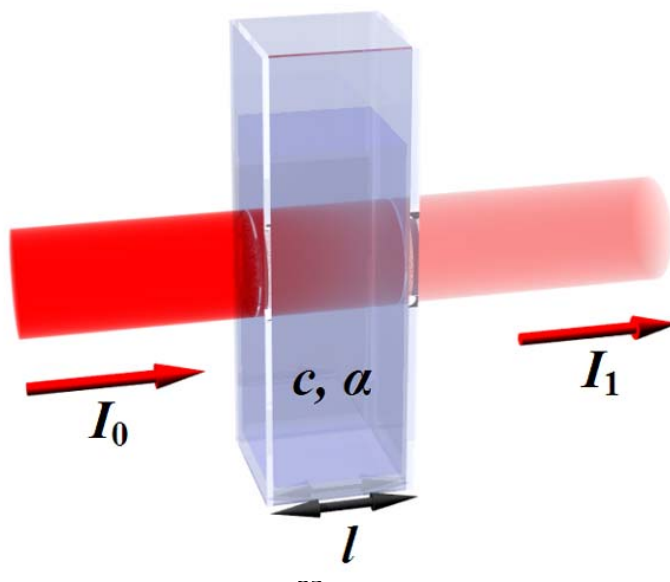
Όσον αφορά στην απορρόφηση της ακτινοβολίας A , περιγράφεται από το δεκαδικό λογάριθμο του αντιστρόφου της διαπερατότητας:

$$A = \log (I_0 / I) \quad (3.9)$$

Η χρήση της απορρόφησης ως σημείο αναφοράς κατά τη λήψη φασμάτων υπερύθρου πλεονεκτεί της διαπερατότητας, καθώς η απορρόφηση είναι ευθέως ανάλογη της *οπτικής διαδρομής της ακτινοβολίας* (l , cm), διαμέσου του ενεργού μέσου και της *συγκέντρωσης του δείγματος* (C , molecule cm^{-3}):

$$A = \sigma \cdot C \cdot l \quad (3.10)$$

όπου σ είναι ο *μοριακός συντελεστής απορρόφησης* ($\text{cm}^2 \text{molecule}^{-1}$).



Όπως φαίνεται το σ αφορά αποκλειστικά στα εσωτερικά χαρακτηριστικά του ενεργού μέσου και πρακτικά αποτελεί το μέτρο της “ικανότητας” του μορίου να απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (*Cross Section*).

3.3.1.1 Τεχνική FT-IR

Βάση των PSR/FTIR, ο οποίος είναι ο φωτοχημικός στατικός αντιδραστήρας (Photochemical Static Reactor), εξοπλισμένος με υπέρυθρο φασματοόμετρο μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transformed Infrared Spectrometer) πραγματοποιήθηκαν οι μελέτες στην παρούσα εργασία.

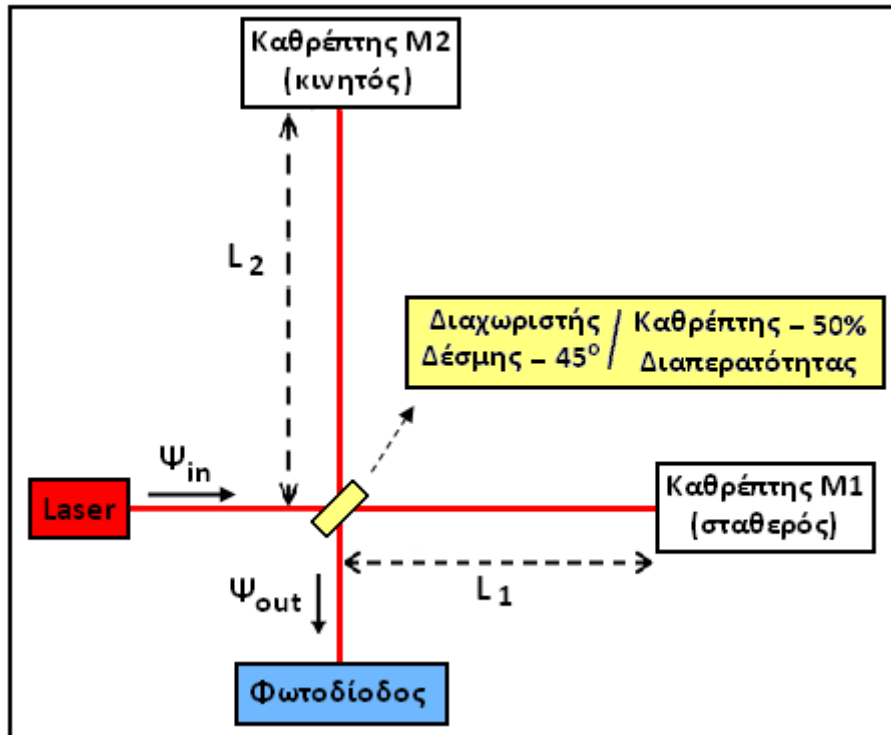
Αναλυτικά, η τεχνική FT-IR βασίζεται σε μία εκ των βασικών ιδιοτήτων συνδυαζόμενων κυμάτων, τη συμβολή. Δύο ακτίνες φωτός, λόγω της κυματικής φύσης του φωτός, κατά την αλληλεπίδρασή τους συμβάλλουν καταστροφικά ή ενισχυτικά παράγοντας ένα χρονοεξαρτώμενο σήμα ($I(t)$), γνωστό ως συμβολογράφημα. Στο σημείο αυτό υπεισέρχεται η επεξεργασία του σήματος κατά Fourier, μέσω της οποίας μετασχηματίζεται ο χώρος του χρόνου, σε συχνότητες παράγοντας ένα φάσμα [3.35].

Ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR αποτελείται από τα εξής:

- φωτεινή πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας
- συμβολόμετρο
- χώρος εισαγωγής δείγματος
- μονάδα ανίχνευσης και
- μονάδα ηλεκτρονικής και υπολογιστικής επεξεργασίας

Η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι ένας κατάλληλα επιλεγμένος λαμπτήρας με συνεχές φάσμα εκπομπής στο υπέρυθρο. Η δέσμη της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το λαμπτήρα ευθυγραμμίζεται και κατευθύνεται στο συμβολόμετρο. Αυτό αποτελείται από δύο κάτοπτρα ολικής ανάκλασης (M_1 σταθερό και M_2 κινητό) που κινούνται σε κάθετες μεταξύ τους

κατευθύνσεις, και από ένα στραμμένο κατά 45° διαχωριστή δέσμης με 50% διαπερατότητα. Κατόπιν της δεύτερης διέλευσης από το διαχωριστή οι δύο φωτεινές δέσμες συμβάλλουν και επάγουν το συμβολογράφημα που ανιχνεύεται στη φωτοδίοδο. Η διάταξη παρίσταται στο σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2 Συμβολόμετρο Michelson

Η διεργασία λήψης ενός φάσματος υπερόθρου ξεκινάει με την πρόσπτωση μονοχρωματικής ακτινοβολίας, συχνότητας ν_0 , στο διαχωριστή δέσμης. Στο σημείο αυτό η δέσμη μερικώς ανακλάται κατά 90° και μερικώς διαπερνά το διαχωριστή διατηρώντας την αρχική της κατεύθυνση. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι δύο κάθετες πλέον δέσμες που προκύπτουν είναι ίδιας έντασης $I(\nu_0)$. Ακολούθως, οι δύο δέσμες ανακλώνται από τα δύο κάτοπτρα και συναντώνται εκ νέου στον διαχωριστή δέσμης. Σε αυτή τη διέλευση συμβάλλουν και παράγουν ένα συμβαλλόμενο σήμα έντασης:

$$I(\varphi) = 2 I(\nu_0) (1 + \cos\varphi) \quad (3.11)$$

Η ακτινοβολία έντασης $I(\varphi)$ κατευθύνεται στο δείγμα και μετά στον ανιχνευτή. Η διαφορά φάσης φ εκφράζεται σαν συνάρτηση της διαφοράς των δυο οπτικών δρόμων s και του μήκους κύματος λ_0 της ακτινοβολίας.

$$\varphi = 2\pi (s / \lambda_0) \quad (3.12)$$

Επομένως, η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη συμβολή γίνεται,

$$I(s) = 2 I(v_0) (1 + \cos 2\pi v_0 s) \quad (3.13)$$

Η συμβολή των δύο κυμάτων-δεσμών είναι ενισχυτική όταν δύο κύματα ίδιας συχνότητας βρίσκονται σε συμφωνία φάσης ($s = n \lambda_0$). Σε αυτή την περίπτωση, το αποτέλεσμα είναι κύμα μεγαλύτερης έντασης. Αντιθέτως, στην καταστρεπτική συμβολή έχουμε ελάττωση της συνολικής έντασης. Αυτό συμβαίνει όταν αλληλεπιδρούν κύματα ίδιας συχνότητας αλλά διαφέρουν στην φάση κατά $s=(n+1/2)\lambda_0$, όπου $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Το αποτέλεσμα του συνδυασμού των δύο κυμάτων είναι η δημιουργία κροσσών συμβολής. Εάν οι δέσμες είναι σε φάση ή εκτός φάσης εξαρτάται από τη θέση του κινητού κατόπτρου, τη στιγμή της ανάκλασης.

Όπως προαναφέρθηκε, η πηγή ακτινοβολίας εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα συχνοτήτων με αποτέλεσμα η ένταση της ακτινοβολίας να περιγράφεται από την έκφραση:

$$\begin{aligned} I(s) &= 2 \int_0^{\infty} I(v)(1 + \cos 2\pi v s) dv = 2 \int_0^{\infty} I(v) dv + 2 \int_0^{\infty} I(v) \cos 2\pi v s dv \Rightarrow \\ &\Rightarrow I(s) = I_o + 2 \int_0^{\infty} I(v) \cos 2\pi v s dv \end{aligned}$$

Όπως φαίνεται, η ένταση αποτελείται από ένα σταθερό μέρος I_o και ένα μεταβαλλόμενο, το οποίο είναι υπεύθυνο για τη χαρακτηριστική εμφάνιση του φάσματος συμβολής και ονομάζεται συνάρτηση συμβολόμετρου:

$$F(s) = 2 \int_0^{\infty} I(v) \cos 2\pi v s dv = \int_{-\infty}^{\infty} I(v) \cos 2\pi v s dv$$

Η συνάρτηση $F(s)$ περιγράφει την ένταση της ακτινοβολίας συναρτήσει της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου. Η καταγραφή της $F(s)$ παράγει το φάσμα υπερέθρου $I(v)$, εφόσον ο χώρος του χρόνου μετασχηματιστεί σε χώρο

$$I(v) = \int_{-\infty}^{\infty} F(s) \cos 2\pi v s ds$$

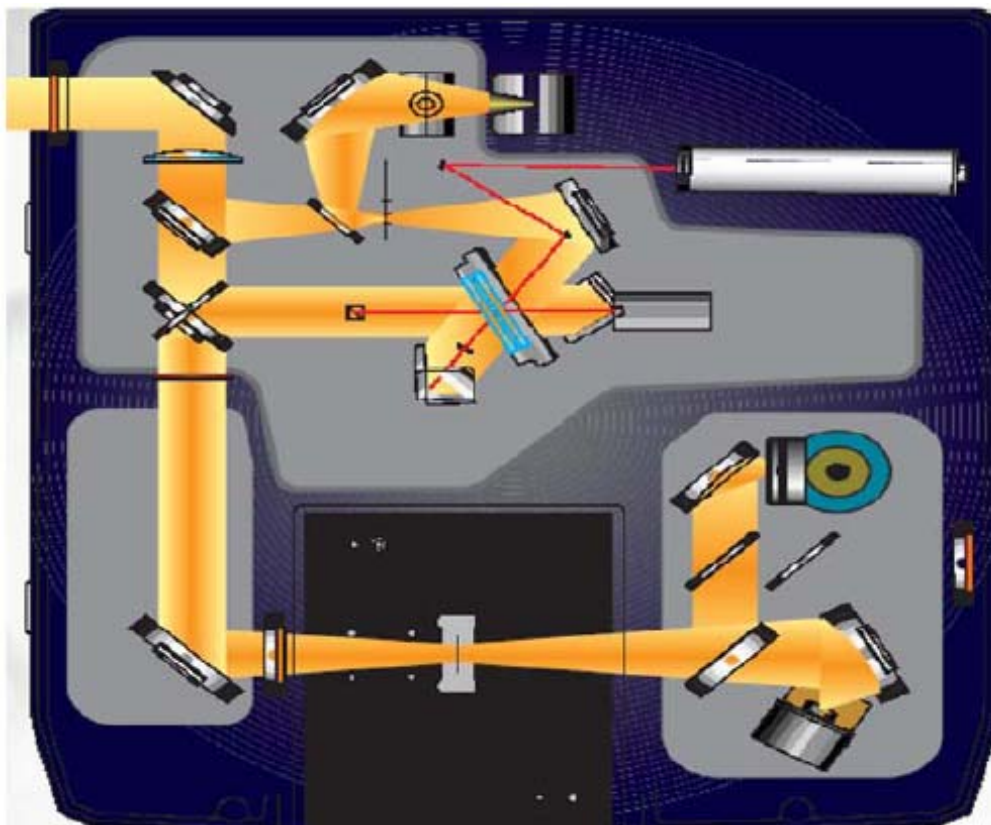
συχνοτήτων, κατά Fourier, στη μονάδα επεξεργασίας σήματος του φασματομέτρου: [3.36]

Το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου που είναι προσαρτημένο στη διάταξη του PSR/FTIR είναι το JASCO/6300. Τα τεχνικά του χαρακτηριστικά αναφέρονται συνοπτικά στον πίνακα 3.3.

Measurement wave number range	7800 – 350 cm ⁻¹
Resolution	0.07 cm ⁻¹
Optical System	Single Beam
Interferometer	28° Michelson Interferometer
Mirror Coating	Gold
Rapid Scan	20 Hz
Beam Splitter	Ge/KBr
Light Source	High Intensity Ceramic Source
Detector	DLATGS MCT-W
Signal-to-Noise Ratio	50000:1

Πίνακας 3.3 Τεχνικά χαρακτηριστικά του FT-IR JASCO/6300

Στο σχήμα 3.3 αναπαρίσταται η κάτοψη του φασματοφωτομέτρου, φαίνονται τα οπτικά μέρη της διάταξης και η οπτική διαδρομή της δέσμης υπέρυθρης ακτινοβολίας στο εσωτερικό του.



Σχήμα 3.3 Κάτοψη FT-IR JASCO/6300

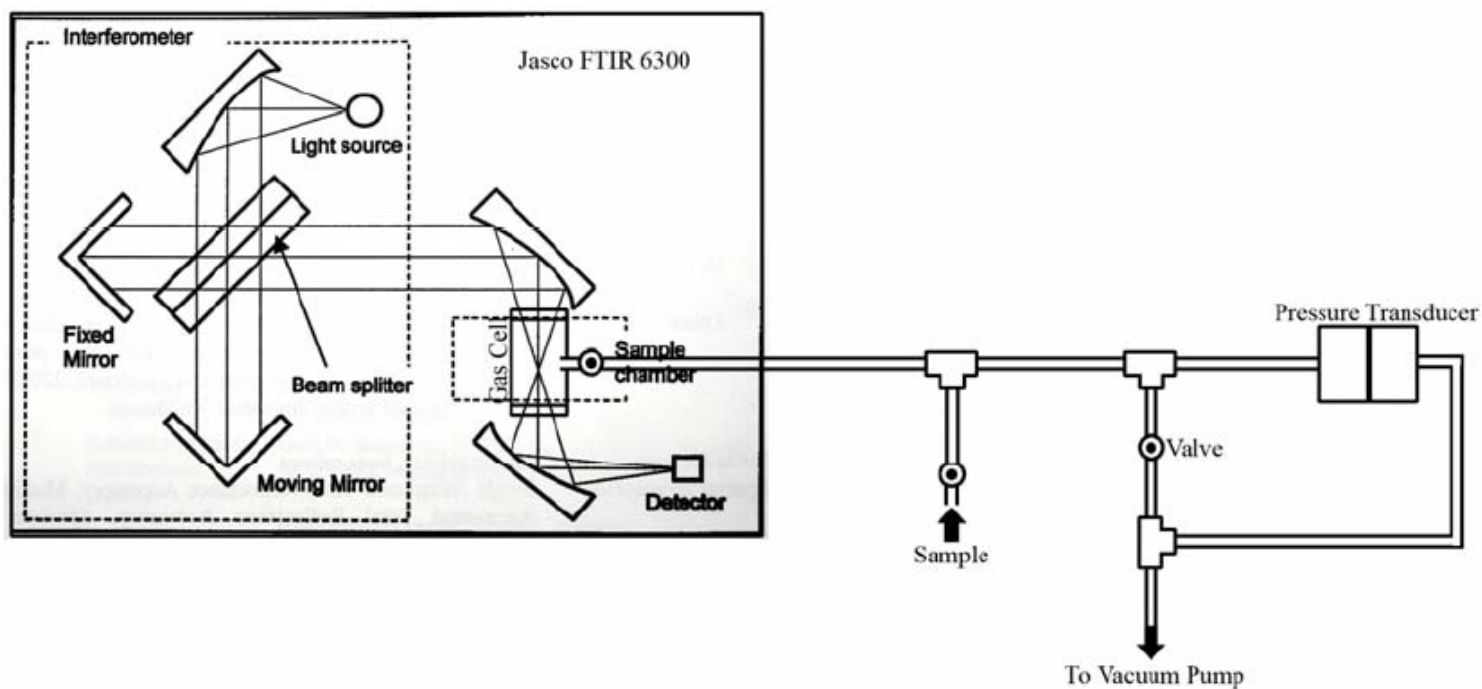
Η εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνικής προϋποθέτει το χημικό σύστημα να διέπεται από τρεις βασικές αρχές:

- Η κατανάλωση των αντιδρώντων μορίων να οφείλεται αποκλειστικά στην αντίδραση τους με το δραστικό συστατικό και όχι σε άλλες διαδικασίες.
- Τα αρχικά αντιδρώντα να μην επανασηματίζονται κατά την εξέλιξη της διεργασίας, μέσω δευτερογενών διαδικασιών.

- Οι φασματικές περιοχές που επιλέγονται για τον προσδιορισμό των λόγων των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων να είναι μονοσήμαντες και απαλλαγμένες από συνεισφορές από τα προϊόντα των αντιδράσεων.

3.3.1.2 Ενεργές διατομές απορρόφησης IR

Για τη μέτρηση των IR ενεργών διατομών απορρόφησης της ακεταλδεΐδης χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που φαίνεται στο σχήμα 3.4 και έχει αναλυτικά περιγραφεί σε προηγούμενη παράγραφο. Οι μετρήσεις των ενεργών διατομών απορρόφησης της ακεταλδεΐδης πραγματοποιήθηκαν σε οπτικό κελί, στα άκρα του οποίου είχαν προσαρτηθεί οπτικά παράθυρα NaCl ώστε να είναι δυνατή η διέλευση της υπέρυθρης ακτινοβολίας.



Σχήμα 3.4 Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής μέτρησης ενεργών διατομών απορρόφησης IR

Όπως συμβαίνει σε κάθε ποσοτική μέτρηση, πριν τον προσδιορισμό των ενεργών διατομών απορρόφησης των προς μελέτη μορίων ελέγχθηκε η σταθερότητα, τόσο της έντασης της πηγής υπέρυθρου (ευαισθησία), όσο και των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων του ανιχνευτή και του οργάνου γενικότερα

(θόρυβος υποβάθρου). Για την διασφάλιση των ανωτέρω συνθηκών απαιτείται η συνεχής λειτουργία του οργάνου για τουλάχιστον 2 ώρες, πριν τη λήψη φασμάτων.

Επίσης, για τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας του χώρου ανάλυσης, αλλά κυρίως για την απομάκρυνση υγρασίας (H_2O , $1200\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ και $3400\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2 , $2260\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$) και την αποφυγή συστηματικών προβλημάτων κατά τις μετρήσεις, διοχετεύεται στο συμβολόμετρο και στην περιοχή που βρίσκεται το οπτικό κελί, N_2 υψηλής καθαρότητας, υπό σταθερή ροή. Επισημαίνεται ότι η σταθερότητα, τόσο του σήματος υποβάθρου, όσο και της εντάσεως της IR πηγής ακτινοβολίας ελέγχονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα, κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Το πρώτο στάδιο των μετρήσεων το αποτελεί η λήψη φάσματος υποβάθρου, σε περιβάλλον αδρανούς αερίου. Ακολούθως, διοχετεύεται στο οπτικό κελί συγκεκριμένη πίεση του προς μελέτη αερίου, η οποία μετράται στη διαφραγματική μεμβράνη.

Τέλος, λαμβάνεται το φάσμα υπέρυθρου του αερίου, το οποίο αποτελεί το αποτέλεσμα 32 σαρώσεων, στο εύρος κυματαρίθμων ν : $350\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, με διακριτική ικανότητα $R = 1\text{ cm}^{-1}$. Πρέπει να επισημανθεί ότι το φάσμα της ένωσης και το αντίστοιχο του υπόβαθρου λαμβάνονται υπό τις ίδιες συνθήκες διακριτικής ικανότητας και αριθμού αλληπάλληλων επαναλήψεων.

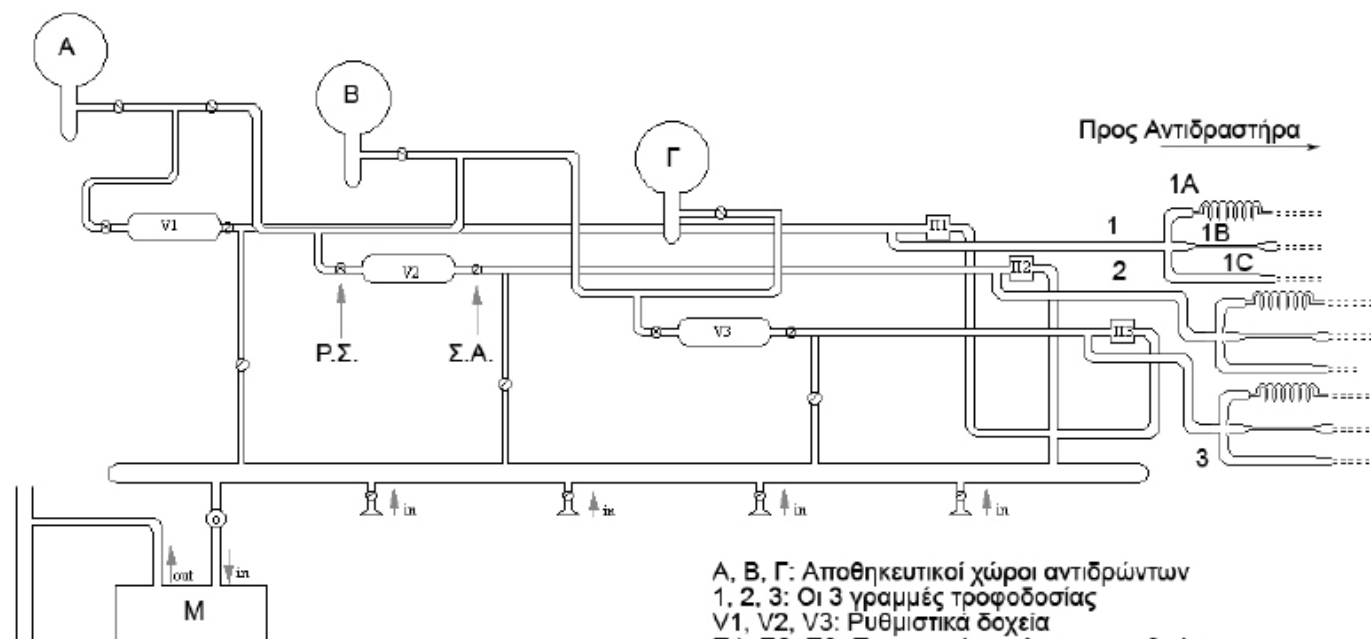
Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για διαφορετικές πιέσεις στο οπτικό κελί, σε εύρος απορρόφησης A : $20 - 80\%$, ώστε να μην φτάνουν σε κορεσμό οι κορυφές απορρόφησής τους και να διασφαλίζεται η γραμμική συσχέτισή της, με τη συγκέντρωση των ενώσεων. Τελικά, προσαρμόζοντας γραμμικά τα σημεία, βάσει του νόμου *Beer-Lambert* ($A = \sigma \cdot c \cdot l$), προκύπτει από την κλίση της ευθείας η υπέρυθρη ενεργός διατομή απορρόφησης των προς μελέτη ενώσεων.

3.3.2 Τεχνική VLPR-QMS

Η πειραματική διάταξη VLPR-QMS [3.37, 3.38] μπορεί να διαχωριστεί σε τέσσερα βασικά τμήματα, των οποίων η σωστή λειτουργία καθορίζει την ικανότητα μελέτης χημικών αντιδράσεων και την αναπαραγωγή κινητικών και μηχανιστικών δεδομένων.

3.3.2.1 Σύστημα ροής

Το σύστημα ροής, που απεικονίζεται στο σχήμα 3.4, αποτελεί το τμήμα της τεχνικής VLPR όπου τα αέρια αντιδρώντα αποθηκεύονται προκειμένου εν συνεχεία να είναι δυνατή η τροφοδοσία τους, κατά την διάρκεια του πειράματος, προς τον αντιδραστήρα. Γυάλινοι σωλήνες εσωτερικής διαμέτρου 1cm ενώνουν τους αποθηκευτικούς χώρους με ρυθμιστικά δοχεία (buffer volumes), τα οποία καθορίζουν τον όγκο παροχής πριν τα τριχοειδή. Σε κάθε γραμμή τροφοδοσίας υπάρχουν δύο γυάλινοι τριχοειδείς σωλήνες διαφορετικού μήκους και εσωτερικής διαμέτρου (0.1 mm – 1 mm), οι οποίοι εξασφαλίζουν τις απαιτούμενες μοριακές συνθήκες στον αντιδραστήρα, ανάλογα με την παροχή των αντιδρώντων που επιθυμείται. Η μέτρηση της πίεσης του αερίου που υπάρχει στην κάθε γραμμή, και συγκεκριμένα από την περιοχή του ρυθμιστικού δοχείου, έως πριν τον τριχοειδή σωλήνα, πραγματοποιείται με την χρήση πυκνωτικού μανόμετρου μεμβράνης (Validyne).

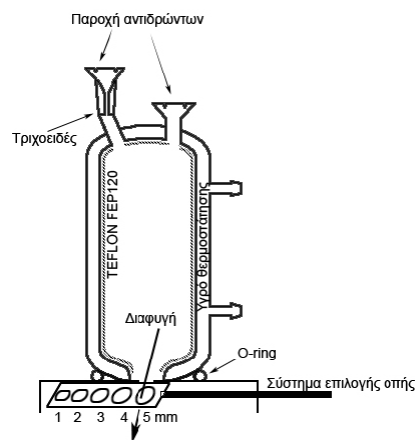


- A, B, Γ: Αποθηκευτικοί χώροι αντιδρώντων
- 1, 2, 3: Οι 3 γραμμές τροφοδοσίας
- V1, V2, V3: Ρυθμιστικά δοχεία
- Π1, Π2, Π3: Πυκνωτικά μανόμετρα μεμβράνης
- 1A, 1B: τριχοειδής σωλήνες
- 1C: Σωλήνας διαμέτρου 1cm
- P.S.: Ρυθμιστική στρόφιγγα
- Σ.Α.: Στρόφιγγα ασφαλείας
- M: Μηχανική αντλία κενού

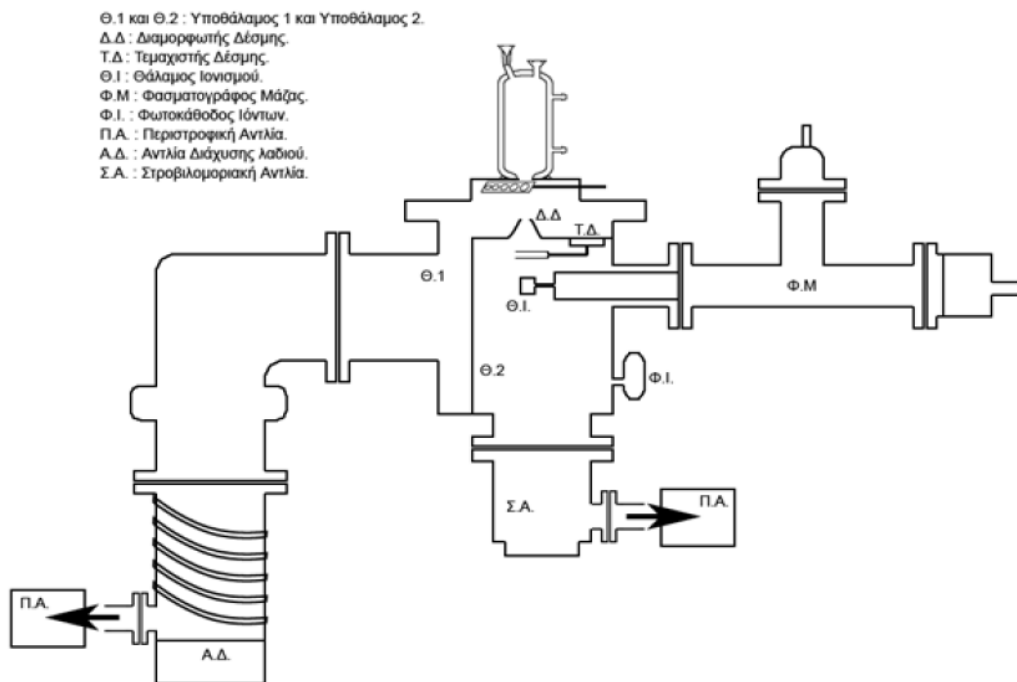
Σχήμα 3.5 Σύστημα ροής και αποθηκευτικοί χώροι της τεχνικής VLPR-MS

3.3.2.2 Τμήματα πειραματικής διάταξης VLPR

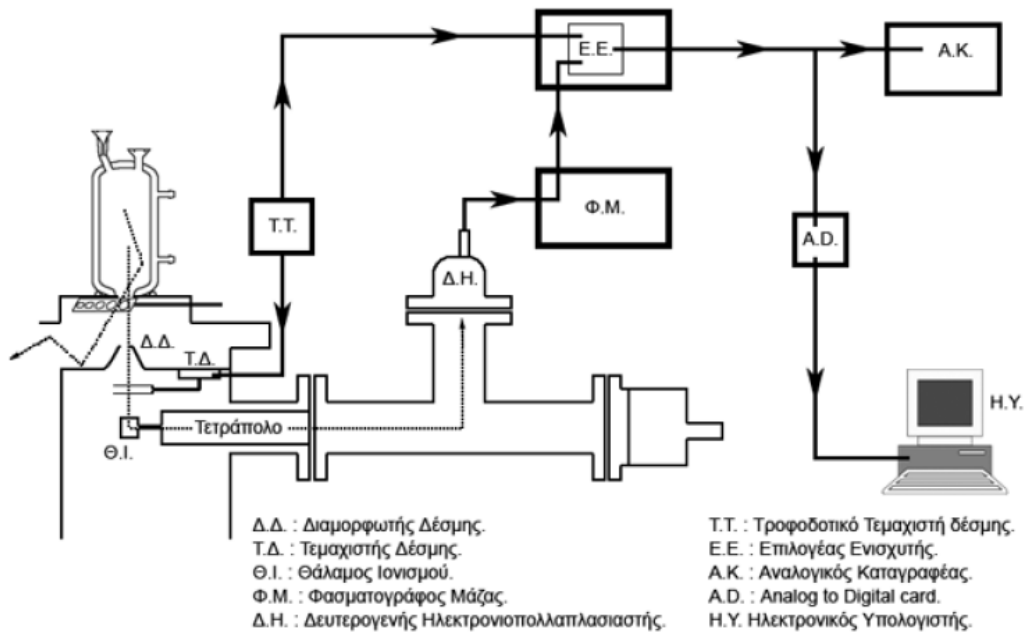
Ο αντιδραστήρας, ο φασματογράφος μάζας και το σύστημα άντλησης, αποτελούν τα βασικότερα τμήματα της πειραματικής διάταξης VLPR [3.39, 3.40]. Οι αντιδραστήρες, που προορίζονται για την μελέτη αντιδράσεων στην αέρια φάση, κατασκευάζονται εξ ολοκλήρου από πυρίμαχο γυαλί και έχουν κυλινδρικό σχήμα. Στα παρακάτω σχήματα γίνεται απλή αναφορά της πειραματικής διάταξης.



Σχήμα 3.6 Τυπικός αντιδραστήρας τεχνικής VLPR-MS



Σχήμα 3.7 Σχηματική αναπαράσταση του θαλάμου υψηλού κενού της τεχνικής VLPR-MS



Σχήμα 3.8 Συνδεσμολογία των συσκευών για την μελέτη μίας αντίδρασης με την φασματομετρία μάζας

3.3.3 Τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X παρέχει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή ενός υλικού, καθώς η απόσταση δύο πλεγματικών επιπέδων σε ένα κρύσταλλο είναι της τάξης του μήκους κύματος της ακτινοβολίας ακτίνων X. Ακτινοβολώντας ένα κρύσταλλο με συγγραμική και μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X, δημιουργείται καταστρεπτική ή ενισχυτική συμβολή των σκεδαζόμενων από τα κρυσταλλικά επίπεδα ακτίνων X σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.14)$$

Όπου:

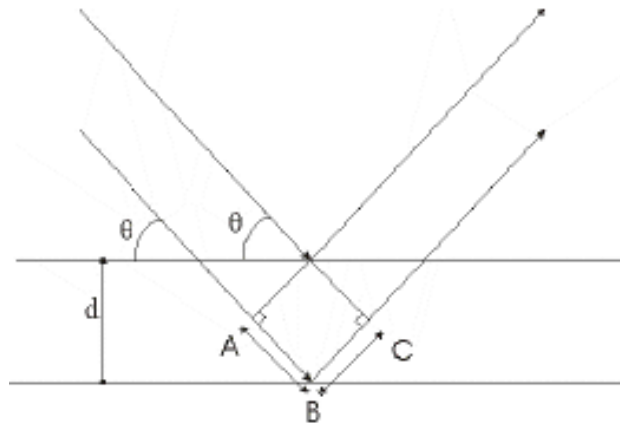
n = ακέραιος αριθμός

λ = το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X

d = η απόσταση δύο κρυσταλλικών επιπέδων και

θ = η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X,

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.9



Σχήμα 3.9 Διάγραμμα που περιγράφει την εξίσωση Bragg

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, ενισχυτική συμβολή από παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα συμβαίνει όταν η διαφορά δρόμου ABC (σχήμα 3.9) των ακτίνων που συμβάλλουν είναι ίση με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος των ακτίνων. Για κάθε κρυσταλλικό υλικό η περιθλασιμετρία ακτίνων X περιλαμβάνει τη γωνία περίθλασης (θ), την ένταση της περιθλώμενης δέσμης και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα περίθλασης.

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

- Το είδος των κρυστάλλων, από το διάγραμμα της έντασης της περίθλασης ως συνάρτηση των γωνιών και για τον υπολογισμό των πλεγματικών σταθερών.
- Την ποιότητα των κρυστάλλων, οι αποκλίσεις από την ιδανική γωνία περίθλασης υποδεικνύουν την ύπαρξη διαταραχών στο κρυσταλλικό πλέγμα.
- Τον τρόπο ανάπτυξης των κρυστάλλων, και ανάλογα προκύπτει:
 - πολυκρυσταλλικό υλικό με τυχαίο προσανατολισμό ανάπτυξης των κρυσταλλικών κόκκων
 - πολυκρυσταλλικό υλικό με προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης των κρυσταλλικών κόκκων
 - μονοκρυσταλλικό υλικό

- Το μέγεθος των κρυστάλλων, από το εύρος της επικρατέστερης κορυφής του φάσματος ακτίνων X στο μισό της έντασης της (FWHM), υπολογίζεται το μέγεθος των κρυστάλλων του υλικού σύμφωνα με την εξίσωση του Scherrer [3.41]:

$$d_g = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta_B} \quad (3.15)$$

όπου:

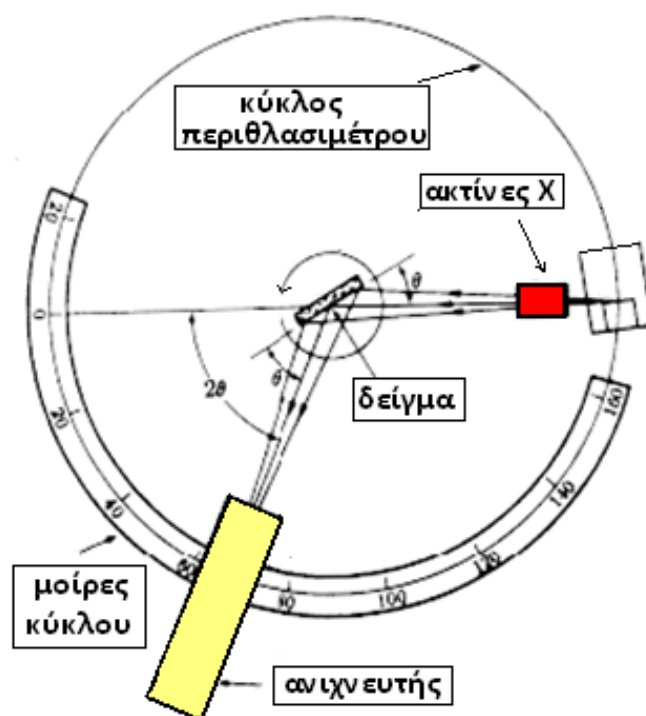
d_g = μέγεθος των κρυστάλλων

λ = το μήκος κύματος των ακτίνων X

B = FWHM της επικρατέστερης κορυφής και

θ_B = η γωνία εμφάνισης αυτής της κορυφής

Η σχηματική αναπαράσταση περιθλασίμετρου δύο κύκλων με ακτίνες X φαίνεται στο σχήμα 3.10, όπου η πηγή παραγωγής ακτίνων-X και ο ανιχνευτής έχουν τοποθετηθεί στην περιφέρεια ενός κύκλου στο κέντρο O του οποίου βρίσκεται το δείγμα [3.42].



Σχήμα 3.10 Σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού περιθλασίμετρου ακτίνων-X

3.3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm .

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Σχήμα 3.11) είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε μικρή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες-X.

Η ένταση των εκπεμπόμενων δευτερογενών ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων-X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλής διακριτικής ικανότητας. Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων.

Η διείδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες.

- Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη
- Διάμετρο της δέσμης

- Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων
- Είδος του δείγματος

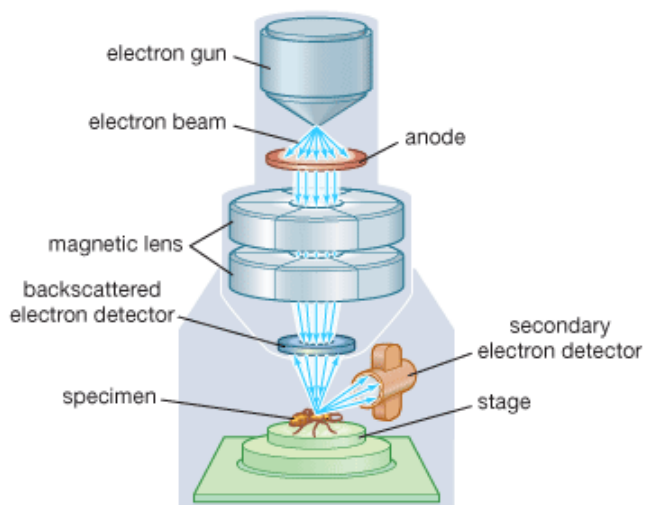
Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού (Σχήμα 3.12).

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι [3.43]:

- Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται 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 3.11
Τυπικό SEM,
το οποίο αποτελείται από:
κανόνι ηλεκτρονίων,
θάλαμο δείγματος,
ανιχνευτή EDS,
κονσόλα ηλεκτρονικών και
οθόνες για την οπτική απεικόνιση



© 2008 Encyclopædia Britannica, Inc.

Σχήμα 3.12
Διάγραμμα λειτουργίας
μικροσκοπίου SEM

3.3.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (TEM)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι τεχνικές μικροσκοπίας επιτρέπουν την απευθείας παρατήρηση και μέτρηση των διαστάσεων των σωματιδίων ενός στερεού υλικού ή/και τη λήψη εικόνων - ειδώλων για τον προσδιορισμό της κατανομής των σωματιδίων, από τη μέτρηση του συνολικού αριθμού τους για κάθε μέγεθος πάνω στην εικόνα. Η χρήση ηλεκτρονικών μικροσκοπίων πραγματοποιείται με σκοπό ένα πιο λεπτομερή προσδιορισμό της κατανομής των συστατικών του καταλύτη στον όγκο του κάθε καταλυτικού σωματιδίου. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια διαπερατότητας (*Transmission Electron Microscopy – TEM*) (Σχήμα 3.13).

Μια δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει στην επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος, εστιάζεται πάνω σε αυτό και σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Τα ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα προσπίπτουν πάνω σε φωτογραφικό φιλμ, το οποίο βρίσκεται πίσω από το δείγμα. Από την εμφάνιση του φιλμ αυτού, προκύπτουν φωτογραφίες στις οποίες παρατηρούνται κάποιες σκοτεινές περιοχές. Οι περιοχές αυτές αντιστοιχούν σε σημεία πάνω στον καταλύτη με υψηλή πυκνότητα, παρεμποδίζοντας τα ηλεκτρόνια να περάσουν μέσα από το δείγμα. Έτσι, οι σκοτεινές αυτές κηλίδες δίνουν το περίγραμμα των συσσωματωμάτων του καταλύτη, στα σημεία που εμφανίζεται να έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το φορέα και έτσι προσδιορίζεται το μέγεθός τους.



Σχήμα 3.13 Φωτογραφία ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης TEM

Αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό κανόνι για την παραγωγή των ηλεκτρονίων της δέσμης τα οποία επιταχύνονται με μια τάση 100-400 KeV. Κατόπιν η δέσμη εστιάζεται από δύο συμπυκνωτικούς φακούς σε μια συνήθως παράλληλη δέσμη η οποία διέρχεται μέσα από ένα λεπτό δείγμα πάχους ~100nm. Τέλος το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται και μεγεθύνεται από ένα αντικειμενικό και δύο προβολικούς φακούς και προβάλλεται είτε σε μια φθορίζουσα οθόνη είτε σε ένα CCD ή σε φωτογραφική πλάκα. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το δείγμα πρέπει να είναι πού λεπτό έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να διέλθουν από μέσα του. Συνεπώς τα περισσότερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά ή δεν σκεδάζονται καθόλου σε αντίθεση με το SEM όπου τα ηλεκτρόνια σταματούν μέσα στο δείγμα λόγω απορρόφησης.

3.4 Πειραματική διαδικασία

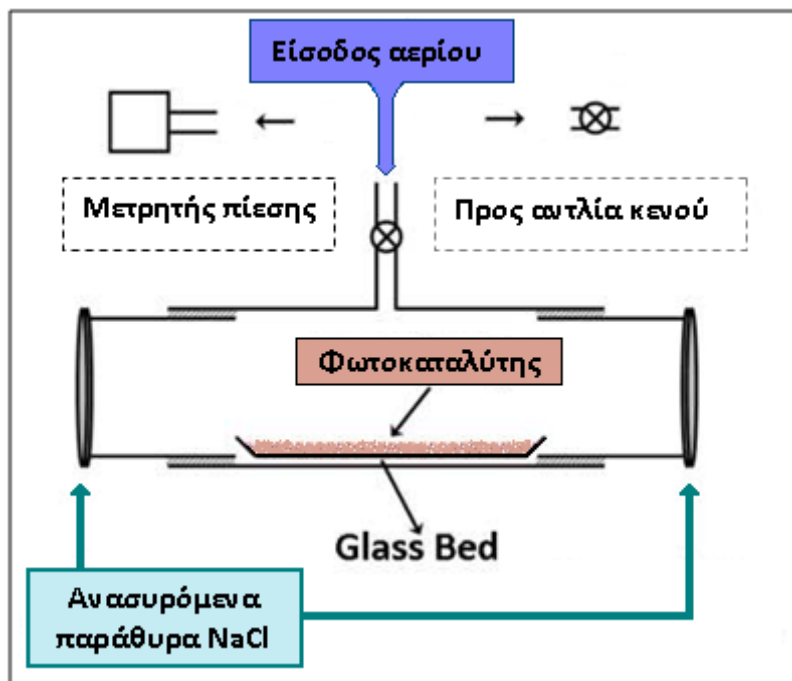
Η ακεταλδεΰδη αποτελεί βασικό ατμοσφαιρικό ρύπο σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους και παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον η απομάκρυνσή της από την ατμόσφαιρα μέσω της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής δράσης της πάνω σε επιφάνειες με TiO_2 [3.44, 3.45]. Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ακεταλδεΰδης, πάνω σε ρουτίλιο TiO_2 (110), με ταυτόχρονη παρουσία οξυγόνου και υπεριώδους ακτινοβολίας, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μελετήθηκε πρόσφατα χρησιμοποιώντας την τεχνική της εκρόφησης διεγερμένων φωτονίων (Photon Stimulated Desorption) και την τεχνική της εκρόφησης του θερμικού συντονισμού (Thermal Programmed Desorption) [3.44]. Έχει προταθεί ότι η ακεταλδεΰδη υφίσταται φωτοξείδωση διά μέσου δύο διαδοχικών διαδικασιών. Αρχικά η ακεταλδεΰδη αντιδρά θερμικά με το προσροφημένο οξυγόνο και σχηματίζει ένα φωτοενεργό σύμπλεγμα ακεταλδεΰδης-οξυγόνου, το οποίο υφίσταται στη συνέχεια φωτοαποδόμηση παράγοντας ρίζες μεθυλίου σε αέρια φάση και δεσμεύονται στην επιφάνεια, όμοια με αυτή που παρατηρήθηκε στο παρελθόν για την ακετόνη [3.46].

Ο πρωταρχικός στόχος της παρούσας μελέτης ήταν η διερεύνηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των δειγμάτων TiO_2 , που είναι εμπλουτισμένα με διάφορα ποσοστά Mn, για την αποδόμηση της αέριας ακεταλδεΐδης, με την ταυτόχρονη παρουσία Οξυγόνου (O_2) και υπεριώδους-ορατού φωτός, σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία δωματίου. Αρχικά, η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της ακεταλδεΐδης από μη εμπλουτισμένα δείγματα TiO_2 αξιολογήθηκε παρουσία είτε υπεριώδους είτε ορατού φωτός, υπό τις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση των διαφορετικών επιπέδων πρόσμιξη με Mn. Συνεπώς, αναλύονται τα τελικά πτητικά και υπέρυθρα ενεργά προϊόντα, που εντοπίζονται σύμφωνα με τις προηγούμενες πειραματικές συνθήκες, αλλά και ο συνολικός μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της ακεταλδεΐδης από δείγματα TiO_2 .

3.4.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τέσσερις κύριες ενότητες:

- (α) Την παροχή αερίου και την προετοιμασία της αντλίας κενού με διάφορες πυρίμαχες γυάλινες φιάλες αποθήκευσης
- (β) Το κατάλληλα σχεδιασμένο οπτικό κελί / αντιδραστήρα (σχήμα 3.14) ανάμεσα σε δύο ανασυρόμενα παράθυρα NaCl, διαφανή στην IR περιοχή, προκειμένου να τοποθετηθεί και να αφαιρεθεί ο καταλύτης που βρίσκεται σε ένα glass-bed
- (γ) Το υπέρυθρο φασματοόμετρο μετασχηματισμού Fourier (FTIR Jasco 6300) για την παρακολούθηση και παρατήρηση των συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων
- (δ) Δύο πηγές φωτός (υπεριώδες και ορατό) τοποθετημένα σε απόσταση 80 cm μακριά από τα φωτοκαταλυτικά δείγματα.



Σχήμα 3.14 Φωτογραφία και σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα

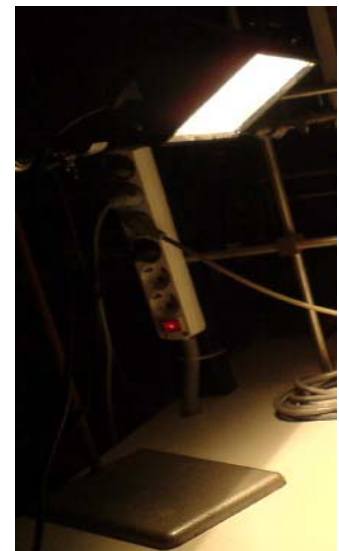
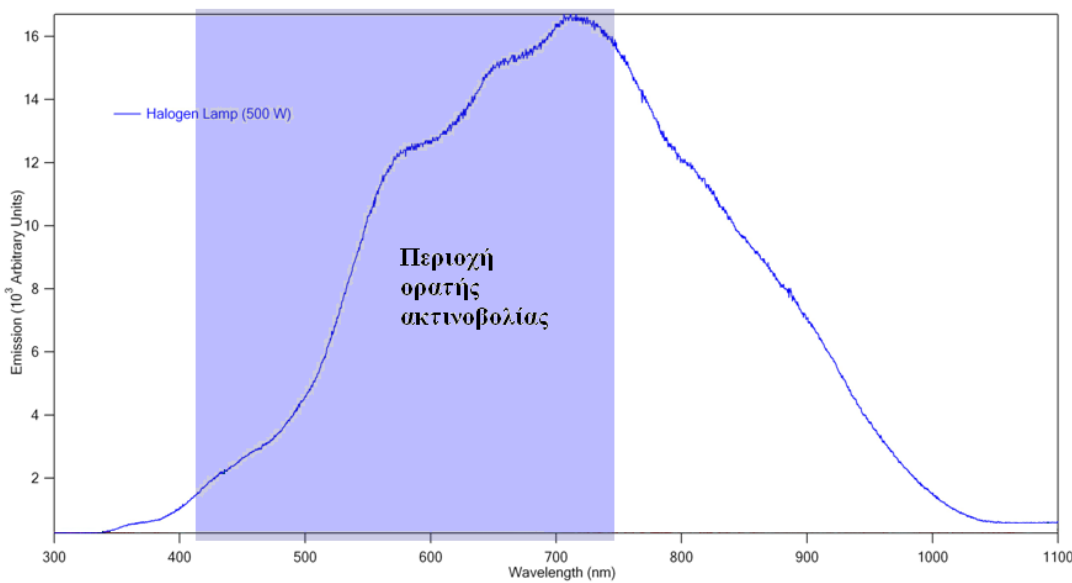
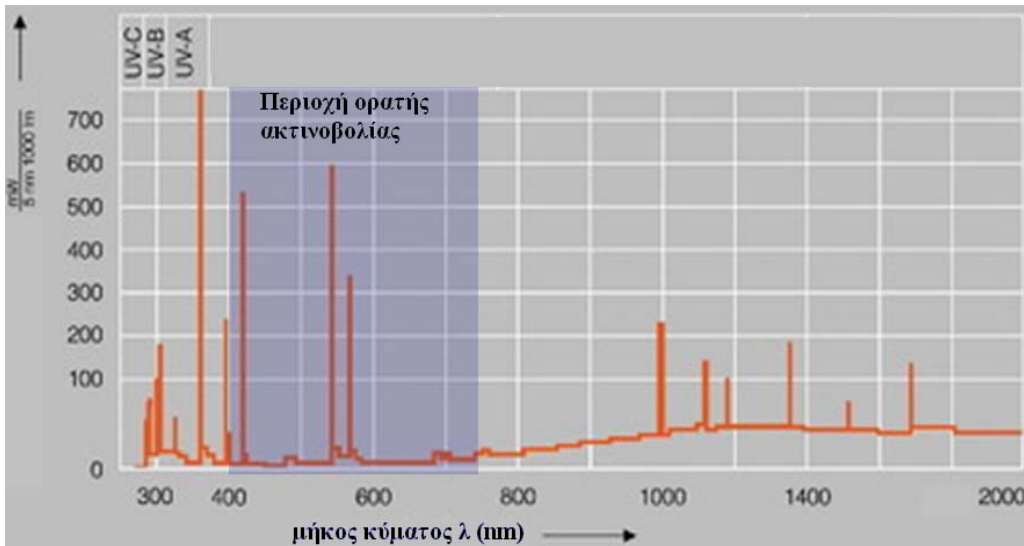
3.4.2 Πηγές φωτός

Χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα μελέτη δύο διαφορετικές πηγές φωτός, με σκοπό να αποτιμηθεί η ικανότητα των δειγμάτων TiO_2 εμπλουτισμένα με Mn για να μειωθεί το χάσμα στη φωτο-δραστικότητα, καθώς και για να μετατοπιστεί η απορρόφηση του φωτός στη περιοχή του ορατού (σχήμα 3.15).

Χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη πηγή φωτός, η λάμπα Osram των 300 W (Ultra Vitalux), με διακριτές γραμμές εκπομπής και μέγιστη ένταση περίπου στα 350 nm, η οποία περαιτέρω θα αναφέρεται ως υπεριώδης πηγή φωτός. Επιπλέον, η συγκεκριμένη λάμπα εκπέμπει στην περιοχή του ορατού, αλλά με πολύ λιγότερη ενέργεια.

Χρησιμοποιήθηκε ως δεύτερη πηγή φωτός, ο προβολέας Vito με λάμπα αλογόνου των 500 W (VT 364) φάσματος ευρείας εκπομπής (350-1050 nm) και μέγιστη ένταση περίπου στα 720 nm, η οποία περαιτέρω θα αναφέρεται ως ορατή πηγή φωτός.

Σε εσωτερικό χώρο οι συνθήκες φωτός προσομοιώνονται από το φάσμα εκπομπής της ορατής πηγής φωτός σε ικανοποιητικό βαθμό. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ουρά του φάσματος εκπομπής επεκτείνεται στην υπεριώδη περιοχή, αλλά συνθέτει μια αμελητέα ποσότητα της συνολικής εκπομπής φάσματος. Διαθέσιμες στο εμπόριο είναι και οι δυο πηγές.



Σχήμα 3.15 Πηγές φωτός: υπεριώδη 300 W (πάνω) και ορατή 500 W (κάτω) και τα αντίστοιχα φάσματα εκπομπής τους

3.4.3 Υλικά

Διαθέσιμες στο εμπόριο είναι όλες οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν. Η καθορισμένη καθαρότητα της CH_3CHO ήταν της τάξεως του 99.5 %, (FERAK), ενώ το ποσοστό συνθετικού αέρα ήταν 20.5% O_2 σε N_2 (Messer). Η CH_3CHO απαερώθηκε μέσα από μια επαναλαμβανόμενη διαδικασία ψύξης-άντλησης-απόψυξης στους 77 K, πριν από τη χρήση της. Συντέθηκαν υλικά σε μορφή σκόνης από μη εμπλουτισμένο TiO_2 και εμπλουτισμένα με γραμμομοριακά ποσοστά Mn και χαρακτηρίστηκαν πριν από τη χρήση τους. Τα άμορφα υλικά σε μορφή σκόνης αποτελούνται από μικρούς ακανόνιστους κόκκους κρυσταλλικής δομής κυρίως σε φάση anatase. Επιπλέον, τα δείγματα φωτοκαταλύτη θερμάνθηκαν σε φούρνο στους 343 K για περίπου 30 λεπτά πριν από τη χρήση τους, με σκοπό την απομάκρυνση νερού και άλλων πτητικών ουσιών. Σε κάθε περίπτωση, η προεργασία των δειγμάτων ήταν καίριας σημασίας, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί σωστά η σύγκριση των “κενών” (χωρίς φως, ή/και χωρίς υλικό) και των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων.

3.4.4 Μετρήσεις της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των μη εμπλουτισμένων και των διαφόρων δειγμάτων Mn- TiO_2 (με γραμμομοριακό ποσοστό Mn από 0.1% έως 33%) καθορίζεται, χρησιμοποιώντας το στατικό φωτοχημικό αντιδραστήρα (PSR), σε συνδυασμό με τη τεχνική φασματοσκοπίας FTIR (PSR/FTIR), παρακολουθώντας τη συγκέντρωση της θεμελιώδους κατάστασης τόσο των αντιδρώντων όσο και των πτητικών φωτοκαταλυτικών προϊόντων. Ο γυάλινος πυρίμαχος αντιδραστήρας έχει οπτικό μήκος 16.5cm και εσωτερικό όγκο 40cm^3 . Στις άκρες του αντιδραστήρα ενώθηκαν αποσπώμενα παράθυρα NaCl , διαφανή στην IR ακτινοβολία, έτσι ώστε να πραγματοποιείται εισαγωγή/εξαγωγή του γυάλινου κυρτού πλακιδίου (“glass-bed”) που περιέχει τον φωτοκαταλύτη. Εισήχθηκε ακεταλδεΐδη στον αντιδραστήρα μέσα από

ξεχωριστή είσοδο και η πίεση μετρήθηκε χρησιμοποιώντας αισθητήρες με διαφραγματικές μεμβράνες. Οι τυπικές συγκεντρώσεις της ακεταλδεΐδης ήταν περίπου 1.0×10^{17} μόριο cm^{-3} . Καταγράφηκαν υπέρυθρα φάσματα σε εύρος $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ με ανάλυση 1.0 cm^{-1} . Χρησιμοποιήθηκε μια συνήθης μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων για τη φασματική αφαίρεση στις ζώνες υπέρυθρης απορρόφησης της ακεταλδεΐδης. Τα προϊόντα της αντίδρασης προσδιορίζονται χρησιμοποιώντας γνωστά φάσματα αναφοράς.

Αξιολογήθηκε η αποικοδόμηση της CH_3CHO που προκαλείται από τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων Mn-TiO_2 πραγματοποιώντας μια σειρά από ξεχωριστά πειράματα. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτόλυσης σε αέρια μείγματα CH_3CHO ($\sim 3 \text{ Torr}$) και συνθετικού αέρα ($20.5\% \text{ O}_2$ σε N_2) συνολικής πίεσης περίπου 760 Torr , απουσία φωτοκαταλύτη Mn-TiO_2 , όπως επίσης και το συγκεκριμένο φάσμα IR θεωρήθηκε φάσμα αναφοράς. Τα μείγματα ακτινοβολήθηκαν χρησιμοποιώντας τις δύο παραπάνω πηγές φωτός (υπεριώδες και ορατό) για το χρονικό διάστημα περίπου των 3 ωρών, ενώ καταγραφόταν το φάσμα IR κάθε 20 λεπτά, έτσι ώστε να παγιωθούν, η αποφυγή φωτοδιάσπασης ή οι απώλειες της CH_3CHO από τα τοιχώματα του κελιού, που συμβαίνουν κάτω από αυτές τις συνθήκες. Δεν παρατηρήθηκε καμία ανιχνεύσιμη αλλαγή στη συγκέντρωση της CH_3CHO κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων.

Συνεπώς, πραγματοποιήθηκαν δύο ξεχωριστά σει μετρήσεων με τη παρουσία του φωτοκαταλύτη. Συγκεκριμένα, ο αντιδραστήρας αρχικά καλύφθηκε με ένα μαύρο ύφασμα, με σκοπό να εμποδιστεί το φυσικό εργαστηριακό φως, για να αποφευχθεί οποιαδήποτε φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού, καθώς επίσης τοποθετήθηκε και το “glass-bed” μαζί με τον φωτοκαταλύτη μέσα στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, εισάγεται στον αντιδραστήρα το αέριο μείγμα, ακολουθώντας τη παραπάνω διαδικασία, και καταγράφεται συνεχώς το φάσμα IR (τυπικά κάθε 5 λεπτά περίπου), με σκοπό να μετρηθεί η πρόσληψη της CH_3CHO πάνω στην επιφάνεια Mn-TiO_2 . Κάθε μέτρηση διήρκεσε περίπου 1 ώρα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια των “σκοτεινών” πειραμάτων ο αντιδραστήρας, δεν εκτέθηκε καθόλου σε υπεριώδες ή ορατό φως, παρά μόνο σε φυσικό εργαστηριακό φως (οι υπεριώδεις και ορατές λάμπες ήταν κλειστές), και ο αντιδραστήρας ήταν σε θερμοκρασία δωματίου ($T \sim 23^\circ\text{C}$). Στη συνέχεια, απομακρύνθηκαν από τον αντιδραστήρα το αέριο μείγμα και ο φωτοκαταλύτης, και εισήχθη ξανά η ίδια επακριβώς μάζα καταλύτη παράλληλα με το συγκεκριμένο αέριο μείγμα.

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε το φάσμα αναφοράς IR και επομένως, καταγράφηκε το φάσμα IR, παρουσία φωτός σε παρόμοια χρονικά διαστήματα με τα προηγούμενα πειράματα προσρόφησης (“σκοτεινά” πειράματα). Όσον αφορά τα πειράματα με υπεριώδη ή/και ορατή ακτινοβολία, ο αντιδραστήρας διατηρήθηκε κρύος με τη χρήση ανεμιστήρα, ώστε να διατηρηθούν και τα δείγματα σε θερμοκρασία δωματίου, και επομένως να είναι δυνατό να συγκριθούν οι αποδομήσεις της CH_3CHO με ή χωρίς ακτινοβολία. Ελεγχόταν συχνά η θερμοκρασία μέσω ενός θερμοστοιχείου το οποίο βρισκόταν προσκολλημένο στον αντιδραστήρα και το οποίο παρέμεινε αναλλοίωτο στους $\sim 23^\circ\text{C}$ ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) σε όλη τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων.

Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα με δείγματα Mn-TiO_2 και μη εμπλουτισμένου TiO_2 . Πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα χρησιμοποιώντας δείγματα καταλύτη των $0.100 \pm 0.001\text{gr}$. Η επιφάνεια των δειγμάτων ήταν $A = 4.5\text{ cm}^2$ για όλες τις μετρήσεις που διεξήχθησαν στη παρούσα εργασία, ενώ εκτιμήθηκε (από την εξίσωση $d = m / (\rho \times A)$) ότι το πάχος του καταλύτη ήταν $d \sim 50\mu\text{m}$, χρησιμοποιώντας μάζα $m = 0.1\text{ g}$ και πυκνότητα TiO_2 $\rho = 4.25\text{ g cm}^{-3}$.

Τελικά, πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικά πειράματα με διαφορετικά αλλά σταθερά δείγματα μάζας Mn-TiO_2 , παρουσιάζοντας μέγιστη φυσική προσρόφηση της CH_3CHO , με σκοπό να γίνει σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων Mn-TiO_2 . Συνεπώς, ακολουθώντας τη παραπάνω συμπληρωματική διαδικασία, ο αντιδραστήρας ακτινοβολήθηκε και καταγράφηκαν τα φάσματα IR. Επομένως, παρέχεται μαζί με το ρυθμό αποδόμησης της CH_3CHO σε διαφορετικά

δείγματα Mn-TiO₂ παρουσία υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας, μια ποιοτική μέτρηση για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής αποδοτικότητας τους.

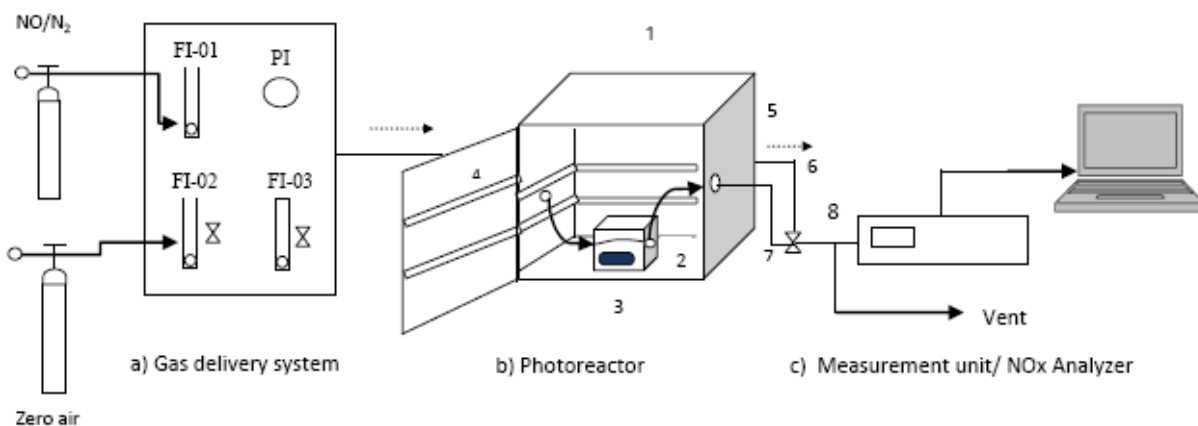
3.5 Πρόσθετες πειραματικές διεργασίες

Θα γίνει αναφορά σε πειράματα που εκτελέστηκαν στο ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» για το χαρακτηρισμό των TiO₂ νανοϋλικών εμπλουτισμένων με Mn. Τα υλικά αυτά έχουν παρασκευαστεί με μια τροποποιημένη μέθοδο sol-gel, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο και είναι ικανά να απορροφήσουν και να ενεργοποιήσουν τον μηχανισμό της φωτοκατάλυσης παρουσία ακτινοβολίας. Εκπονήθηκε η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης αυτών των υλικών, παρουσία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας, χρησιμοποιώντας το Μπλε του Μεθυλενίου (MB) και τον ανόργανο ρύπο NO_x ως δοκιμαστικοί μολυσματικοί παράγοντες.

3.5.1 Φωτοκαταλυτικά πειράματα

Πραγματοποιήθηκε φωτοκαταλυτική αποδόμηση του C₁₆H₁₈ClN₃S (Μπλε Μεθυλενίου ~ MB) σε υδατικό διάλυμα (10 mg L⁻¹), παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας (μήκους κύματος 310 – 400 nm) χρησιμοποιώντας λάμπα υδραργύρου (Spectroline UV quartz pencil lamp / I = 4.5 mW / cm²) ή παρουσία ορατής ακτινοβολίας με λάμπα Osram Dulux των 11W). Περίπου 100 mg του φωτοκαταλύτη προστέθηκαν σε 100 ml του υδατικού διαλύματος MB (10 ppm). Πριν από την ακτινοβολία, τα αιωρήματα αναδεύονται στο σκοτάδι για 30 λεπτά για να εξασφαλισθεί η ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης μεταξύ του φωτοκαταλύτη, του MB και του ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Μετά την ανάκτηση του καταλύτη με φυγοκέντριση, και έπειτα από διαφοροποιήσεις στην συγκέντρωση MB, το διάλυμα αναλύθηκε από ένα φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (VARIAN Cary 50) και καταγράφηκε κορυφή προσρόφησης στα 664 nm (λ_{\max} για MB).

Η φωτοκαταλυτική δράση των ασβεστούχων χρωμάτων (που περιέχουν 5% και 10%, του 0.1% Mn:TiO₂) εξετάστηκε χρησιμοποιώντας ένα σύστημα φωτοκατάλυσης, το οποίο αποτελείται από μια μονάδα διανομής αερίου, ένα θάλαμο-αντιδραστήρα και μια μονάδα μέτρησης (σχήμα 3.16).



Σχήμα 3.16 Φωτοκαταλυτική συσκευή

[**FI**: έλεγχος / ένδειξη ροής, **PI**: ένδειξη πίεσης, **1**: κουτί ακτινοβολίας, **2**: θάλαμος αντίδρασης (0.125m³), **3**: δείγμα Mn:TiO₂ (0.05525 m²), **4**: λάμπες UV-VIS ή UV (10), **5**: ανεμιστήρες (2); **6**: γραμμή by-pass, **7**: βασική γραμμή; **8**: γραμμή δειγματοληψίας]

Μια φιάλη πεπιεσμένου αέρα από 10 ppmv NO ($\pm 2\%$), ισορροπημένο σε N₂, χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία μολυσμένης ατμόσφαιρας NO_x στο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα (Linde Hellas Ltd). Πριν όμως από την εισαγωγή του στο φωτοκαταλυτικό θάλαμο, το NO_x αναμείχθηκε με την κατάλληλη ποσότητα συνθετικού αέρα (20.5% v/v O₂ και 79.5% v/v N₂) διορθώνοντας την αρχική συγκέντρωση NO_x σε $C_{NO} = 250 \mu\text{g m}^{-3}$. Φωτοκαταλυτικά πειράματα διεξήχθησαν σε ένα πυρίμαχο γυάλινο κυβικό θάλαμο αντίδρασης, με 0.125 m³ χωρητικότητα όγκου (50cm x 50cm x 50cm), ο οποίος είχε τοποθετηθεί μέσα σε ένα σφραγισμένο κουτί με ακτινοβολία. Τα φωτοκαταλυτικά φιλμ είχαν τοποθετηθεί στη κάτω επιφάνεια του κελιού. Ο συντελεστής επιβάρυνσης του κελιού I_f (φωτοκαταλυτική επιφάνεια / αναλογία όγκου κελιού) εκτιμάται σε περίπου 0.442 m² m⁻³ (Σχήμα 3.17).



Σχήμα 3.17 Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας (περιβαλλοντικός κυβικός θάλαμος) με 10 λάμπες UV στους γύρω τοίχους και 2 ανεμιστήρες για σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου. Τα φωτοκαταλυτικά TiO_2 υλικά τοποθετήθηκαν μέσα στο κελί, το οποίο γέμιζε με NO από τη σωλήνα εισόδου. Η σωλήνα εξόδου χρησιμοποιήθηκε για καταγραφή της συγκέντρωσης των NO_x με χρήση ενός αναλυτή NO_x

Ο φωτισμός παρέχεται από δέκα 15W Philips TLD 15W/08 black light blue λάμπες φθορισμού ή λαμπτήρες ορατού (PHILIPS FSL_{YZ15RR26}) που τοποθετούνται οριζόντια σε ζευγάρια σε κάθε πλευρά του κουτιού ακτινοβολίας σε απόσταση περίπου 20cm από το φωτοκαταλυτικό υλικό. Η συνολική ένταση UV ή ορατού φωτός μετράται στην επιφάνεια των δειγμάτων κατά μέσο όρο 30 lum/ft² (ή 47.3 Wm⁻²) και 408 lum/ft² (ή 645 W m⁻²), αντίστοιχα. Ο χρόνος ακτινοβολίας ορίστηκε σε 45 λεπτά. Το περιβάλλον του κουτιού ήταν επίσης εξοπλισμένο με δύο ανεμιστήρες για να διατηρεί τη θερμοκρασία σταθερή.

Η αρχική συγκέντρωση των ατμοσφαιρικών ρύπων, καθώς και τα υιοθετημένα επίπεδα θερμοκρασίας και υγρασίας μέσα στο εσωτερικό περιβάλλον του γυάλινου κελιού έχουν επιλεγεί με κριτήριο τη προσέγγιση των αντίστοιχων επιπέδων για τις ίδιες μεταβλητές στο εξωτερικό πραγματικό περιβάλλον. Για το σκοπό αυτό η συγκέντρωση του NO ορίστηκε σε περίπου 250 $\mu\text{g m}^{-3}$, ενώ τα επίπεδα θερμοκρασίας και υγρασίας ήταν ελεγχόμενα στους 24 – 27°C και στο 35 – 45% αντίστοιχα. Η συγκέντρωση του NO_x μετρήθηκε με έναν αναλυτή χημειοφωταύγειας NO_x (Περιβάλλοντος S.A. AC42M), ο οποίος συνδέθηκε απευθείας με την έξοδο του αντιδραστήρα.

3.5.2 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Mn:TiO₂

Η οπτική προσρόφηση, η κρυσταλλική δομή, το μέγεθος των σωματιδίων, η μορφολογία και το πορώδες εξετάστηκαν με ένα FT-IR φασματοφωτόμετρο, με ένα σύστημα XRD, με SEM, με TEM και επιλεκτικά με ποροσημετρία. Δείγματα σκόνης εξετάστηκαν με περίθλαση ακτινών X, σε ένα περιθλασίμετρο Rigaku D/MAX-2000H περιστρεφόμενης ανόδου (ακτινοβολίας CuK α), εξοπλισμένο με ένα δευτεροταγή μονοχρωμάτορα πυρολιθικού γραφίτη, που λειτουργεί σε 40kV και σε 80mA, σε εύρος γωνιών 2 θ από 20° έως 80°. Ο ρυθμός σάρωσης ήταν 0.02deg/sec. Η προσρόφηση ισόθερμων N₂ καταγράφηκαν σε ένα ογκομετρικό σύστημα (Autosorb 1-MP, Quantachrome). Συνήθως, χρησιμοποιήθηκαν 100mg δείγματος για την καταγραφή προσρόφησης ισόθερμων. 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 JSM-6390LV. Οι μικροσκοπικές νανοδομές παρατηρήθηκαν από TEM σε μια συσκευή JEM-2100 εξοπλισμένη με νήμα LaB₆, που λειτουργεί στα 200kV. Ο δομικός χαρακτηρισμός ολοκληρώθηκε με την τεχνική υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (2000FTIR, Perkin Elmer).

3.6 Βιβλιογραφία

- [3.1] Y. Ohko, K. Hashimoto and A. Fujishima, Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low-intensity UV illumination on titanium dioxide thin films, J.Phys. Chem. A, 101 (1997) 8057-8062
- [3.2] Y.Du & J.Rabani, The measure of TiO₂ photocatal. efficiency & the comparison of different photocatal. TiO₂, J.Ph.Chem.B, 107(2003) 11970-11978
- [3.3] C.-Y.Wang, J.Rabani, D. W. Bahnemann and J. K. Dohrmann, Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO₂ photocatalysts, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 148 (2002) 169-176

- [3.4] N.Serpone, Relative photonic efficiencies & quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *J.Photochem.Photobiol. A:Chem*, 104(1997)1-12
- [3.5] R. W. Matthews, Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 3328-3333
- [3.6] C. B. Almquist and P. Biswas, Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity, *J. Catal.*, 212 (2002) 145-156
- [3.7] D. E. Kritikos, N. P. Xekoukoulotakis, E. Psillakis & D. Mantzavinos, Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation, *Water Res.*, 41 (2007) 2236-2246
- [3.8] D. Gumy, A. G. Rincon, R. Hajdu and C. Pulgarin, Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study, *Solar Energy*, 80 (2006) 1376-1381
- [3.9] A. Wold, Photocatalytic properties of TiO₂, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 280-283
- [3.10] Q. Zhang, L. Gao and J. Guo, Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis, *Appl. Catal. B: Environm.*, 26 (2000) 207-215
- [3.11] C.Su, B.-Y.Hong & C.-M.Tseng, Sol-gel preparation & photocatalysis of TiO₂, *Catal.Today*, 96 (2004) 119-126
- [3.12] Y. F. Chen, C. Y. Lee, M. Y. Yeng & H. T. Chiu, The effect of calcinations temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders, *J. Crystal Growth*, 247 (2003) 363-370
- [3.13] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh and M. C. Thurnauer, Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR, *J.Phys. Chem. B*, 107 (2003) 4545-4549
- [3.14] D. C. Hurum, K. A. Gray, T. Rajh and M. C. Thurnauer, Recombination pathways in the Degussa P25 formulation of TiO₂: surface versus lattice mechanisms, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 977-980
- [3.15] T. Kawahara, T. Ozawa, M. Iwasaki, H. Tada and S. Ito, Photocatalytic activity of rutile- anatase coupled TiO₂ particles prepared by a dissolution-reprecipitation method, *J. Coll. Interf. Sci.*, 267 (2003) 377-381
- [3.16] T.Ohno, K.Sarukawa, K.Tokieda & M.Matsumura, Morpholog of TiO₂ photocatalyst (Deg,P25)consisting of anatase & rutile crystal. phase, *J. Catal*, 203 (2001) 82-86
- [3.17] C.Su, K.-F.Lin,Y.-H.Lin and B.-H.You, Preparation and characterization of high-surface-area titanium dioxide by sol-gel process, *J. Porous Mater.*, 13 (2006) 251-258

- [3.18] M. E. Simonsen, H. Jensen, Z. Li and E. G. Sogaard, Surface properties and photocatalytic activity of nanocrystalline titania films, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 200 (2008) 192-200
- [3.19] D. Beydoun, R. Amal, G. Low and S. McEvoy, Role of nanoparticles in photocatalysis, *J. Nanoparticle Research*, 1 (1999) 439-458
- [3.20] P. V. Kamat and D. Meisel, Nanoscience opportunities in environmental remediation, *C. R. Chimie*, 6 (2003) 999-1007
- [3.21] B.L. Abrams & J.P. Wilcoxon, Nanosize semiconductors for photooxidation, *Critic. Rev. Solid State Mater.Sc.*, 30 (2005) 153-182
- [3.22] Z.Zhang,C.-C.Wang,R.Zakaria and J.Y.Ying, Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts, *J.Phys.Chem. B*, 102 (1998) 10871-10878
- [3.23] V. M. Gunko, J. P. Blitz, V. I. Zarko, V. V. Turov, E. M. Pakhlov, O. I.Oranska, E. V. Goncharuk, Y. I. Gornikov, V. S. Sergeev, T. V. Kulik, B. B. Palyanytsya and R. K. Samala, Structural and adsorption characteristics and catalytic activity of titania and titania-containing nanomaterials, *J. Colloid Interf. Sci.*, 330 (2009) 125-137
- [3.24] B.K Coltrain, S.M. Melpolder, J.M. Salva, Proc. IV Int. Conf. Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Edt. D. R. Ulmann, D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1989
- [3.25] Steinfield, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L.; New Jersey: Prentice Hall, 2nd Edition, 1998 “Chemical Kinetics and Dynamics”
- [3.26] Mc Quarrie, D. A; Simon, J. D. ; California: University Science Books, Sausalito 1st edition, 1997 “Physical Chemistry (A Molecular Approach)”
- [3.27] Levine I.N;N.York:Mc Graw Hill Intern.Editions;4th Edit.1995“Phys.Chem.”
- [3.28] Atkins, P. W.; Ηράκλειο: Παν.Εκδ.Κρήτ,1^η Έκδοση,2001Φυσικοχημεία (III)
- [3.29] Pilling,M.J&Seakins,P.W;Oxford:Ox.Sc.Public;3rdEdit.1997“React.Kinetics”
- [3.30] Pilling, M. J. & Smith I. W. M.; Oxford: Blackwell Scientific Publications; 1st Edition, 1987 “Modern Gas Kinetics Theory, Experimental and Applications”
- [3.31] Arrhenius, S.; *Z. Physik. Chem.*, 4, 226, 1889
- [3.32] Holden, Edward S., Sir William Herschel His Life and Works, New York: Charles Scribner's Sons 1881
- [3.33] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinate Compounds, Wiley, New York 1978

- [3.34] J. M. Hollas, Modern Spectroscopy, Wiley, England 1996
- [3.35] Kauppinen K, Hollberg M, Spectromet., IR Encyclopedia of Appl. Phys. 19, 1997
- [3.36] H. Niki, P. D. Maker, L. -P. Breitenbach & C. M. Savage Chem. Phys. letter. 57, 1978
- [3.37] Benson S. W, Baghal-Vayjooee M. H, Collusi A. J, J. Am. Chem. Soc 1978, 100, 3214
- [3.38] Colussi A. J.; Benson, S. W. Int. J. Chem. Kin 1977, 10, 1091
- [3.39] M. Knudsen, A. P., 28, 75, 999, 1909. 35, 389, 1911
- [3.40] Βασίλειος Στεφανόπουλος, Δ.Δ., Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (2009)
- [3.41] W. D. Callister, Material. Sc. & Engin, An Introduction, John Wiley & Sons (2001)
- [3.42] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Weslet, New York, (1978)
- [3.43] R. Kellner, J. M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer, Analyt. Chem. , Wiley-VCH, 1997
- [3.44] R. T. Zehr, M. A. Henderson, Surface Science 602 (2008) 223
- [3.45] J. Raskó, J. Kiss, Appl. Catal. A 287 (2005)
- [3.46] M. A. Henderson, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 12062

4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Φωτοκαταλυτική δράση TiO_2 , με πρόσμιξη Mn, χρησιμοποιώντας CH_3CHO στο υπεριώδες/ορατό φάσμα

Έγινε σύνθεση πρόσθετων φωτοκαταλυτικών υλικών από TiO_2 , σε μορφή σκόνης, με πρόσμιξη Mn σε διάφορες συγκεντρώσεις, με σκοπό να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα σε βαφή τοίχου, για να γίνει απορρύπανση του αέρα σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους.

Ερευνήθηκε η ετερογενής φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ακεταλδεΐδης (CH_3CHO) σε αέρια μορφή πάνω σε επιφάνειες Mn- TiO_2 παρουσία υπεριώδους και ορατής (UV/Vis) ακτινοβολίας, χρησιμοποιώντας το στατικό φωτοχημικό αντιδραστήρα σε συνδυασμό με τη FTIR τεχνική φασματοσκοπίας (PSR/FTIR). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν πάνω σε υλικά από μη εμπλουτισμένο TiO_2 αλλά και εμπλουτισμένο με Mn διαφόρων συγκεντρώσεων (με γραμμομοριακό ποσοστό από 0.1% έως 33%). Στα υλικά αυτά έγινε έκθεση ακεταλδεΐδης (~ 3 Torr), αλλά και μείγματος συνθετικού αέρα (συνολικής πίεσης ~ 760 Torr) υπό την εκπομπή υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας σε θερμοκρασία δωματίου.

Η φωτοενεργοποίηση άρχισε με τη χρήση είτε υπεριώδους είτε ορατής πηγής φωτός, με γνωστό φάσμα εκπομπής. Αρχικά, η φωτοδραστικότητα της CH_3CHO υπό την επίδραση των παραπάνω πηγών φωτός και η φυσική προσρόφηση της ακεταλδεΐδης πάνω στα δείγματα του Mn- TiO_2 απουσία φωτός καθορίστηκαν πριν τα πειράματα με φωτοκαταλυτικό υλικό. Η φωτοκαταλυτική απώλεια της CH_3CHO από τα δείγματα του μη εμπλουτισμένου TiO_2 και του Mn- TiO_2 , παρουσία και απουσία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας, μετρήθηκε για το χρονικό διάστημα της μιας ώρας περίπου (\approx 60 λεπτά) για να αποτιμηθεί η σχετική τους φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Ο αέριος φωτοκαταλύτης και τα προϊόντα της αντίδρασης καθορίστηκαν χρησιμοποιώντας φασματοσκοπική απορρόφηση FTIR. Το

διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) προσδιορίστηκε ως το κύριο προϊόν φωτοκατάλυσης.

Η μέγιστη φωτοκαταλυτική πτώση της συγκέντρωσης της ακεταλδεΐδης βρέθηκε στα δείγματα με 0.1% Mn-TiO₂ παρουσία ορατής ακτινοβολίας. Αυτή η δραστηριότητα μειωνόταν, όσο μεγάλωνε το ποσοστό πρόσμιξης Mn (1%-33%). Τα επίπεδα CO₂ ήταν τα υψηλότερα για τα δείγματα με 0.1% Mn-TiO₂ παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας, γεγονός που ήταν σε συμφωνία με τα παρατηρούμενα υψηλότερα ποσοστά αποσύνθεσης της CH₃CHO. Αποδείχθηκε ότι χαμηλού επιπέδου (0.1%) πρόσθετα στο TiO₂ με Mn οδηγούν σε σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής τους δράσης στο ορατό φάσμα, σε σύγκριση με το μη εμπλουτισμένο TiO₂. Αυτή η αυξημένη δραστηριότητα χάνεται σε υψηλά επίπεδα πρόσμιξης (1%–33%).

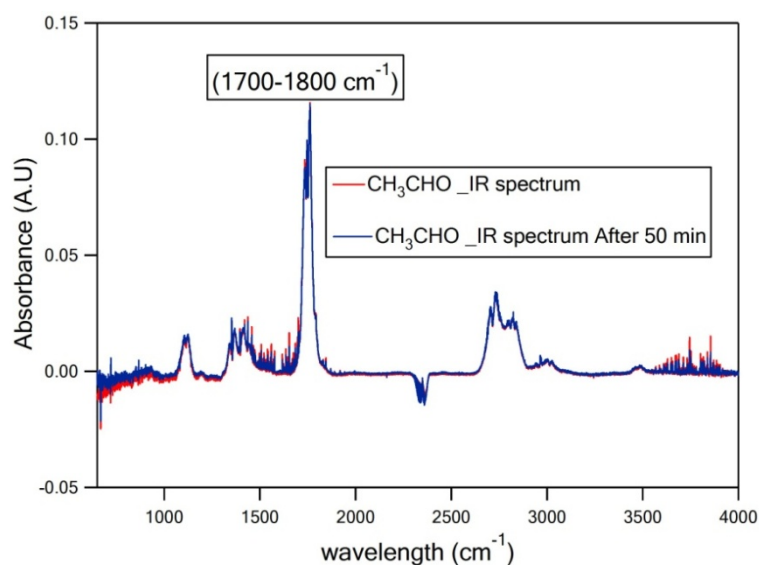
Τελικά, ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός αποικοδόμησης της CH₃CHO στις επιφάνειες με 0.1% Mn-TiO₂ παρουσία ορατής ακτινοβολίας που οδηγεί σε χαμηλά επίπεδα εκπομπής CO₂, είναι διαφορετικός από εκείνον που γίνεται παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας και έχει σαν αποτέλεσμα τα υψηλά επίπεδα εκπομπής CO₂.

4.1.1 Έλεγχος σταθερότητας και αποικοδόμησης της ακεταλδεΐδης

Στην παράγραφο αυτή, παρατίθενται τα αρχικά στάδια της πειραματικής διαδικασίας και παρουσιάζονται ενδεικτικά συγκριτικά φάσματα υπερύθρου, που λήφθηκαν έπειτα από την πραγματοποίηση σειράς πειραμάτων ελέγχου της αποικοδόμησης της ακεταλδεΐδης (CH₃CHO) κατά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων TiO₂ μη εμπλουτισμένων (undoped) και εμπλουτισμένων (doped) με Mn.

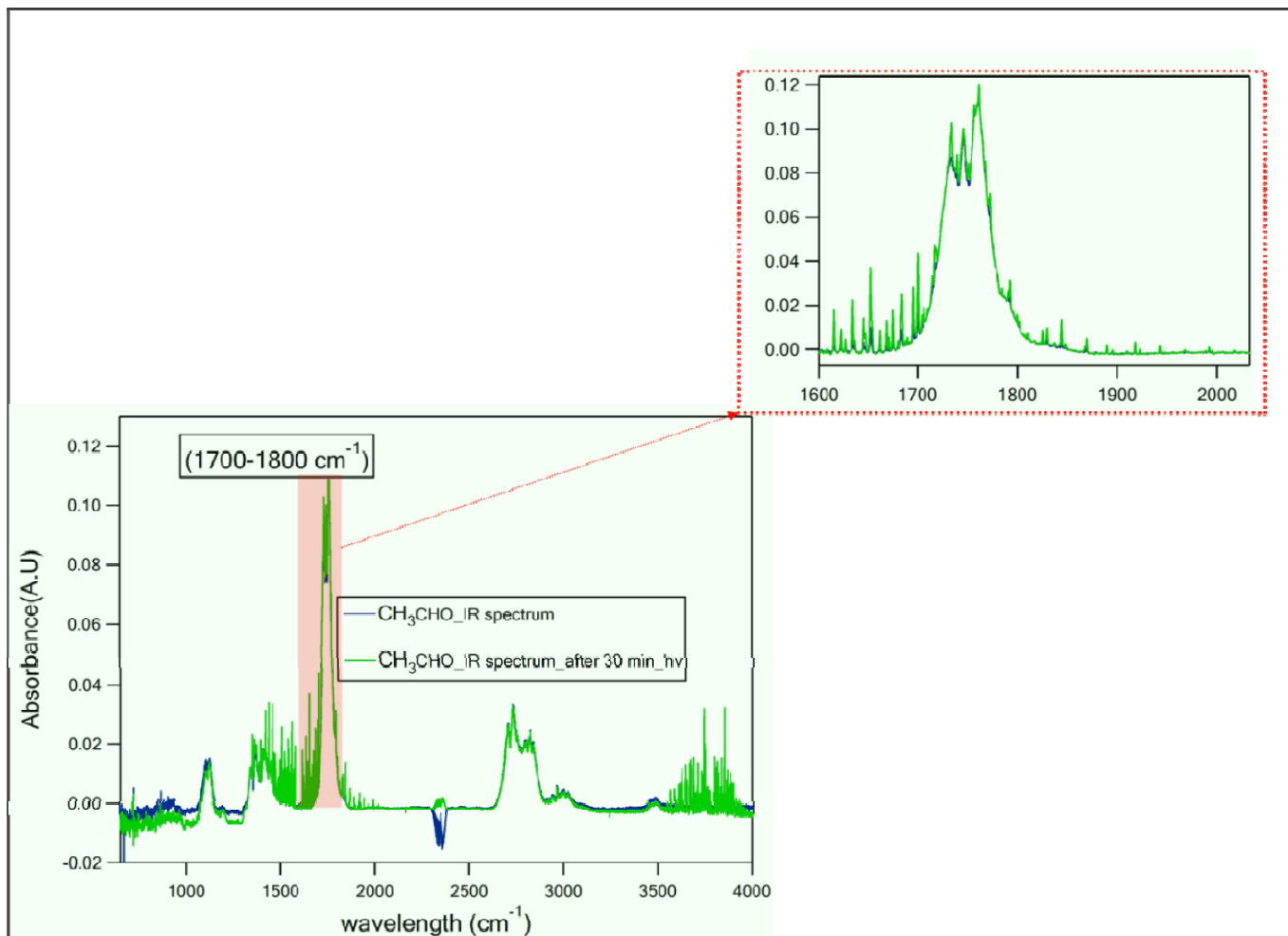
Το πρώτο στάδιο διεξαγωγής των πειραμάτων περιελάμβανε τον έλεγχο της σταθερότητας της CH₃CHO στον εσωτερικό του στατικού αντιδραστήρα. Για το λόγο αυτό λήφθηκαν επαναλαμβανόμενα φάσματα της ακεταλδεΐδης απουσία καταλύτη σε χρονικό παράθυρο 1 ώρας (Σχήμα 4.1). Για την λήψη των συγκεκριμένων φασμάτων ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με 23.9 Torr μίγματος ακεταλδεΐδης, 5.1% (CH₃CHO/He) και 686 Torr N₂. Όπως φαίνεται

από το φάσμα η χαρακτηριστική περιοχή απορρόφησης του μορίου στους $1700-1800\text{ cm}^{-1}$ παραμένει αμετάβλητη με το χρόνο, γεγονός που αποδεικνύει τη σταθερότητα του μορίου.



Σχήμα 4.1 Συγκριτικά φάσματα υπέρυθρου της CH_3CHO χωρίς δείγμα απουσία φωτός **κόκκινη γραμμή:** αμέσως μετά την τροφοδότηση του αντιδραστήρα **μπλε γραμμή:** μετά από 50 λεπτά εισαγωγής του μορίου στον αντιδραστήρα

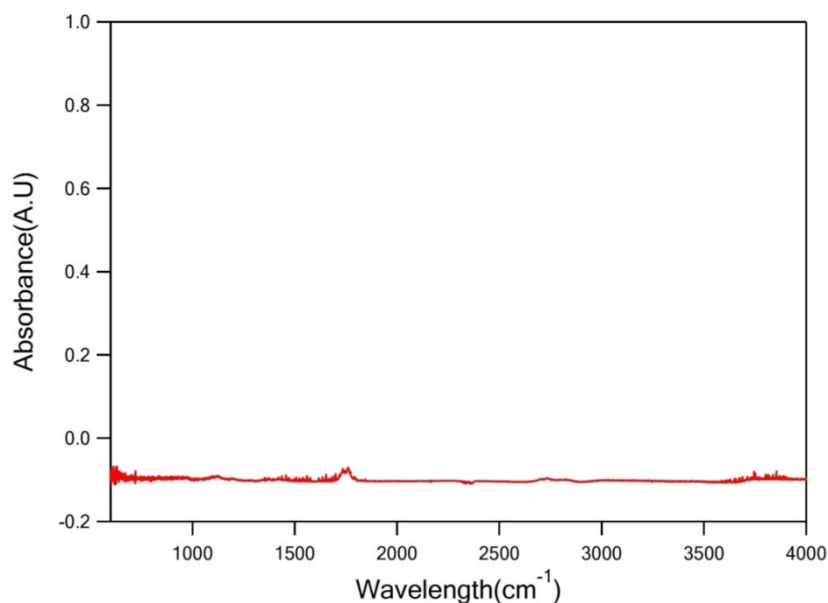
Στην συνέχεια ακτινοβολήθηκε η CH_3CHO απουσία του φωτοκαταλύτη χρησιμοποιώντας λάμπα υπεριώδους/ορατού (UV) φωτός και ταυτόχρονα ελήφθησαν διαδοχικά φάσματα υπέρυθρου, ώστε να ελεγχθεί η πιθανή φωτοδιάσπαση του μορίου στα μήκη κύματος της λάμπας, όπου θα εξετάσουμε την φωτοκαταλυτική δραστηρότητα των δειγμάτων TiO_2 . Όπως παρατηρείται και από το εστιασμένο φάσμα στο σχήμα 4.2, δεν πραγματοποιήθηκε καμία μεταβολή στην ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής απορρόφησης της ακεταλδεΐδης έπειτα από την πάροδο 30 λεπτών, γεγονός που επιβεβαιώνει τη σταθερότητα του μορίου. Το συγκεκριμένο πείραμα είναι απαραίτητο προκειμένου να διασφαλιστεί ότι κατόπιν ακτινοβολήσης του καταλύτη οι παρατηρούμενες μεταβολές οφείλονται αποκλειστικά στην φωτοκαταλυτική του δράση και όχι σε πιθανή φωτοδιάσπαση του μορίου στα μήκη κύματος της λάμπας που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 4.2 Συγκριτικά φάσματα υπερύθρου της CH_3CHO χωρίς δείγμα παρουσία φωτός

μπλε γραμμή: αμέσως μετά την τροφοδότηση του αντιδραστήρα
πράσινη γραμμή: μετά από 30 λεπτά ακτινοβολήσης του με UV λάμπα

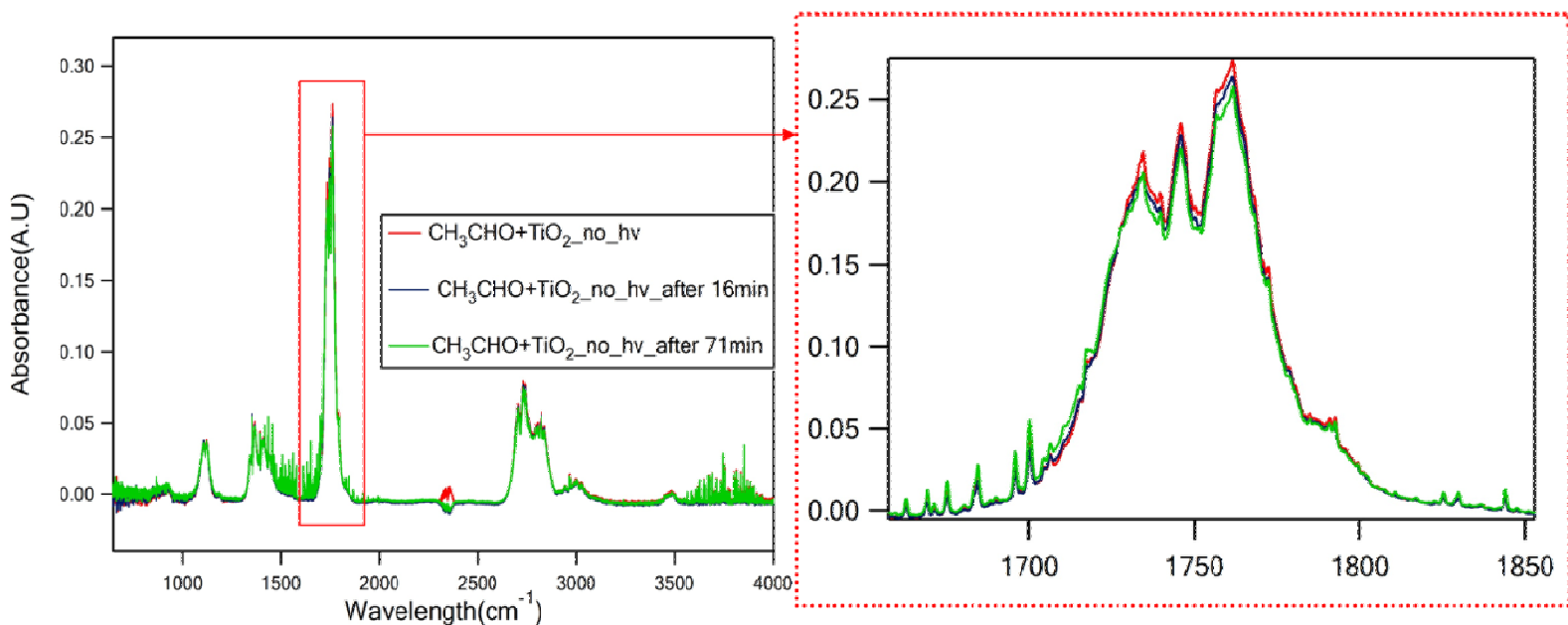
Στο επόμενο στάδιο μελέτης εισήχθηκε στον αντιδραστήρα ποσότητα 1gr undoped TiO_2 , για τον έλεγχο προσρόφησης του μορίου στην επιφάνεια του καταλύτη. Όταν λάβαμε το πρώτο φάσμα υπερύθρου δεν παρατηρήθηκε καμία κορυφή της CH_3CHO , γεγονός που μας καταδεικνύει ότι όλη η ποσότητα (βάσει του ορίου ανίχνευσης της τεχνικής $\sim 10^{13}$) της ακεταλδεΐδης προσροφήθηκε στην επιφάνεια του TiO_2 . Ακολούθως, προσαυξήθηκε η ποσότητα του μίγματος στα 59 Torr της 5.1% CH_3CHO/He ρυθμίζοντας τη συνολική πίεση στον αντιδραστήρα στα 710 Torr με την προσθήκη N_2 . Ωστόσο, η απουσία οιασδήποτε μάντας της CH_3CHO ενδεικνύει την ολική της προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη (Σχήμα 4.3).



Σχήμα 4.3 Ολική προσρόφηση της 59 Torr CH₃CHO στην επιφάνεια του 1gr undoped TiO₂ καταλύτη

Για τον λόγο αυτό μειώθηκε δραστικά η ποσότητα του καταλύτη από 1gr σε 0.1 gr, ενώ η πίεση του μίγματος της 5.1% CH₃CHO/He διατηρήθηκε σταθερή στα 59 Torr και του N₂ στα 650 Torr. Όπως φαίνεται στο ακόλουθο φάσμα υπερέυθρου Σχήμα 4.4, το εγχείρημα αυτό ήταν επιτυχές, καθώς όχι μόνο παρατηρήθηκε πολύ καθαρά η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του μορίου (1700-1800 cm⁻¹), αλλά επιτεύχθηκε επίσης, η καταγραφή της πτώσης της με τον χρόνο (ένθετο φάσμα σχήμα 4.4 και κόκκινοι κύκλοι σχήμα 4.7), η οποία ακολουθούσε γραμμική μείωση (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή, σχήμα 4.7).

Η γραμμικότητα που παρατηρήθηκε δηλώνει κινητική μηδενικής τάξης και οφείλεται αποκλειστικά στην προσρόφηση του μορίου. Η κλίση της ευθείας παρέχει το συντελεστή κατακράτησης της επιφανείας και προσδιορίστηκε $\gamma = -9.19 \times 10^{-4}$. Επισημαίνεται η υψηλή ευαισθησία των μετρήσεων. Όπως διακρίνεται από το εστιασμένο φάσμα παρατηρήθηκε μικρή πτώση της απορρόφησης της CH₃CHO με την πάροδο του χρόνου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην προσρόφηση της στην σκόνη του TiO₂. Φυσικά πρόκειται για φυσιορρόφηση, καθώς δεν παρατηρήθηκε η παραγωγή νέων προϊόντων.

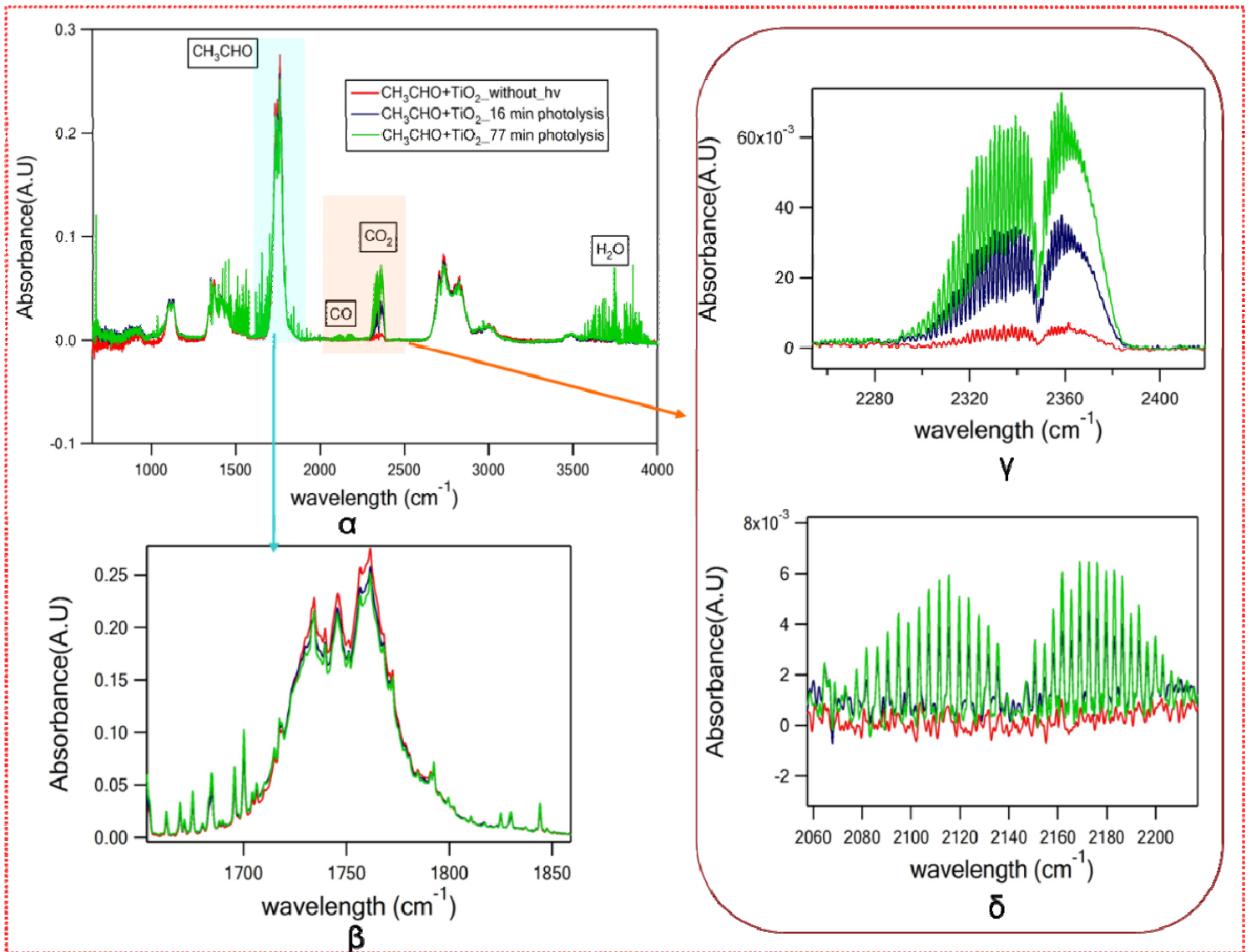


Σχήμα 4.4 Φάσμα υπερύθρου της CH_3CHO σε $0.1\text{gr undoped } TiO_2$, απουσία φωτός
κόκκινη γραμμή: αμέσως μετά την τροφοδότηση του αντιδραστήρα με την ακεταλδεΐδη
μπλε γραμμή: μετά από 16 λεπτά και **πράσινη γραμμή:** έπειτα από 71 λεπτά

Ακολούθως μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO_2 παρουσία φωτός χρησιμοποιώντας την λάμπα UV (Ultra Vitalux 300W). Για το σκοπό αυτό εισήχθησαν στον αντιδραστήρα $0.1\text{ gr undoped } TiO_2$, $59\text{ Torr } CH_3CHO$ 5.1% , $650\text{ Torr } N_2$, και λήφθηκε το πρώτο φάσμα υπερύθρου (κόκκινη συνεχής γραμμή του σχήματος 4.5). Στην συνέχεια, το δείγμα ακτινοβολήθηκε για περίπου 80 λεπτά και σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν φάσματα IR (πράσινη και μπλε γραμμή σχήμα 4.5, μπλε σημεία σχήμα 4.7). Όπως διαφαίνεται στο εστιασμένο φάσμα του Σχήματος 4.5.β η χαρακτηριστική ένταση της ακεταλδεΐδης μειώθηκε με την ακτινοβολήση, παρεκκλίνοντας από τη γραμμικότητα και δηλώνοντας την παρουσία επιπλέον διεργασιών. (μπλε διακεκομμένη γραμμή σχήμα 4.7).

Ωστόσο το πιο σημαντικό αποτέλεσμα από την λήψη των φασμάτων, είναι η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, CO_2 (σχήμα 4.5γ) και αμελητέας ποσότητας μονοξειδίου του άνθρακα, CO (σχήμα 4.5δ), κάτι το οποίο δεν παρατηρήθηκε απουσία φωτός. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι το φως της λάμπας ενεργοποιεί τον καταλύτη προκαλώντας την αποικοδόμηση της ακεταλδεΐδης (είτε μέσω αντίδρασής της στην αέρια φάση με OH –διάσπαση H_2O – είτε τη χημειορόφηση της) παράγοντας ως τελικά προϊόντα CO_2 και CO .

Επίσης, η αύξηση της υγρασίας με κορυφή στα (3600-3800cm⁻¹) με την αύξηση του χρόνου ακτινοβολήσης (σχήμα 4.5α) ενδεχομένως οφείλεται είτε στην αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα, είτε στο σχηματισμό του μέσω της αντίδρασης $\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{προϊόντα}$.



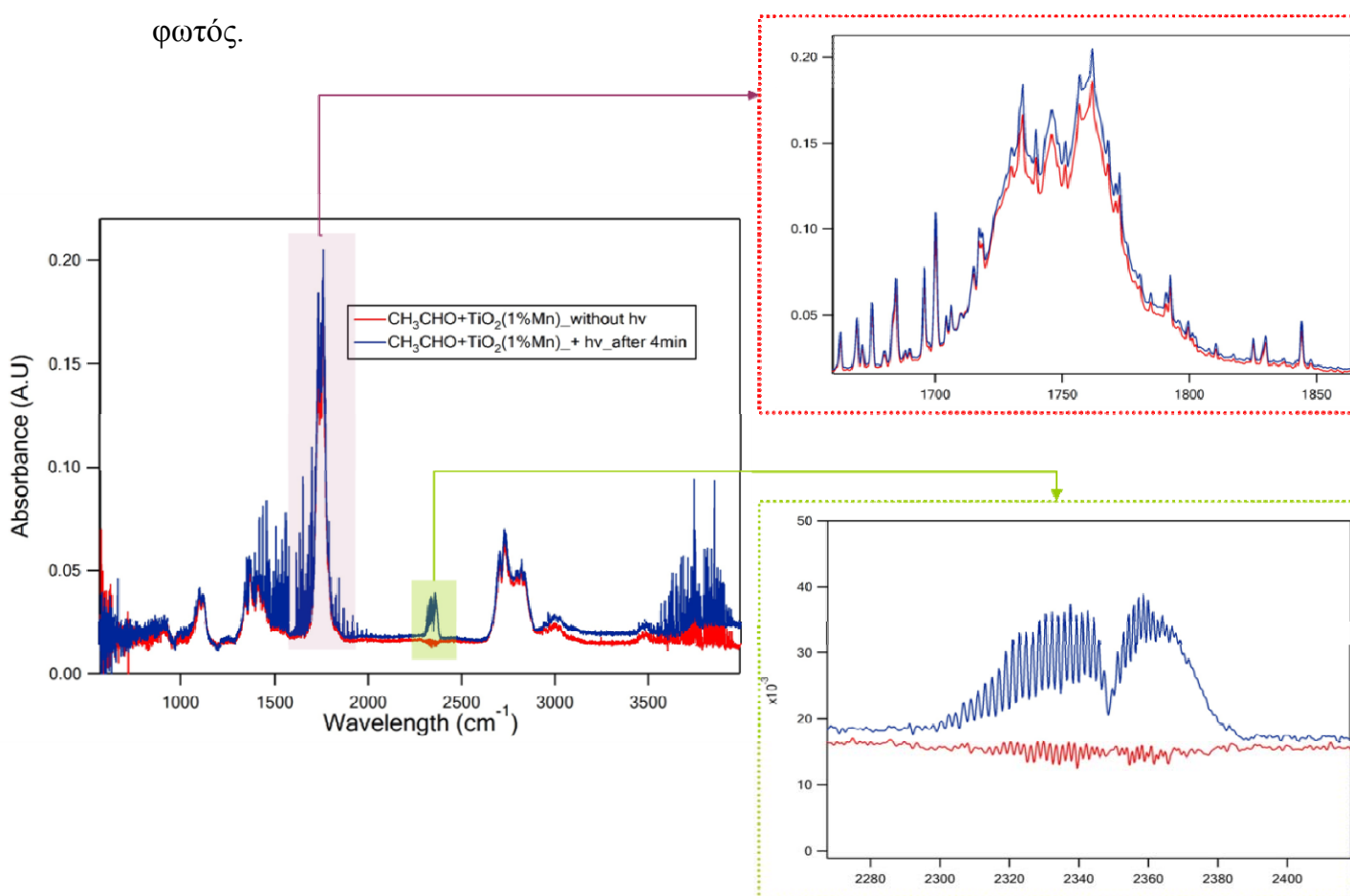
Σχήμα 4.5 Φάσματα υπερόθρου ακεταλδεΐδης σε 0.1gr undoped TiO₂ παρουσία φωτός
α) Συγκριτικά φάσματα αμέσως μετά την τροφοδότηση του αντιδραστήρα με την ακεταλδεΐδη απουσία φωτός (κόκκινη γραμμή), έπειτα από ακτινοβολήση 16 και 77 λεπτών, μπλε και πράσινη γραμμή αντίστοιχως
β) Εστιασμένο φάσμα στη χαρακτηριστική περιοχή απορρόφησης της ακεταλδεΐδης. Παρατηρείται η κατανάλωση της, όσο αυξάνεται ο χρόνος ακτινοβολήσης του TiO₂
γ, δ) χαρακτηριστικές μάντες απορρόφησης των προϊόντων, CO₂ και CO, αντίστοιχα

Αφού μελετήσαμε ενδελεχώς την αλληλεπίδραση της ακεταλδεΐδης με την σκόνη του undoped TiO_2 στο επόμενο στάδιο διεξαγωγής των πειραμάτων διερευνήθηκε η αλληλεπίδραση του μορίου με σκόνη εμπλουτισμένου TiO_2 με 1% Mn απουσία φωτός, έχοντας καλύψει τον αντιδραστήρα με φύλλο αλουμινίου. Αρχικά λοιπόν τροφοδοτήθηκε ο αντιδραστήρας με τις ίδιες συνθήκες πίεσης καθώς και 0.1gr από το 1% Mn: TiO_2 και ελήφθησαν ανά τακτά χρονικά διαστήματα χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης (όπως π.χ. το φάσμα του σχήματος 4.4, για λόγους συντομίας δεν παρατίθεται το σύνολο των φασμάτων). Όπως και στην περίπτωση του undoped TiO_2 η ακεταλδεΐδη φυσιολογείται στην επιφάνεια του καταλύτη (πράσινοι κύκλοι σχήματος 4.8), αλλά με διαφορετικό ρυθμό καθώς ακολουθεί εκθετική μείωση (κινητική 1^{ns} τάξης), σε αντίθεση με αυτή του καθαρού TiO_2 όπου μειώνεται γραμμικά (Μηδενική Τάξη). Ωστόσο, και σε αυτήν την περίπτωση επιτεύχθηκε η πλήρης ποσοτικοποίηση του φαινομένου καθώς προσδιορίστηκαν οι σταθερές Y_0 , A και $\ln\tau$ της εκθετικής έκφρασης $\{Y=Y_0A\exp[-\ln\tau*x]\}$ (πράσινη διακεκομμένη γραμμή σχήμα 4.8). Η αλλαγή στην ακολουθούμενη κινητική ενδεχομένως οφείλεται στην αλλαγή της δομής του κρυστάλλου παρουσία του μαγγανίου, αλλά αυτό θα αναλυθεί στην επόμενη παράγραφο.

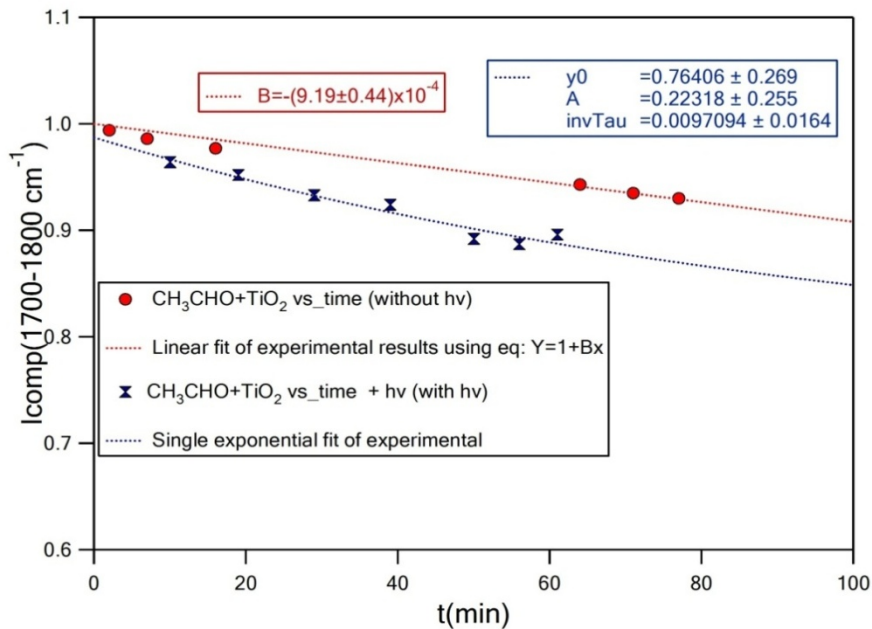
Ακολούθως πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων έκθεσης του καταλύτη σε: 1) φως του εργαστηρίου και 2) στο φως της λάμπας. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις πραγματοποιήθηκε ανατροφοδότηση του αντιδραστήρα με νέο δείγμα καταλύτη και τις ίδιες ποσότητες CH_3CHO που χρησιμοποιήθηκαν και προηγουμένως. Χαρακτηριστικά διαγράμματα υπερύθρου έπειτα από την έκθεση του αντιδραστήρα στο φως της UV λάμπας συναρτήσει του χρόνου έκθεσης παρατίθενται στο Σχήμα 4.6. Όπως παρατηρείται και στα εστιασμένα φάσματα η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης της ακεταλδεΐδης μειώνεται, ενώ σαν προϊόν της αντίδρασης προκύπτει πάλι το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 . Η ενδεχόμενη μηχανιστική ερμηνεία των φαινομένων αναφέρεται παρακάτω.

Συγκεντρωτικά, τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από την αλληλεπίδραση της CH_3CHO με 1% Mn: TiO_2 συναρτήσει του χρόνου στις

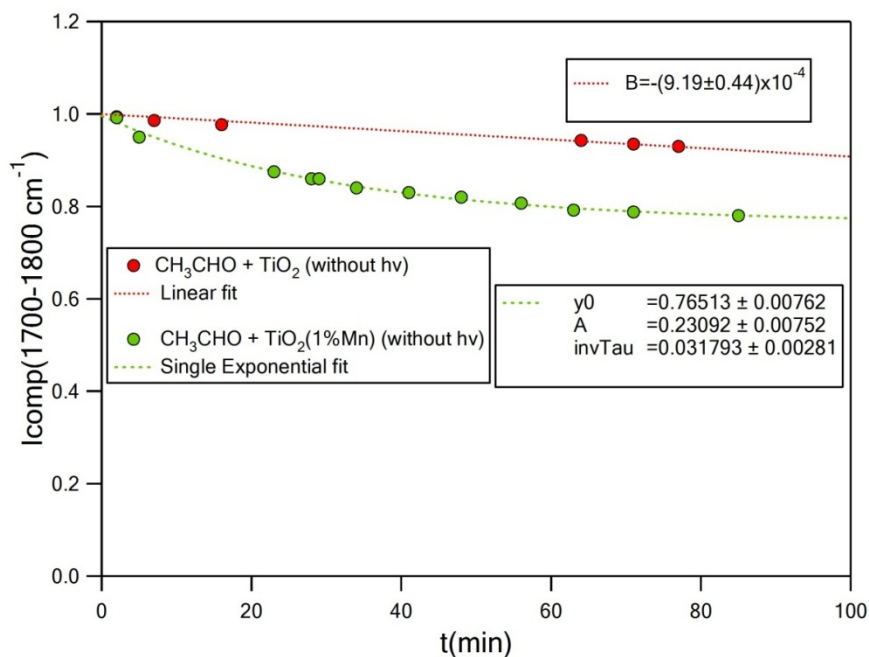
τρεις διαφορετικές καταστάσεις (απουσία φωτός, παρουσία φωτός εργαστηρίου και παρουσία φωτός UV λάμπας) συνοψίζονται στο Σχήμα 4.9. Η μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής του μορίου ακολουθεί και στις τρεις καταστάσεις εκθετική συμπεριφορά, με την διαφορά ότι απουσία φωτός η συγκέντρωση της CH_3CHO ακολουθεί μόνο-εκθετική μείωση (πράσινη διακεκομμένη γραμμή) ενώ στις άλλες δυο, δι-εκθετική (κόκκινη και μπλε διακεκομμένη γραμμή). Μέσω της δι-εκθετικής μείωσης της έντασης της κορυφής δύναται να απομονωθούν και να ποσοτικοποιηθούν οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα. Συνεπώς, το πρώτο τμήμα του εκθετικού όρου περιγράφει την απλή φυσιορόφηση της ακεταλδεΐδης, ενώ το δεύτερο εκείνο την χημειορόφησης που οφείλεται στην ενεργοποίηση του καταλύτη παρουσία φωτός.



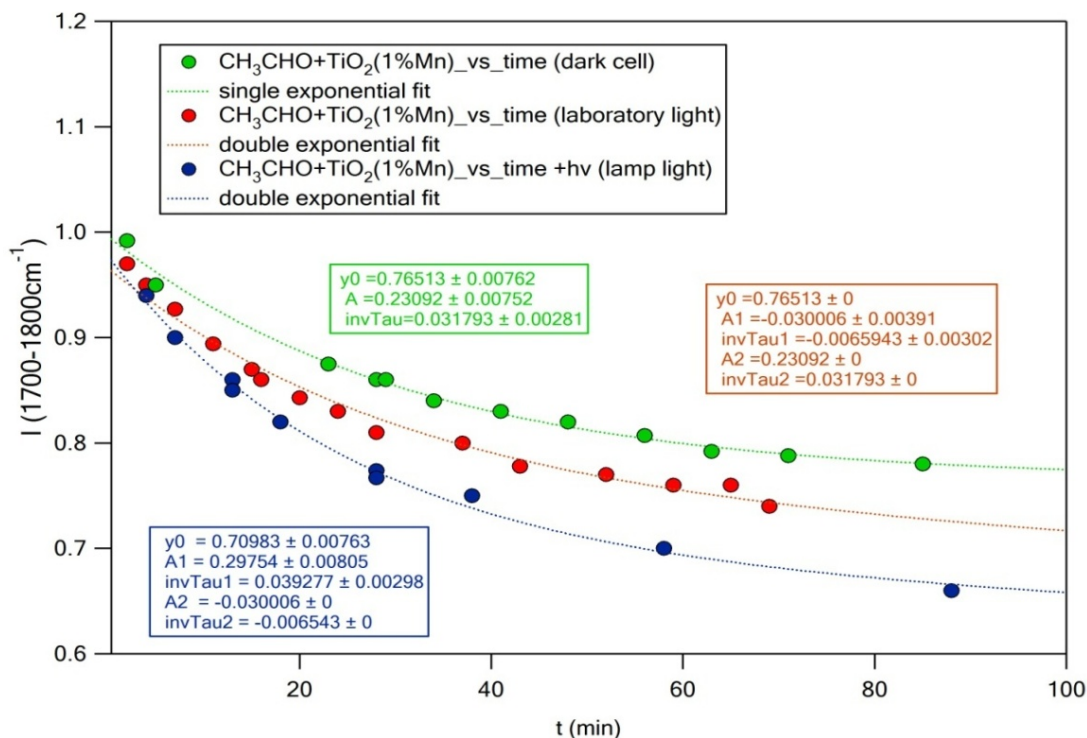
Σχήμα 4.6 Συγκριτικά φάσματα υπέρυθρου της CH_3CHO σε 0.1gr 1% Mn:TiO₂
α) αμέσως μετά την τροφοδότηση του αντιδραστήρα με την CH_3CHO απουσία φωτός (κόκκινη γραμμή) και έπειτα από ακτινοβολήση 4 λεπτών (μπλε γραμμή) [αριστερά]
β) παρατίθεται το εστιασμένο φάσμα στην χαρακτηριστική περιοχή απορρόφησης του μορίου της ακεταλδεΐδης [πάνω δεξιά]
γ) ως προϊόν της διαδικασίας προκύπτει το CO_2 [κάτω δεξιά]



Σχήμα 4.7 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αλληλεπίδρασης της CH_3CHO με *undoped* TiO_2 (Τα σημεία προέκυψαν από διαδοχικά φάσματα, π.χ. των σχ. 4.4 και 4.5)
Απουσία φωτός: Μείωση της απορρόφησης της CH_3CHO , λόγω προσρόφησης της στην επιφάνεια του TiO_2 (**κόκκινα σημεία**). Η μείωση της έντασης με τον χρόνο είναι γραμμική (**κόκκινη διακεκομμένη γραμμή**).
Παρουσία φωτός: Η πτώση της απορρόφησης της CH_3CHO είναι εντονότερη (**μπλε σημεία**), εξαιτίας φυσιορρόφησης της στην επιφάνεια του TiO_2 , και ενεργοποίησης της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 λόγω ακτινοβολίας. Η μείωση της έντασης με τον χρόνο είναι εκθετική (**μπλε διακεκομμένη γραμμή**).



Σχήμα 4.8 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αλληλεπίδρασης της CH_3CHO με *undoped* TiO_2 και *doped* 1%Mn: TiO_2 , απουσία φωτός αντίστοιχα.
κόκκινη διακεκομμένη γραμμή: προσρόφηση του μορίου στην επιφάνεια του **undoped** TiO_2 (γραμμική μείωση της ακεταλδεΐδης)
πράσινη διακεκομμένη γραμμή: εντονότερη προσρόφηση του μορίου στην επιφάνεια του **doped** 1%Mn: TiO_2 (εκθετική μείωση της ακεταλδεΐδης)



Σχήμα 4.9 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αλληλεπίδρασης της CH_3CHO με *doped* 1%Mn:TiO₂.

Απουσία φωτός: Μείωση της απορρόφησης της CH_3CHO , λόγω προσρόφησης της (πράσινοι κύκλοι). Η εκθετική μείωση της έντασης με τον χρόνο επιβεβαιώνεται από την εξίσωση $Y=Y_0Aexp(-invTau \times x)$ (πράσινη διακεκομμένη γραμμή).

Παρουσία φωτός εργαστηρίου: Η μείωση της απορρόφησης της CH_3CHO είναι εντονότερη (κόκκινοι κύκλοι), λόγω φυσιορρόφησης της και φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO₂ εξαιτίας της ακτινοβολίας του εργαστηρίου. Η δι-εκθετική μείωση της έντασης με τον χρόνο ακολουθεί την εξίσωση $Y=Y_0A1exp(-invTau1 \times x)+Y_0A2exp(-invTau2 \times x)$ (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή).

Παρουσία φωτός UV λάμπας: Η μείωση της απορρόφησης της CH_3CHO είναι ακόμα εντονότερη (μπλε κύκλοι), λόγω φυσιορρόφησης της και φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO₂ εξαιτίας της ακτινοβολίας UV (που είναι εντονότερη από το φως του εργαστηρίου). Η δι-εκθετική μείωση της έντασης με τον χρόνο ακολουθεί την ίδια εξίσωση με πριν (μπλε διακεκομμένη γραμμή).

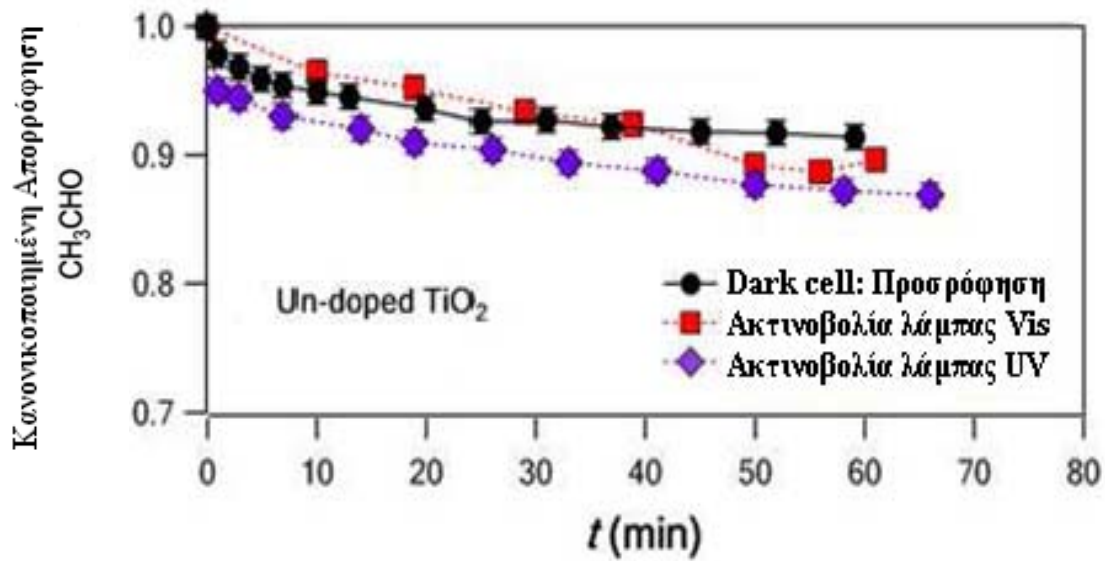
Παρακάτω παρουσιάζονται τα πειράματα που εκτελέστηκαν για την αποικοδόμηση της ακεταλδεΐδης, σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, απουσία αλλά και παρουσία ορατού (Vis) και υπεριώδους (UV) φωτός. Χρησιμοποιήθηκαν δηλαδή 3 Torr καθαρής (neat) CH_3CHO , 25 Torr οξυγόνου (O_2) με συνολική πίεση στα 720 Torr (με προσθήκη N_2) πάνω σε 0.1 gr φωτοκαταλύτη. Αναλύονται επίσης τα φαινόμενα που λαμβάνουν μέρος στη φωτοκατάλυση τα οποία και προαναφέραμε σε αυτήν την παράγραφο χωρίς όμως να τα αναλύσουμε .

4.1.2 Ο ρόλος του Mn στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO₂

Στα παρακάτω σχήματα φαίνονται, τυπικά και συγκεντρωτικά αποτελέσματα των πειραμάτων, που δείχνουν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των διαφόρων δειγμάτων Mn-TiO₂. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν, χρησιμοποιήθηκαν όμοια φρέσκα δείγματα με συγκεκριμένο επίπεδο πρόσμιξης Mn στο TiO₂, τα οποία οδήγησαν σε όμοιες καταστάσεις που αφορούν την υπεριώδη και την ορατή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Επιπλέον, προσδιορίζονται και αναλύονται τα αέρια φωτοκαταλυτικά τελικά προϊόντα. Δίνεται η συγκέντρωση του CO₂ παρουσία υπεριώδους και ορατού φωτός. Υπεριώδη/ορατά φάσματα απορρόφησης καταγράφηκαν με τη χρήση υπεριώδους/ορατού φασματοφωτομέτρου (Perkin-Elmer, Lambda 950) με λειτουργία αντανάκλασης. Καταγράφηκαν φάσματα με ανάλυση 2 nm μεταξύ 250-2500 nm, με ρυθμό σάρωσης 200 nm ανά λεπτό.

4.1.2.1 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μη εμπλουτισμένων δειγμάτων TiO₂

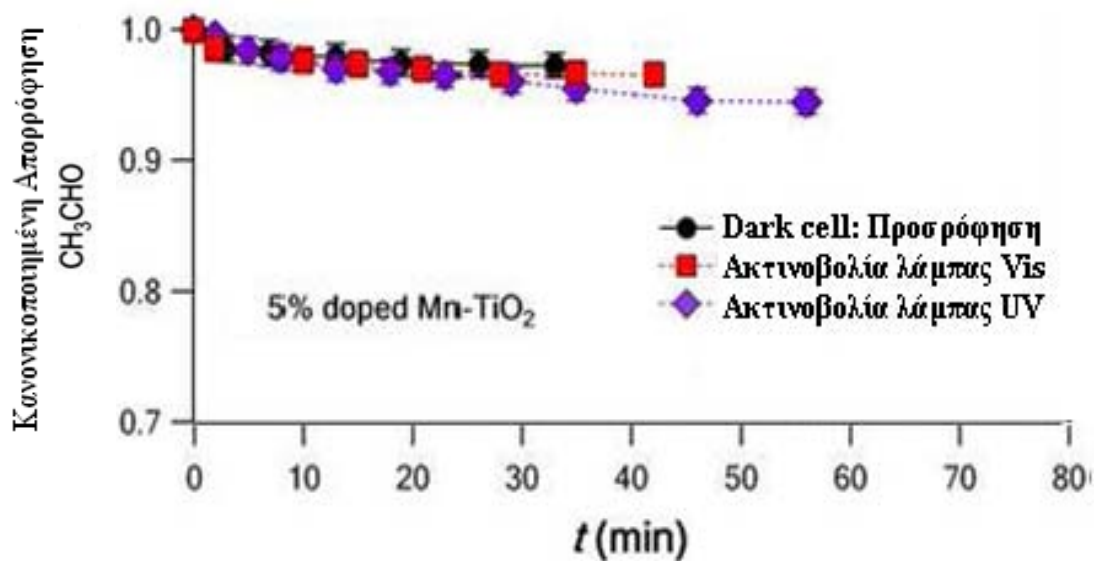
Στο σχήμα 4.10 παρουσιάζεται η απώλεια της CH₃CHO σε μη εμπλουτισμένα δείγματα TiO₂ ως συνάρτηση του χρόνου παρουσία ακτινοβολίας με υπεριώδεις και ορατές πηγές φωτός, καθώς και απουσία φωτός. Η αποσύνθεση της CH₃CHO απουσία φωτός οφείλεται στην ετερογενή φυσική προσρόφηση της ακεταλδεΐδης στην επιφάνεια TiO₂. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι η αποσύνθεση της CH₃CHO παρουσία υπεριώδους φωτός γίνεται εντονότερη χάρη στην φωτοκαταλυτική δραστηριότητα της επιφάνειας TiO₂. Από την άλλη πλευρά, η αποσύνθεση της CH₃CHO, παρουσία ορατού φωτός, είναι παρόμοια με αυτήν απουσία φωτός, μέσα στα όρια της πειραματικής ακρίβειας. Αποδεικνύεται ξεκάθαρα ότι η υπεριώδης ακτινοβολία έχει ως αποτέλεσμα την αποσύνθεση της CH₃CHO, σε συμφωνία με τη γνωστή φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των μη εμπλουτισμένων επιφανειών από TiO₂ [4.1-4.3].



Σχήμα 4.10 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μη εμπλουτισμένου δείγματος TiO_2

4.1.2.2 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων $\geq 5\%$ Mn TiO_2

Στη συνέχεια, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των αρκετά υψηλά εμπλουτισμένων δειγμάτων Mn- TiO_2 (5%, 10% και 33%) μελετήθηκε παρουσία υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας. Στο σχήμα 4.11 παρουσιάζεται η απώλεια της CH_3CHO ως συνάρτηση του χρόνου, σε ποσοστό 5% Mn- TiO_2 παρουσία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολία, καθώς και απουσία φωτός.



Σχήμα 4.11 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα 5%, Mn- TiO_2

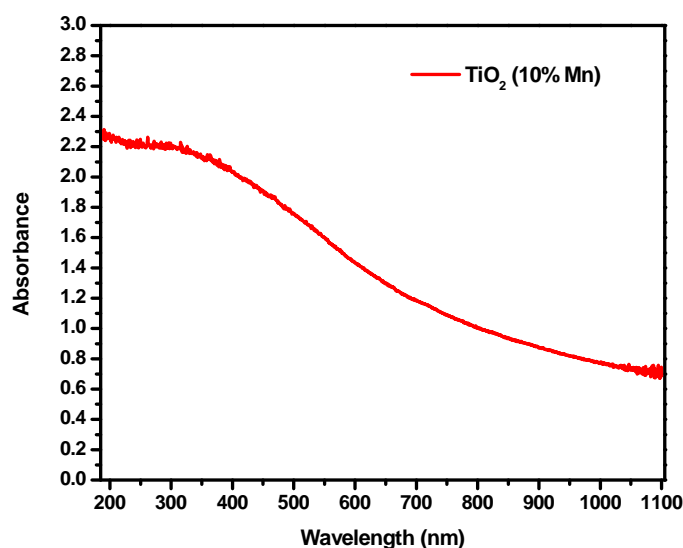
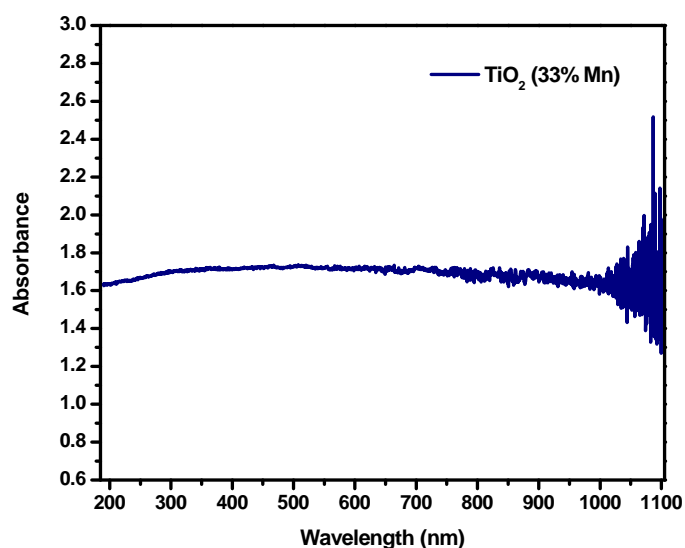
Η αποσύνθεση της CH_3CHO παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ελαφρώς εντονότερη από ότι απουσία φωτός, με πειραματική ακρίβεια. Από την άλλη πλευρά, δεν παρατηρήθηκε φωτοκαταλυτική αποσύνθεση της CH_3CHO , παρουσία ορατής ακτινοβολίας. Ομοίως, τα δείγματα TiO_2 εμπλουτισμένα με υψηλότερα επίπεδα Mn (10% και 33%) έδειξαν μικρή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρουσία υπεριώδους φωτός, και καθόλου στη περιοχή του ορατού. Στη συνέχεια παραθέτονται χαρακτηριστικά των φωτοκαταλυτικών υλικών 33% και 10% Mn: TiO_2 (σχήμα 4.12), καθώς και εικόνες από SEM και TEM, που επιβεβαιώνουν τα συσσωματώματα των ακανόνιστων νανοσωματιδίων του 10% Mn: TiO_2 (σχήματα 4.13, 4.14).



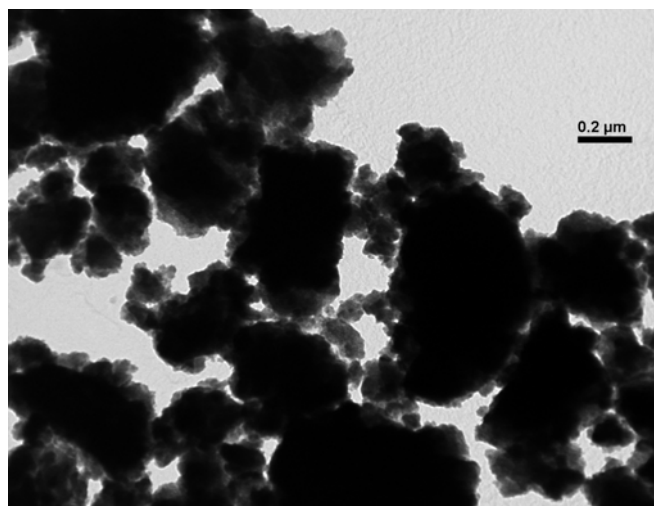
TiO₂ (33% Mn)



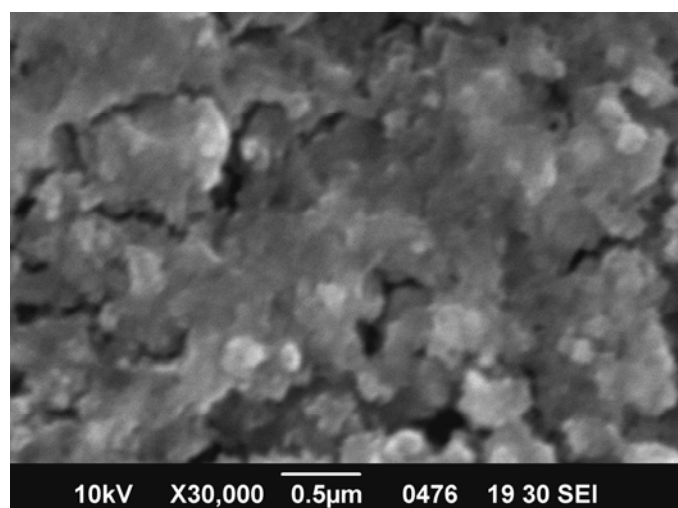
TiO₂ (10% Mn)



Σχήμα 4.12 Τα υλικά 33% και 10% Mn: TiO_2 σε μορφή σκόνης και τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης τους



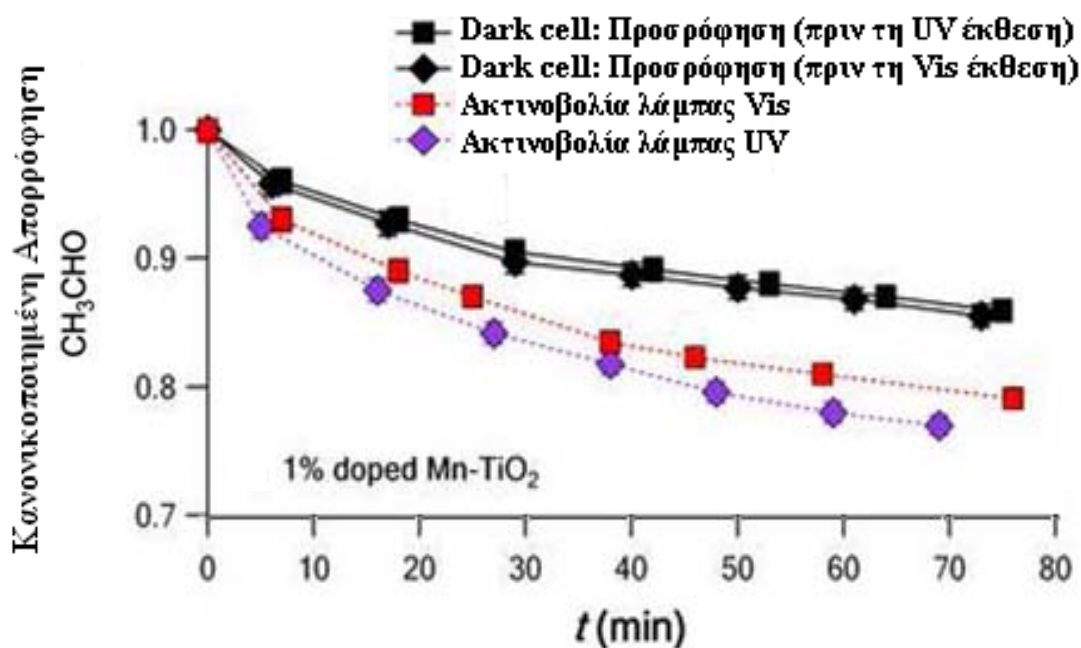
Σχήμα 4.13 Φωτογραφία του υλικού 10% Mn:TiO₂ από TEM



Σχήμα 4.14 Φωτογραφία του υλικού 10% Mn:TiO₂ από SEM

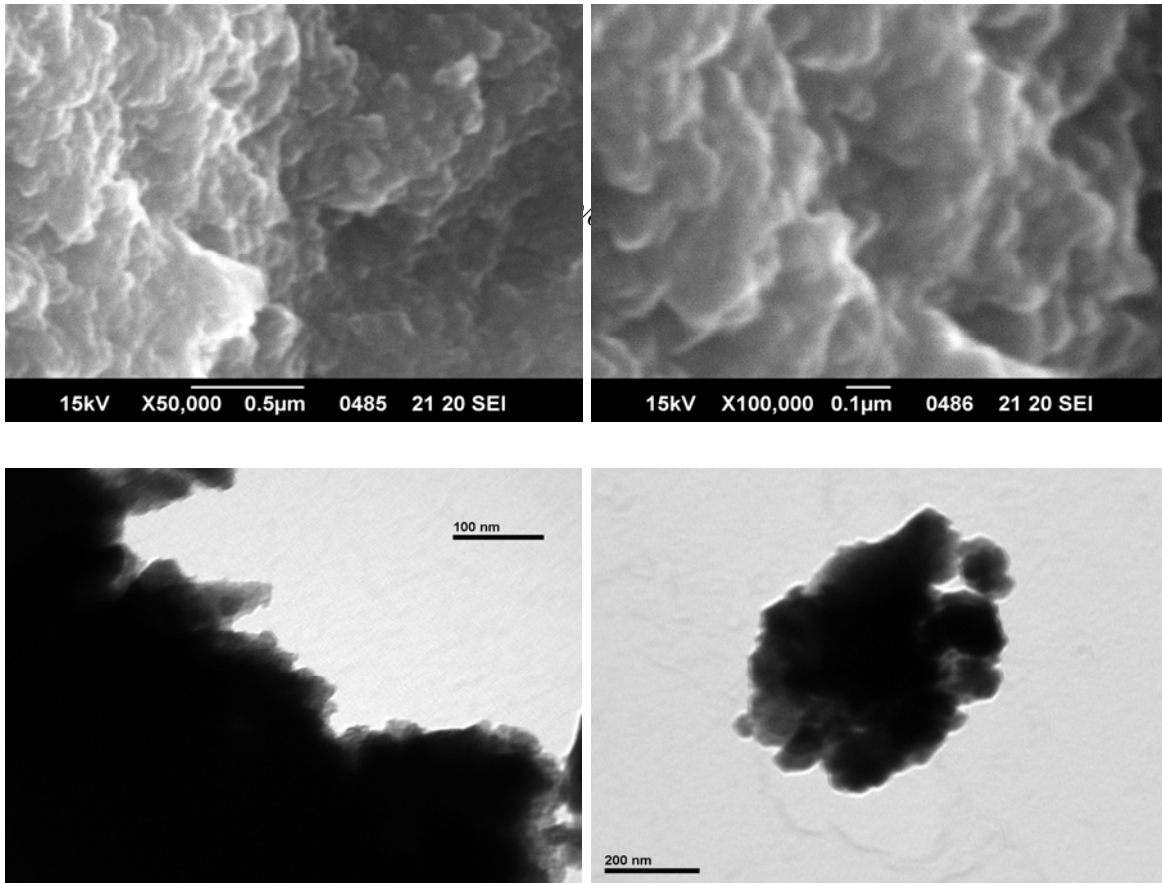
4.1.2.3 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων 1% Mn-TiO₂

Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων 1% Mn-TiO₂, και στο σχήμα 4.15 παρουσιάζεται η απώλεια της CH₃CHO σε δείγματα 1% Mn-TiO₂ ως συνάρτηση του χρόνου παρουσία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας, καθώς επίσης και απουσία φωτός. Παρουσιάζονται, επίσης, τυπικά χρονικά προφίλ της CH₃CHO, εξαιτίας μόνο της απορρόφησης της από το υλικό (“σκοτεινά” πειράματα: απουσία οποιασδήποτε έκθεσης του καταλύτη στο φως), πριν από την υπεριώδη και την ορατή ακτινοβολία.

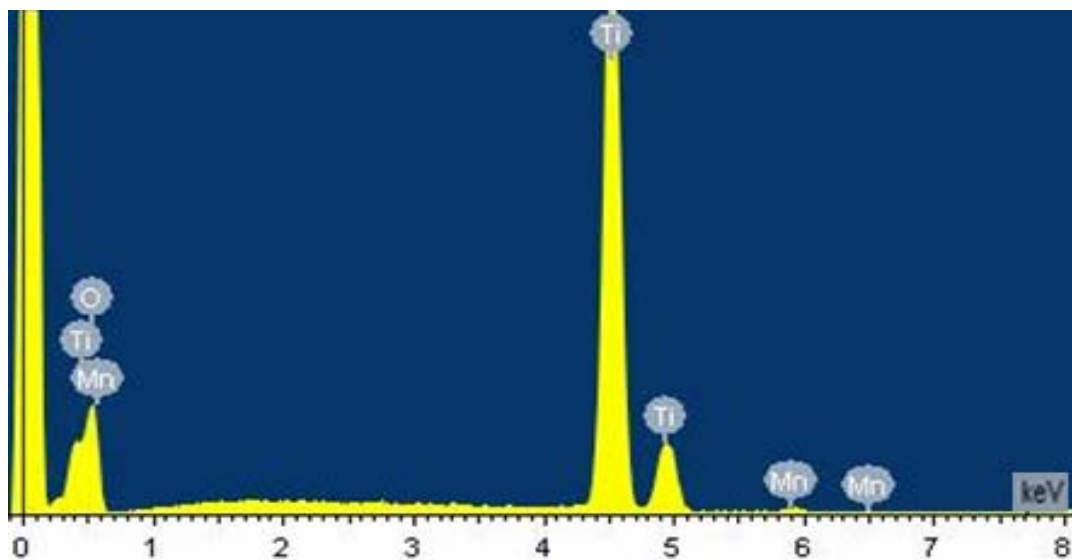


Σχήμα 4.15 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα 0.1% Mn-TiO₂

Αξίζει να σημειωθεί, η ομοιότητα αυτών των προφίλ απορρόφησης της CH₃CHO, με την πειραματική ακρίβεια, όλων των δειγμάτων. Ως εκ τούτου, παρουσιάζεται στα σχήματα 4.10, 4.11 και 4.15 ένα μόνο αποτέλεσμα “σκοτεινού” πειράματος, για λόγους σαφήνειας και απλότητας. Φαίνεται πως η φωτοκαταλυτική απώλεια της CH₃CHO παρουσία ορατού φωτός είναι λιγότερη έντονη από την αντίστοιχη που παρατηρήθηκε παρουσία υπεριώδους φωτός. Η κατάσταση αυτή είναι όμοια αλλά περισσότερο έντονη σε σύγκριση με αυτή που παρατηρήθηκε σε μη εμπλουτισμένα δείγματα TiO₂. Επομένως, εμφανίζεται μια αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του δείγματος, πιθανόν λόγω ουσιαστικών αλλαγών στη δομή της επιφάνειας και στον ρυθμό επανασύνδεσης των επαγόμενων ηλεκτρονίων-οπών, όπου θα συζητηθεί παρακάτω. Στη συνέχεια παρουσιάζονται εικόνες από SEM και TEM υλικού 0.1% Mn-TiO₂



Σχήμα 4.16 Φωτογραφίες του υλικού 1% Mn:TiO₂ από SEM και TEM αντίστοιχα

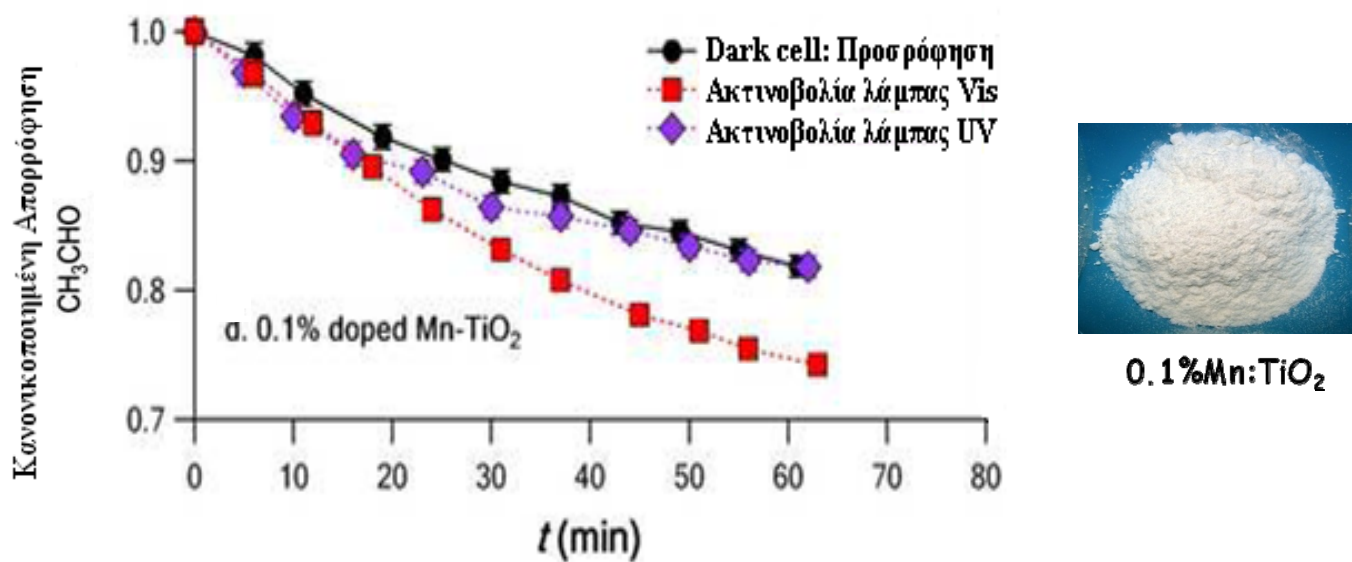


Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O	14.84	0.3318	44.73	0.99	73.66
Ti	42.83	0.9031	47.42	0.21	26.08
Mn	0.44	0.7980	0.55	0.06	0.26
Total			92.70		

Σχήμα 4.17 Ανάλυση στοιχείων στο EDX για το 1% Mn:TiO₂

4.1.2.4 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων 0.1% Mn:TiO₂

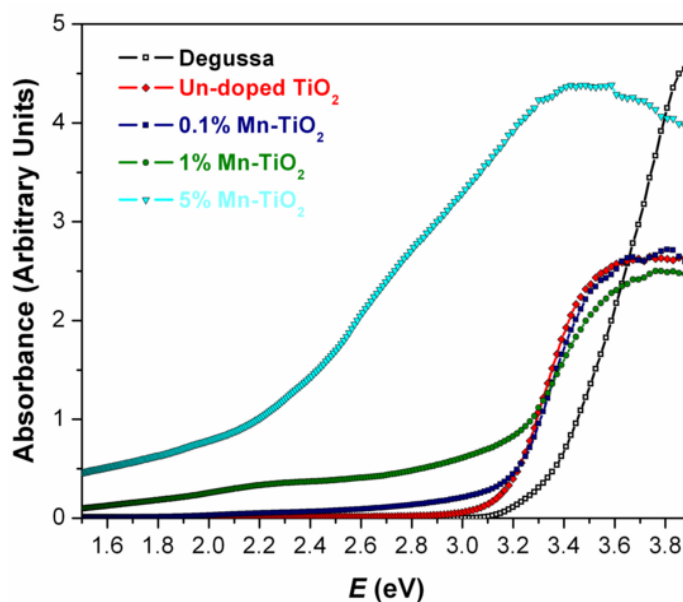
Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων με 0.1% Mn:TiO₂. Στο σχήμα 5.2δ παρουσιάζεται η απώλεια της CH₃CHO σε δείγματα με 0.1% Mn:TiO₂, ως συνάρτηση του χρόνου, παρουσία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας, καθώς επίσης και απουσία φωτός



Σχήμα 4.18 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα 0.1% Mn-TiO₂ και η μορφή της σκόνης

Στην αρχή φαίνεται, ότι απουσία φωτός, η απώλεια της CH₃CHO στο 0.1% Mn-TiO₂ είναι μεγαλύτερη (κατά 10%) από ότι σε μη εμπλουτισμένες επιφάνειες TiO₂. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι η διαδικασία φυσικής προσρόφησης της CH₃CHO σε δείγματα με 0.1% Mn-TiO₂ είναι εντονότερη από ότι σε μη εμπλουτισμένο TiO₂, πιθανόν λόγω των δραστικών αλλαγών στη δομή της επιφάνειας TiO₂, και λόγω του χαμηλού επιπέδου πρόσμιξης με Mn. Το πιο σημαντικό είναι η παρατήρηση, ότι η απώλεια της CH₃CHO γίνεται ουσιαστικά μεγαλύτερη, παρουσία ορατής ακτινοβολίας ($\approx 10\%$), από ότι απουσία φωτός, ενώ παραμένει ανεπηρέαστη παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας. Αυτή η συμπεριφορά της απώλειας της CH₃CHO είναι εξολοκλήρου αντίθετη από αυτήν που παρατηρήθηκε είτε στο μη εμπλουτισμένο TiO₂ είτε στα υψηλότερα επίπεδα πρόσμιξης με Mn ($\geq 1\%$).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αποσυνθέσεις της CH_3CHO παρουσία και απουσία υπεριώδους φωτός συγκλίνουν σε μεγαλύτερους πειραματικούς χρόνους. Αναμενόταν ότι η παρουσία του Mn στη μήτρα TiO_2 , θα μείωνε το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 και θα είχε ως αποτέλεσμα ένα ‘red-shift’ του φάσματος απορρόφησης του φωτοκαταλύτη, που θα διευκόλυνε τη δημιουργία φορέων, παρουσία της ορατής ακτινοβολίας [4.4]. Υιοθετήθηκε ένα τέτοιο φάσμα απορρόφησης, ως συνάρτηση της παρουσίας Mn και συγκρίθηκε με ένα εμπορικό υλικό σε μορφή σκόνης από “μη εμπλουτισμένο” TiO_2 , το *Degussa* (σχήμα 4.19). Φαίνεται ξεκάθαρα ότι οι οπτικές ιδιότητες του μη εμπλουτισμένου υλικού μας, είναι αξιοσημείωτα διαφορετικές, συγκριτικά με το *Degussa*, για το οποίο δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες για τη σύνθεση ή για τα αρχικά υλικά του. Ως εκ τούτου, εκτιμάται η επίδραση του πρόσθετου Mn, στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO_2 , βασισμένη στη σύγκριση του δείγματος με μη εμπλουτισμένο TiO_2 , με εμπλουτισμένα υλικά σε σκόνη Mn- TiO_2 , έχοντας και τα δύο συντεθεί στο εργαστήριο μας.



Σχήμα 4.19 Απορρόφηση vs ενέργειας

Αρχικά, στο δείγμα με το χαμηλότερο επίπεδο πρόσμιξης Mn σε TiO_2 , το 0,1%, παρατηρήθηκε μία μικρή μείωση στην ένταση της απορρόφησης,

στην τιμή του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 στην περιοχή των 3,15 eV. Επιπλέον, όσον αφορά τη περίπτωση του TiO_2 εμπλουτισμένο με 0.1% Mn, η επίδραση της απορρόφησης του sub-band-gap ήταν παρούσα σε όλη την περιοχή από τα 3.15eV έως σχεδόν τα 2eV, αποδεικνύοντας ότι η εισαγωγή του Mn στο πλέγμα του TiO_2 , αυξάνει σημαντικά την απορρόφηση sub-band-gap του υλικού (σχήμα 4.19). Εκτιμήθηκε ότι αυτή η αύξηση ήταν της τάξεως του ~50%, σε σύγκριση με τα μη εμπλουτισμένα υλικά σε μορφή σκόνης με $E=3,0\text{eV}$. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η σχετική αύξηση της απορρόφησης ήταν ακόμα πιο έντονη για το 1% Mn εμπλουτισμένης σκόνης.

Από την παραπάνω παρατήρηση, παρέχεται μια εξήγηση για το ότι το εμπλουτισμένο δείγμα με 0.1% Mn παρουσιάζει φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στο ορατό φως, αλλά δεν εξηγεί για ποιο λόγο έχει την καλύτερη φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα, με αυτή τη συγκέντρωση πρόσμιξης (0.1%). Ο εμπλουτισμός των δειγμάτων TiO_2 με Mn σε επίπεδα μεγαλύτερα του 1%, ενώ έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη απορροφητικότητα στη περιοχή του ορατού, οδηγεί σε ουσιαστικά μικρότερα επίπεδα φωτοκαταλυτικής αποσύνθεσης της CH_3CHO , παρουσία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας. Τέτοιου είδους επίδραση μπορεί να οφείλεται σε δραστικές αλλαγές στη δομή στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, η οποία αυξάνει τις ατέλειες και επάγει τους ρυθμούς επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών.

TiO₂ substrates	Dark	UV	Visible
Un-doped	8.5	13	11.5
0.1% Mn	17	17	26
1% Mn	14	23	20
5% Mn	2.7	5.6	4.5

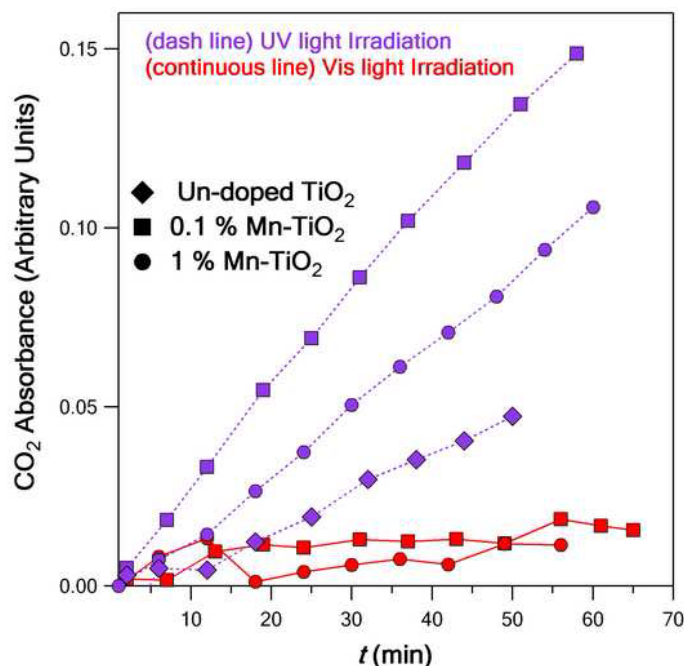
Πίνακας 4.1 (%) Αποικοδόμηση της CH_3CHO σε επιφάνειες με undoped TiO_2 και doped Mn- TiO_2 απουσία και παρουσία UV ή ορατού φωτός μετά από το χρονικό διάστημα της 1 ώρα. Οι υψηλότερες τιμές επισημαίνονται.

Στον πίνακα 4.1 συνοψίζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα όλων των φωτοκαταλυτικών δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι το δείγμα TiO_2 εμπλουτισμένο με 0.1% Mn είναι ο πιο αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης στην αποικοδόμηση της CH_3CHO κατά την έκθεση της στην ορατή ακτινοβολία.

4.1.3 Ανάλυση φωτοκαταλυτικών τελικών προϊόντων

Φαίνεται από την ανάλυση των τελικών προϊόντων των πτητικών ουσιών στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της CH_3CHO σε μη εμπλουτισμένο TiO_2 και σε Mn- TiO_2 , ότι το διοξείδιο του άνθρακα ήταν το κύριο προϊόν σε όλες τις περιπτώσεις. Για τις περιπτώσεις δειγμάτων με μη εμπλουτισμένο TiO_2 και με υψηλές προσμίξεις Mn- TiO_2 (>5%), τα επίπεδα του CO_2 ήταν αμελητέα παρουσία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας. Στο σχήμα 4.20 παρουσιάζεται η παραγωγή του CO_2 σε σχέση με το χρόνο, εξαιτίας της φωτοκαταλυτικής αποσύνθεσης της CH_3CHO , στα δείγματα με μη εμπλουτισμένο TiO_2 και σε εμπλουτισμένα με 0.1% και 1% Mn- TiO_2 , παρουσία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας. Τα επίπεδα παραγωγής του CO_2 ήταν μεγαλύτερα στα πειράματα με υπεριώδη ακτινοβολία και αυξάνονταν με το χαμηλότερο επίπεδο πρόσμιξης του Mn σε TiO_2 . Επιπλέον, ανιχνεύτηκε αμελητέα ποσότητα τοξικού μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Δεν παρατηρήθηκαν ουσιώδη επίπεδα CO_2 στα πειράματα με ορατή ακτινοβολία, σε συμφωνία με τις μικρές απώλειες που παρατηρήθηκαν πρωτίστως. Παρόλα αυτά, εκπλήσσει το γεγονός ότι μεγάλες απώλειες CH_3CHO , που παρατηρήθηκαν σε δείγματα 0.1% Mn- TiO_2 , παρουσία ορατής ακτινοβολίας, αντιστοιχούν σε μικρά επίπεδα CO_2 , τα οποία είναι μικρότερης τάξης μεγέθους από τα επίπεδα CO_2 , που παρατηρήθηκαν παρουσία υπεριώδους φωτός. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στο σχήμα 4.20. Οι παρατηρήσεις αυτές περιγράφονται λεπτομερώς στην ανάλυση που ακολουθεί. Πιθανόν υποδεικνύεται ότι τα φωτόνια του ορατού φάσματος εισάγουν διαφορετικούς φωτοκαταλυτικούς μηχανισμούς αποδόμησης της CH_3CHO , από αυτούς που εισάγουν τα φωτόνια του υπεριώδους φάσματος. Γεγονός το οποίο είναι

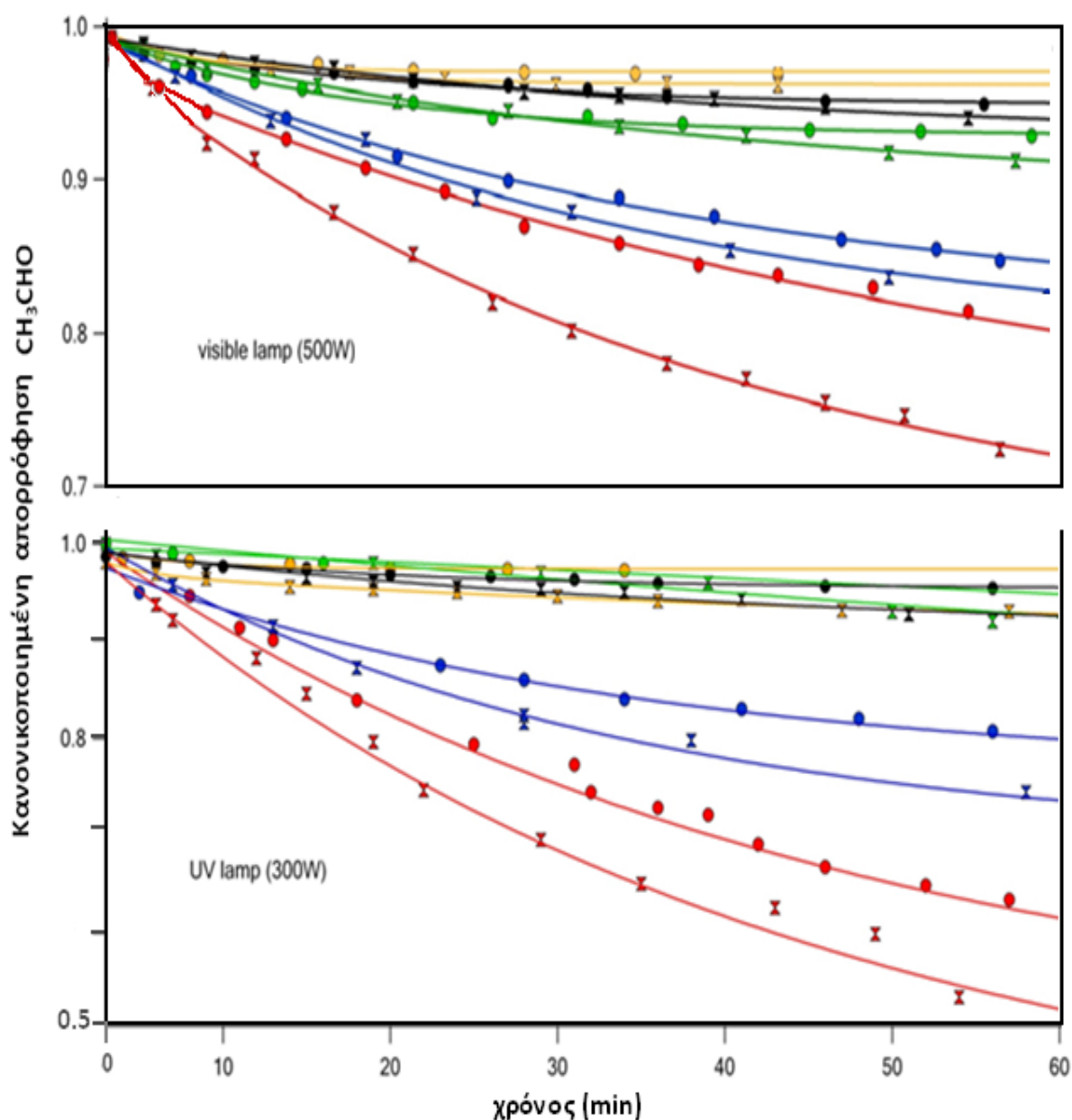
σύμφωνα με τις παρατηρήσεις στα φωτοκαταλυτικά πειράματα, που χρησιμοποιήθηκαν δείγματα με 1% Mn-TiO₂, αλλά απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την παραπάνω περιγραφή.



Σχήμα 4.20 Απορρόφηση του προϊόντος CO₂

4.1.4. Συγκεντρωτικά συγκριτικά αποτελέσματα

Στην τελευταία αυτή παράγραφο απλά παρουσιάζονται τέσσερα ενδεικτικά σχήματα, για να υπάρξει μια συγκεντρωτική εικόνα των αποτελεσμάτων μας, καθώς όλα έχουν αναλυθεί παραπάνω, Τα δύο πρώτα διαγράμματα είναι συγκριτικά όλων των δειγμάτων φωτοκαταλυτικού υλικού που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές διαδικασίες, δηλαδή των undoped TiO₂, 0.1% Mn:TiO₂, 1% Mn:TiO₂, 5% Mn: TiO₂ και 10% Mn: TiO₂ (σχήματα 4.20 Α-Β). Ενώ τα άλλα δύο είναι διαγράμματα σύγκρισης των τριών βέλτιστων φωτοκαταλυτικών υλικών, δηλαδή των undoped TiO₂, 0.1% Mn:TiO₂, 1% Mn:TiO₂ (σχήματα 4.20 Γ-Δ).

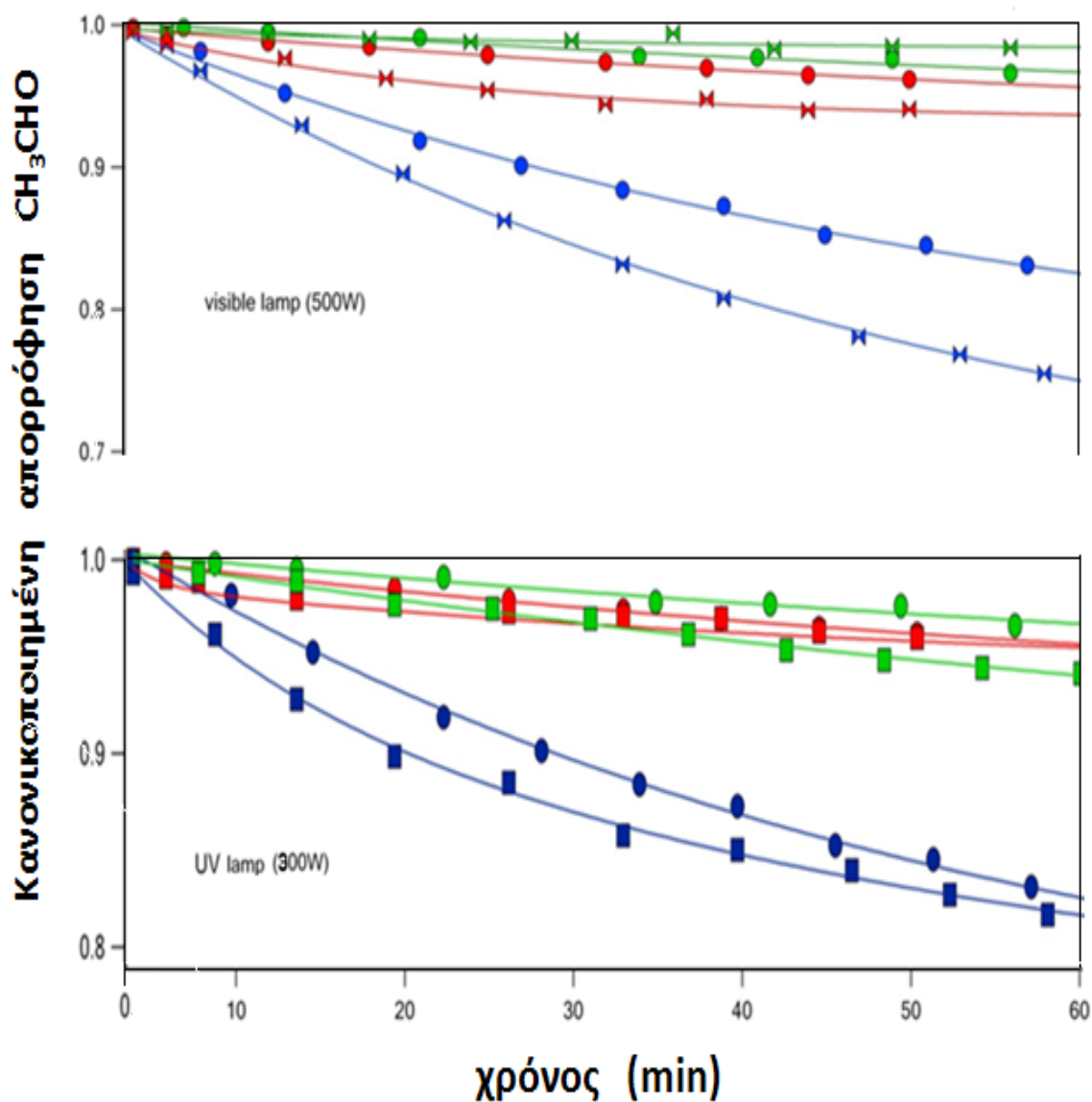


Σχήμα 4.20 A-B

Συγκεντρωτικά διαγράμματα κανονικοποιημένης απορρόφησης CH_3CHO συναρτήσεως του χρόνου (παρουσία Vis και UV ακτινοβολίας αντίστοιχα)]

Πράσινη γραμμή : undoped TiO_2
Κόκκινη γραμμή : 0.1% Mn: TiO_2
Μπλε γραμμή : 1% Mn: TiO_2
Κίτρινη γραμμή : 5% Mn: TiO_2
Μαύρη γραμμή : 10% Mn: TiO_2

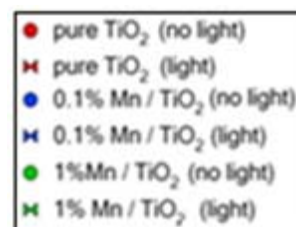




Σχήμα 4.20 Γ-Δ

Συγκεντρωτικά διαγράμματα κανονικοποιημένης απορρόφησης CH₃CHO συναρτήσεως του χρόνου (παρουσία Vis και UV ακτινοβολίας αντίστοιχα)]

Κόκκινη γραμμή: undoped TiO₂
Μπλε γραμμή : 0.1% Mn:TiO₂
Πράσινη γραμμή: 1% Mn:TiO₂



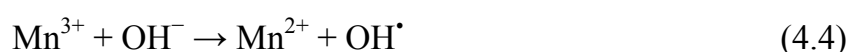
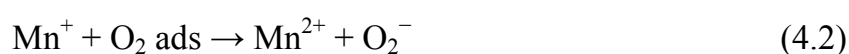
4.1.5 Συμπεράσματα

Ερευνάται ο ρόλος του πρόσθετου Mn, στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση (υπεριώδεις και ορατές πηγές ακτινοβολίας), της αέριας ακεταλδεϋδης, σε δείγματα με TiO_2 , με σκοπό τη παρασκευή υλικών, που θα μπορέσουν δυναμικά να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα σε βαφές για την απορρύπανση του αέρα σε εσωτερικούς χώρους, όπου κυριαρχεί το ορατό φως. Αποδεικνύονται στα πειραματικά μας αποτελέσματα ότι η προσθήκη Mn αλλάζει σημαντικά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του TiO_2 . Πρωτίστως, τα δείγματα Mn- TiO_2 , επιδεικνύουν συστηματικά και σημαντικά, μεγαλύτερες απορροφήσεις, από ότι τα μη εμπλουτισμένα δείγματα Mn- TiO_2 , σε σκοτεινές συνθήκες, το οποίο δείχνει ότι η πρόσμιξη Mn, προκαλεί σημαντικές αλλαγές στη δομή της επιφάνειας του TiO_2 , χάρη σε υψηλότερες ή περισσότερο ενεργές περιοχές (O, Ti, H) [4.5,4.6]. Επιπλέον, παρά το γεγονός ότι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO_2 είναι κυρίως αποτελεσματική παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας [4.7-4.11], ο εμπλουτισμός με Mn του 0,1% και του 1% ενισχύουν περαιτέρω αυτή την αποτελεσματικότητα, πιθανόν προκαλώντας μεγαλύτερη απορρόφηση. Από την άλλη πλευρά, φαίνεται ότι στα υψηλά επίπεδα εμπλουτισμού με Mn, αυτή η αποτελεσματικότητα μειώνεται σημαντικά, υποδεικνύοντας ότι το επίπεδο της πρόσμιξης με Mn σε TiO_2 είναι ζωτικής σημασίας στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Παρατηρείται επίσης παρόμοια εξάρτηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας στο επίπεδο της πρόσμιξης με Mn σε TiO_2 , παρουσία ορατής ακτινοβολίας. Αυτού του είδους η συμπεριφορά είναι δυνατό να κατανοηθεί στην ακόλουθη συζήτηση:

Σε γενικές γραμμές, είναι γνωστή η εισαγωγή μεταλλικών προσμίξεων σε μήτρες TiO_2 , με σκοπό τη βελτίωση της απορρόφησης του φωτός, στην περιοχή του ορατού, εισάγοντας ηλεκτρονικές καταστάσεις και ως εκ τούτου να μειωθεί το ενεργειακό χάσμα. Μετρήθηκε η σχετική αύξηση στο φάσμα απορρόφησης του sub-band-gap, ως συνάρτηση του εμπλουτισμένου Mn: TiO_2 (σχήμα 4.19). Παρόλα αυτά, στη παρούσα μελέτη, η παρατηρούμενη ύπαρξη μιας βέλτιστης περίπτωσης, στη συγκέντρωση των προσμίξεων, με μία

επακόλουθη ενισχυμένη καταλυτική συμπεριφορά στη σκόνη TiO₂ εμπλουτισμένη με 0.1% Mn, οφείλεται κυρίως στο ρόλο του Mn να παγιδεύει τους φωτοπαραγόμενους φορείς φορτίων, παρουσία υπεριώδους και ορατής πηγής φωτός [4.12,4.13], καθώς και στο να εμποδίσει ένα μηχανισμό επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών.

Πράγματι, το Mn²⁺ έχει ηλεκτρονική δομή σθένους 3d⁵. Όταν παγιδεύονται ηλεκτρόνια, η ηλεκτρονική δομή αλλάζει σε d⁶, και εάν παγιδεύσει οπές, η ηλεκτρονική δομή αλλάζει σε d⁴, και οι δύο έχουν μεγάλη αστάθεια. Για να αποκατασταθεί η σταθερότητα στην ηλεκτρονική του δομή, το παγιδευμένο ηλεκτρόνιο θα μεταφερθεί στο μόριο του οξυγόνου και η παγιδευμένη οπή θα μεταφερθεί στην προσροφημένη επιφάνεια των μορίων νερού ή στο μόριο της χρωστικής ουσίας για να παραχθούν ρίζες υπεροξειδίου (O₂⁻) και υδροξυλίου (OH•), όπως φαίνεται από τους Devi et al. [4.12] στις ακόλουθες εξισώσεις:



Η ενισχυμένη δραστηριότητα του Mn²⁺ είναι δυνατόν να οφείλεται στη μισή γεμάτη ηλεκτρονική δομή του, η οποία λειτουργεί σαν μία ρηχή παγίδα για τους φορείς φορτίων, με σκοπό να επιταχυνθούν οι διαδικασίες μεταφοράς φορτίου. Αυτές οι διαδικασίες είναι δυνατό να ενισχύσουν τη παραγωγή πολύ δραστικών οξειδωτικών ουσιών, όπως ρίζες υπεροξειδίου και υδροξυλίου.

Είναι ευρέως αποδεκτό ότι οι μηχανισμοί που εμπλέκονται στη φωτοκατάλυση είναι πολύπλοκοι και πολλαπλοί, και για το λόγο αυτό είναι δύσκολο να προβλεφτεί ο ακριβής ρόλος των πρόσμιξεων. Πράγματι, οι δομικές αλλαγές στη μήτρα TiO₂, κατά τη διάρκεια τα πρόσμιξης, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το φορτίο και την ιοντική ακτίνα των πρόσμιξεων. Είναι δυνατόν η πρόσμιξη με μικρότερο φορτίο από Ti⁴⁺, να μεταβάλλει τη συγκέντρωση των κενών θέσεων του οξυγόνου, που εξαρτώνται από τη θέση

τους στη μήτρα TiO_2 . Οι προσμίξεις έχουν την ικανότητα να αντικαταστήσουν το Ti στο πλέγμα του TiO_2 ή μπορούν να αποκτήσουν διάμεση θέση η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από το μέγεθος και τη συγκέντρωσή τους.

Σύμφωνα με τον L. G. Devi et al. [4.12, 4.13], λόγω της μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας του Mn^{2+} (0.80 Å) συγκριτικά με το Ti^{4+} (0.68 Å), είναι αδύνατον για τα ιόντα του Mn^{2+} να συμπεριφερθούν ως ενδιάμεσα ιόντα στο πλέγμα TiO_2 . Ως εκ τούτου, τα ιόντα του Mn^{2+} μπορούν να αντικαταστήσουν τα Ti^{4+} στις θέσεις του πλέγματος. Η υποκατάσταση του μεταλλικού ιόντος με σθένος λιγότερο του +4 και μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα, θα επέφερε κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια των κόκκων anatase, γεγονός που ευνοεί τη ρήξη των δεσμών και την αναδιάταξη της στέρεας ιοντικής κατάστασης. Σε μερικές συγκεντρώσεις δοτών και θερμοκρασίες της τάξεως των 700 έως 800°C, τα ιόντα των δοτών σταθεροποιούν τη φάση anatase του TiO_2 [4.14].

Αναφέρεται από τον Pleskon [4.15], μία εύλογη εξήγηση για την ύπαρξη ενός βέλτιστου στη συγκέντρωση της πρόσμιξης, κατά την οποία αποδεικνύεται, ότι η τιμή του δυναμικού της περιοχής φορτίου έχει μικρότερο όριο, για τον αποτελεσματικό χωρισμό των ζευγών ηλεκτρονίου-οπής. Απέδειξε, επίσης, ότι καθώς η συγκέντρωση των εμπλουτισμένων ιόντων αυξάνεται, το φράγμα της επιφάνειας γίνεται υψηλότερο και η περιοχή φορτίου γίνεται πιο στενή, τα ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής χωρίζονται αποτελεσματικά μέσα στη περιοχή, πριν από την επανασύνδεση. Όμως, καθώς η συγκέντρωση των εμπλουτισμένων ιόντων είναι εξαιρετικά μεγάλη, η περιοχή φορτίου γίνεται πολύ στενή και το βάθος διείσδυσης του φωτός μέσα στο TiO_2 ξεπερνάει σημαντικά το επίπεδο της περιοχής. Ως εκ τούτου, γίνεται πιο εύκολα η επανασύνδεση των φωτοεπαγόμενων ζευγών ηλεκτρονίου-οπής στον ημιαγωγό. Στις υψηλές συγκεντρώσεις προσμίξεων με μεγάλο επαγόμενο αριθμό δομικών ατελειών και κέντρων παγίδευσης, οι φορείς φορτίων μπορούν να παγιδευτούν, περισσότερο από μια φορά, κατά τη διαδρομή τους, προς την επιφάνεια και έτσι η κινητικότητα τους γίνεται υπερβολικά χαμηλή και υφίστανται επανασύνδεση, πριν καταφέρουν να φτάσουν στην επιφάνεια. Επίσης στις υψηλές συγκεντρώσεις, αυτά τα κέντρα παγίδευσης είναι κοντά

μεταξύ τους και οι παγιδευμένοι φορείς φορτίων είναι δυνατόν να επανασυνδεθούν, η πιθανότητα της οποίας αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της πρόσμιξης [4.16].

Ως εκ τούτου, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να υπάρχει μία βέλτιστη συγκέντρωση εμπλουτισμένων ιόντων, για την οποία το πάχος του επιπέδου της περιοχής φορτίου, μπορεί να συγκριθεί με το βάθος διείσδυσης του φωτός [4.17]. Είναι ενθαρρυντικό το γεγονός ότι έχουν αναφερθεί τιμές των 20-30nm από τον L.G.Devi et al., της ίδιας τάξεως (των 10-40nm) με το υλικό που παρουσιάστηκε στο εργαστήριο μας [4.14]. Προτάθηκε επίσης αυτή η εξήγηση και για προσμίξεις με Ni και Zn, η οποία είναι σύμφωνη με τα αποτελέσματα μας, δείχνοντας ως άριστη συγκέντρωση την πρόσμιξη με 0.1% Mn σε μήτρα TiO₂.

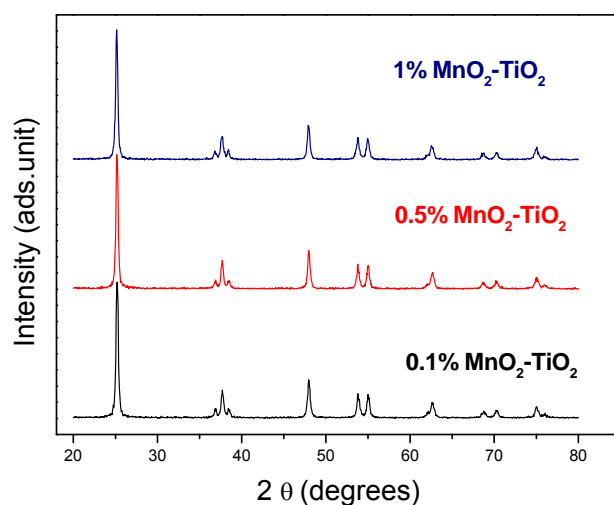
Φάνηκε από την ανάλυση των τελικών προϊόντων, ότι το CO₂ είναι το κύριο φωτοκαταλυτικό προϊόν της αποικοδόμησης της CH₃CHO, παρουσία είτε υπεριώδους είτε ορατής ακτινοβολίας. Επιπλέον, η υπεριώδης φωτοδραστικότητα του φωτοκαταλύτη είχε ως αποτέλεσμα πολύ υψηλότερα ποσοστά CO₂, από ότι η ορατή φωτοδραστικότητα. Από το εύρημα αυτό αποδεικνύεται, ότι οι δύο διαδικασίες αποικοδόμησης λαμβάνουν χώρα μέσω διαφορετικών μηχανισμών αντιδράσεων. Είναι πιθανόν ότι η ενέργεια των φωτονίων του ορατού φάσματος, δεν επαρκεί για το διαχωρισμό του δεσμού C-CH₃ στο ενδιάμεσο της acetaldehyde diolate, λαμβάνοντας υπόψη το μηχανισμό αντίδρασης της αποσύνθεσης για την αποικοδόμηση της ακετόνης στο TiO₂, όπως προτάθηκε από τον Henderson [4.18]. Ως εκ τούτου, η ορατή ακτινοβολία εισάγει έναν εναλλακτικό φωτοκαταλυτικό μηχανισμό αποικοδόμησης της CH₃CHO σε δείγματα με 0.1% Mn-TiO₂. Παρόλα αυτά, είναι αναγκαία περισσότερα πειράματα, για να καθοριστεί η παραπάνω φωτοκαταλυτική αποσύνθεση της CH₃CHO σε δείγματα Mn-TiO₂, παρουσία ορατής ακτινοβολίας.

4.2 Φωτοκατάλυση υλικών από TiO_2 με προσμίξεις Mn, χρησιμοποιώντας Μπλε του Μεθυλενίου και NO_x , παρουσία ακτινοβολίας

Οι διάφορες μέθοδοι ανίχνευσης της ακτινοβολίας, XRD, SEM και TEM, αποκάλυψαν ότι η σκόνη αποτελείται από δομικά νανοσωματίδια με μέσο μέγεθος νανοκρυστάλλων περίπου 20 nm. Η προσρόφηση FT-IR/Vis έδειξε ενισχυμένη απορρόφηση sub-band-gap ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του Mn. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αυτών των υλικών αξιολογήθηκε από την αποδόμηση ενός βασικού οργανικού μολυσματικού παράγοντα, το Μπλε του Μεθυλενίου (MB). Η σκόνη TiO_2 εμπλουτισμένη με Mn (με μοριακή αναλογία 0.1:100) αναμίχθηκε με ασβεστολιθικό υλικό (5% και 10% αντίστοιχα), τα οποία είχαν εναποτεθεί σε γυάλινα πάνελ διαστάσεων 0.25 x 0.25 m². Επίσης, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αξιολογήθηκε από την αποικοδόμηση ανόργανων ρύπων, όπως το NO_x , παρουσία υπεριώδους και ορατού φωτός.

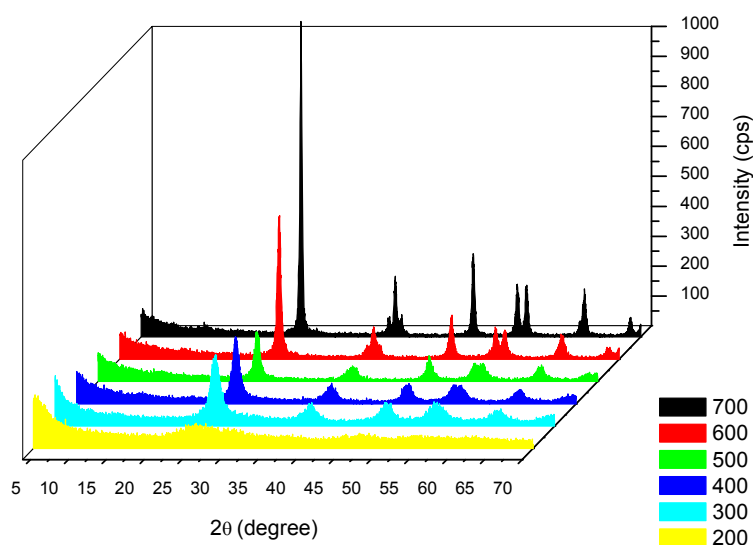
4.2.1 Δομικές και οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων Mn:TiO₂

Τα XRD διαγράμματα, των νανοδομών σε μορφή σκόνης, με διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.1%, 0.5% και 1%) του σύνθετου Mn:TiO₂, επεξεργασμένα θερμικά στους 700 °C, φαίνονται στο σχήμα 4.21.



Σχήμα 4.21. Διαγράμματα XRD δειγμάτων Mn:TiO₂ (φάση: anatase)

Για όλα τα δείγματα, η φάση anatase εντοπίστηκε με τις αντίστοιχες τιμές στις $2\theta = 25.3^\circ$ για το επίπεδο (101), 38° για (004), και 48° για (200). Το μέγεθος του νανοσωματιδίου (D) για όλα τα δείγματα ήταν της τάξεως των 20-30 nm και διαπιστώθηκε από το μέγιστο πλάτος (B) του μισού ύψους (FWHM) της κορυφής του anatase του (101) σύμφωνα με τον τύπο του Scherrer, $D = k\lambda / B \cos\theta$ [όπου k είναι ο παράγοντας σχήματος (~ 0.9), λ το μήκος κύματος των ακτινών X (0.15418 nm), και θ η γωνία περίθλασης].

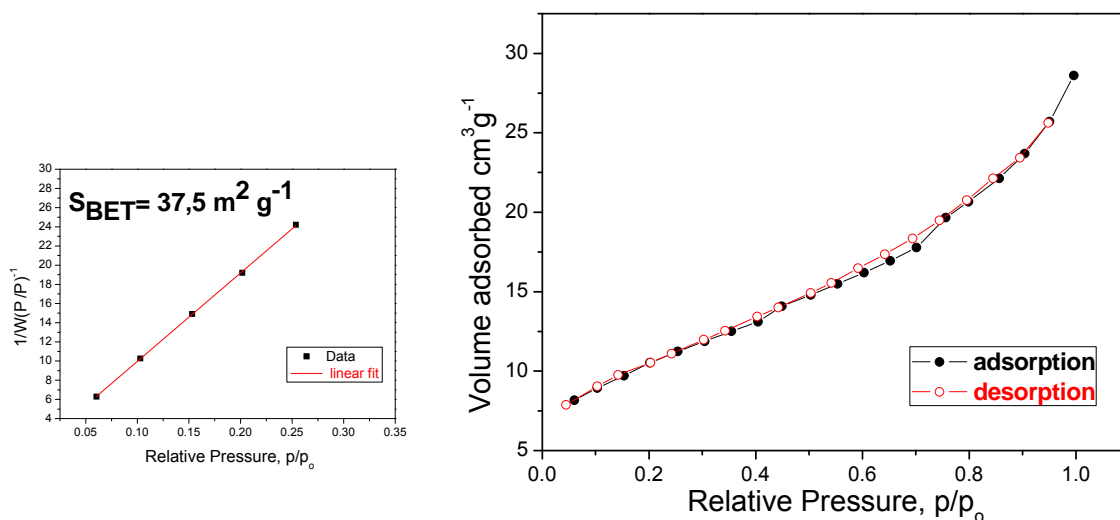


Σχήμα 4.22 Διαγράμματα XRD σε διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης του υλικού 1% Mn:TiO₂

Στο σχήμα 4.22 φαίνονται τα διαγράμματα XRD, που δείχνουν την επίδραση των θερμοκρασιών της ανόπτησης, πάνω στη δομή του 0.1% Mn:TiO₂. Παρατηρούμε μια μονότονη αύξηση της έντασης των κορυφών στο φάσμα θερμοκρασιών από 200 °C έως 700 °C. Όλα τα δείγματα στο εύρος των θερμοκρασιών ανόπτησης ήταν μονοφασικά, και τα μόνα που έχουν ανιχνευτεί με πολυμορφία ήταν αυτά του anatase TiO₂.

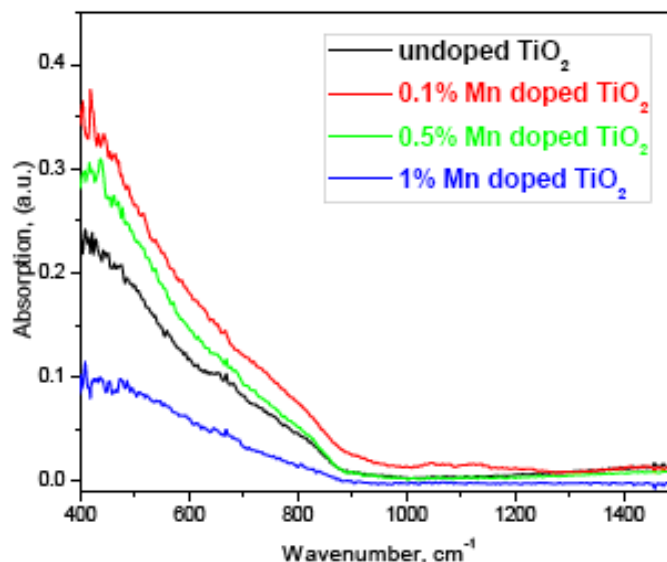
Η ενεργός επιφάνεια BET (Brunauer-Emmet-Teller), των σύνθετων υλικών Mn:TiO₂ με διαφορετικές συγκεντρώσεις Mn (0.1%, 0.5% και 1%), που επεξεργάστηκαν θερμικά στους 700°C για 3 ώρες, υπολογίζεται σε 24, 30

και $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, αντίστοιχα. Ένα τυπικό ισόθερμο του N_2 για το νανოსύνθετο $0.1\% \text{ Mn}:\text{TiO}_2$, φαίνεται στο Σχήμα 4.23.



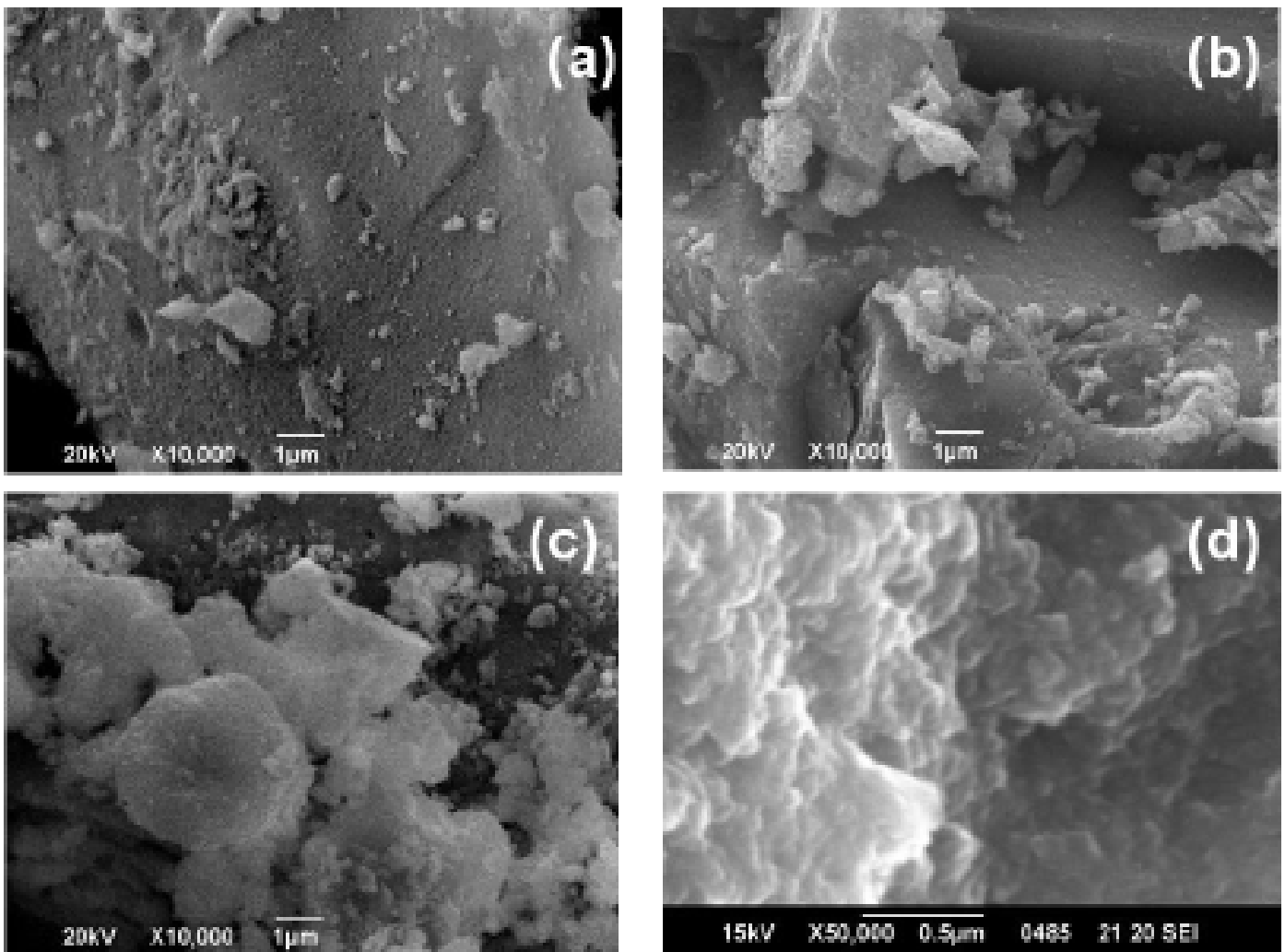
Σχήμα 4.23 Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης του N_2 , στο υλικό $1\% \text{ Mn}:\text{TiO}_2$

Τα φάσματα από FT-IR (σχήμα 4.24) τόσο των μη εμπλουτισμένων αλλά και των νανοσωματιδίων $\text{Mn}:\text{TiO}_2$ με 0.1% , 0.5% και $1\% \text{ Mn}$, έδειξαν στοιχεία για τη σημαντική διαφορά της έντασης της απορρόφησης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πρόσθετου Mn . Διαπιστώθηκε ότι η βέλτιστη πρόσμιξη υλικού είναι αυτή με συγκέντρωση $0.1\% \text{ Mn}:\text{TiO}_2$, καθώς η απορρόφηση του υλικού είναι μέγιστη, μια παρατήρηση που συμβαδίζει με προηγούμενες αναφορές από τους R. Ullah και J. Dutta [4.19] σε σύνθετο υλικό ZnO εμπλουτισμένο με Mn .



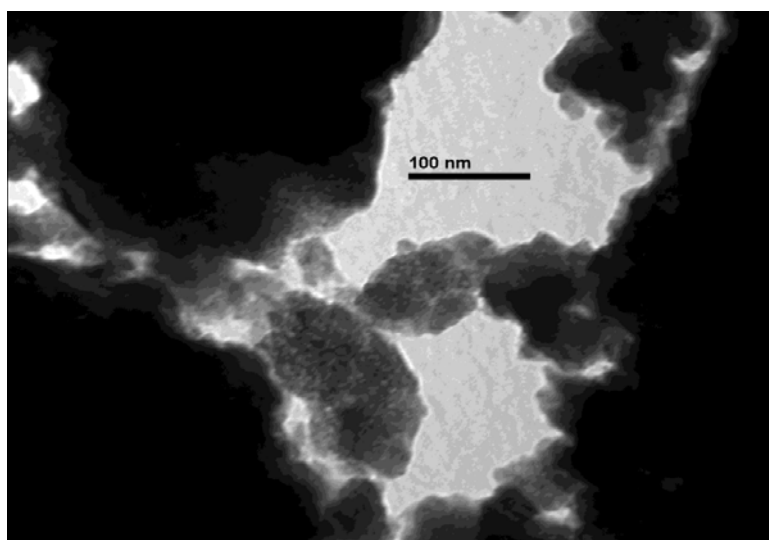
Σχήμα 4.24
Φάσμα FT-IR undoped και $\text{Mn}:\text{TiO}_2$ υλικών σε μορφή σκόνης

Θεωρείται ότι οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (<0.5%) Mn, οι οποίες λαμβάνουν ενδιάμεσες περιοχές μέσα σε μήτρα TiO_2 , συμβάλλουν στη βελτίωση της απορρόφησης του υλικού με την αντίστοιχη μετατόπιση προς το κόκκινο (red-shift). Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σημαντικές αλλαγές στη δομή του TiO_2 , μπορεί να πραγματοποιηθούν με μαγγάνιο, με τη μορφή Mn^{2+} , που αντιδρά κατά προτίμηση με το οξυγόνο για να σχηματίσουν M_nO_x . Αυτός είναι και ο λόγος, που παρατηρούμε μείωση στην οπτική απορρόφηση, παρά την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης στη πρόσμιξη του υλικού. Η ύπαρξη ενός βέλτιστου αποτελέσματος είναι στο υλικό με συγκέντρωση 0.1% Mn .



Σχήμα 4.25 Φωτογραφίες από SEM, υλικών με Mn:TiO₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις(a) undoped TiO₂, (b) 0.1%, (c) 0.5%, (d) 1%

Τα χαρακτηριστικά της υφής των δειγμάτων ερευνήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Αντιπροσωπευτικές εικόνες των σύνθετων υλικών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις για 0%, 0.1%, 0.5% και 1% Mn:TiO₂ εμφανίζονται στο σχήμα 4.25. Αποδεικνύουν ότι δεν έχουν συγκεκριμένες αλλαγές στη μορφολογία των υλικών, εκτός της τάσης των νανοσωματιδίων για συσσωμάτωση στην επιφάνεια. Αντίστοιχη φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτινών-X (EDX) απέδειξε την παρουσία των νανοςύνθετων υλικών, Mn και TiO₂. Οι TEM εικόνες του σύνθετου 1% Mn:TiO₂ επιβεβαίωσαν τη συσσωμάτωση των σωματιδίων με μέγεθος που εκτιμάται σε περίπου 20-30nm (Σχήμα 4.26).



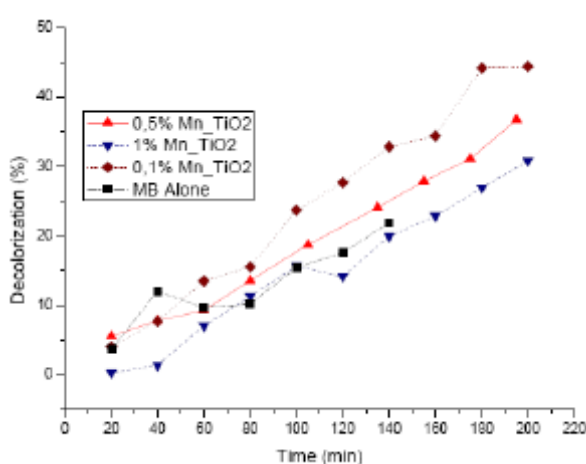
Σχήμα 4.26 Φωτογραφία από TEM του υλικού Mn:TiO₂ (1:100)

4.2.2 Φωτοκαταλυτικές ιδιότητες

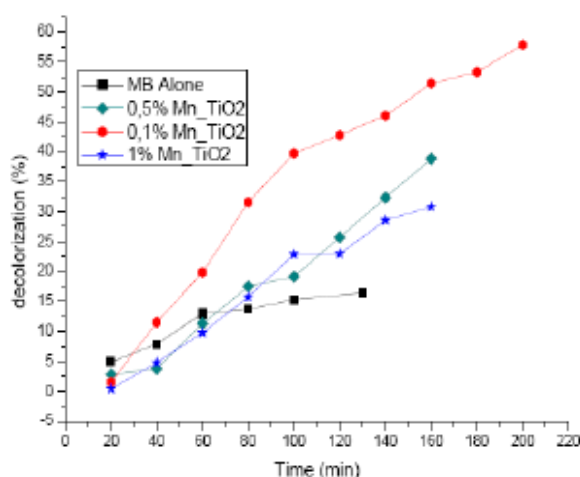
4.2.2.1 Αποδόμηση του Μπλε του Μεθυλενίου

Οι φωτοκαταλυτικές δραστηριότητες του μη εμπλουτισμένου TiO₂ και του εμπλουτισμένου Mn:TiO₂ πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση υπεριώδους και ορατού φωτός. Το Μπλε του Μεθυλενίου (Methylene Blue ~ MB) που χρησιμοποιήθηκε ως δοκιμαστική πρόσμιξη, χρησιμοποιείται ευρέως ως δείκτης για τη μελέτη των φωτοκαταλυτικών δραστηριοτήτων [4.20, 4.21] και

παρουσιάζει μέγιστη(ες) κορυφή(ές) απορρόφησης στο φάσμα του ορατού. Έτσι, η αποδόμηση μπορεί εύκολα να παρακολουθηθεί οπτικά με φασματοσκοπία απορρόφησης αναλύοντας την εξέλιξη της κορυφής των 675nm του MB. Ο καταγεγραμμένος αποχρωματισμός του MB κάτω από υπεριώδες και ορατό φως, απουσία φωτοκαταλυτικού υλικού (σχήματα 4.27, 4.28), μπορεί να οφείλεται στην αλληλεπίδραση του MB με ρίζες OH^\bullet που προήλθαν από το νερό [4.22]. Στις δοκιμές μας, μελετήσαμε πρώτα την φωτοαποδόμηση του MB σε καθαρό TiO_2 και στη συνέχεια σε $\text{Mn}:\text{TiO}_2$ με διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.1%, 0.5%, 1%), με την ακτινοβολία ενός μίγματος φωτοκαταλύτη και MB με υπεριώδες φως.

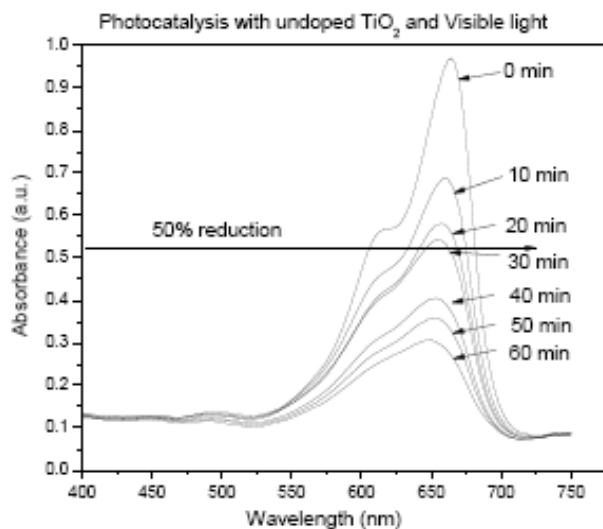


Σχήμα 4.27 Αποδόμηση MB
παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας

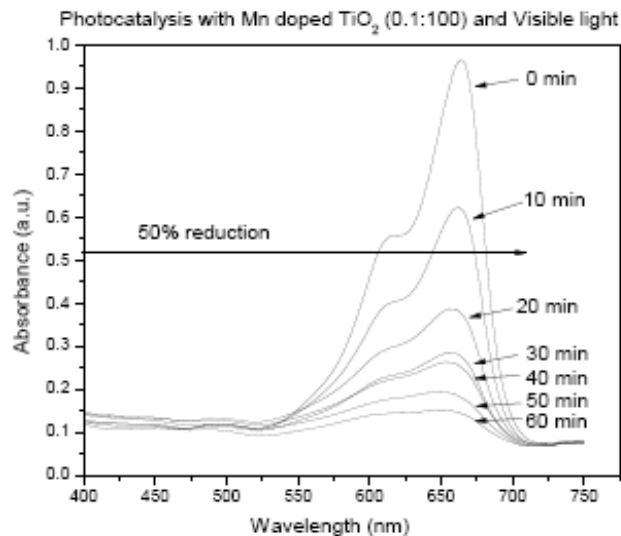


Σχήμα 4.28 Αποδόμηση MB
παρουσία ορατής ακτινοβολίας

Παρατηρήθηκε (σχήμα 4.27) ότι εμπλουτισμένο TiO_2 αποχρωμάτισε το MB με μονοτονικό τρόπο, με τον αποχρωματισμό να μειώνεται καθώς αυξάνεται ο εμπλουτισμός με Mn, και εμφανίστηκε μεγαλύτερη αποδοτικότητα αποικοδόμησης για υλικό 0.1% Mn. Στη συνέχεια, το MB με το 0.1% $\text{Mn}:\text{TiO}_2$, ακτινοβολήθηκε με ορατό φως και ο ρυθμός φωτοαποδόμησης για τη συγκέντρωση αυτή βρέθηκε να είναι ταχύτερος από ό, τι με άλλες συγκεντρώσεις (σχήμα 4.28).



Σχήμα 4.29 Φωτοαποδόμηση του MB με undoped TiO_2 και ορατό φως



Σχήμα 4.30 Φωτοαποδόμηση του MB με $Mn:TiO_2$ και ορατό φως

Καταγράφηκε ότι χρειάζονται μόνο 20 λεπτά για το 0.1% $Mn:TiO_2$, για να αποχρωματίσει περισσότερο από το 70% του MB, ενώ με την παρουσία του μη εμπλουτισμένου TiO_2 ο αποχρωματισμός ήταν μόνο στο 40% του MB για το ίδιο χρονικό διάστημα (σχήματα 4.29, 4.30).

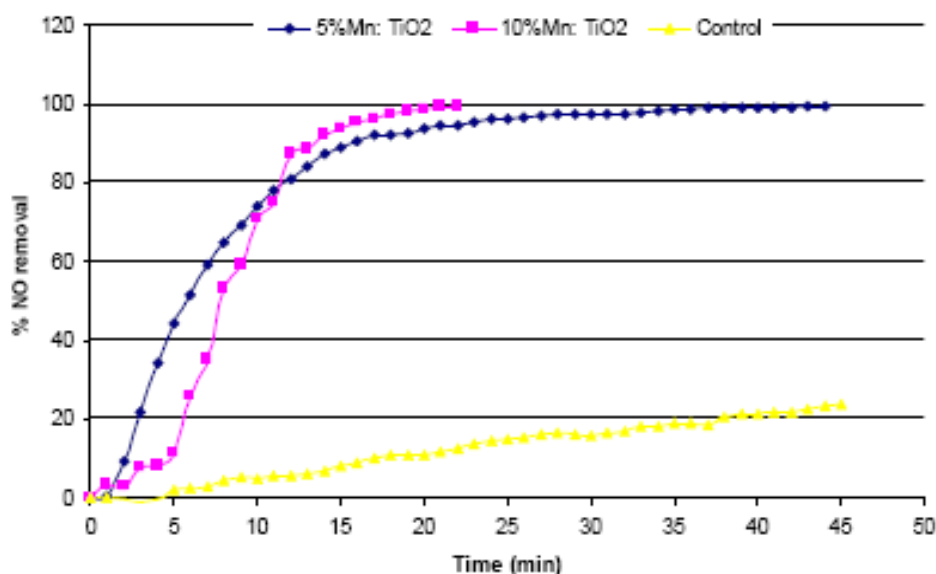
4.2.2.2 Αποδόμηση των NO_x

Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του NO από τη σκόνη 0.1% του $Mn:TiO_2$ σε ασβεστούχα υποστρώματα που περιέχουν 5% και 10% από το φωτοκαταλυτικό υλικό, αξιολογήθηκε παρουσία και υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας. Φωτοκαταλυτικά πειράματα διεξήχθησαν προκειμένου να γίνει διάκριση μεταξύ της καθαρής φωτοκαταλυτικής επίδρασης από το υπεριώδες ή το ορατό των σκονών TiO_2 , από τη μείωση των NO_x εξαιτίας της προσρόφησής τους πάνω στα κυτταρικά τοιχώματα και/ή εξαιτίας της φωτόλυσης της ακτινοβολίας τους. Επομένως, αρχικά, διεξήχθησαν "κενές" δοκιμές, μολύνοντας τον αντιδραστήρα με NO απουσία φωτοκαταλύτη με και

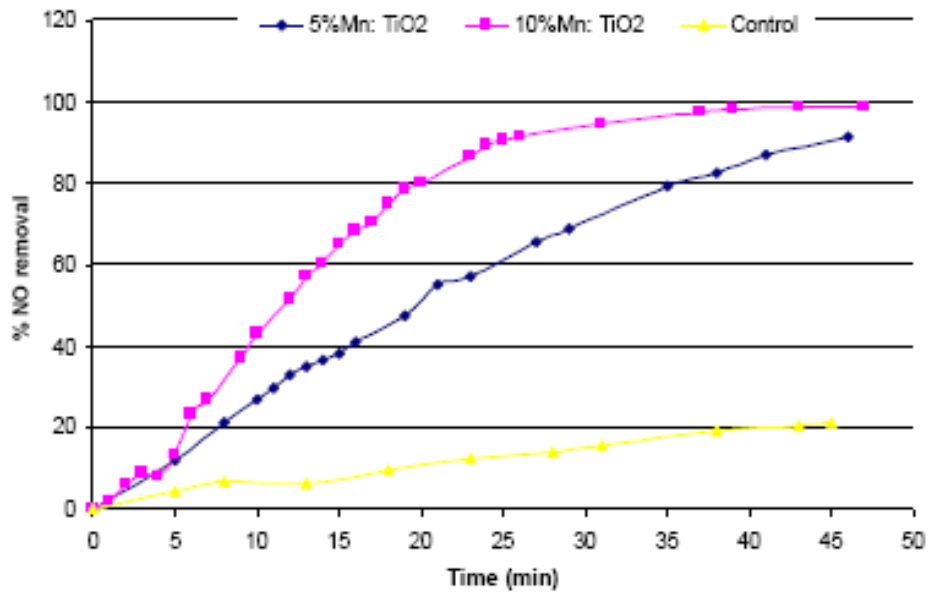
χωρίς ακτινοβόληση αντίστοιχα. Στη συνέχεια τα ίδια πειράματα έγιναν παρουσία φωτοκαταλυτών.

Τα διαγράμματα φωτοαποικοδόμησης των διαφόρων δειγμάτων παρουσία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας που έγινε στο ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ», φαίνονται στα σχήματα 4.31 και 4.32, αντίστοιχα. Όπως μπορεί να διαπιστωθεί από τα δύο σχήματα, αμέσως μετά την ακτινοβόληση του δείγματος (ώρα μηδέν), παρατηρείται μια σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του NO, η οποία αποκαλύπτει την άμεση αντίδραση του φωτοκαταλυτικού συστήματος και δίνει το μέγεθος της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των υλικών. Μια ελαφρώς καλύτερη φωτοκαταλυτική ικανότητα παρακολούθηθηκε από τη σκόνη 10% Mn:TiO₂ παρουσία τόσο υπέρυθρης όσο και ορατής ακτινοβολίας, όσον αφορά το δείγμα 5% Mn:TiO₂.

Επιπλέον, φαίνεται (σχήμα 4.31) ότι το δείγμα 10% αφαιρεί περισσότερο από το 99% του NO από το σύστημα μετά από 25 λεπτά, ενώ το 5% χρειάζεται περισσότερο από 40 λεπτά για να αφαιρέσετε την ίδια ποσότητα. Ανεξάρτητες μελέτες σχετικά με τα ίδια υλικά και τις συγκεντρώσεις που πραγματοποιούνται από το JRC στην Ispra [4.23] έχουν δείξει όμοιες φωτοκαταλυτικές δραστηριότητες, κατά συνέπεια, υπογραμμίζοντας την αποτελεσματικότητα αυτών των υλικών Mn:TiO₂, σε μορφή σκόνης, για την εφαρμογή απορρύπανσης, σε εσωτερικό χώρο.



Σχήμα 4.31 % NO αποικοδόμηση παρουσία UV ακτινοβολίας



Σχήμα 4.32 % NO αποικοδόμηση παρουσία Vis ακτινοβολίας

Η μείωση του NO κατά τη διάρκεια των "κενών" δοκιμών (υπόστρωμα και υλικό χωρίς TiO₂) αποδίδεται στους μηχανισμούς μείωσης του, όπως η προσρόφηση του NO πάνω στα τοιχώματα του κελιού και η φωτόλυση του. Οι υπολογισμοί έδειξαν ότι και οι δύο εν λόγω μηχανισμοί δεν συμβάλλουν σε περισσότερο από 32% της συνολικής απομάκρυνσης του NO κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων (πίνακες 4.2-4.3).

Material	% NO removal	% NO photocatalytic destruction (PPD)	Photocatalytic destruction rate (DR) NO ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
Substrate	32 (Removal due to UV photolysis and sink effects on reactor's wall)	-	-
Calcareous filler w/o Mn:TiO ₂	35	-	-
Calcareous filler with 5% Mn:TiO ₂	99.5	67.5	0.151
Calcareous filler with 10% Mn:TiO ₂	99.7	67.7	0.185

Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών παρουσία UV

Η απόδοση των υλικών αξιολογήθηκε μέσω του υπολογισμού των ακόλουθων παραμέτρων:

α) το ποσοστό της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης (PPD) :

$$\text{PPD (\%)} = [(C_{\text{αρχ}} - C_{\text{τελ}}) / C_{\text{αρχ}}] \cdot 100 \quad (4.1)$$

β) ο ρυθμός αποικοδόμησης (DR) :

$$\text{DR (\mu\text{g} / \text{m}^2 \text{s})} = (C_{\text{αρχ}} - C_{\text{τελ}}) \cdot V/A \cdot t \quad (4.2)$$

όπου, $C_{\text{αρχ}}$ και $C_{\text{τελ}}$ οι αρχικές και τελικές συγκεντρώσεις του NO, A η επιφάνεια του δείγματος και V ο όγκος του αντιδραστήρα.

Ο ρυθμός καταστροφής (DR) του NO (πίνακες 4.2, 4.3) παρέχει μια πιο ακριβή μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού σε σύγκριση με το ποσοστό της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης (PPD). Εξαιτίας του γεγονότος, ότι ο DR λαμβάνει υπόψη του, την αρχική συγκέντρωση των ατμοσφαιρικών ρύπων, την περιοχή του δείγματος και το χρόνο ακτινοβολίας, και εκφράζεται σε μg του NO (που έχει μετατραπεί) ανά m^2 του υλικού ανά δευτερόλεπτο της ακτινοβολίας. Όσον αφορά τα υλικά των 5% και 10% Mn:TiO₂, παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας, έχουν υπολογιστεί οι DR να είναι 0.151 και 0.185, αντίστοιχα. Τα ανάλογα πειράματα, παρουσία ορατής ακτινοβολίας, παρουσίασαν ελαφρώς χαμηλότερες τιμές, που υπολογίζονται να είναι 0.129 και 0.130, αντίστοιχα.

Material	% NO removal	% NO photocatalytic destruction (PPD)	Photocatalytic destruction rate (DR) NO ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
Substrate	30 (Removal due to Vis photolysis and sink effects on reactor's wall)	-	-
Calcareous filler w/o Mn:TiO ₂	30.9	-	-
Calcareous filler with 5% Mn:TiO ₂	92.4	62.4	0.129
Calcareous filler with 10% Mn:TiO ₂	98.8	68.8	0.130

Πίνακας 4.3. Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών παρουσία Vis

4.2.3 Συμπεράσματα

Στην αποδόμηση του Μπλε Μεθυλενίου, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του 0.1% Mn:TiO₂, ήταν μεγαλύτερη από τα άλλα φωτοκαταλυτικά υλικά με διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.5 % και 1 %) και όλα τα δείγματα παρουσία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας. Αντίστοιχες δοκιμές, για την απομάκρυνση του NO, από ασβεστούχες βάσεις περιεκτικότητας 5% and 10% από το 0.1% Mn:TiO₂ του υλικού σε σκόνη, έδειξαν ένα ρυθμό μείωσης 99%, υπό έκθεση σε UV και ορατό φως, μέσα σε 25 και 45 λεπτά. Τα αντίστοιχα μέγιστα ποσοστά της μείωση ήταν 0.185 και 0.130 (για την ασβεστούχα βάση περιεκτικότητας 10%) του 0.1% Mn:TiO₂.

4.3 Βιβλιογραφία

- [4.1] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37
- [4.2] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C 1 (2000) 1
- [4.3] H. Tada, M. Tanaka, Langmuir 13 (1997) 360
- [4.4] A. Zaleska, Rec. Pat. Eng. (2008) 157
- [4.5] N.A. Deskins, R. Rousseau, M. Dupuis, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 5891.
- [4.6] A.C.Papageorgiou, N.S. Beglitis, C.L. Pang, G. Teobaldi, G. Cabailha, Q. Chen, A.J.Fisher, W.A. Hofer, G. Thornton, Proc.Natl.Acad.Sci. USA 107 (2010) 2391
- [4.7] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, Jap. J.Appl.Phys. 44 (2005) 8269
- [4.8] T.L. Thompson, J.T. Yates, Chem. Rev. 106 (2008) 4428
- [4.9] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 48 (2003)
- [4.10] J.M. Herrmann, Appl. Catal. B: Environ. 99 (2010) 461
- [4.11] M.Kaneko, I.Okura, Photocatalysis: Science & Technology, Kodansha, Tokyo, 2003
- [4.12] L.G.Devi, N.Kottama, B.N.Murthya, S.G.Kumara, J. Mol. Cat. A: Chem 328 (2010) 44

- [4.13] L.G. Devi, S.G. Kumara, B.N. Murthya, N.Kottama, Catal.Commun. 10 (2009) 794
- [4.14] V.D.Binas, K.Sambani, T.Maggos, A.Katsanaki, G.Kiriakidis, "Synthesis & photocatalytic activity of Mn-doped TiO₂ nanostructured powders under UV & Visible light", Applied Catalysis B: Environmental, Submitted 2011.
- [4.15] Y.V. Pleskov, Soviet Electrochem. 17 (1981) 1
- [4.16] W.Zhou, Q.Liu, Z.Zhu, J.Zhang, J.Phys.D: Appl.Phys. 43 (2010)035301 (6pp)
- [4.17] L.Palmisano, V.Augugliaro, A.Sclafani, M.Schiavello, J. Ph. Chem. A 92 (1988) 6710
- [4.18] M.A. Henderson, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 12062
- [4.19] R. Ullah, J. Dutta, J. Haz. Mat. 156 (2008) 194-200
- [4.20] R. Wang, J. H. Xin, J. Hu, Appl. Surf. Sci. 227 (2004) 312 – 317
- [4.21] H. Lachheb, J. M. Hermman, Appl. Catal. B: Environ. 31 (2001) 145
- [4.22] G. Cerisola, Separ. Purific. Techn. 54 (2007) 382.
- [4.23] C.Cacho, O.Geiss, J.Barrero-Moreno, V.D.Binas, G.Kiriakidis, L.Botalico & D. Kotzias. J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry 222 (2011) 304-306

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Ελπιδοφόρες εφαρμογές των νανοϋλικών TiO_2 αποτελούν η χρήση τους σε χρώματα [5.1], φωτοβολταϊκά, αισθητήρες αερίου, ηλεκτροχρωμία καθώς και φωτοχρωμία [5.2]. Ως καταλύτης, τα TiO_2 νανοϋλικά είναι πολύ σταθερά, μη τοξικά, φτηνά και έχουν υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στην εξάλειψη των ρύπων του αέρα και των υδάτων [5.3]. Μια πολύ σημαντική εφαρμογή του φωτοκαταλυτικού TiO_2 είναι ο καθαρισμός του αέρα εσωτερικού και εξωτερικού χώρου [5.4]. Δύσοσμες ουσίες, όπως αμμωνία, υδρόθειο, φορμαλδεΰδη, ακεταλδεΰδη κλπ., αποτελούν πιθανούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία. Ευτυχώς, αυτές και άλλες επικίνδυνες ενώσεις οξειδώνονται με την παρουσία των νανοϋλικών TiO_2 σε αβλαβείς ουσίες όπως το CO_2 και H_2O υπό την ακτινοβολήση με UV και ορατό φως [5.5-5.16].

Ο καταλυτικός μηχανισμός, όπως αναφέρθηκε, βασίζεται στην διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , αφήνοντας οπές στη ζώνη σθένους. Αυτά τα ηλεκτρόνια (e^-) και οι οπές (h^+) μπορούν να ξεκινήσουν στη συνέχεια οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τα μόρια που προσροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη. Το TiO_2 anatase έχει ένα ενεργειακό χάσμα 3.2 eV και μπορεί να ενεργοποιηθεί από UV ακτινοβολία με μήκος κύματος έως και 387 nm, γεγονός που περιορίζει την εφαρμογή του ως φωτοκαταλύτη παρουσία ορατού φωτός. Ωστόσο, το εμπλουτισμένο με ιόντα μετάλλων, TiO_2 , έχει επανειλημμένα αναφερθεί ότι βοηθά στην επανασύνδεση των φορέων φορτίου και διευκολύνει την απορρόφηση στην ορατή περιοχή, ενισχύοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική δράση του [5.17].

Αυτά τα φωτοκαταλυτικά υλικά μπορούν είτε να ενσωματωθούν σε επιφάνειες σκυροδέματος είτε να εφαρμοστούν ως επιχρίσματα (δηλαδή σε τοίχους, οροφές και δάπεδα), για εφαρμογές απορρύπανσης σε εσωτερικούς χώρους. Μπορούν επίσης να εφαρμόζονται σε εξωτερικούς χώρους (π.χ. πεζοδρόμια, εξωραϊσμό των κτιρίων, χώροι στάθμευσης κλπ.), στη βελτίωση της ποιότητας του αέρα και του αστικού περιβάλλοντος, μέσω της μείωση των

ρυπογόνων παραγόντων. Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική δράση των σκονών από Mn:TiO₂, μέσω της αποικοδόμησης οργανικού και ανόργανου ρύπου, με πηγή ακτινοβολίας υπεριώδης και ορατό φως. Περαιτέρω αναμίξαμε τις παραπάνω φωτοκαταλυτικές σκόνες, με επιστρώσεις ασβεστούχας βάσης και ενσωματώθηκαν σε βάσεις με συγκεντρώσεις 5% και 10%.

Βρέθηκε, ότι η νανοκρυσταλλική σκόνη του Mn:TiO₂ με μέγεθος κρυστάλλου 20-30nm, μπορεί να συντεθεί με μία άμεση και οικονομική διαδικασία. Τα αρχικά χημικά που χρησιμοποιούνται για αυτήν τη διαδικασία μπορούν εύκολα να προμηθευτούν, και είναι φθηνότερα από άλλες εναλλακτικές οργανικές πρόδρομες χημικές ενώσεις, οι οποίες καταλήγουν στις ίδιες σκόνες οξειδίων μετάλλων. Σε όλα τα δείγματα βρέθηκε ότι η κύρια φάση είναι anatase . Η προσρόφηση FT-IR/Vis έδειξε ενισχυμένη sub-band-gap απορρόφηση ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του Mn. Στην αποδόμηση του Μπλε του Μεθυλενίου, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του 0.1% Mn:TiO₂, ήταν μεγαλύτερη από τα άλλα φωτοκαταλυτικά υλικά. Αντίστοιχες δοκιμές, για την απομάκρυνση του NO από το 0.1% Mn:TiO₂, έδειξαν ένα ρυθμό μείωσης 99%, υπό έκθεση σε υπεριώδης και ορατό φως.

Επίσης, βρέθηκε ότι εμπλουτισμένο υλικό με 0.1% Mn σε σκόνη TiO₂ έχει τη μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική απώλεια CH₃CHO παρουσία ορατής ακτινοβολίας. Βρέθηκε ότι αυτή η βελτιστοποιημένη επίδραση, παρά τη ενίσχυση που παρατηρήθηκε στη σχετική απορρόφηση ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του Mn, μειώνεται δραστικά στα υψηλότερα επίπεδα εμπλουτισμού με Mn (1%-33%), λόγω των υψηλών ρυθμών επανασύνδεσης των επαγόμενων ηλεκτρονίων-οπών. Επιπλέον, αποδείχτηκε ότι το CO₂ είναι το κύριο προϊόν αποικοδόμησης της CH₃CHO. Τα επίπεδα CO₂ ήταν τα μεγαλύτερα για τα δείγματα με 0.1% Mn-TiO₂, παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας, σε συμφωνία με τους υψηλότερους ρυθμούς αποσύνθεσης της CH₃CHO.

Εφόσον η παραπάνω διαδικασία αποικοδόμησης, έχει ως αποτέλεσμα κυρίως CO₂ (αέριο, φιλικό προς το περιβάλλον, με μικρή επίδραση στην

υπερθέρμανση του πλανήτη), και παρά τα επιβλαβή ενδιάμεσα προϊόντα (όπως CO και CH₃COOH), είναι αναμενόμενη μια ευρεία εφαρμογή αυτής της διαδικασίας. Συνεπώς, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν υλικά σε μορφή σκόνης από 0,1% Mn-TiO₂, ως φωτοκαταλυτικά πρόσθετα σε διάφορα καθαριστικά μέσα, για την απορρύπανση του αέρα, τόσο σε εξωτερικούς όσο και σε εσωτερικούς χώρους, με δεδομένο ότι τα επίπεδα των ενδεχόμενων βλαβερών συστατικών (CO και CH₃COOH), να διασαφηνιστούν από ανεξάρτητες μελέτες που θα γίνουν στο κέντρο JRC στο ISPRA της Ιταλίας, με χρήση της πιστοποιημένης INDORTRON εγκατάστασης τους, στα πλαίσια του προγράμματος FP7 IP "Clear-up" [5.18].

Επί του παρόντος, λοιπόν, η έρευνα επικεντρώνεται στη βελτίωση της συνθετικής διαδικασίας που χρησιμοποιήσαμε, η οποία σε συνδυασμό με τον περαιτέρω χαρακτηρισμό των σύνθετων νανοδομών και τη χρήση άλλων προσμίξεων (μέταλλα μετάβασης ή μη μεταλλικά) υλικά, αποτελούν μια εκτεταμένη μελέτη για το μηχανισμό αποδόμησης, των πρόσθετων Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (φορμαλδεΐδη, τολουόλιο, βενζόλιο) αλλά και ανόργανων ενώσεων (NO_x και CO), παρουσία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας, για εφαρμογές τόσο σε εξωτερικούς όσο και σε εσωτερικούς χώρους.

Βιβλιογραφία επιλόγου

- [5.1] Braun, J. H.; Baidins, A. ; Marganski, R. E. Prog. Org. Coat. 20 (1992) 105
- [5.2] Hwang, D. K.; Moon, J. H.; Shul, Y. G.; Jung, K. T.; Kim, D. H.; Lee, D. W. J. Sol-Gel Sci. Technol. 26 (2003) 783
- [5.3] L. P. Childs and D. F. Ollis, J. Catal., 66 (1980) 383
- [5.4] Z. Huang, P. C. Maness, D. M. Blake, E. J. Wolfrum, S. L. Smolinski, and W.A. Jacoby, Journal of Photochem. & Photobiol. A, 130 (2000) 163–170
- [5.5] A. L. Pruden and D. F. Ollis., J. Catal., 82 (1983) 404
- [5.6] I. Ait- Ichou, M Formenti, B. Pommier & S. J. Teichner., J.Catal.91(1985)193
- [5.7] S. A. Larson, J. A. Widegren and J. L. Falconer, J. Catal. 157 (1995) 611

- [5.8] J.L. Falconer and K.A. Magrini-Bair. J. Catal. 179 (1998) 171
- [5.9] M.D. Driessen and V.H. Grassian. J. Phys. Chem. B 102 (1998) 1418
- [5.10] D. Brinkley and T. Engel. J. Phys. Chem. B 104 (2000) 9836
- [5.11] M.C. Blount and J.L. Falconer. J. Catal. 200 (2001) 21
- [5.12] T. Tatsuma, S. Tachibana and A. Fujishima. J. Phys.Chem. B 105 (2001) 6987
- [5.13] D. F. Ollis and H. Al-Ekabi, Editors, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, 1993
- [5.14] N. Serpone and E. Pelizzetti, Editors, Photocatalysis – Fundamentals & Applications, Wiley, New York, 1989
- [5.15] Cozzoli P. D.; Comparelli, R.;Fanizza, E.; Curri, M. L.; Agostiano, A., Materials Science Eng., C 23 (2003) 707
- [5.16] Chae, S. Y.; Park, M. K.; Lee, S. K.; Kim, T. Y.; Kim, S. K.; Lee, W. I. Chem. Mater. 15 (2003) 3326
- [5.17] S. Kim, S.J. Hwang and W. Choi, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24260
- [5.18] C. Cacho, O. Geiss, J. Barrero-Moreno, V.D. Binas, G. Kiriakidis, L. Botalico, D.Kotzias, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 222 (2011) 304-306

Ευχαριστίες

Η χρηματοδότηση μέσω του E.C. FP7 “Clear-Up” No 211948 αναγνωρίζεται.



University of Crete

