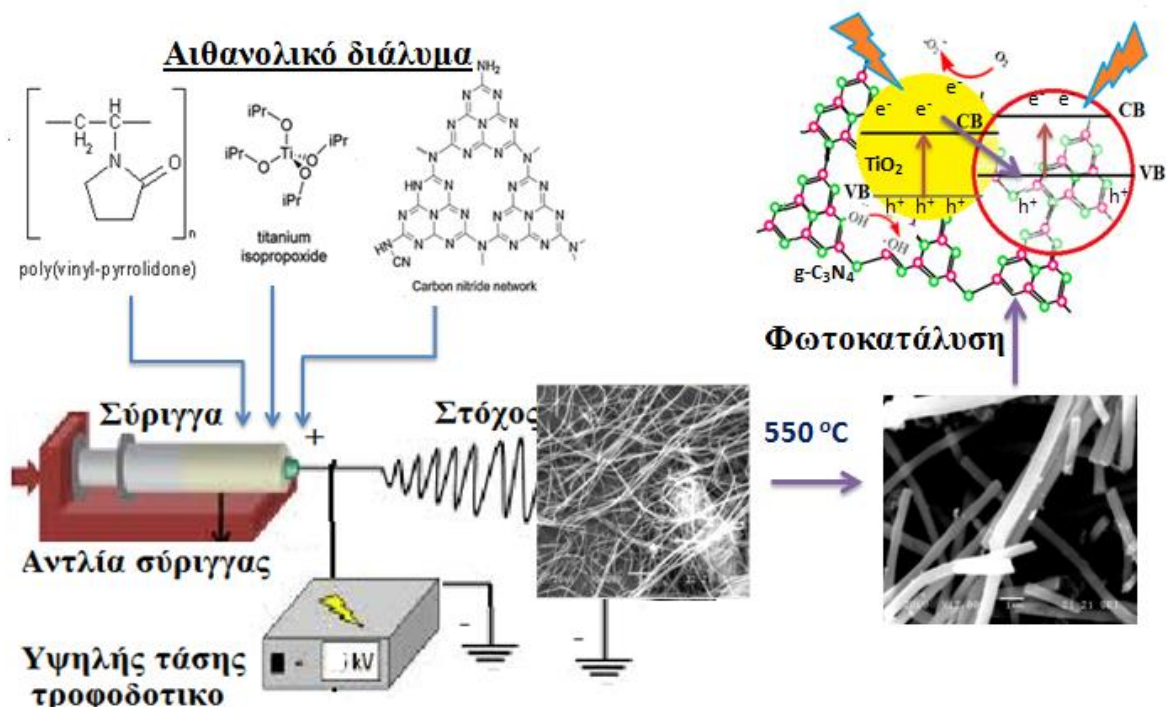


**ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ TiO_2 / g- C_3N_4 ΜΕ
ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ**

**ΜΠΑΪΡΑΜΗΣ ΦΕΙΔΙΑΣ**

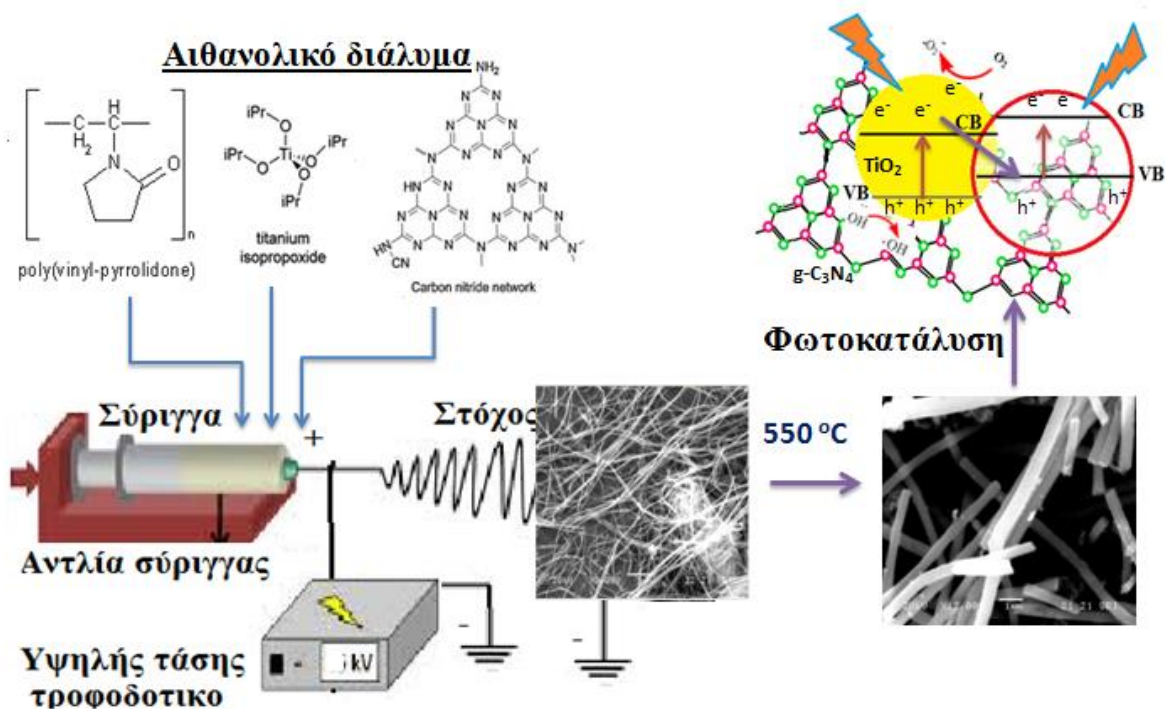
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ TiO_2 / $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ΜΕ
ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ



ΜΠΑΪΡΑΜΗΣ ΦΕΙΔΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018

Εισαγωγή στο Π.Μ.Σ. του κ.:-.....

Επιβλέπον μέλος ΔΕΠ: Βαϊμάκης Τιβέριος, Καθηγητής

Θέμα: Σύνθεση νανοσύνθετων φωτοκαταλυτών $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ με ηλεκτροστατική ινoποίηση, χαρακτηρισμός και φωτοκαταλυτική δραστικότητα.

ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ

1. Βαϊμάκης Τιβέριος, Καθηγητής
2. Πετράκης Δημήτριος, Καθηγητής
3. Κωνσταντίνου Ιωάννης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διατριβής στις:-.....

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας Λέκκα Ελένη, Καθηγήτρια

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο « Σύνθεση φωτοκαταλυτών $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ με ηλεκτροστατική ινοποίηση, χαρακτηρισμός και φωτοκαταλυτική δραστηριότητα», εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Βαϊμάκη Τιβέριου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Βαϊμάκη Τιβέριο για τις υποδείξεις του κατά τη διάρκεια των πειραμάτων όλον αυτό τον καιρό.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνου Ιωάννη για την βοήθεια στη συγγραφή της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής και τον κ. Πετράκη Δημήτριο για τις πολύτιμες συμβουλές του όσον αφορά την ποροσιμετρία αζώτου.

Μέρος των πειραμάτων έγινε στο εργαστήριο κρυσταλλογραφίας του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Ευχαριστώ θερμά την Παπαχριστοδούλου Χριστίνα και τον Γεωργίου Ιωάννη για την ερευνητική τους συνεργασία.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας.

Τέλος, θερμές ευχαριστίες στον αδερφό μου Αντώνη για την πνευματική στήριξη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, πραγματοποιήθηκε σύνθεση ινών διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένο με γραφιτικό νιτρίδιο ($\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$) με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης και ο χαρακτηρισμός των φωτοκαταλυτών στην υγρή φάση και στο ηλιακό φως.

Το $\text{g-C}_3\text{N}_4$ παρασκευάστηκε μέσω θερμικής συμπίκνωσης της ουρίας. Ακολούθως, χρησιμοποιώντας τετραϊσοπροποξειδίο του τιτανίου ως πρόδρομη ένωση του TiO_2 και πολυμερές πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP) με μοριακό βάρος 1.300.000 σε διαλύτη απόλυτης αιθανόλης παρουσία οξικού οξέος για την υδρόλυση του Ti(Pro)_4 παρασκευάστηκαν οι φωτοκαταλύτες (ίνες) με τις ακόλουθες αναλογίες (x%) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, $x = 1\%$, 2.5% και 5% βάρος κατά βάρος (wt%), πυρώθηκαν στους 550°C και ονομάστηκαν GNT1%, GNT2.5%, GNT5%, αντίστοιχα. Ακόμα, παρασκευάστηκαν νανοΐνες TiO_2 χωρίς ενίσχυση ως υλικό αναφοράς της φωτοκαταλυτικής δράσης (TiO_2).

Ο χαρακτηρισμός των φωτοκαταλυτών υλικών πραγματοποιήθηκε με τις εξής τεχνικές: περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης ορατού και υπεριώδους (UV-Vis-DRS), ποροσιμετρία αζώτου, δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), φθορισμομετρίας με τη μέθοδο του υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος για τη ποσοτικοποίηση των ριζών $\cdot\text{OH}$, φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).

Όπως αποδείχθηκε από τις παραπάνω τεχνικές, οι ίνες αποτελούνται κυρίως από την κρυσταλλική φάση του ανατάση ($80.0\text{-}85.1\%$) και σε μικρά ποσοστά από την φάση του ρουτιλίου ($14.9\text{-}20.0\%$), η διάμετρός τους κυμάνθηκε μεταξύ $200\text{-}300$ nm και το ενεργειακό χάσμα των σύνθετων φωτοκαλυτικών υλικών σε όλες τις περιπτώσεις είναι μικρότερο από 3.0 eV, επιβεβαιώνοντας τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης στην ορατή ακτινοβολία. Ακόμα, με τη βοήθεια της ποροσιμετρίας αζώτου, οι φωτοκαταλύτες είναι μεσοπορώδη υλικά τύπου IV (a) με βρόγχο υστέρησης H_3 σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC, ενώ οι ειδικές τους επιφάνειες (S_{BET}) υπολογίστηκαν από $40.0\text{-}47.6$ m^2/g . Επιπλέον, σύμφωνα με την φθορισμομετρία για τον προσδιορισμό των $\cdot\text{OH}$, όσο αυξάνεται το ποσοστό της φόρτισης του $\text{g-C}_3\text{N}_4$ τόσο αυξάνεται και η παραγωγή των ριζών $\cdot\text{OH}$ ακολουθώντας την σειρά $\text{TiO}_2 < \text{GNT1\%} < \text{GNT2.5\%} < \text{GNT5\%}$.

Η φωτοκαλυπτική δραστηριότητα των ινών μελετήθηκε ως προς την αποδόμηση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου (methylene blue, MB) υπό προσομοιωμένη ακτινοβολία ηλιακού φωτός (Suntest, $\lambda > 300 \text{ nm}$, $I = 500 \text{ Wm}^{-2}$) επιβεβαιώνοντας την απόδοση των υλικών και την δυνατότητα χρήσης.

ABSTRACT

In the present thesis, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanofibers have been synthesized via electrospinning technique (25 kV) and the characterization of the photocatalysts was performed in liquid phase and under solar light irradiation.

G- C_3N_4 has been synthesized firstly by thermal condensation process using urea as precursor compound. Then, composite $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanofibers have been synthesized with the following ratios of x% g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, x= 1%, 2.5%, 5% (weight by weight, wt%) nanofibers using tetraisopropoxide as the precursor of TiO_2 and polyvinylpyrrolidone (PVP) polymer (Mw: 1.300.000) in absolute ethanol solvent and acetic acid for the hydrolysis of $\text{Ti}(\text{Pro})_4$. The materials were calcined at 550 °C and named as GNT1%, GNT2.5% and GNT5%, respectively. TiO_2 fibers were also prepared with same procedures and used as reference material.

The characterization of the photocatalysts was performed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), N_2 porosimetry, dynamic light scattering (DLS), fluorescence spectroscopy for the quantification of $\cdot\text{OH}$ radicals by the hydroxyl – terephthalic acid method and Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR).

Based on the results obtained from the previous characterization techniques the produced titania is two-phase and consists mainly of anatase (80.0-85.1%) and in low contents rutile (14.9-20.0%), the diameter of nanofibers varied between 200-300 nm for all samples, the band gap of the photocatalysts was lower than 3.0 eV confirming the shift of the absorption edge of the samples to visible-light region. Furthermore, the photocatalysts are mesoporous materials type VI (a) according to IUPAC classification with specific Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas among 40.0-47.6 m^2/g . Moreover, from the fluorescence measurements, the formation of $\cdot\text{OH}$ radicals increases as the doping percent of g- C_3N_4 in TiO_2 nanofibers also increases, following the trend $\text{TiO}_2 < \text{GNT1\%} < \text{GNT2.5\%} < \text{GNT5\%}$. The photocatalytic activity of the fiber materials was studied against the degradation of methylene blue dye under simulated sunlight irradiation (Suntest, $\lambda > 300 \text{ nm}$, $I = 500 \text{ Wm}^{-2}$) confirming a high photocatalytic performance and their potential for green chemistry and technology applications.

Περιεχόμενα

1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	11
1.1. Το πρόβλημα της έλλειψης νερού.....	11
1.2. Αντιμετώπιση ρύπανσης	11
2. ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ (Π.Ο.Μ.Α.)	13
2.1. Γενικά.....	13
2.2.Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα των Π.Ο.Μ.Α.....	17
3. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	19
3.1. Γενικά.....	19
3.2 Πορεία της διεργασίας.....	21
3.3. Μηχανισμός	21
3.4. Κινητική της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	26
3.5. Επίδραση λειτουργικών παραγόντων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση.....	28
3.5.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος.....	28
3.5.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη.....	29
3.5.3. Επίδραση του pH του διαλύματος	30
3.5.4.Ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και χρόνου ακτινοβολήσης.....	31
3.5.5. Επίδραση οξειδωτικών	31
3.5.6. Επίδραση ανόργανων ιόντων, διαλυτών και χουμικών οξέων.....	32
3.5.7. Επίδραση του οξυγόνου	34
3.6. Πλεονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης	34
3.7. Μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης.....	36
4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ	37
4.1. Γενικά.....	37
4.2 Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2)	39
5. ΓΡΑΦΙΤΙΚΟ ΝΙΤΡΙΔΙΟ ($\text{g-C}_3\text{N}_4$).....	45
6. Ηλεκτροστατική ινοποίηση (electrospinning)	47

6.1. Διαδικασία ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning)	48
6.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροστατική ινοποίηση	50
6.2.1. Παράμετροι του διαλύματος.....	50
6.2.2. Παράμετροι της οργανολογίας της ηλεκτροστατικής ινοποίησης	52
6.3. Διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροστατική ινοποίηση	54
6.4. Εφαρμογές ηλεκτροστατικής ινοποίησης πολυμερικών υλικών	55
7. ΣΤΟΧΟΣ-ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ	56
8. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	57
8.1.Αντιδραστήρια – Συσκευές – Αναλυτικά όργανα.....	57
8.1.1.Αντιδραστήρια	57
8.2. Προετοιμασία δειγμάτων.....	57
8.2.1. Σύνθεση γραφιτικού νιτριδίου ($g-C_3N_4$)	57
8.2.2. Σύνθεση (σύνθετων) υλικών $TiO_2/g-C_3N_4$	58
8.3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	61
8.3.1.Περίθλαση Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD)	61
8.3.2. Φασματοσκοπία υπερώδρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT –IR)	61
8.3.3. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας – Ποροσιμετρία αζώτου (N_2 porosimetry)	62
8.3.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy,SEM)	62
8.3.5. Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης ορατού – υπεριώδους (UV – Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS)	62
8.3.6. ΔυναμικήΣκέδασηΦωτός (Dynamic Light Scattering, DLS)	62
8.3.7. ΘερμικήΑνάλυση (Thermal analysis, TA)	63
8.3.8 Φθορισμομετρία με τη μέθοδο του υδροξυ – τερεφθαλικού οξέος	63
8.4.ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ	64
9.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	67
9.1. Προκαταρκτικά πειράματα.....	67

9.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	68
9.3. Περίθλαση Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD).....	72
9.4. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS)	75
9.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT –IR).....	75
9.6. Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου N ₂ (μέθοδος BET)	80
9.7. Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης ορατού – υπεριώδους (UV – Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS)	85
9.8. Θερμική Ανάλυση (Thermal analysis, TA)	88
9.9. ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΥ-ΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (Photoluminescence technique).	94
9.10. Φωτοκαταλυτικά πειράματα	100
9.10.1. Κινητικές διάσπασης	100
9.11. Προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός των σύνθετων υλικών TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	102
9.12. Επαναχρησιμοποίηση καταλυτών	104
10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	107
11. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	109
12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	110

1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

1.1. Το πρόβλημα της έλλειψης νερού

Το 97.5% της συνολικής υπάρχουσας ποσότητας νερού είναι θαλασσινό. Από το εναπομένον 2.5%, περίπου 70% βρίσκεται σε παγωμένη μορφή στους παγετώνες και το υπόλοιπο υπάρχει ως υγρασία εδάφους ή σε μη προσβάσιμους υπόγειους υδροφορείς. Μόλις 1% είναι διαθέσιμο προς ανθρώπινη χρήση.

Η πρόσβαση σε καθαρό νερό αποτελεί βασική προϋπόθεση για την προώθηση και ενίσχυση της ανθρώπινης υγείας και ποιότητας ζωής. Ωστόσο, περισσότερο από το 40% του συνολικού πληθυσμού της γης καλείται να υποστεί τις συνέπειες από την έλλειψη νερού, εξαιτίας πολιτικών, οικονομικών και κλιματολογικών συνθηκών. Σύμφωνα με πρόσφατα στοιχεία των Ηνωμένων Εθνών (United Nations, UN) 1.1 δισεκατομμύρια άνθρωποι παγκοσμίως δεν έχουν πρόσβαση σε ασφαλές πόσιμο νερό, ενώ περίπου 2.4 δισεκατομμύρια, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων ζει σε αναπτυσσόμενες χώρες της Αφρικής, Ασίας και Λατινικής Αμερικής, ζουν σε συνθήκες υγιεινής που δεν πληρούν τις βασικές προδιαγραφές.

Το διαθέσιμο νερό στον πλανήτη είναι φαινομενικά πάρα πολύ, το μεγαλύτερο όμως μέρος αυτού είναι αλμυρό (θάλασσα 98.78%) και δεν προσφέρεται για τις περισσότερες χρήσεις, ενώ το γλυκό νερό (1.22%) το πιο πολύ (1.195%) είναι παγιδευμένο στα πολικά καλύμματα των πάγων. Επομένως, το τελικά διαθέσιμο γλυκό νερό είναι πολύ ασήμαντο ποσοστό του συνολικού (ποτάμια 0.0014%) που όταν ρυπαίνεται, γίνεται ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις.

1.2. Αντιμετώπιση ρύπανσης

Έως τώρα οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που είχαν ως στόχο την απομάκρυνση καταστροφής του ρυπογόνου φορτίου ή τουλάχιστον την μετατροπή του σε ένα λιγότερο βλαβερό προϊόν, λάμβαναν χώρα μέσα από φυσικοχημικές, θερμικές ή βιολογικές διεργασίες. Ωστόσο, πολλές από αυτές τις τεχνολογίες απλά μεταφέρουν τη ρύπανση από τη μία φάση σε μία άλλη (επιπλευση, κατακρήμνιση, προσρόφηση, αντίστροφη ώσμωση) δίχως να μεταβάλλουν τη χημική σύσταση του αποβλήτου. Οι θερμικές μέθοδοι συνοδεύονται από έκλυση εν δυνάμει

επικίνδυνων αέριων ρύπων (π.χ. διοξίνες), ενώ οι βιολογικές αποδεικνύονται συχνά ανεπαρκείς για την απομάκρυνση τοξικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα. Πέραν τούτου, οι μικροοργανισμοί απαιτούν μεγάλους υδραυλικούς χρόνους παραμονής προκειμένου να εγκλιματιστούν στο απόβλητο που καλούνται να αποδομήσουν. Επίσης, η συμβατική χημική επεξεργασία που περιλαμβάνει τη χρήση «παραδοσιακών» οξειδωτικών ουσιών όπως χλώριο, διοξείδιο του χλωρίου, υπερμαγγανικό κάλιο στην απολύμανση ή απορρύπανση αποβλήτων, ενίοτε δεν είναι αρκετά αποτελεσματική, ενώ πολλές φορές εντείνει το προϋπάρχον πρόβλημα (π.χ. δημιουργία τοξικών οργανοχλωριωμένων ενώσεων). Επιπλέον, απαιτείται η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων αντιδραστηρίων.

Η μεγάλη ετερογένεια στη σύσταση των αποβλήτων οδηγεί συχνά στην επιλογή διαφορετικής μεθόδου αντιμετώπισης για κάθε απόβλητο, που εφαρμόζεται εξειδικευμένα ή σε συνδυασμό με άλλες, απορρίπτοντας την ιδιαίτερα πρακτική λύση της υιοθέτησης μιας και μόνης τεχνολογίας που θα αντιμετωπίζει ταυτόχρονα πολλαπλά προβλήματα ρύπανσης (μείωση οργανικού φορτίου και τοξικότητας, ενίσχυση βιοαποδομησιμότητας, απολύμανση, απομάκρυνση μικρορύπων κ.α.). Η διερεύνηση και ανάπτυξη νέων εναλλακτικών βιώσιμων τεχνολογιών διαχείρισης και επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι πλέον μείζονος σημασίας. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ήδη αναγνωρίσει το σημαντικό ρόλο των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ) και την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας κατά την εφαρμογή τους.

2. ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ (Π.Ο.Μ.Α.)

2.1. Γενικά

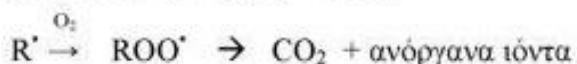
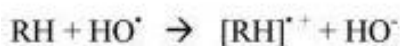
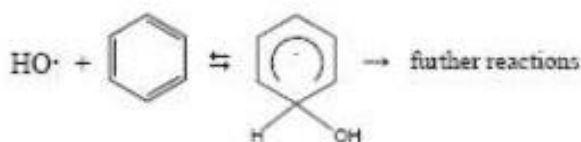
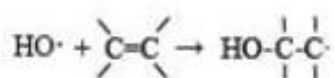
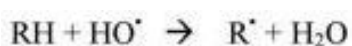
Η συνεχής αύξηση των πηγών ρύπανσης και η προοδευτική εξάντληση της ικανότητας αυτοκαθαρισμού του υδάτινου περιβάλλοντος, σε συνδυασμό με την ευαισθητοποίηση της κοινωνίας για την περιβαλλοντική υποβάθμιση, οδήγησε στην ανάγκη έρευνας, εφαρμογής και ανάπτυξης καινοτόμων μεθόδων για την επεξεργασία των αποβλήτων και την αποδόμηση νέων και αναδυόμενων ρύπων (Konstantinou et al.,2004). Τα τελευταία χρόνια, οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης, Π.Ο.Μ.Α (Advanced Oxidation Processes, AOPs), κερδίζουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας σε παγκόσμιο επίπεδο χρησιμοποιώντας φιλικά προς το περιβάλλον αντιδραστήρια που μπορούν να οδηγήσουν στην ολική οξείδωση των χημικών ειδών ή στη μετατροπή τους σε πλέον ακίνδυνες μορφές μέσω μιας σειράς οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (Antoniopoulou et al.,2012).

Ο όρος «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.)» εισήχθη για πρώτη φορά το 1987 από τον Glaze ως «διεργασίες επεξεργασίας ύδατος σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που πλησιάζουν τις συνθήκες περιβάλλοντος, οι οποίες περιλαμβάνουν την παραγωγή ριζών υδροξυλίου σε επαρκή ποσότητα ώστε να επιτευχθεί ο αποτελεσματικός καθαρισμός του ύδατος». Βασίζονται στην επιτόπια παραγωγή εξαιρετικά δραστικών οξειδωτικών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$) ένα ισχυρό, μη εκλεκτό οξειδωτικό, το οποίο αντιδρά ραγδαία με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις, οξειδώνοντάς τις σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, εξαιτίας του υψηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής (2.8V) που διαθέτει.

Η ρίζα υδροξυλίου αποτελεί το ισχυρότερο γνωστό οξειδωτικό μετά το φθόριο. Μια σημαντική ιδιότητα που το κάνει να ξεχωρίζει σε σχέση με τα λοιπά οξειδωτικά είναι η τάση του να αντιδρά, μη εκλεκτικά, με όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους, ακόμη και αυτούς που είναι αρκετά σταθεροί στη χημική οξείδωση. Οι περισσότερες αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα που συμμετέχουν ρίζες υδροξυλίου έχουν σταθερές αντίδρασης της τάξης των 10^6 έως $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^{5.6}.

Ανάλογα με τη φύση της οργανικής ένωσης ποικίλει και ο μηχανισμός με τον οποίο δρα η ρίζα υδροξυλίου. Έτσι, στην περίπτωση των αλκανίων και αλκοολών, η οξείδωση λαμβάνει χώρα με την απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου με ταυτόχρονο

σχηματισμό νερού. Στην περίπτωση των ολεφίνων και των αρωματικών ενώσεων γίνεται ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη της ρίζας στον διπλό δεσμό, ενώ δύναται επίσης να γίνει άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων. Με την προσθήκη της ρίζας υδροξυλίου, δημιουργούνται ελεύθερες οργανικές ρίζες ($R\cdot$) οι οποίες αντιδρούν με τη σειρά τους με μοριακό οξυγόνο O_2 παράγοντας περοξειδικές ρίζες ($ROO\cdot$). Κατ' αυτό τον τρόπο ενεργοποιείται ένα σύστημα αλυσιδωτών αντιδράσεων που καταλήγει στην πλήρη ανοργανοποίηση του ρύπου και την παραγωγή CO_2 , H_2O και ανόργανων αλάτων.



Σχήμα 2.1. Παραδείγματα από αντιδράσεις οργανικών μορίων με ρίζες υδροξυλίου ($\cdot OH$) (Βελεγράκη, 2009).

Οι Π.Ο.Μ.Α. είναι κατάλληλες για την αποδόμηση διαλυμένων οργανικών ρύπων όπως αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (τριχλωροαιθάνιο, τριχλωροαιθυλένιο), αρωματικές ενώσεις (βενζόλιο, τολουόλιο), πενταχλωροφαινόλη (PCP), νιτροφαινόλες, επιφανειοδραστικές ουσίες, φυτοφάρμακα κ.λ.π. Επίσης μπορούν να οξειδώσουν ή να ανάγουν ανόργανους ρύπους (π.χ. κυανιούχα, σουλφίδια και νιτρώδη) και βαρέα μέταλλα (π.χ. $Cr(VI)$) κ.α.

Οι Π.Ο.Μ.Α. μπορούν να χωριστούν σε τρεις γενικές κατηγορίες: τις φωτοχημικές, όπου η παρουσία ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί βασικό παράγοντα της δημιουργίας των ριζών υδροξυλίου, τις μη φωτοχημικές και τις ηλεκτροχημικές. Ως πηγές φωτός μπορούν να χρησιμοποιηθούν λαμπτήρες εκπομπής υπεριώδους ή ορατού φωτός, ενώ σε περιπτώσεις δύναται να χρησιμοποιηθεί και το ηλιακό φως. Το στάδιο παραγωγής των ριζών υδροξυλίου αποτελεί την κύρια διαφοροποίηση μεταξύ των ακόλουθων τεχνικών, μιας και ο μηχανισμός της καταστροφικής δράσης των ριζών είναι κοινός σε όλες τις περιπτώσεις.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι διάφορες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης και χωρίζονται ανάλογα με το αν χρησιμοποιούν κάποια πηγή ακτινοβολίας ή όχι (Αντωνοπούλου, 2010).

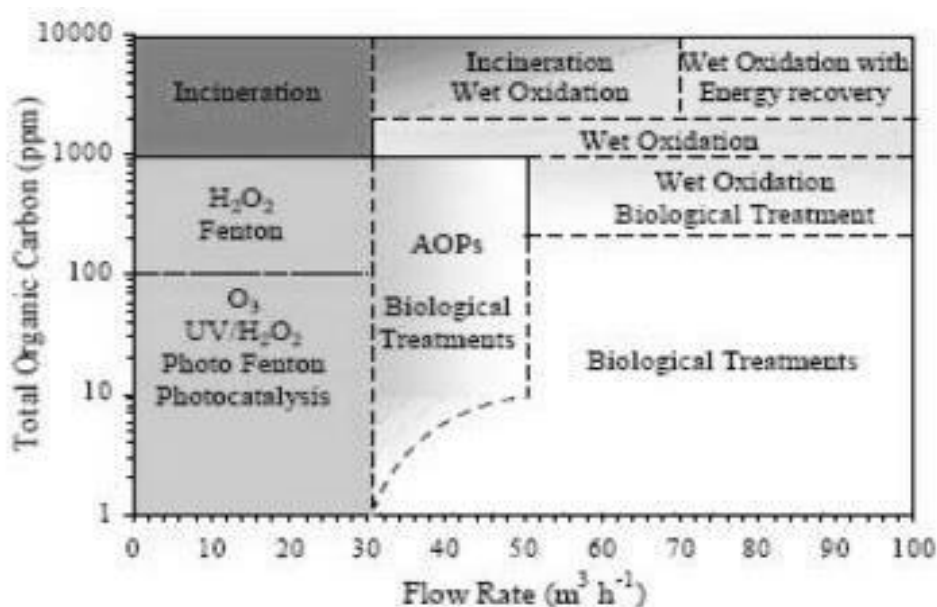
Πίνακας 2.1. Οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης (Αντωνοπούλου,2013)

Φωτοχημικές	Μη Φωτοχημικές	Ηλεκτροχημικές
Φωτόλυση	Οζονόλυση με ή χωρίς H_2O_2	Ανοδική οξείδωση
$O_3/UV-C$	Υγρή οξείδωση (Wet oxidation)	Ηλεκτροχημική-Fenton
$H_2O_2/UV-C$	Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2)	Φώτο-Ηλεκτροχημική-Fenton
Photo-Fenton($Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A,B$)	Ηλεκτροχημική Οξείδωση (Electrochemical oxidation)	
$TiO_2/UV-A$ (photocatalysis)	Ραδιόλυση (Radiolysis)	
Υπό κενό υπεριώδης ακτινοβολία (Vacuum UV,VUV)	Οξείδωση σε Υπερκρίσιμες Συνθήκες(SCWO)	
	Υπέρηχοι	

Επίσης, η ταξινόμηση των Π.Ο.Μ.Α. μπορεί να γίνει ανάλογα με τη φάση στην οποία συμβαίνει η αντίδραση (ομογενής ή ετερογενής) ή ανάλογα με την πηγή παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Έτσι, έχουμε τις Π.Ο.Μ.Α. που βασίζονται στο υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2), το όζον (O_3), τη φωτοκατάλυση, την τεχνολογία υπερήχων, την ηλεκτροχημική οξείδωση, τις «θερμές» Π.Ο.Μ.Α. (υγρή οξείδωση απουσία ή παρουσία καταλύτη και την υπερκρίσιμη υγρή οξείδωση και υγρή περοξειδική οξείδωση).

Αν και η μεγάλη ποικιλία των διαθέσιμων τεχνικών Π.Ο.Μ.Α. σε συνδυασμό με την μικρή εκλεκτικότητα της δράσης των $\cdot OH$ τις καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικές στο χώρο της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, εντούτοις συνοδεύονται και από αρκετά υψηλό λειτουργικό κόστος. Συχνά απαιτείται υψηλή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (λάμπες υπεριώδους) και χημικών αντιδραστηρίων (O_3 , H_2O_2 κ.λ.π.) που περιορίζουν την εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α. κυρίως σε απόβλητα με χαμηλές παροχές

(λιγότερο από $50 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) και χαμηλό οργανικό φορτίο ($<1000 \text{ mgL}^{-1}$). Ωστόσο, η ετερογενής (π.χ. TiO_2 ή άλλοι φωτοκαταλύτες) και ομογενής (π.χ. φωτο-Fenton) φωτοκατάλυση έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, μιας και μπορούν να λάβουν χώρα με την επίδραση του ηλιακού φωτός ($\lambda > 300 \text{ nm}$) που αποτελεί μια ήπια μορφή ενέργειας η οποία είναι άφθονη στη χώρα μας μειώνοντας σημαντικά το οικονομικό κόστος. Κάθε μια από τις Π.Ο.Μ.Α. βρίσκεται σε διαφορετικό επίπεδο ανάπτυξης και εμπορευματοποίησης. Το σχήμα 2.2 παρουσιάζει έναν τεχνολογικό χάρτη όπου φαίνεται το εύρος εφαρμογής κάποιων τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, σε συνάρτηση με το περιεχόμενο οργανικό φορτίο και την παροχή του αποβλήτου. Ο χάρτης παραθέτει τις περιοχές όπου οι συγκεκριμένες τεχνολογίες είναι πιο αποτελεσματικές, ωστόσο θα πρέπει να χρησιμοποιείται ως ενδεικτικός οδηγός.



Σχήμα 2.2. Εύρος εφαρμογής διαφορετικών τεχνολογιών οξειδωσης (Hancock et al., 1999)

2.2.Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα των Π.Ο.Μ.Α.

Η ανάπτυξη των Π.Ο.Μ.Α. και οι συνεχείς εφαρμογές τους οφείλεται σε μια σειρά πλεονεκτημάτων όπως : (Antonopoulou et al., 2013)

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στην μεταφορά του προβλήματος, εφόσον συμβάλλουν στην πλήρη ανοργανοποίηση του ρύπου με τελικά προϊόντα CO₂, H₂O και ανόργανα ιόντα
- Τη μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ρύπων από τις ρίζες υδροξυλίου, επιτρέποντας την εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α. σε όλα σχεδόν τα είδη αποβλήτων που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων με κάποιες από τις προηγμένες τεχνολογίες οξειδωσης διευκολύνει την βιολογική επεξεργασία που ακολουθεί, λόγω της δημιουργίας βιοαποδομήσιμων προϊόντων, αλλά και εξαιτίας της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντο- ανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Χρησιμοποιούν αντιδραστήρια φιλικότερα προς το περιβάλλον
- Οι ρίζες υδροξυλίου είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο με αποτέλεσμα τον μικρό χρόνο της αντίδρασης.
- Δυνατότητα χρήσης ηλιακής ακτινοβολίας, με επακόλουθη μείωση του κόστους για την χρήση τεχνολογίας.

Ωστόσο υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα που θέτουν περιορισμούς όπως:

- Η χρήση μεγάλων ποσοτήτων οξειδωτικών αντιδραστηρίων για απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού ρύπου
- Υψηλό κόστος λόγω της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας για την χρήση πηγών φωτός συνήθως υπεριώδους ακτινοβολίας.

- Η παρουσία ιόντων (π.χ. ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων) ή άλλων ενώσεων (π.χ. χουμικές ή φουλβικές ενώσεις) στα φυσικά νερά ή τα απόβλητα που λειτουργούν ως αποσβέστες για τις $\cdot\text{OH}$ μειώνοντας τους ρυθμούς οξειδωσης.

Σύμφωνα με τα παραπάνω η βέλτιστη εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α. μπορεί να προταθεί ως ένα στάδιο επεξεργασίας, το οποίο θα αποδομεί τους τοξικούς και μη βιοδιασπώμενους ρύπους και εν συνεχεία ο συνδυασμός τους με βιολογικές μεθόδους, προκειμένου να επιτευχθεί το βέλτιστο αποτέλεσμα ως προς την απομάκρυνση των ρύπων με το δυνατότερο χαμηλό κόστος. Σε αυτήν την κατεύθυνση ήδη έχουν ξεκινήσει και καταβάλλονται προσπάθειες με σημαντικές εφαρμογές την τελευταία δεκαπενταετία (Malato et al.,2003).

Οι Π.Ο.Μ.Α. γίνονται όλο και πιο ανταγωνιστικές σε σχέση με τις κλασσικές μεθόδους αντιρρύπανσης, λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας, της ολοένα και εντονότερης επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, καθώς και της ανάγκης επίλυσης και όχι μεταφοράς των εμφανιζόμενων προβλημάτων ρύπανσης.

3. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

3.1. Γενικά

Η ετερογενής φωτοκατάλυση μία από τις πλέον χρησιμοποιούμενες Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.), αποτελεί μια από τις κυριότερες εναλλακτικές τεχνολογίες απομάκρυνσης οργανικών ρύπων τόσο από το νερό όσο και από τον αέρα. Η φωτοκατάλυση μπορεί, επίσης να προσδιοριστεί ως η διεργασία στην οποία η επιτάχυνση της αντίδρασης επιτυγχάνεται όταν ένας ημιαγωγός αλληλεπιδρά με φως επαρκούς ενέργειας (ή συγκεκριμένου μήκους κύματος) για την παραγωγή δραστικών οξειδωτικών ειδών τα οποία μπορούν να οδηγήσουν στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση ενός ρύπου. Κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και για την παραγωγή δραστικών οξειδωτικών ειδών απαιτείται η ταυτόχρονη πραγματοποίηση τουλάχιστον δύο αντιδράσεων. Τυπικά, η πρώτη περιλαμβάνει την οξείδωση των προσροφημένων μορίων νερού από τις φωτοπαραγόμενες οπές και η δεύτερη την αναγωγή ενός δέκτη ηλεκτρονίων (συνήθως του διαλυμένου οξυγόνου) από τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια, για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}^\cdot$) και υπεροξειδικών ανιονικών ριζών ($\text{O}_2^\cdot$) αντίστοιχα (Testino et al., 2007).

Ο όρος φωτοκατάλυση είναι συνδυασμός φωτοχημείας και κατάλυσης κατά την διάρκεια μιας διεργασίας. Σημαίνει, ότι το φως και ένας καταλύτης είναι απαραίτητοι παράγοντες για την πραγματοποίηση ή επιτάχυνση μιας χημικής αντίδρασης. Ο όρος φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διεργασία κατά την οποία ένα υλικό, ενεργοποιείται παρουσία φωτός με αποτέλεσμα την τροποποίηση του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς ο ίδιος να μετασχηματίζεται. Η φωτοκαταλυτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην φωτοκατάλυση γίνεται φωτονική ενεργοποίηση του καταλύτη, σε αντίθεση με την κλασσική κατάλυση, στην οποία η ενεργοποίηση του καταλύτη γίνεται με θερμότητα. Η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί να διακριθεί σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το σημείο που εμφανίζεται η αρχική διέγερση:

✓ Άμεση φωτοκατάλυση ή καταλυτική φωτοαντίδραση (direct catalyzed photoreaction) παρατηρείται όταν ένας ημιαγωγός δέχεται ακτινοβολία καταλλήλου μήκους κύματος και γίνεται διέγερση ηλεκτρονίων από τη στιβάδα αγωγιμότητας στην στιβάδα σθένους με δημιουργία του δραστικού ζεύγους θετικής οπής- ηλεκτρονίου.

✓ Ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση ή φωτοαντίδραση (sensitized photoreaction). Γίνεται με ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού ($\lambda > 420 \text{ nm}$) και περιλαμβάνει τη διέγερση ενός ροφημένου μορίου στον καταλύτη, το οποίο στη συνέχεια αλληλεπιδρά με τη θεμελιώδη κατάσταση του καταλυτικού υποστρώματος.

Μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι η οξειδωση οργανικών ενώσεων στην αέρια φάση, σε νερά και απόβλητα όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες, διοξίνες, πολυχλωρισμένα διφαινύλια (PCB), τασενεργές ουσίες, παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, οργανοφωσφορικές ενώσεις, χρωστικές ουσίες, οργανικά οξέα, κ.α. Έχει διαπιστωθεί, ότι η φωτοκαταλυτική οξειδωση αυτών των ενώσεων οδηγεί σε πλήρη ή σε μερική διάσπαση αυτών, ανάλογα με τον χρόνο αντίδρασης. Ενθαρρυντικά είναι τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικά απόβλητα.

Εκτός από τη δυνατότητα καταστροφής των τοξικών ουσιών οργανικής προελεύσεως, με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι δυνατή και η οξειδωση ανόργανων ιόντων όπως π.χ. τα ιόντα: NH_3 , NO_2^- , CN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ κ.α. Επίσης, η ετερογενής φωτοκατάλυση βρίσκει εφαρμογή και στην απομάκρυνση πολύτιμων αλλά και τοξικών βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα όπως π.χ. του λευκόχρυσου, του χρυσού, του αργύρου, (Pt, Au, Ag) ή του χαλκού, του υδραργύρου, του μόλυβδου, του χρωμίου (Cu^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+6}) κ. ά. Στις περιπτώσεις αυτές τα φωτοδημιουργούμενα e^- ανάγουν το μέταλλο το οποίο και επικάθεται στα σωματίδια του καταλύτη με αποτέλεσμα μαζί με την απομάκρυνση του καταλύτη να λαμβάνει χώρα και η απομάκρυνση του μετάλλου από τα επεξεργασμένα απόβλητα. Επίσης, η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς και στην απολύμανση τόσο του πόσιμου νερού όσο και του αέρα. Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των $\cdot\text{OH}$ σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτική τους δράση επιτρέπει την οξειδωση των οργανικών ρύπων και την ταυτόχρονη προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των μικροοργανισμών. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι αποφεύγεται ο σχηματισμός των χλωριωμένων παραγώγων τα οποία παράγονται κατά την απολύμανση του νερού με χλώριο. Ωστόσο, δεν εμφανίζει υπολειμματική δράση όπως το χλώριο και γι' αυτό το λόγο συχνά χρησιμοποιείται σαν μέθοδος προκατεργασίας, πριν από την χλωρίωση κυρίως για δίκτυα τα οποία δεν είναι καινούρια και έχουν προβλήματα στεγανότητας (Wei et al., 1994, Huang et al., 2000).

3.2. Πορεία της διεργασίας

Η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορα μέσα: στην αέρια φάση, σε οργανική υγρή φάση ή σε υδατικά διαλύματα. Η κλασική ετερογενής καταλυτική οξείδωση μπορεί να διαχωριστεί σε επτά ανεξάρτητα στάδια:

1. Μεταφορά μάζας τους αντιδρώντος (ρύπος) από την ρευστή φάση, δια μέσου της περατωτικής στιβάδας στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη (εξωτερική μεταφορά ή διάχυση).
2. Μεταφορά μάζας του αντιδρώντος από την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη στους πόρους του στερεού (εσωτερική μεταφορά ή διάχυση).
3. Ρόφηση του αντιδρώντος στην επιφάνεια του στερεού
4. Χημική αντίδραση με την στερεή επιφάνεια
5. Εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης από την επιφάνεια του καταλύτη
6. Μεταφορά μάζας των προϊόντων της αντίδρασης από τους πόρους του καταλύτη προς την εξωτερική επιφάνεια
7. Εξωτερική μεταφορά μάζας από την εξωτερική επιφάνεια του στερεού, δια μέσω της περατωτικής στιβάδας προς την κύρια μάζα του ρευστού.

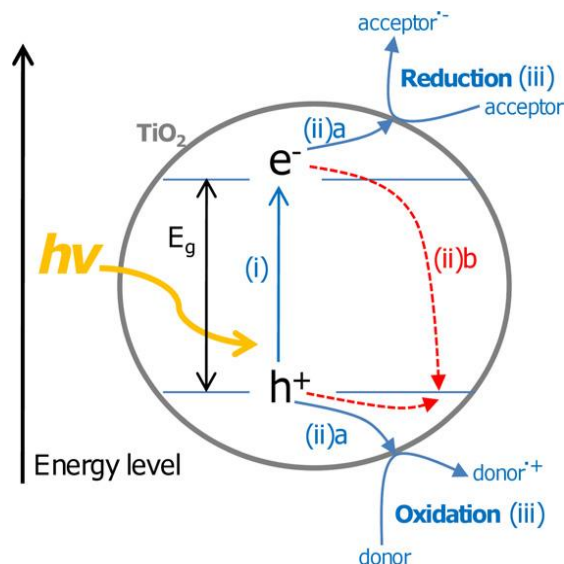
Είναι προφανές ότι τα στάδια 1, 2, 6 και 7 της καταλυτικής διεργασίας λαμβάνουν χώρα και στην φωτοκαταλυτική διεργασία. Τα στάδια της προσρόφησης-εκρόφησης του αντιδρώντος (στάδια 3 και 5) είναι επίσης σημαντικά για την φωτοκατάλυση και εξαρτώνται άμεσα από την ακτινοβολία που εφαρμόζεται. Η ιδιαιτερότητα της φωτοκατάλυσης έγκειται στο βήμα της χημικής αντίδρασης στην επιφάνεια του καταλύτη. Σύμφωνα με τα παραπάνω, μία φωτοκαταλυτική διεργασία είναι όμοια με την συνήθη κατάλυση με την ιδιαιτερότητα ότι η οξειδοαναγωγική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη διεξάγεται μέσω των παραγόμενων ζεύγους θετικής οπής-ηλεκτρονίου ως αποτέλεσμα της διέγερσης του ημιαγωγού από την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία.

3.3. Μηχανισμός

Γενικά η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους τρεις τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική. Λειτουργεί δε κατά τρόπο ανάλογο με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, στα οποία ο φωτισμός ενός ημιαγωγίμου

ηλεκτροδίου, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, παρουσία της κατάλληλης ενέργειας φωτός, δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος (ηλεκτρόνια και οπές). Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωμάτια συνεισφέρουν μέσω των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια. Αντίστοιχα, το κάθε σωματίδιο ημιαγώγιμης κόνεως που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα, λειτουργεί υπό την επίδραση της κατάλληλης ακτινοβολίας από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος.

Πιο αναλυτικά, ξεκινώντας από τις βασικές αρχές ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης των ατόμων, γνωρίζουμε ότι τα άτομα έχουν διακεκριμένα ενεργειακά επίπεδα όπου κατανέμονται τα ηλεκτρόνια. Τα μόρια που περιέχουν όμοια άτομα, λόγω της «απαγορευτικής αρχής του Pauli» η οποία απαγορεύει τους όμοιους κβαντικούς αριθμούς στα ηλεκτρόνια, οδηγούνται σε διαίρεση ενός ατομικού ενεργειακού επιπέδου σε μία ομάδα από πολύ κοντινά ενεργειακά επίπεδα συνήθως τόσα όσα και τα άτομα που συμμετέχουν. Η δομή των στερεών, με ατομική πυκνότητα της τάξεως των 10^{22} ατόμων/cm³, παρουσιάζει τόσο εξαιρετική διαίρεση των ενεργειακών επιπέδων ώστε προκύπτει η δομή των «ζωνών» επιτρεπτής ενέργειας με απειροελάχιστη ή σχεδόν συνεχόμενη κατανομή ενεργειακών επιπέδων μέσα στο κάθε τροχιακό. Για έναν ημιαγωγό, όπως για παράδειγμα το διοξείδιο του τιτανίου, η υψηλότερη ενεργειακά κατειλημμένη ζώνη ονομάζεται «ζώνη σθένους» και η χαμηλότερη ενεργειακά ελεύθερη ζώνη ονομάζεται «ζώνη αγωγιμότητας». Η διαφορά από την ζώνη σθένους μέχρι την ζώνη αγωγιμότητας ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (E_g) και αποτελεί μια περιοχή μη επιτρεπτών ενεργειακών επιπέδων για ένα τέλειο στερεό. Για τους σημαντικότερους ημιαγώγιμους καταλύτες όπως το TiO_2 και το ZnO , το ενεργειακό χάσμα είναι περίπου 3.2 eV. Η ενέργεια αυτή, με βάση την εξίσωση που δίνει την ενέργεια ενός φωτονίου $E = hc / \lambda$ (όπου h = η σταθερά του Planck, c = η ταχύτητα του φωτός και λ = το μήκος κύματος), αντιστοιχεί σε ακτινοβολία με μήκος κύματος μικρότερη από 400 nm.

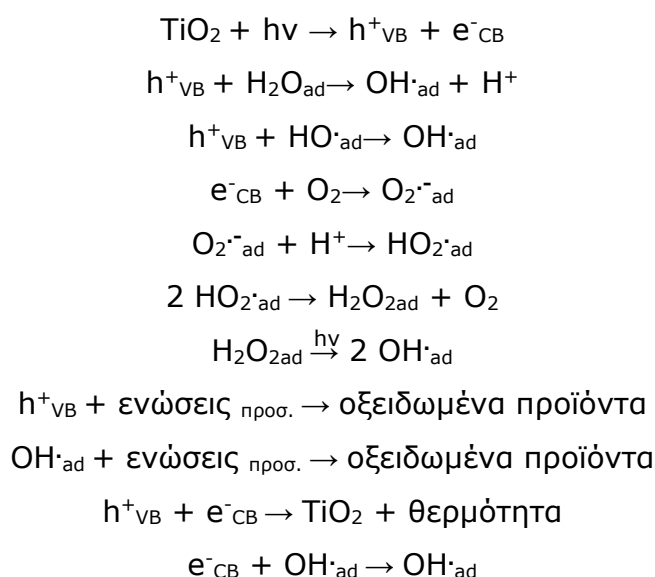


Σχήμα 3.1. Διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών ενός σφαιρικού σωματιδίου TiO_2 (Leary et al., 2010)

Οι ημιαγωγοί μπορούν να δράσουν σαν ευαισθητοποιητές στις υποκινούμενες από το φως οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις λόγω της ηλεκτρονιακής τους δομής η οποία χαρακτηρίζεται από μία συμπληρωμένη ζώνη σθένους και μία ελεύθερη ζώνη αγωγιμότητας. Όταν ένα φωτόνιο με ενέργεια $h\nu$ φτάνει ή ξεπερνάει την ενέργεια του ενεργειακού χάσματος E_g του ημιαγωγού, ένα ηλεκτρόνιο (e^-) διεγείρεται θετικά από την φορτισμένη ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας πίσω του μία οπή (h^+) (Σχήμα 3.1). Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας και οι οπές της ζώνης σθένους μπορούν να επανασυνδυσαστούν στην κυρίως μάζα ή στην επιφάνεια και να διαθέσουν την αποθηκευμένη ενέργεια σαν θερμότητα ή να αντιδράσουν με ηλεκτρονιοδότες ή ηλεκτρονιοδέκτες που είναι προσροφημένοι στην επιφάνεια του ημιαγωγού ή στην περιβάλλουσα ηλεκτρική διεπιφάνεια των φορτισμένων σωματιδίων.

Απουσία κατάλληλων ενώσεων που μπορούν να δράσουν σαν «παγίδες» των ηλεκτρονίων ή των οπών η αποθηκευμένη ενέργεια χάνεται μέσα σε λίγα nanoseconds με τον επανασυνδυασμό. Αντιθέτως, η παρουσία ενώσεων δεκτών/δοτών ηλεκτρονίων (e^-) στο μέσο αντίδρασης οδηγεί σε αντίδραση με τα ηλεκτρόνια ή τις οπές (h^+) εμποδίζοντας τον επανασυνδυασμό τους εκκινώντας οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που οδηγούν στην μετατροπή/διάσπαση των αρχικών ενώσεων. Οι οπές της ζώνης σθένους είναι ισχυρά οξειδωτικά (δυναμικά οξείδωσης από +1.0 μέχρι +3.5 V vs NHE) ανάλογα με τον ημιαγωγό και το pH, ενώ τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας είναι ισχυρά αναγωγικά (από +0.5 μέχρι -1.5 V

vs NHE). Οι περισσότερες αντιδράσεις φωτοαποδόμησης οργανικών ενώσεων χρησιμοποιούν την οξειδωτική ισχύ των οπών είτε άμεσα είτε έμμεσα. Ωστόσο όμως, για να αποφευχθεί η συσσώρευση φορτίου πρέπει να παρέχονται στο σύστημα ενώσεις που μπορούν να αναχθούν, ώστε να αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια. Αντιθέτως στα ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια, λόγω του διαχωρισμού της οξειδωτικής από την αναγωγική δράση, μόνο ένα είδος, το ηλεκτρόνιο ή η οπή, είναι διαθέσιμο για αντίδραση. Στα πολύ λεπτόκοκκα αιωρήματα των ημιαγωγών και τα δύο είδη είναι παρόντα στην επιφάνεια. Επομένως, απαιτείται πολύ σημαντική διερεύνηση, όχι μόνο της οξείδωσης αλλά και της αναγωγής που λαμβάνει χώρα κατά το μηχανισμό (Hoffman et al.,1995). Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης μπορεί να περιγραφεί με τις επόμενες αντιδράσεις (Pera-Titus et al.,2004).



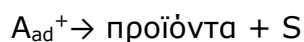
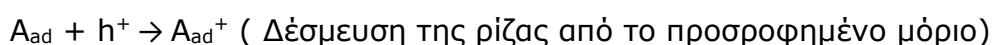
Το πρώτο βήμα είναι η διέγερση του καταλύτη και η δημιουργία του ζεύγους οπών / ηλεκτρονίων. Οι φωτοδημιουργούμενες οπές μπορούν στη συνέχεια να αντιδράσουν με μόρια νερού που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου. Μπορούν επίσης να αντιδράσουν και με προσροφημένα ιόντα υδροξυλίου με αποτέλεσμα και πάλι το σχηματισμό των αντίστοιχων ριζών. Στην επιφάνεια του καταλύτη το οξυγόνο ή άλλοι δέκτες ηλεκτρονίων (π.χ. H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας και ανάγονται. Η αναγωγή του O_2 από τα ηλεκτρόνια οδηγεί στην παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου, το οποίο με τη σειρά του μέσω ομολυτικής φωτοχημικής σχάσης παράγει ρίζες υδροξυλίου.

Στην συνέχεια έχουμε δύο πιθανές περιπτώσεις οξείδωσης των οργανικών ενώσεων από την φωτοκαταλυτική δράση του ημιαγωγού: είτε άμεσα , από τις φωτοδημιουργούμενες οπές, είτε έμμεσα από τις ρίζες υδροξυλίου που παράγονται. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τον επανασυνδυασμό του ζεύγους ηλεκτρονίων / οπών και την αναγωγή των προσροφημένων ριζών υδροξυλίου από τα ηλεκτρόνια αντιστοίχως, είναι υπεύθυνες για την μειωμένη απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής διαδικασίας.

Όσο αφορά την άμεση οξείδωση των ενώσεων από τις οπές ή τις ρίζες $\cdot\text{OH}$ στην επιφάνεια του καταλύτη, προτείνονται δύο διαφορετικοί μηχανισμοί άμεσης φωτοκαταλυτικής οξείδωσης (Pera-Titus et al.,2004).

(α) Ο μηχανισμός Langmuir – Hinshelwood

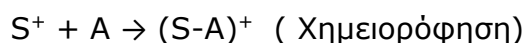
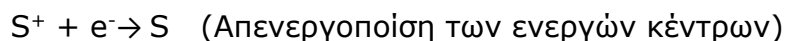
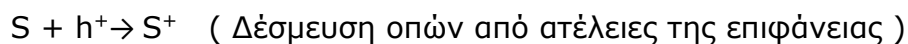
Σύμφωνα με τον μηχανισμό η φωτοεπαγόμενη οπή δεσμεύεται από το προσροφημένο μόριο (A) που πρόκειται να οξειδωθεί και δημιουργείται μια δραστική ρίζα. Από την μία, αυτή η δραστική ρίζα μπορεί να απενεργοποιηθεί κατά τον επανασυνδυασμό από το ηλεκτρόνιο και από την άλλη, η χημική του αντίδραση οδηγεί στον σχηματισμό των προϊόντων ενώ ταυτόχρονα αναγεννάται η αρχική κατάσταση της επιφάνειας του καταλύτη. Οι επόμενες αντιδράσεις περιγράφουν τον μηχανισμό Langmuir – Hinshelwood.



(β) Ο μηχανισμός Eley-Rideal

Ο μηχανισμός αυτός ξεκινάει με την φωτοπαραγωγή ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών και συνεχίζει με την δέσμευση τους από ατέλειες της επιφάνειας του καταλύτη (S). Κατ' αυτόν τον τρόπο παράγονται επιφανειακά ενεργά κέντρα (S^+). Αυτά τα ενεργά επιφανειακά κέντρα αλληλεπιδρούν με τις αντίστοιχες ενώσεις (A) (ρόφηση) σχηματίζοντας είδη όπως $(\text{S}-\text{A})^+$ τα οποία στην συνέχεια αποδομούνται

παράγοντας τα φωτοκαταλυτικά προϊόντα ή μπορούν να επανασυνδυαστούν με τα ηλεκτρόνια οδηγώντας έτσι στην απενεργοποίηση τους. Οι επόμενες αντιδράσεις περιγράφουν τον μηχανισμό Eley-Rideal.



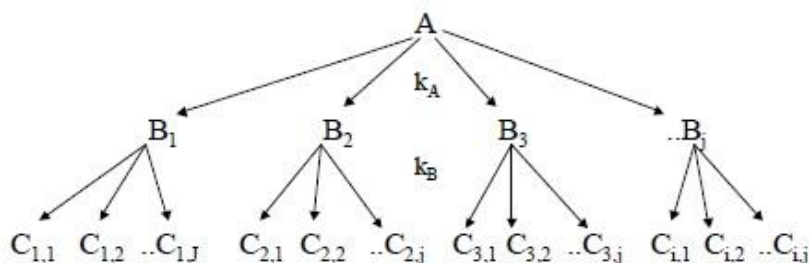
Γενικά δεν είναι ξεκάθαρο πότε επικρατεί ο μηχανισμός της άμεσης οξειδωσης από τις οπές ή της έμμεσης από τις ρίζες $\cdot\text{OH}$. Γενικά, οι οργανικές ενώσεις είναι πιο εύκολο να οξειδωθούν απ' ότι το νερό. Επομένως όταν η συγκέντρωση μιας οργανικής ένωσης είναι μεγάλη και ροφάται σε σημαντικό βαθμό στην επιφάνεια του καταλύτη, αυξάνεται η πιθανότητα άμεσης οξειδωσης από τις φωτοπαραγώμενες οπές (Fujishima et al, 1999).

Ωστόσο όμως η παραγωγή των ριζών υδροξυλίου είναι συνήθως η κύρια οδός οξειδωσης όπως επιβεβαιώνεται και από τα ενδιάμεσα υδροξυλιομένα προϊόντα που παράγονται κατά την φωτοκαταλυτική διαδικασία. Αυτά τα ενδιάμεσα είναι αντίστοιχα με αυτά που παράγονται από την αντίδραση των αντίστοιχων αρωματικών ενώσεων με γνωστές πηγές παραγωγής ριζών υδροξυλίου. Επίσης, μελέτες ESR απέδειξαν την ύπαρξη ριζών υδροξυλίου καθώς και υδροϋπερόξυ ριζών σε υδατικά διαλύματα ακτινοβολούμενων ημιαγωγών όπως π.χ. οξειδίου του τιτανίου (Hoffmann et al, 1995).

3.4. Κινητική της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η περιγραφή της κινητικής που ακολουθείται σε μία διεργασία ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξειδωσης είναι ένα πολύ δύσκολο εγχείρημα. Η δυσκολία προέρχεται από τον διαφορετικό βαθμό αλληλεπίδρασης της ετερογενούς επιφάνειας με το διαλύτη και τα διάφορα υποστρώματα. Αύξηση στην πολυπλοκότητα της διεργασίας, επιφέρει η επίδραση των φωτονίων στις ιδιότητες της επιφάνειας του καταλύτη, για παράδειγμα στην ισορροπία προσρόφησης- εκρόφησης ή στην φύση των καταλυτικών κέντρων. Για τους λόγους αυτούς, η κινητική που παρατηρείται

στην ετερογενή φωτοκατάλυση πρέπει να θεωρείται ως η φαινόμενη κινητική (apparent kinetics). Η φωτοκαταλυτική διαδικασία για την οξείδωση οργανικών ενώσεων, λαμβάνοντας υπόψη τους παραπάνω περιορισμούς, περιγράφεται από το παρακάτω απλοποιημένο μοντέλο:

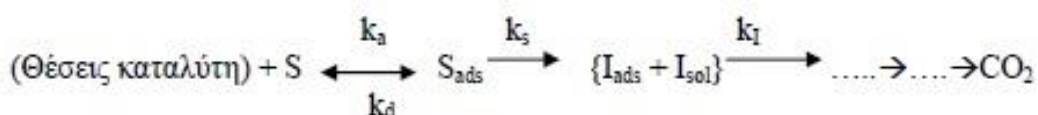


Η σταθερά k_A εκφράζει το άθροισμα των επιμέρους σταθερών ταχύτητας ($k_A = \sum k_{Ai}$) για τις αντιδράσεις μετατροπής από την ένωση A στις αντίστοιχες B_i (i είναι ο αριθμός των πιθανών διαθέσιμων κέντρων αντίδρασης της ένωσης A, από όπου προκύπτουν I ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία συμβολίζονται ως B). Η σταθερά k_B εκφράζει την μακροσκοπική σταθερά ταχύτητας των διαδοχικών και παράλληλων αντιδράσεων καταστροφής των ενδιάμεσα σχηματιζόμενων προϊόντων. Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο ρυθμός καταστροφής του A ή ο ρυθμός σχηματισμού και εξαφάνισης των ενδιάμεσων B, θα δίνεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$[A_{(t)}] = A_{(0)} e^{k_A t}$$

$$[B_{i(t)}] = k_A [A_0] / k_B - k_A \{ e^{k_A t} - e^{k_B t} \}$$

Παρόλο που πολλές από τις οργανικές ενώσεις που μελετώνται δεν παρουσιάζουν προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη στο σκοτάδι, η έκταση της φωτοπροσρόφησης δεν είναι εύκολο να εκτιμηθεί καθ' ότι εξαρτάται από τις ταχύτητες προσρόφησης και εκρόφησης και από άλλες δράσεις που ακολουθούν την προσρόφηση. Έτσι, θεωρώντας ότι υπάρχει πάντα ένα μικρό κλάσμα του οργανικού υποστρώματος πάνω στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, η οξείδωση του οργανικού υποστρώματος S_{ads} από τις ρίζες υδροξυλίου, με το σχηματισμό ενός ή περισσότερων ενδιάμεσων προϊόντων (I_{ads} και I_{sol}), καταλήγοντας τελικά στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, θα περιγράφεται από την εξίσωση:



όπου k_a και k_d οι σταθερές ταχύτητας για τις διεργασίες προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα. Η σταθερά k_s συμβολίζει το άθροισμα των σταθερών ταχύτητας σχηματισμού των ενδιάμεσων προϊόντων και η k_i το άθροισμα των σταθερών ταχύτητας διάσπασης αυτών των ενδιάμεσων.

Η ταχύτητα της παραπάνω εξίσωσης θα δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Ταχύτητα} = k_s K_s N_s [S] / 1 + a K_s [S]$$

Όπου $a = (k_s + k_i) / k_i$,

$K_s = k_a / (k_d + k_s)$ η σταθερά φωτοπροσρόφησης των διαφόρων υποστρωμάτων και

N_s = ο αριθμός των ενεργών κέντρων οξειδωσης

Καταλήγοντας, παρατηρούμε ότι η παραπάνω εξίσωση έχει την μορφή της εξίσωσης Langmuir:

$$\text{Ταχύτητα} = k K C / (1 + K C)$$

Όπου k = η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης

K = η σταθερά προσρόφησης του αντιδρώντος και

C = η συγκέντρωση του.

Για συγκεντρώσεις του αντιδρώντος της τάξης $10^{-3}M$ και χαμηλότερης όπως αυτές που συνήθως ανιχνεύονται σε φυσικά νερά και απόβλητα μπορεί να θεωρηθεί $1 + kC \approx 1$ οπότε η παραπάνω εξίσωση εκφυλίζεται σε μια απλή κινητική πρώτης τάξης $r = kC$.

3.5. Επίδραση λειτουργικών παραγόντων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση

3.5.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος

Η μελέτη της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης είναι ιδιαίτερα σημαντική τόσο για τη διερεύνηση του μηχανισμού όσο και για την πρακτική εφαρμογή της διεργασίας. Γενικά, ο ρυθμός

της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του αρχικού υποστρώματος μέχρι ενός επιπέδου, πέραν του οποίου διαπιστώνεται μείωση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης. Η ταχύτητα της αντίδρασης συνδέεται άμεσα με την πιθανότητα αντίδρασης των σχηματιζόμενων ριζών $\text{HO}\cdot$ και των θετικών ιόντων H^+ με τα μόρια του υποστρώματος (ρύπου). Ως εκ τούτου, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα, αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης σχηματιζόμενων ριζών και των μορίων του ρύπου, με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης. Αντίθετα με περαιτέρω αύξηση του υποστρώματος, η φωτοκαταλυτική απόδοση μειώνεται. Η μείωση αυτή πιθανότατα οφείλεται στη μείωση του ρυθμού σχηματισμού των δραστικών ριζών $\text{HO}\cdot$ καθώς και στο γεγονός ότι στα ενεργά κέντρα του καταλύτη προσροφώνται ανταγωνιστικά με το νερό μόρια του υποστρώματος. Επιπλέον, σε υψηλές συγκεντρώσεις ρύπου και ιδιαίτερα για τις ενώσεις που φέρουν χρωμοφόρες ομάδες, μειώνεται το ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του TiO_2 , λόγω της απορρόφησης φωτονίων από τα μόρια του υποστρώματος (UV screening effect) οδηγώντας στη δημιουργία λιγότερων δραστικών ειδών, $\text{HO}\cdot$ και $\text{O}_2^{\cdot-}$ και ως εκ τούτου στη μείωση της αποδόμησης της διεργασίας (Konstantinou et al., 2004).

3.5.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη

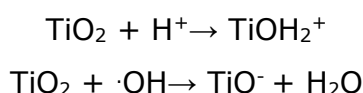
Ο αρχικός ρυθμός φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων σε αιωρήματα έχει βρεθεί ότι είναι απευθείας ανάλογος με τη συγκέντρωση του καταλύτη, μέχρι ενός επιπέδου πέραν του οποίου ο ρυθμός της αντίδρασης γίνεται ανεξάρτητος από αυτή ή μπορεί και να μειώνεται. Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη συνδέεται άμεσα με την παρουσία των ενεργών καταλυτικών κέντρων στην επιφάνεια του TiO_2 καθώς και με τη δυνατότητα διείσδυσης του φωτός στο αιώρημα. Η αρχική αύξηση της ταχύτητας, αποδίδεται στον πολλαπλασιασμό των φωτοενεργών κέντρων και ως εκ τούτου στην αύξηση των δραστικών οξειδωτικών ειδών, κυρίως των $\cdot\text{OH}$, που παράγονται και προσβάλλουν τους οργανικούς ρύπους όσο η ποσότητά του στο αιώρημα αυξάνεται. Από ένα σημείο όμως και μετά, που χαρακτηρίζεται ως βέλτιστο, η προσθήκη καταλύτη δεν επιταχύνει την αποδόμηση καθώς η περίσσεια των σωματιδίων του καταλύτη εμποδίζουν την απορρόφηση των φωτονίων που φθάνουν στο δείγμα και έτσι δεν είναι δυνατόν να ενεργοποιηθεί το σύνολο της ποσότητας του καταλύτη. Επιπλέον, υψηλές συγκεντρώσεις καταλύτη μπορεί να οδηγήσουν σε

αύξηση του σκεδασμού του φωτός και σε συσσωμάτωση των σωματιδίων του, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την ενεργό του επιφάνεια και τα δραστικά κέντρα. Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη εξαρτάται από τη γεωμετρία και τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, από την πηγή της ακτινοβολίας και από την αρχική συγκέντρωση του ρύπου (Konstantinou et al., 2004).

3.5.3. Επίδραση του pH του διαλύματος

Εξαιτίας του αμφοτερικού χαρακτήρα του TiO_2 , όπως και των περισσότερων οξειδίων ημιαγωγών σε υδατικά αιωρήματα, ένας σημαντικός παράγοντας της αντίδρασης που επιδρά στο φορτίο της επιφάνειας των σωματιδίων είναι το pH των αιωρημάτων. Ωστόσο, η ερμηνεία της επίδρασης του pH στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας παρουσιάζει δυσκολία λόγω των πολλών ισορροπιών που μπορούν να μεταβληθούν με τη μεταβολή του (Konstantinou et al., 2004).

Πρώτος παράγοντας που μεταβάλλεται σημαντικά με τη μεταβολή του pH είναι η κατάσταση ιοντισμού της επιφάνειας του καταλύτη. Στην περίπτωση του TiO_2 της εταιρείας Degussa (P-25), όπου το ισοηλεκτρικό σημείο έχει προσδιοριστεί σε pH 6.8, σε τιμές pH μικρότερες από 6.8, επικρατούν οι θετικά φορτισμένες ομάδες και ευνοείται η προσρόφηση αρνητικά φορτισμένων μορίων. Αντίθετα, σε pH μεγαλύτερο από 6.8 επικρατούν οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες και άρα αυξάνει η έκταση της προσρόφησης θετικά φορτισμένων μορίων (Konstantinou et al., 2004).



Κατά συνέπεια, το επιφανειακό φορτίο του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά το στάδιο της προσρόφησης του υποστρώματος, το καθοριστικό δηλαδή στάδιο για τη φωτοκαταλυτική πορεία της αντίδρασης.

Κατά δεύτερο λόγο, το pH του διαλύματος επηρεάζει τη δημιουργία ριζών $\text{HO}^\cdot$ που προκύπτουν από την αντίδραση μεταξύ των φωτοπαραγόμενων οπών και ιόντων υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$). Σε χαμηλές τιμές pH οι οπές αποτελούν τα κύρια οξειδωτικά μέσα, ενώ σε ουδέτερες ή υψηλές τιμές pH επικρατεί η παρουσία ριζών $\cdot\text{OH}$ μέσω των οποίων πραγματοποιείται η φωτοκαταλυτική διαδικασία. Αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης έχει παρατηρηθεί σε αλκαλικά διαλύματα καθώς ευνοείται ο

σχηματισμός ριζών $\cdot\text{OH}$ αφού περισσότερα OH^- είναι διαθέσιμα στην επιφάνεια του TiO_2 . Ένας άλλος τρόπος επίδρασης της τιμής του pH σχετίζεται με την τάση των σωματιδίων του TiO_2 να συσσωματώνονται σε όξινες συνθήκες με αποτέλεσμα τη μείωση της επιφάνειας που είναι διαθέσιμη για την προσρόφηση του ρύπου και κατά συνέπεια της αποτελεσματικής απορρόφησης των φωτονίων (Konstantinou et al., 2004).

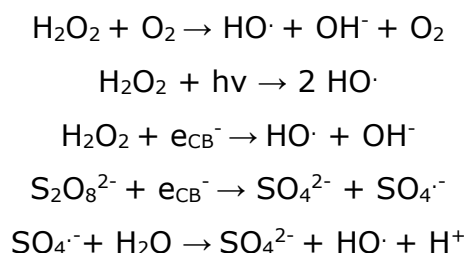
3.5.4. Ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και χρόνου ακτινοβολήσης

Όσον αφορά στην ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, συνοψίζοντας τις μέχρι τώρα ερευνητικές μελέτες έχει αποδειχθεί ότι σε χαμηλή ένταση φωτός ($0\text{--}20\text{ mWcm}^{-2}$) η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε μέτρια ένταση φωτός ($\approx 25\text{ mWcm}^{-2}$) η ταχύτητα είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της έντασης του φωτός ενώ σε μεγάλη ένταση φωτός η ταχύτητα είναι ανεξάρτητη της έντασης του φωτός. Η παραπάνω επίδραση της έντασης του φωτός στην ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης οφείλεται στον ανταγωνισμό ανάμεσα στο σχηματισμό και την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής. Σύμφωνα με μελέτες σε χαμηλή ένταση επικρατεί ο σχηματισμός φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων-οπών, ενώ όσο αυξάνεται η ένταση του φωτός, η επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής δρα ανταγωνιστικά προς το μηχανισμό σχηματισμού. Επιπλέον, σε υψηλές εντάσεις, η προσφερόμενη ακτινοβολία δε μπορεί να απορροφηθεί εξ ολοκλήρου από το διαθέσιμο φωτοκαταλύτη, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης (Konstantinou et al., 2004).

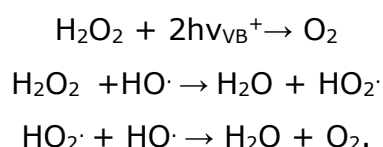
3.5.5. Επίδραση οξειδωτικών

Γενικά, η προσθήκη οξειδωτικών αντιδραστηρίων, όπως το H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, επιδρά θετικά στη φωτοαποικοδόμηση οργανικών ενώσεων διαφόρων χημικών κατηγοριών (Konstantinou et al., 2004, Ahmed et al., 2011). Παρουσία φωτοκαταλυτικών τα οξειδωτικά μέσα αντιδρούν με τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια δρώντας ως παγίδες και αναστέλλουν τον επανασυνδυασμό τους στην επιφάνεια του καταλύτη και οδηγούν ταυτόχρονα στον σχηματισμό ενδιάμεσων δραστικών οξειδωτικών ριζών

(π.χ. $\text{HO}\cdot$ και $\cdot\text{SO}_4^-$) σύμφωνα με τις αντιδράσεις που ακολουθούν (Konstantinou et al., 2004):



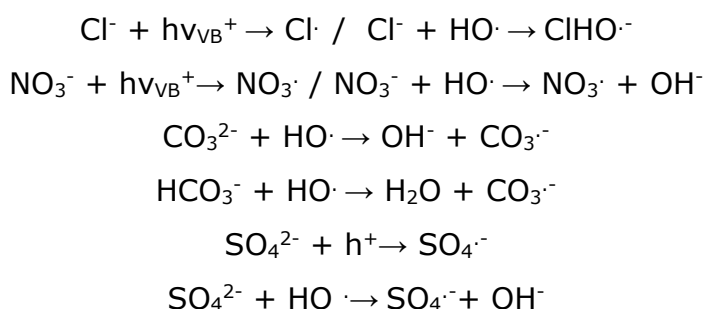
Σε μεγάλες συγκεντρώσεις, το υπεροξείδιο του υδρογόνου δεν επιφέρει περεταίρω βελτίωση του ρυθμού αποδόμησης καθώς μπορεί να δράσει ως παγίδα των ριζών $\text{HO}\cdot$ και των οπών σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις. Επιπλέον, το H_2O_2 μπορεί να προσροφηθεί στα σωματίδια του TiO_2 και να τροποποιήσει τα επιφανειακά χαρακτηριστικά τους οδηγώντας σε μείωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2 (Konstantinou et al., 2004).



3.5.6. Επίδραση ανόργανων ιόντων, διαλυτών και χουμικών οξέων

Η παρουσία ιόντων, οργανικών διαλυτών και χουμικών οξέων, συστατικών που συχνά συνυπάρχουν με τους ρύπους στα φυσικά ύδατα και απόβλητα έχει αποδειχθεί να επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Οι ενώσεις αυτές είτε συναγωνίζονται με τα μόρια των οργανικών ουσιών προκειμένου να προσροφηθούν στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του καταλύτη είτε απενεργοποιούν τον καταλύτη, μειώνοντας το ρυθμό διάσπασης των ρύπων. Πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι οργανικοί διαλύτες όπως ακετονιτρίλιο και αιθανόλη επιφέρουν σημαντική μείωση στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Όμοια, η παρουσία ανόργανων ιόντων στο φωτοκαταλυτικό σύστημα οδηγεί κατά κανόνα σε μειωμένους ρυθμούς αποδόμησης, οι οποίοι σχετίζονται με την ιδιότητα των ανιόντων να δρουν σε παγίδες των οπών και των ριζών $\text{HO}\cdot$ (Konstantinou et al., 2004). Από τα ανιονικά είδη που έχουν μελετηθεί (με προσθήκη HCl , NaCl , NaNO_3 , H_3PO_4 και NaHCO_3), το Cl^- παρουσίασαν τη μεγαλύτερη αναστολή ακολουθούμενο από PO_4^{3-} . Ο σχηματισμός ανόργανων ιοντικών ριζών (π.χ.

$\text{Cl}^\cdot, \text{NO}_3^\cdot$) που λαμβάνει χώρα μέσω της αντίδρασης των ανιόντων με τις οπές και τις ρίζες $\text{HO}^\cdot$, δεν επιταχύνει τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση καθώς οι παραγόμενες ρίζες παρουσιάζουν μικρότερη οξειδωτική ικανότητα από τις $\text{HO}^\cdot$ και h^+ . Παράλληλα, η ισχυρή προσρόφηση των ανιόντων στην επιφάνεια του καταλύτη αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης (Konstantinou et al., 2004).



Η παρουσία χουμικών οξέων στα φωτοκαταλυτικά συστήματα, επιδρά συνήθως αρνητικά, προκαλώντας μείωση του ρυθμού αποικοδόμησης των οργανικών ενώσεων. Η αρνητική επίδραση των χουμικών οξέων σχετίζεται αφενός με την προσρόφηση τους στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία και οδηγεί σε κατάληψη των ενεργών κέντρων του καταλύτη, δρώντας ανταγωνιστικά ως προς τα μόρια της οργανικής ένωσης-ρύπου και αφετέρου με τη δράση τους ως οπτικό φίλτρο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, παρεμποδίζοντας την αποτελεσματική απορρόφησή της από τον καταλύτη (Konstantinou et al., 2004).

Επιπλέον, η επίδραση διάφορων μεταλλικών ιόντων (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} και Cd^{2+}) έχει μελετηθεί και έχει βρεθεί μια διπλή δράση για ορισμένα από αυτά. Η επίδρασή τους εξαρτάται από τον τύπο της οργανικής ένωσης και μπορεί να επιταχύνουν ή να επιβραδύνουν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση. Για παράδειγμα, η προσθήκη Cu^{2+} και Fe^{3+} βρέθηκε να μειώνει την αναγωγή του O_2 από τα e^- , παρεμποδίζοντας ταυτόχρονα την επιβράδυνση της φωτοαποικοδόμησης (Konstantinou et al., 2004). Αντιθέτως, προσθήκη συγκεκριμένων μεταλλικών ιόντων όπως Fe^{3+} και Cu^{2+} σε πειράματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του ζιζανιοκτόνου glyphosate και διαφόρων φαινολικών ενώσεων έχει βρεθεί να επιταχύνουν τη διεργασία λόγω παγίδευσης των e^- από τα μεταλλικά ιόντα που ευνοεί την αναστολή της επανασύνδεσης $\text{h}^+ - \text{e}^-$ και τη δημιουργία δραστικών ειδών όπως $\text{HO}^\cdot$ και $\text{O}_2^\cdot$ (Ahmed et al., 2010 και Shif et al., 2007). Άλλες φωτοκαταλυτικές μελέτες χρωστικών απέδειξαν ότι ιόντα όπως το Zn^{2+} , Cd^{2+} , και Al^{3+} επηρεάζουν πολύ λίγο τη

φωτοαντίδραση μεταβάλλοντας την έκταση της προσρόφησης της οργανικής ένωσης στον καταλύτη (Konstantinou et al., 2004).

3.5.7. Επίδραση του οξυγόνου

Το οξυγόνο είναι ουσιαστικής σημασίας για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων. Το διαλυμένο μοριακό οξυγόνο ως ένα έντονα ηλεκτρονιόφιλο είδος έχει την ικανότητα να δεσμεύει ηλεκτρόνια παρεμποδίζοντας την επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων καθώς επίσης να μετέχει σε αντιδράσεις παραγωγής δραστικών ειδών όπως $\text{HO}^\bullet$, H_2O_2 , $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Malato et al., 2009). Δεδομένης της στοιχειομετρίας της συνολικής αντίδρασης ανοργανοποίησης ενός οργανικού ρύπου η παρουσία του οξυγόνου είναι αναγκαία και δεν δρα ανταγωνιστικά με τα υπόλοιπα αντιδρώντα κατά την προσρόφησή τους στην επιφάνεια του καταλύτη απ' ότι η αναγωγή. Ωστόσο η ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, η οποία αυξάνεται παρουσία μοριακού οξυγόνου, δεν διαφοροποιείται σημαντικά κατά τη χρήση αέρα ($P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ bar}$) ή καθαρού οξυγόνου ($P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$) (Malato et al., 2009). Σημαντικό μειονέκτημα του οξυγόνου αποτελεί η μικρή διαλυτότητά του ($\approx 8 \text{ mgL}^{-1}$) σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας με αποτέλεσμα πολλές φορές να κρίνεται αναγκαία η προσθήκη οξειδωτικών ειδών όπως H_2O_2 , προκειμένου να αποτραπεί η επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ζευγών οπών-ηλεκτρονίων (Herrmann, 1995).

3.6. Πλεονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης

Τα πλεονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης παρουσία ημιαγωγών, έναντι των συνήθων αντιρυπαντικών μεθόδων, μπορούν να συνοψιστούν ως εξής (Kabra et al, 2004, Wang et al, 1999, Pelizzetti et al, 1990):

- Προκαλεί μη επιλεκτικά, πλήρη διάσπαση των οργανικών ρύπων σε αντίθεση με άλλες μεθόδους (π.χ. προσρόφηση) οι οποίες απλά μεταφέρουν τους ρύπους από την μία φάση στην άλλη.
- Η αποτελεσματικότητα της στηρίζεται κυρίως στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο.

- Τα ημιαγώγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες (συνήθως οξειδία των μετάλλων) είναι γενικά αβλαβείς ενώσεις.
- Χρησιμοποιούνται ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.
- Απαιτούνται μικροί χρόνοι αντίδρασης.
- Η δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων είναι ελάχιστη.
- Η αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων μπορεί να επιτευχθεί από το οξυγόνο του αέρα χωρίς την προσθήκη κάποιου άλλου οξειδωτικού, αν και σε πολλές περιπτώσεις γίνεται ταυτόχρονη χρήση οξειδωτικών όπως τα H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ και O_3 για την αύξηση της ταχύτητας αποικοδόμησης.
- Αξιοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία. Αυτή η παράμετρος είναι πολύ σημαντική, ειδικά για της μεσογειακές χώρες με μεγάλη ηλιοφάνεια όπως η Ελλάδα.
- Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται περισσότερο, το TiO_2 , είναι ανθεκτικός στην φωτοδιάβρωση, μη τοξικός, φθηνός και αδιάλυτος σε μεγάλη περιοχή του pH.
- Επιτυγχάνεται οξείδωση των οργανικών ρύπων ακόμα και σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων (ppb).
- Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες δεν υπόκεινται σε περιορισμούς αντιδραστήρων αφού μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε με την μορφή αιωρήματος είτε με την ακινητοποίηση τους σε μεμβράνες ή άλλα αδρανή υποστρώματα. Συνέπεια των παραπάνω είναι ο σχεδιασμός κατάλληλων αντιδραστήρων που εκμεταλλεύονται αποδοτικότερα την ηλιακή ακτινοβολία.

Μπορεί να εφαρμοστεί στην υδατική αλλά και στην αέρια φάση.

3.7. Μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξειδωσης

Κύρια μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι:

- ο δύσκολος διαχωρισμός των σωματιδίων του ημιαγωγού μετά το τέλος της διεργασίας όταν χρησιμοποιείται με τη μορφή αιωρήματος οπότε κρίνεται αναγκαία και η ύπαρξη ενός επιπλέον σταδίου επεξεργασίας για το διαχωρισμό του καταλύτη (Seabra et al.,2011) και

- η εκμετάλλευση μόνο του 5% της ηλιακής ακτινοβολίας όταν χρησιμοποιείται το TiO_2 ως φωτοκαταλύτης καθώς για την ενεργοποίηση του απαιτούνται φωτόνια με μήκη κύματος $<400 \text{ nm}$ (Chen et al.,2013).

4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

4.1. Γενικά

Ο όρος φωτοκαταλύτες στην ετερογενή φωτοκατάλυση, αναφέρεται στα στερεά τα οποία μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν έχουν καταναλωθεί μετά το τέλος της συνολικής αντίδρασης. Συνήθως τέτοιοι καταλύτες είναι τα ημιαγώγιμα στερεά. Ωστόσο ένας φωτοκαταλύτης θεωρείται ικανός όταν συγκεντρώνει ορισμένα χαρακτηριστικά όπως:

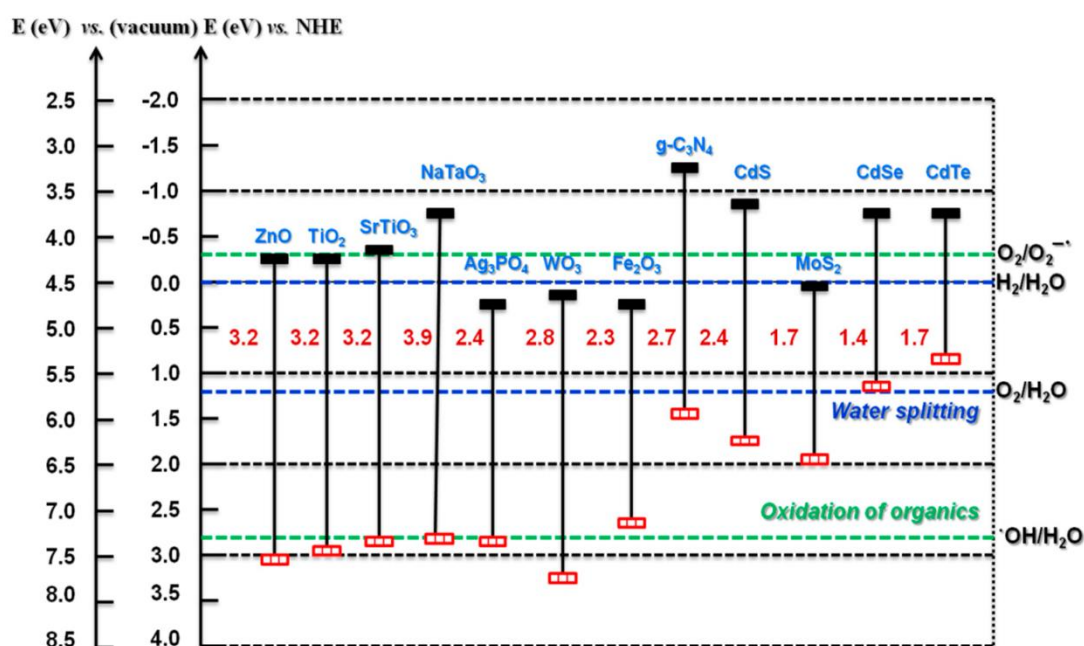
- ✓ Να είναι φωτοενεργός, δηλαδή να μπορεί να ενεργοποιηθεί παρουσία ακτινοβολίας.
- ✓ Να μπορεί να χρησιμοποιεί ορατό φως ή/ και εγγύς υπεριώδες.
- ✓ Να είναι βιολογικά αδρανής.
- ✓ Να είναι σταθερός (π.χ. να μην υφίσταται διάβρωση ή φωτοδιάβρωση).
- ✓ Να έχει χαμηλό κόστος.
- ✓ Να μην είναι τοξικός.

Σύμφωνα με το πρώτο χαρακτηριστικό, για να είναι ένας ημιαγωγός φωτοχημικά ενεργός ώστε να μπορεί να εκκινήσει οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις θα πρέπει το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοδημιουργούμενης οπής να είναι επαρκώς θετικό ώστε με βάση τον μηχανισμό που αναφέρθηκε παραπάνω, να μπορούν να δημιουργηθούν ρίζες υδροξυλίου οι οποίες στη συνέχεια, θα μπορούν να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις. Επίσης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φωτοδημιουργούμενου ηλεκτρονίου θα πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό ώστε να μπορεί να ανάγει το προσροφημένο οξυγόνο (Bhatkhande et al., 2001).

Σαν φωτοκαταλύτες στην ετερογενή φωτοκατάλυση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ημιαγωγοί όπως το TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , ZnS , SrTiO_3 , SnO_2 , WSe_2 , Fe_2O_3 κ.α. Στον πίνακα 4.1. και στο σχήμα 4.1. δίνονται τα ενεργειακά χάσματα η θέση του χάσματος και τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των ζευγών $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^\bullet$ και $\text{O}_2 / \text{HO}_2^\bullet$.

Η οξείδωση πολλών ρύπων, ιδίως των οργανικών ενώσεων απαιτεί υψηλά δυναμικά οξειδοαναγωγής με αποτέλεσμα η θέση της ζώνης σθένους να πρέπει να είναι αρκετά θετική όπως συμβαίνει με το TiO_2 και το CdS . Σε αυτές τις περιπτώσεις,

οι φωτοδημιουργούμενες οπές θα έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να μπορούν να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις μέσω του σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου. Παρ' όλα αυτά κάποιοι από τους καταλύτες δεν παρουσιάζουν σταθερότητα μεγάλης διάρκειας σε υδάτινο μέσο, κυρίως οι CdS και ZnO. Επίσης, η ταχύτητα φωτοοξείδωσης είναι αργή για άλλους καταλύτες όπως ο n-Si. Τα σουλφίδια μετάλλων είναι επίσης ασταθή καθ' ότι υφίστανται φωτοανοδική διάβρωση, ενώ ο $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ υφίσταται φωτοκαθοδική διάβρωση. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής πρέπει να βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγίμου φωτοκαταλύτη.



Σχήμα 4.1. Θέση του ενεργειακού χάσματος και των ζευγών $\text{OH}\cdot/\text{H}_2\text{O}$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ και $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ διαφόρων ημιαγωγών (Kumar et al., 2018).

Πίνακας 4.1. Ενεργειακό χάσμα και μήκος κύματος ακτινοβολίας που απαιτείται για την ενεργοποίηση συγκεκριμένων φωτοκαταλυτών (Malato et al., 2003)

Υλικό	Ενεργειακό χάσμα (eV)	Μήκος κύματος για την ενεργοποίηση (nm)
SnO ₂	3.9	318
ZnS	3.7	336
SrTiO ₃	3.4	365
BaTiO ₃	3.3	375
ZnO	3.2	380
TiO ₂ (ρουτίλιο)	3.0	390
TiO ₂ (ανατάσης)	3.2	380
WO ₃	2.8	443
CdS	2.5	497
GaP	2.3	540
Fe ₂ O ₃	2.2	565
CdO	2.1	590
CdSe	1.7	730
GaAs	1.4	887

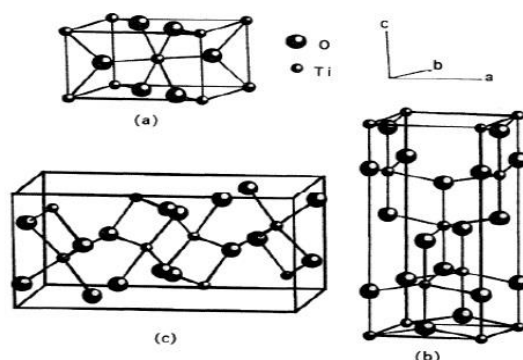
4.2 Διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂)

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, ο πιο πολυχρησιμοποιημένος καταλύτης είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂). Το διοξείδιο του τιτανίου παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα έναντι των άλλων καταλυτών τα οποία είναι (Konstantinou et al., 2003):

- Υψηλή σταθερότητα
- Καλή απόδοση
- Χαμηλό κόστος
- Βιολογικά αδρανής
- Μη τοξικός

Το ημιαγώγιμο αυτό στερεό μπορεί να βρίσκεται σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές:

- Ρουτίλιο (rutile). Η δομή αυτή είναι πιο σταθερή στις υψηλές θερμοκρασίες και γι' αυτό το λόγο μπορεί να βρεθεί ακόμα και σε πυριγενή πετρώματα.
- Ανατάσης (anatase). Αυτή η δομή είναι πιο σταθερή στις χαμηλές θερμοκρασίες (αλλά και οι δύο δομές ανήκουν στο τετραγωνικό κρυσταλλικό σύστημα) και
- Μπρουκίτης (brookite). Η δομή αυτή βρίσκεται σε διάφορα ορυκτά και ανήκει στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα.



Σχήμα 4.2. Κρυσταλλική δομή (α) ανατάσης, (β) ρουτίλιο, (γ) μπρουκίτης, (Συρροκώστας, 2007).

Οι δύο τετραγωνικές κρυσταλλικές δομές είναι οι πιο συνηθισμένες καθ' ότι είναι και πιο εύκολο να παρασκευαστούν. Το διοξείδιο του τιτανίου που χρησιμοποιείται περισσότερο σε βιομηχανικά προϊόντα, όπως π.χ. οι βαφές, είναι του τύπου του ρουτιλίου (Fujishima et al., 1999).

Η δομή του ρουτιλίου έχει διαπιστωθεί από πολλούς ερευνητές ότι είναι φωτοκαταλυτικά ανενεργή ή τουλάχιστον, λιγότερο δραστική δομή. Η δομή του ανατάσης αντιθέτως, θεωρείται η πιο δραστική και φωτοκαταλυτικά ενεργή δομή του διοξειδίου του τιτανίου. Λόγω του ότι μπορεί να παρασκευαστεί σε χαμηλότερες

θερμοκρασίες (<600°C), παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια και μεγαλύτερη πυκνότητα ενεργών κέντρων στην επιφάνεια, τα οποία είναι διαθέσιμα για προσρόφηση και κατάλυση (Hermann, 1999).

Στον πίνακα 4.2 γίνεται σύγκριση των βασικών ιδιοτήτων των δύο τύπων του διοξειδίου του τιτανίου, του ανατάση και του ρουτίλιου (Fujishima et al., 1999).

Πίνακας 4.2. Σύγκριση του ανατάση με το ρουτίλιο (Fujishima et al.,1999)

Ιδιότητες	Ρουτίλιο	Ανατάσης
Κρυσταλλική δομή	Τετραγωνικό σύστημα	Τετραγωνικό σύστημα
Σταθερά κρυσταλλικού πλέγματος a	4.58 Å	3.78 Å
Σταθερά κρυσταλλικού πλέγματος c	2.95 Å	9.49 Å
Ειδικό βάρος	4.2	3.9
Δείκτης διάθλασης	2.71	2.52
Σκληρότητα	6.0 – 7.0	5.5 – 6.0
Διηλεκτρική σταθερά	114	31
Σημείο τήξεως	1858°C	Μετατρέπεται σε ρουτίλιο σε μεγάλες θερμοκρασίες

Οι δύο κρυσταλλικές μορφές παρουσιάζουν διαφορές στο ενεργειακό τους χάσμα (E_g). Για τον ανατάση είναι $E_g = 3.2$ eV το οποίο αντιστοιχεί σε υπεριώδη ακτινοβολία UV(388 nm), ενώ το ρουτίλιο είναι $E_g = 3.0$ eV το οποίο αντιστοιχεί σε ιώδη ακτινοβολία (413 nm). Η ζώνη σθένους και των δύο δομών έχει περίπου την ίδια ενέργεια σημαίνοντας ότι οι φωτοπαραγόμενες οπές έχουν περίπου την ίδια οξειδωτική ικανότητα. Η ζώνη αγωγιμότητας όμως του ρουτίλιου, είναι κοντά στο δυναμικό που απαιτείται για την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού σε υδρογόνο, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση είναι ψηλότερα στο ενεργειακό διάγραμμα που σημαίνει ότι έχει μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μπορεί να προωθήσει μία πολύ σημαντική αντίδραση η οποία περιλαμβάνει την ηλεκτρολυτική αναγωγή του μοριακού οξυγόνου σε ρίζα του ανιόντος του υπεροξειδίου. Η ικανότητα αυτών των παραγόμενων ριζών να καταστρέφουν τις οργανικές ενώσεις έχει βρεθεί ότι είναι εξίσου σημαντική (Fujishima et al., 1999).

Γενικά όμως πρέπει να πούμε ότι η χαμηλότερη φωτοκαταλυτική ικανότητα της δομής του ρουτιλίου σε σχέση με αυτή της δομής του ανατάση, οφείλεται στον ταχύτερο επανασυνδυασμό του ζεύγους οπής – ηλεκτρονίου στην δομή του ρουτιλίου, καθώς επίσης και στη σημαντικά μικρότερη ικανότητα προσρόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνεια του συγκεκριμένου ημιαγωγού σωματιδίου (Bahnemann et al, 1994).

Η μορφή του διοξειδίου του τιτανίου που χρησιμοποιείται πλέον πιο πολύ και έχει παρουσιάσει τις καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες είναι ο P25 της Degussa, ο οποίος παράγεται με υδρόλυση του TiCl_4 σε υψηλή θερμοκρασία (μεγαλύτερη από 1200°C) παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου. Ο καταλύτης αυτός είναι ένα μη πορώδες μίγμα ανατάση: ρουτιλίου σε αναλογία 70:30% (99.5% καθαρό TiO_2), σε κυβικά σωματίδια με στρογγυλεμένες άκρες. Η σκόνη του P25 έχει ειδική επιφάνεια $55 \pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ και μέση διάμετρο σωματιδίων 21 nm. Το 90% των σωματιδίων δεν βρίσκονται το ένα ανεξάρτητα από το άλλο αλλά είναι κυρίως σε συσσωματώματα με διάμετρο γύρω στα 0.1 μm .

Ο λόγος που ο P25 υπερέχει έναντι των άλλων μορφών διοξειδίου του τιτανίου είναι ότι ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση μπορεί να μεταπηδήσει στη λιγότερη αρνητική ζώνη αγωγιμότητας του ρουτιλίου, παρεμποδίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τον επανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και οπών στον ανατάση. Έρευνες έδειξαν ότι η θετική αλληλεπίδραση μεταξύ του ανατάση και του ρουτιλίου, που οδηγεί στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης, σχετίζεται με την επαφή των σωματιδίων και εξαρτάται από την σχετική ενέργεια Fermi, του ανατάση και του ρουτιλίου πριν από την μεταξύ τους επαφή και από το σχήμα των σωματιδίων (Sun et al., 2003).

Ωστόσο όμως έχει παρατηρηθεί ότι διαφορετικά δείγματα του διοξειδίου του τιτανίου παρουσιάζουν διαφορετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα απέναντι σε ίδιους οργανικούς ρύπους και κάτω από όμοιες πειραματικές συνθήκες. Αυτές οι διαφορές μπορούν να αποδοθούν σε διαφορές στη μορφολογία, στην κρυσταλλική φάση, στην ενεργό επιφάνεια, στο μέγεθος των συσσωματωμάτων και στην επιφανειακή πυκνότητα των υδροξυλομάδων στα σωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι μια μορφή διοξειδίου του τιτανίου είναι ικανή να καταστρέψει ένα οργανικό ρύπο αλλά όχι έναν άλλο ενώ μπορεί να ισχύει το αντίθετο, για μια άλλη μορφή του διοξειδίου του τιτανίου. Γι' αυτόν τον λόγο είναι πολύ σημαντικό για την

σύγκριση αποτελεσμάτων να χρησιμοποιείται μια μορφή, όπως ο P25, ώστε να μπορούν να εξαχθούν γενικά συμπεράσματα (Mills et al., 1993).

Τα τελευταία χρόνια γίνονται έρευνες για τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής ικανότητας και άλλων μορφών του διοξειδίου του τιτανίου που παρασκευάζονται βιομηχανικά (Millennium Inorganic Chemicals) και έχουν την κρυσταλλική δομή του ανατάση. Τα εμπορικά τους ονόματα είναι Millenium-PC/10, Millenium-PC/25 και Millenium-PC/50 και μερικές από τις φυσικές ιδιότητες αναγράφονται στον πίνακα 4.3. Στον ίδιο πίνακα αναγράφεται και ο καταλύτης HombikatUV-100, ο οποίος είναι 100% ανατάσης και η φωτοκαταλυτική του δράση έχει εξεταστεί σε πολλές περιπτώσεις.

Πίνακας 4.3. Φυσικές ιδιότητες διαφόρων καταλυτών διοξειδίου του τιτανίου (Bizami et al., 2005)

Καταλύτης	Προμηθευτής	Ενεργός επιφάνεια (m ² g ⁻¹)	Κρυσταλλικό μέγεθος ανατάση (nm)
Hombikat UV-100	Schachtleb. Chem.	186	10 ± 5
Millenium-PC/10	Mill. Inorg. Chem.	11	66 ± 5
Millenium-PC/25	Mill. Inorg. Chem.	23	35 ± 5
Millenium-PC/50	Mill. Inorg. Chem.	43	23 ± 5

Έρευνες έδειξαν ότι αυτοί οι καταλύτες παρουσιάζουν συγκρίσιμες ταχύτητες αποικοδόμησης των ρύπων από τον P25, αλλά όσον αφορά το ρυθμό απομάκρυνσης του ολικού άνθρακα (TOC) μόνο ο Millenium-PC/50, ο οποίος έχει παραπλήσια ειδική επιφάνεια, κατάφερε να ξεπεράσει τον P25. Ένα πρακτικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει ο εν λόγω καταλύτης είναι ο εύκολος διαχωρισμός του από το επεξεργασμένο νερό. Γενικά όμως δεν είναι εύκολο να γίνει σύγκριση μεταξύ των διαφόρων καταλυτών καθώς πρέπει να ληφθούν υπ' όψη πολλοί παράγοντες όπως η ενεργός επιφάνεια, το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, η βέλτιστη ποσότητα του κάθε καταλύτη για τον κάθε αντιδραστήρα, η φύση και οι ιδιότητες του ρύπου που πρόκειται να αποικοδομηθεί όπως η διαλυτότητα, η υδροφοβία, η προσρόφηση, η ύπαρξη ετεροατόμων κ.α. (Herrmann et al., 2002).

Όπως ήδη αναφέρθηκε, το TiO_2 αποτελεί ένα φωτοχημικά σταθερό ημιαγωγό με μικρή εκλεκτικότητα και σημαντική φωτοκαταλυτική απόδοση. Λόγω όμως του μεγάλου ενεργειακού του χάσματος, το TiO_2 είναι φωτοενεργό μόνο στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας που αποτελεί μόνο το περίπου το 5% της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στη γη, περιορίζοντας σημαντικά τις εφαρμογές σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες που χρησιμοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία σαν φωτεινή πηγή. Μία επιπλέον παράμετρος που επιδρά αρνητικά τη φωτοκαταλυτική δράση του είναι η γρήγορη επανασύνδεση οπής/ηλεκτρονίου (Malato et al., 2009).

Με σκοπό να υπερκεραστούν τα παραπάνω μειονεκτήματα, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στη χημική τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος του ημιαγωγού κυρίως μέσω του εμπλουτισμού-ενίσχυσης (doping) με ιόντα αμετάλλων και μεταλλικών στοιχείων και μέσω της εναπόθεσης ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του καταλύτη και στην έμμεση τροποποίηση του ημιαγωγού μέσω φωτοευαισθητοποίησης με τη χρήση άλλων ημιαγώγιμων υλικών και οργανικών ενώσεων που απορροφούν στο ορατό φως (Malato et al., 2009). Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής έμφαση έχει δοθεί και στη μορφολογική τροποποίηση του TiO_2 με την ανάπτυξη ημιαγώγιμων δομών TiO_2 με μέγεθος σωματιδίων της τάξης μερικών νανομέτρων και με επιφανειακά χαρακτηριστικά τα οποία οδηγούν σε μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και μειωμένη επανασύνδεση φορτίων (Peleaz et al., 2012). Κατά την τελευταία δεκαετία οι μονοδιάστατες ημιαγώγιμες νανοδομές TiO_2 , όπως οι νανοσωλήνες, οι νανοίνες, οι νανοράβδοι και ιδιαίτερα οι αυτοοργανωμένες νανοσωληνοειδείς συστοιχίες αναπτυγμένες σε μεταλλικό υπόστρωμα τιτανίου έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον κυρίως λόγω των χαρακτηριστικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους που οφείλονται στη μονοδιάστατη δομή τους στη νανοκλίμακα. Οι δομές αυτές περιλαμβάνουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως τα ελεγχόμενα μορφολογικά χαρακτηριστικά, το ελεγχόμενο πορώδες, τη διανυσματική μεταφορά των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων και τη χαμηλή επανασύνδεση φορέων φορτίων που οδηγούν σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής τους αποδοτικότητας (Peleaz et al., 2012).

Ένας ακόμα σημαντικός περιοριστικός παράγοντας που αφορά τη χρήση του TiO_2 υπό τη μορφή αιωρημάτων, είναι η ανάγκη ύπαρξης ενός επιπλέον οικονομικά ασύμφορου σταδίου επεξεργασίας που απαιτείται για την απομάκρυνση του καταλύτη. Για το λόγο αυτό έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον συγκεντρώνει η ανάπτυξη και παρασκευή ακινητοποιημένων μορφών TiO_2 σε κατάλληλα υποστρώματα όπως γυαλί, κεραμικά, φύλλα αλουμινίου ή χαρτιού.

5. ΓΡΑΦΙΤΙΚΟ ΝΙΤΡΙΔΙΟ ($g-C_3N_4$)

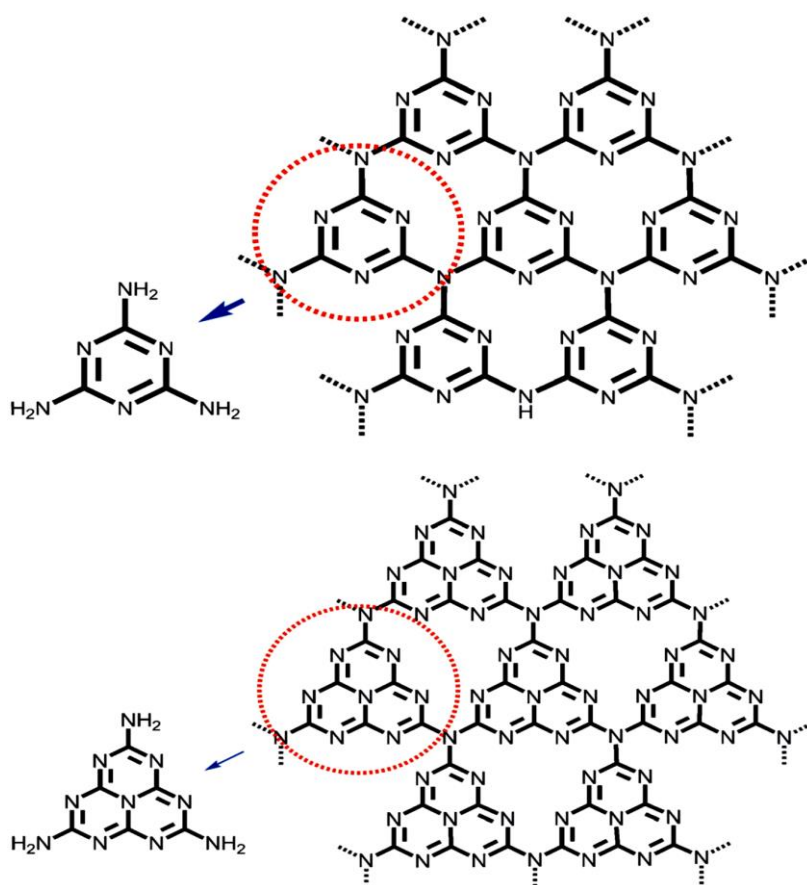
Όπως αναφέρθηκε, από τους καταλύτες που διαθέτουν μεγάλο ενεργειακό χάσμα ζωνών (E_g), είναι το TiO_2 (3.0-3.2 eV). Η αναζήτηση δραστικών καταλυτών με υψηλή απόδοση στο ορατό φως παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον για τον καθαρισμό του νερού, τη μείωση του CO_2 και την αποδόμηση των ρύπων με χρήση φθηνής ηλιακής ακτινοβολίας.

Ένα τέτοιο ελπιδοφόρο υλικό είναι το γραφιτικό νιτρίδιο ($g-C_3N_4$). Στο γραφιτικό νιτρίδιο ($g-C_3N_4$) ανιχνεύονται πολυάριθμοι δεσμοί αζώτου (N) που ονομάζονται δακτύλιοι της τριαζίνης. Η δομή των δακτυλίων της τριαζίνης είναι χαρακτηριστικοί για το γραφιτικό νιτρίδιο ($g-C_3N_4$) (εικόνα 5.1). Η δομή του δακτυλίου της β- τριαζίνης και ο υψηλός βαθμός συμπύκνωσης κάνει το υλικό αυτό να έχει υψηλή σταθερότητα κατά τη θερμική επεξεργασία (μέχρι 600 °C στον αέρα) και τη χημική επεξεργασία. Εξίσου σημαντικό είναι το γεγονός ότι είναι δυσδιάλυτο σε κοινούς διαλύτες όπως η αιθανόλη, το νερό κ.ά. Γενικά, τα υλικά του νιτρίδιου του άνθρακα μπορούν να παρασκευαστούν από τη συμπύκνωση οργανικών πρόδρομων ουσιών που περιέχουν άζωτο (όπως ουρία, θειουρία, μελαμίνη, κυαναμίδιο κ.ά.) (Wang et al., 2012).

Λόγω των δομικών και ηλεκτρονικών του ιδιοτήτων, το $g-C_3N_4$ περιέχει όλες τις προϋποθέσεις που απαιτείται για έναν ετερογενή φωτοκαταλύτη, έχει κατάλληλο εύρος ενεργειακού χάσματος κοντά στα 2.7eV που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 460nm. Αυτό το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετό για να ξεπεράσει το ενδόθερμο χαρακτήρα της αντίδρασης διάσπασης νερού, η οποία κανονικά απαιτεί τέσσερα φωτόνια με μέση ενέργεια 1.23 eV (Zhao et al., 2015).

Αυτό επιτρέπει την άμεση χρήση του στην πράσινη χημεία όπως στην ετερογενή φωτοκατάλυση (στον καθαρισμό του νερού, φωτοκαταλυτική αποδόμηση ρύπων)

Οι πιθανές εφαρμογές του γραφιτικού νιτρίδιου ($g-C_3N_4$) ως ένας πολυμερικός ημιαγωγός στην επιστήμη των υλικών και την κατάλυση δεν είχαν μελετηθεί μέχρι της ανακάλυψης της εφαρμογής ως καταλύτης που δεν είναι ενισχυμένος με μέταλλα.



Εικόνα 5.1. Μονομερές τριαζίνης (επάνω), πολυμερική μορφή τριαζίνης (κάτω) (Wang et al., 2012)

6. Ηλεκτροστατική ινοποίηση (electrospinning)

Η ηλεκτροστατική ινοποίηση (electrospinning) είναι μια παλιά τεχνική. Παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1897 από τον Rayleigh, μελετήθηκε λεπτομερώς από τον Zeleny το 1914 και κατοχυρώθηκε από τον Formahals το 1934. Η επιστημονική δουλειά του Taylor το 1969 για τους ηλεκτροκίνητους πίδακες έθεσε τις βάσεις για την ηλεκτροστατική ινοποίηση. Ο όρος electrospinning, προέρχεται από τις λέξεις ηλεκτροστατικό και περιστρεφόμενο και έχει χρησιμοποιηθεί σχετικά πρόσφατα (περίπου το 1994), αλλά η προέλευσή της μπορεί να εντοπιστεί πριν από περισσότερο από 60 χρόνια. Από το 1934 έως το 1944, ο Formahals δημοσίευσε μια σειρά από πατέντες, περιγράφοντας μια πειραματική διαδικασία για παραγωγή ινών πολυμερούς χρησιμοποιώντας μια ηλεκτροστατική δύναμη (Huang et al., 2003). Το πρώτο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για το electrospinning εκδόθηκε για την κατασκευή νημάτων σε υφάσματα. Η διαδικασία αυτή κατοχυρώθηκε από τον Formahals το 1934 (Pawlowski et al., 2004). Η πειραματική διαδικασία του Formahals αποτελείται από μια κινητή συσκευή συλλογής νήματος για να συλλέξει τα νήματα σε τεντωμένη φάση (Subbiah et al., 2005). Τα τελευταία χρόνια, η διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης έχει ανακτήσει μεγαλύτερη προσοχή, πιθανώς λόγω του μεγάλου ενδιαφέροντος στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Πολύ λεπτές ίνες ή ινώδεις δομές από διάφορα πολυμερή μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν με αυτήν την διαδικασία με διαμέτρους κάτω των μικρομέτρων ή νανομέτρων (Huang et al., 2003). Η δημοτικότητα της ηλεκτροστατικής ινοποίησης μπορεί να γίνει αντιληπτή από το γεγονός ότι παραπάνω από 200 πανεπιστήμια και ερευνητικά ιδρύματα σε όλον τον κόσμο μελετούν διάφορες πτυχές στην διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης και στην ίνα που παράγει.

Στην ηλεκτροστατική ινοποίηση, μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία για τον σχηματισμό ηλεκτροστατικών ινών και στην οποία χρησιμοποιούνται ηλεκτρικές δυνάμεις για παραγωγή πολυμερικών ινών με διαμέτρους που κυμαίνονται από 2nm έως μερικά μικρόμετρα, χρησιμοποιούνται διαλύματα φυσικών και συνθετικών πολυμερών έχοντας αυξήσει το ενδιαφέρον τόσο σε επίπεδο έρευνας όσο και στο εμπόριο κατά την τελευταία δεκαετία (Ahn et al., 2006, Lannutti et al., 2007, Hunley et al., 2008, Reneker et al., 2008). Αυτή η διαδικασία προσφέρει μοναδικές δυνατότητες για την παραγωγή νέων φυσικών νανοϊνών και υφασμάτων με

ελεγχόμενη την δομή των πόρων (Zussman et al.,2003 και He et al, 2005). Με μικρότερους πόρους και μεγαλύτερο εμβαδόν επιφάνειας από αυτό των κανονικών ινών, οι ίνες που έχουν υποστεί ηλεκτροστατική ινοποίηση έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία σε διάφορους τομείς όπως η νανο-κατάλυση, η προστατευτική ενδυμασία, η διήθηση, η φαρμακευτική, η βιοϊατρική, η ηλεκτρονική οπτική, η βιοτεχνολογία, στην άμυνα και στην ασφάλεια αλλά και στην μηχανική του περιβάλλοντος (Subbiah et al.,2005, Ramakrishna et al.,2006).

Συνολικά, η τεχνική αυτή είναι απλή και ουσιαστική για την παραγωγή νανοϊνών από μεγάλη ποικιλία πολυμερών. Οι ίνες που έχουν μελετηθεί με ηλεκτροστατική ινοποίηση έχουν πολλά πλεονεκτήματα όπως, η υψηλή επιφάνεια σε σχέση με την αναλογία όγκου, το ρυθμιζόμενο πορώδες, η πλαστικότητα για να είναι σύμφωνη με ποικιλία μεγεθών και σχημάτων και η ικανότητα ελέγχου της σύνθεσης των ινών έτσι ώστε να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα για τις ιδιότητες και την λειτουργικότητά τους (Liang et al.,2007).

6.1. Διαδικασία ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning)

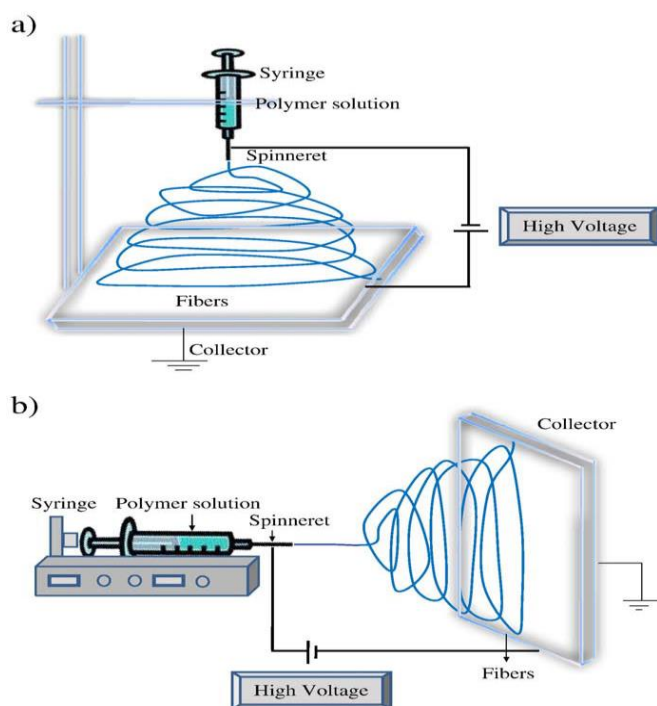
Η διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης βασίζεται στην βασική αρχή ότι οι ηλεκτρικές απωστικές δυνάμεις θα πρέπει να υπερνικηθούν από τις ασθενέστερες δυνάμεις της επιφανειακής τάσης στο φορτισμένο πολυμερικό υγρό (Chew et al., 2006a).

Ένα ηλεκτρόδιο τοποθετείται στη βελόνα της σύριγγας και το άλλο συνδέεται με έναν συλλέκτη. Τα νήματα πολυμερούς σχηματίζονται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων που φέρουν ηλεκτρικά φορτία αντίθετης πολικότητας. Κατά την διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, μια υψηλή τάση χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει έναν ηλεκτρικά φορτισμένο πίδακα του διαλύματος του πολυμερούς. Όταν το ηλεκτρικό πεδίο φθάσει σε μία κρίσιμη τιμή τότε οι απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις υπερνικούν τις δυνάμεις της επιφανειακής τάσης και ο φορτισμένος πίδακας του διαλύματος εκτινάσσεται από την άκρη του κώνου Taylor. Ο πίδακας του πολυμερούς υποβάλλεται σε μια διαδικασία αστάθειας και επιμήκυνσης που οδηγεί σε εξάτμιση του διαλύτη, αφήνοντας πίσω του ίνες πολυμερούς (Taylor, 1969, Adomaviciute et al., 2007). Η εκτόξευση είναι μόνο σταθερή στο άκρο της

μήτρας και έπειτα ξεκινάει η αστάθεια. Εάν η τάση που εφαρμόζεται δεν είναι αρκετά υψηλή, η δέσμη θα διαλυθεί σε σταγονίδια, ένα φαινόμενο που ονομάζεται η αστάθεια του Rayleigh. Η ηλεκτροστατική ινοποίηση είναι μία απλοποιημένη διαδικασία για την παραγωγή και σχηματισμό των ινών.

Ένα σύστημα ηλεκτροστατικής ινοποίησης αποτελείται από τρία βασικά μέρη: ένα τροφοδοτικό υψηλής τάσης, ένα λεπτό μεταλλικό στόμιο (βελόνα, ρύγχος πιπέτας) και μια πλάκα συλλογής (συνήθως μεταλλική). Τα περισσότερα από τα πολυμερή διαλυτοποιούνται σε διαλύτες πριν τη διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης. Ωστόσο, ορισμένα πολυμερή μπορούν να εκπέμπουν δυσάρεστες ή επιβλαβείς οσμές και έτσι οι διαδικασίες θα πρέπει να διεξάγονται σε θαλάμους που διαθέτουν σύστημα εξαερισμού (Huang et al., 2003).

Προς το παρόν, υπάρχουν δύο διατάξεις στον χώρο, η κάθετη και η οριζόντια (Σχήμα 6.1). Με την ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας, αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν αναπτύξει πιο εξελιγμένα συστήματα που μπορούν να κατασκευάσουν πιο πολύπλοκες δομές ινών με περισσότερο ελεγχόμενο και αποτελεσματικότερο τρόπο (Kidoaki et al., 2005, Stankus et al., 2006).



Σχήμα 6.1. Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής electrospinning a) κάθετη έγχυση και b) οριζόντια έγχυση. (Bhardwaj et al., 2010)

6.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροστατική ινοποίηση

Η διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης ελέγχεται από πολλές παραμέτρους που μπορούν να ταξινομηθούν σε παραμέτρους του διαλύματος, παραμέτρους της οργανολογίας και περιβαλλοντικές παραμέτρους.

Οι παράμετροι του διαλύματος περιλαμβάνουν το ιξώδες, την αγωγιμότητα, το μοριακό βάρος του πολυμερούς και την επιφανειακή τάση του διαλύματος.

Οι παράμετροι της οργανολογίας περιλαμβάνουν την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, την απόσταση του άκρου με τον συλλέκτη και τον ρυθμό τροφοδοσίας. Εκτός από αυτές τις μεταβλητές, οι παράμετροι του περιβάλλοντος περιλαμβάνουν την θερμοκρασία και την υγρασία του περιβάλλοντα χώρου

Κάθε μία από αυτές τις παραμέτρους επηρεάζει σημαντικά την μορφολογία των ινών που λαμβάνονται σαν αποτέλεσμα από την ηλεκτροστατική ινοποίηση και με τον κατάλληλο χειρισμό αυτών των παραμέτρων μπορούν να παρθούν νανοϊνες επιθυμητής μορφολογίας και διαμέτρων (Chong et al.,2007 και Li et al.,2004).

6.2.1.Παράμετροι του διαλύματος

α) Συγκέντρωση πολυμερούς

Για τον σχηματισμό των ινών είναι απαραίτητη μία ελάχιστη συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα. Έχει βρεθεί ότι σε χαμηλή συγκέντρωση διαλύματος λαμβάνεται ένα μίγμα από σφαιρίδια και ίνες και όσο η συγκέντρωση του διαλύματος αυξάνεται, αλλάζει και το σχήμα των σφαιριδίων από σφαιρικό σε ατρακτοειδή και τελικά λαμβάνονται ίνες με αυξημένη διάμετρο λόγω του υψηλού ιξώδους (Liu et al., 2002, Haghi et al., 2007). Θα πρέπει, δηλαδή, να υπάρξει η βέλτιστη δυνατή συγκέντρωση του διαλύματος για την διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, καθώς στις χαμηλές συγκεντρώσεις σχηματίζονται σφαιρίδια αντί ίνες και στις υψηλές συγκεντρώσεις σχηματίζονται συνεχόμενες μεγαλύτερες ίνες, λόγω της αδυναμίας να διατηρηθεί η ροή του διαλύματος στο άκρο της βελόνας. Οι ερευνητές έχουν προσπαθήσει να βρουν μια σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του διαλύματος και της διαμέτρου της ίνας και βρήκαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος αυξάνει συνήθως την διάμετρο της ίνας (Ki et al., 2005,Jun et al.,2003).

β) Μοριακό βάρος

Το μοριακό βάρος του πολυμερούς έχει σημαντική επίδραση σε ιδιότητες όπως το ιξώδες, η επιφανειακή τάση, η αγωγιμότητα και η διηλεκτρική αντοχή (Haghi et al.,2007). Αυτή είναι ακόμα μία σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την μορφολογία των ινών που έχουν υποστεί ηλεκτροστατική ινοποίηση. Γενικά, έχουν χρησιμοποιηθεί διαλύματα πολυμερούς με υψηλό μοριακό βάρος, καθώς έχουν το απαραίτητο ιξώδες για την παραγωγή των ινών. Έχει παρατηρηθεί ότι πάρα πολύ χαμηλό μοριακό βάρος διαλύματος τείνει να σχηματίσει σφαιρίδια αντί ίνες και ένα διάλυμα υψηλού μοριακού βάρους δίνει ίνες με μεγαλύτερη διάμετρο.

γ) Ιξώδες

Το ιξώδες του διαλύματος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του μεγέθους και της μορφολογίας της ίνας κατά την διάρκεια της ηλεκτροστατικής ινοποίησης των πολυμερικών ινών. Έχει βρεθεί ότι με πολύ χαμηλό ιξώδες δεν υπάρχει συνεχόμενος σχηματισμός των ινών και με υψηλό ιξώδες υπάρχει δυσκολία στην εκτόξευση του πίδακα από το διάλυμα του πολυμερούς. Επομένως, υπάρχει η απαίτηση του βέλτιστου ιξώδους για την ηλεκτροστατική ινοποίηση. Το εύρος κατάλληλου ιξώδους για κάθε διάλυμα πολυμερούς είναι διαφορετικό. Ερευνητές έχουν αναφέρει ότι το μέγιστο ιξώδες νηματοποίησης κυμαίνεται από 1 έως 215 poise (Deitzel et al.,2002). Το ιξώδες, η συγκέντρωση του διαλύματος του πολυμερούς και το μοριακό βάρος του πολυμερούς συσχετίζονται μεταξύ τους. Η συσχέτιση αυτή των τριών παραγόντων έχει μελετηθεί σε πολυμερή όπως: πολυαιθυλενοξειδίο (PEO), πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) και πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA).

δ) Επιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση, που έχει σχέση με τον διαλύτη και το διάλυμα, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, καθώς μειώνοντας την επιφανειακή τάση ενός διαλύματος μπορούν να ληφθούν ίνες χωρίς κόμπους. Διαφορετικοί καταλύτες συμβάλλουν διαφορετικά στις τάσεις επιφάνειας. Σε γενικές γραμμές, η υψηλή επιφανειακή τάση ενός διαλύματος αναστέλλει την διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης λόγω της αστάθειας των πιδάκων και της δημιουργίας σταγόνων (Hohman et al.,2001). Ωστόσο, δεν είναι απαραίτητο ότι μια χαμηλότερη επιφανειακή τάση θα είναι πάντα η καταλληλότερη για το electrospinning. Βασικά, η επιφανειακή τάση καθορίζει τα ανώτερα και

κατώτερα όρια του electrospinning, αν όλες υπόλοιπες μεταβλητές παραμένουν σταθερές.

ε) Αγωγιμότητα

Τα πολυμερή, ως επί το πλείστο, είναι αγωγίμα και τα φορτισμένα ιόντα στο διάλυμα του πολυμερούς επηρεάζουν κατά πολύ στην διαμόρφωση του πίδακα. Το αγωγίμο διάλυμα καθορίζεται κυρίως από τον τύπο του πολυμερούς, τον διαλύτη που χρησιμοποιείται και τη διαθεσιμότητα σε ιοντικά άλατα. Έχει βρεθεί ότι με την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του διαλύματος, υπάρχει μια σημαντική μείωση στην διάμετρο των νανοϊνών που έχουν υποστεί ηλεκτροστατική ινοποίηση. Συνήθως, οι νανοΐνες με μικρότερη διάμετρο μπορούν να ληφθούν με υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος και έχει βρεθεί ότι υπάρχει μείωση στο μέγεθος των ινών όσο αυξάνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα (Haghi et al.,2007).

6.2.2. Παράμετροι της οργανολογίας της ηλεκτροστατικής ινοποίησης

α) Εφαρμοζόμενη τάση

Κατά την διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης ένα σημαντικό στοιχείο είναι η τάση που εφαρμόζεται στο διάλυμα. Μόνο μετά την επίτευξη της τάσης κατωφλίου συμβαίνει ο σχηματισμός των ινών και μαζί με το ηλεκτρικό πεδίο είναι τα απαραίτητα μέσα για να ξεκινήσει η ηλεκτροστατική ινοποίηση. Οι επιστημονικές εργασίες και αποτελέσματα όσον αφορά την εφαρμοζόμενη τάση διίστανται. Ερευνητές έδειξαν ότι δεν υπάρχει μεγάλη επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στην διάμετρο των ινών του οξειδίου του πολυαιθυλενίου. Από την άλλη μεριά, μεγάλο εύρος ερευνητών διατυπώνουν διαφορετική άποψη. Έχει αναφερθεί, ότι η αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης (δηλαδή με την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου) αυξάνει την ηλεκτροστατική απωθητική δύναμη για την εκτόξευση του υγρού που τελικά ευνοεί τη μείωση της διαμέτρου των ινών. Στις περισσότερες περιπτώσεις, μια υψηλότερη τάση προκαλεί μεγαλύτερο τέντωμα του διαλύματος λόγω των μεγαλύτερων δυνάμεων coulomb κατά την εκτόξευση καθώς και ισχυρότερο ηλεκτρικό πεδίο, με αποτέλεσμα την μείωση της διαμέτρου των ινών και την ταχεία εξάτμιση του διαλύτη από τις ίνες που έχουν διαμορφωθεί. Επίσης, σε πάρα πολύ υψηλή τάση υπάρχει μεγάλη πιθανότητα για τον σχηματισμό σφαιριδίων(Bhardwaj et al.,2010).

β) Ρυθμός τροφοδοσίας

Ο ρυθμός ροής του διαλύματος πολυμερούς από την σύριγγα είναι μία σημαντική παράμετρος στην διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης καθώς επηρεάζει την ταχύτητα εκτόξευσης του πίδακα και τον ρυθμό μεταφοράς του υλικού. Ένας πιο αργός ρυθμός τροφοδοσίας είναι πιο επιθυμητός καθώς ο διαλύτης θα έχει περισσότερο χρόνο για να εξατμιστεί. Ωστόσο, πρέπει να υπάρχει ένα ελάχιστο ποσοστό ροής του διαλύματος. Έχει παρατηρηθεί ότι η διάμετρος των ινών και η διάμετρος των πόρων αυξάνει με την αύξηση του ρυθμού ροής του πολυμερούς, στην περίπτωση των ινών του πολυστυρενίου και με την αλλαγή του ρυθμού ροής μπορεί να αλλάξει και η μορφολογική δομή. Οι υψηλοί ρυθμοί ροής έχουν σαν αποτέλεσμα τις ίνες με κόμπους λόγω της έλλειψης του κατάλληλου χρόνου για την εξάτμιση του διαλύτη πριν να φτάσει στον συλλέκτη (Yuan et al., 2004).

γ) Απόσταση βελόνα με συλλέκτη

Η απόσταση μεταξύ του μεταλλικού ακροφύσιου (βελόνας) έγχυσης και του συλλέκτη έχει μελετηθεί για πιθανή επίδραση στην διάμετρο των ινών και τη μορφολογία τους. Έχει βρεθεί ότι απαιτείται μία ελάχιστη απόσταση για να δώσει στις ίνες επαρκή χρόνο για να στεγνώσουν πριν φτάσουν στο συλλέκτη, αλλιώς σε αποστάσεις που είναι πολύ μικρές ή πολύ μεγάλες σχηματίζονται κόμποι πάνω στις ίνες (Geng et al., 2005). Το αποτέλεσμα της επίδρασης της απόστασης εγχυτή και συλλέκτη στην μορφολογία των ινών δεν είναι τόσο σημαντικό για όλα τα πολυμερή όσο κάποιοι άλλοι παράμετροι όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του PVA. Μία σημαντική παράμετρος για τις νανοϊνες που έχουν υποστεί ηλεκτροστατική ινοποίηση είναι η ξήρανσή τους από τον διαλύτη που έχει χρησιμοποιηθεί για να διαλύσει το πολυμερές. Επομένως, θα πρέπει να υπάρξει η βέλτιστη απόσταση μεταξύ του εγχυτή και του συλλέκτη, η οποία να ευνοεί την εξάτμιση του διαλύτη από τις νανοϊνες.

δ) Συλλέκτης

Μία σημαντική παράμετρος στην διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης είναι το είδος του συλλέκτη. Σε αυτή την διαδικασία, ο συλλέκτης λειτουργεί ως ένα αγωγίμο υπόστρωμα όπου συλλέγονται οι ίνες. Γενικά, χρησιμοποιούνται φύλλα αλουμινίου σαν συλλέκτης αλλά λόγω της δυσκολίας στην μεταφορά των

παραγόμενων ινών χρησιμοποιούνται και άλλοι συλλέκτες όπως αγωγίμο χαρτί, αγωγίμο πανί, περιστρεφόμενη ράβδος, περιστρεφόμενος μεταλλικός τροχός κ.α. Όσον αφορά το περιστρεφόμενο συλλέκτη, οι παραγόμενες ίνες μπορούν να ευθυγραμμιστούν ανάλογα με τον τύπο του συλλέκτη και την ταχύτητα περιστροφής του.

6.3. Διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροστατική ινοποίηση

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται στην παρασκευή διαλυμάτων πολυμερούς έχει σημαντική επίδραση στην ικανότητα της ηλεκτροστατικής ινοποίησης. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να έχουν ιδιότητες όπως, καλή πτητικότητα, τάση ατμού, σημείο βρασμού και θα πρέπει να μην αντιδρούν ή μεταβάλλουν το πολυμερές. Επομένως, για μια επιτυχή ηλεκτροστατική ινοποίηση είναι απαραίτητη η επιλογή ενός κατάλληλου διαλύτη. Η διαμοριακή αλληλεπίδραση σε ένα σύστημα πολυμερούς – διαλύτη (δυσιαστικό σύστημα) είναι είτε ελκτική είτε απωθητική και η οποία εξαρτάται αποκλειστικά από το είδος του διαλύτη (Zhang et al., 2002). Η γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη και ο διαχωρισμός της φάσης συμβαίνει λόγω του λεπτού διαμερισμού του εκνεφώματος, καθώς και η τάση ατμών του διαλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό του ρυθμού εξάτμισης και του χρόνου ξήρανσης. Η πτητικότητα του διαλύτη παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση των νανοδομών καθώς επηρεάζει την διαδικασία του διαχωρισμού της φάσης. Το ιξώδες του διαλύματος προσδιορίζεται από τη συγκέντρωση του πολυμερούς αλλά και η επιφανειακή τάση εξαρτάται τόσο από το πολυμερές όσο και από το διαλύτη. Οι Doshi και Reneker έχουν επισημάνει ότι μειώνοντας την επιφανειακή τάση ενός διαλύματος πολυμερούς, λαμβάνονται ίνες χωρίς τη δημιουργία κόμπων. Μία χαμηλότερη επιφανειακή τάση του διαλύτη δεν είναι πάντα απαραίτητα κατάλληλη για την ηλεκτροστατική ινοποίηση. Βασικά, ο διαλύτης έχει δύο σημαντικούς ρόλους: πρώτον, να διαλυτοποιεί τα μόρια του πολυμερούς για τον σχηματισμού ηλεκτροφόρου εκνεφώματος και δεύτερον, να μεταφέρει τα διαλυμένα μόρια του πολυμερούς προς την κατεύθυνση του συλλέκτη (Ohkawa et al., 2004a). Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροστατική ινοποίηση των πολυμερών μπορούν να δώσουν πολύ χρήσιμες πληροφορίες για την κατανόηση της επίδρασης των ιδιοτήτων του διαλύματος όπως η αγωγιμότητα. Το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) είναι ένας διπολικός απρωτικός διαλύτης που έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά και διπολική ροπή και έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως διαλύτης στην ηλεκτροστατική

ινοποίηση για διάφορα πολυμερή. Με την προσθήκη του DMF ενισχύεται η αγωγιμότητα του διαλύματος, η οποία είναι μια προϋπόθεση για τον σχηματισμό ομοιόμορφων ινών χωρίς την παρουσία χαντρών (Bhattacharai et al., 2004).

6.4 Εφαρμογές ηλεκτροστατικής ινοποίησης πολυμερικών υλικών

Τα ινώδη υλικά που μπορούν να συντεθούν μέσω της ηλεκτροστατικής ινοποίησης μπορούν να βρουν διάφορες εφαρμογές.

Στην φαρμακευτική βιομηχανία, όσο μικρότερες είναι οι διαστάσεις του φαρμάκου τόσο καλύτερα μπορεί να απορροφηθεί από τον άνθρωπο. Χορήγηση φαρμάκων με νανοϊνες πολυμερών βασίζεται στην αρχή ότι ρυθμός διάλυσης ενός φαρμάκου αυξάνει με αύξηση της ειδικής επιφάνειας των σωματιδίων του φαρμάκου.

Στην διήθηση, τα ινώδη υλικά χρησιμοποιούνται για φίλτρα και παρέχουν πλεονεκτήματα όπως υψηλής απόδοσης διήθησης και χαμηλή αντίσταση του αέρα. Η αποδοτικότητα της διήθησης συνδέεται στενά με το μέγεθος της ίνας και ως εκ τούτου η απόδοση φιλτραρίσματος μπορεί να βελτιωθεί.

Στους βιοαισθητήρες, τα ινώδη υλικά λόγω της μεγάλης επιφάνειας τους η οποία είναι η πιο επιθυμητή ιδιότητα για τη βελτίωση της ευαισθησίας των αγωγίμων αισθητήρων. Μία μεγαλύτερη επιφάνεια θα απορροφήσει μεγαλύτερη ποσότητα από τον αναλυτή του αερίου και θα αλλάξει την αγωγιμότητα του αισθητήρα σημαντικά (Dong et al., 2011).

Στην ιατρική, οι νανοϊνες πολυμερών έχουν προταθεί για έναν αριθμό εφαρμογών σε τεχνητά μέλη όπως αιμοφόρα αγγεία, αγγειακή του μαστού και επίσης να χρησιμοποιηθούν ως ένα λεπτό πορώδες φιλμ επάνω σε ένα σκληρό εμφύτευμα ιστού στο ανθρώπινο σώμα. Ακόμα, για τη θεραπεία των ιστών ή των οργάνων σε δυσλειτουργία σε ένα ανθρώπινο σώμα. Ανθρώπινα κύτταρα μπορούν να οργανωθούν και να αποδίδουν καλά γύρω από ίνες με διαμέτρους μικρότερες από εκείνες των κυττάρων. Τέλος, οι νανοϊνες πολυμερών μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη θεραπεία τραυμάτων ή εγκαυμάτων του δέρματος ενός ανθρώπου.

Στην παραγωγή ενέργειας, τα ινώδη υλικά βρίσκουν διάφορες εφαρμογές όσον αφορά την παραγωγή ενέργειας. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι: οι κυψέλες των καυσίμων, τα φωτοβολταϊκά, οι μπαταρίες λιθίου κ.ά. (Bhardwaj et al., 2010).

7. ΣΤΟΧΟΣ-ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν σύνθετες ίνες TiO_2 – γραφιτικού νιτρίδιου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) με την τεχνική της ηλεκτροστατικής ινοποίησης (25kV). Το γραφιτικό νιτρίδιο ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) παρασκευάστηκε από τη συμπύκνωση της ουρίας στους 500°C . Το τετραϊσοπροποξειδίο του τιτανίου χρησιμοποιήθηκε σαν πρόδρομη ένωση του TiO_2 , ενώ σαν βασικό πολυμερές, το πολυμερές πολυβινυλοπυρρολιδόνης (MB: 1.300.000). Οι φωτοκαταλύτες (ίνες) παρασκευαστήκαν με τις ακόλουθες αναλογίες (x%) $\text{g-C}_3\text{N}_4 / \text{TiO}_2$, όπου $x = 1\%, 2.5\%$ και 5% βάρος κατά βάρος (wt%) και ονομάστηκαν συντομογραφικά GNT1%, GNT2.5% και GNT5%, αντίστοιχα. Ακόμα, παρασκευάστηκαν ίνες TiO_2 χωρίς ενίσχυση ως υλικό αναφοράς της φωτοκαταλυτικής δράσης (TiO_2). Τέλος, όλα τα υλικά πυρώθηκαν στους 550°C για να απομακρυνθεί το πολυμερές και να επιτευχθεί η ανάπτυξη του TiO_2 πάνω στις ίνες πολυμερούς.

Ο χαρακτηρισμός των φωτοκαταλυτών υλικών πραγματοποιήθηκε με τις εξής τεχνικές: διάθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης ορατού και υπεριώδους (UV-Vis-DRS), ποροσιμετρία αζώτου, δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), φθορισμομετρίας με τη μέθοδο του υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος για τη ποσοτικοποίηση των ριζών $\cdot\text{OH}$ και με τη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).

Αρχικός στόχος ήταν η σύνθεση σύνθετων ινών TiO_2 – γραφιτικού νιτρίδιου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), όπου η διάμετρος των ινών να βρίσκεται στην κλίμακα των νανομέτρων. Αυτό επιτεύχθη καθώς η διάμετρος των ινών κυμαίνεται από 200-300 nm. Επιπλέον, το ενεργειακό χάσμα των σύνθετων φωτοκαταλυτών υλικών θα έπρεπε να είναι μικρότερο από 3.0eV για να είναι αποδοτικοί στο ορατό φως, γεγονός που επιβεβαιώθηκε από τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης στην ορατή ακτινοβολία. Ακόμα, η φωτοκαλυτική δραστηριότητα των υλικών μελετήθηκε ως προς την αποδόμηση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου (methylene blue) υπό προσομοιωμένη ακτινοβολία ηλιακού φωτός επιβεβαιώνοντας την απόδοση των υλικών και την δυνατότητα χρήσης τους.

Τέλος, η πρωτοτυπία της εργασίας αυτής είναι η σύνθεση ετεροδομών $\text{TiO}_2 / \text{g-C}_3\text{N}_4$ με υψηλά ποσοστά φόρτισης του γραφιτικού νιτρίδιου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) αλλά και το γεγονός ότι όλα τα αντιδραστήρια υπέστησαν τη διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης.

8. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

8.1. Αντιδραστήρια – Συσκευές – Αναλυτικά όργανα

8.1.1. Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των νανοϊνών τιτανίου και των σύνθετων νανοϊνών είναι τα ακόλουθα: Ισοπροποξειδίο του τιτανίου (καθαρότητας +97% της εταιρείας AlfaAesar), το πολυμερές πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP) μοριακού βάρους 1.300.000 της εταιρείας Sigma-Aldrich όπως και η χρωστική που μελετήθηκε μπλε του μεθυλενίου (methylene blue, μοριακού βάρους 373.9 g/mol της εταιρείας Sigma Aldrich. Σαν διαλύτης του πολυμερούς χρησιμοποιήθηκε απόλυτη αιθανόλη (της εταιρείας Merck-KGaA) και οξικό οξύ καθαρότητας 100% της εταιρείας Riedel – de Haen. Ακόμα, στα προκαταρκτικά πειράματα χρησιμοποιήθηκε το πολυμερές πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP) μοριακού βάρους ~ 40.000. Για την παρασκευή του γραφιτικού νιτριδίου ($g-C_3N_4$) χρησιμοποιήθηκε η ουρία (καθαρότητας 99.5%, μοριακού βάρους 60.06 της εταιρείας Acros Organics). Για την τεχνική χαρακτηρισμού FT-IR παρασκευάστηκαν παστίλιες με KBr (καθαρότητας +99%, μοριακού βάρους 119 της εταιρείας Acros Organics).

8.2. Προετοιμασία δειγμάτων

8.2.1. Σύνθεση γραφιτικού νιτριδίου ($g-C_3N_4$)

Σαν πρόδρομη ένωση για την παρασκευή του γραφιτικού νιτριδίου επιλέχθηκε η ουρία λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, του χαμηλού κόστους και της διαθεσιμότητάς της.

Η ουρία (99.5%, Acros Organics) τοποθετείται σε κάψα πορσελάνης που είναι επικαλυμμένη με επιφάνεια αλουμινίου και έπειτα ακολουθεί ξήρανση στους 90°C για μία ημέρα και θέρμανση για 4 ώρες στους 500°C. Η ποσότητα της ουρίας που τοποθετείται κάθε φορά στην κάψα είναι 30 γραμμάρια ενώ το γραφιτικό νιτρίδιο που παραλαμβάνεται μετά την θέρμανση είναι 1.5 γραμμάρια. Η απόδοση της αντίδρασης είναι της τάξης του 5%, ποσοστό που έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία. (Tao et al., 2016 και Mamba et al., 2016).

8.2.2. Σύνθεση (σύνθετων) υλικών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$

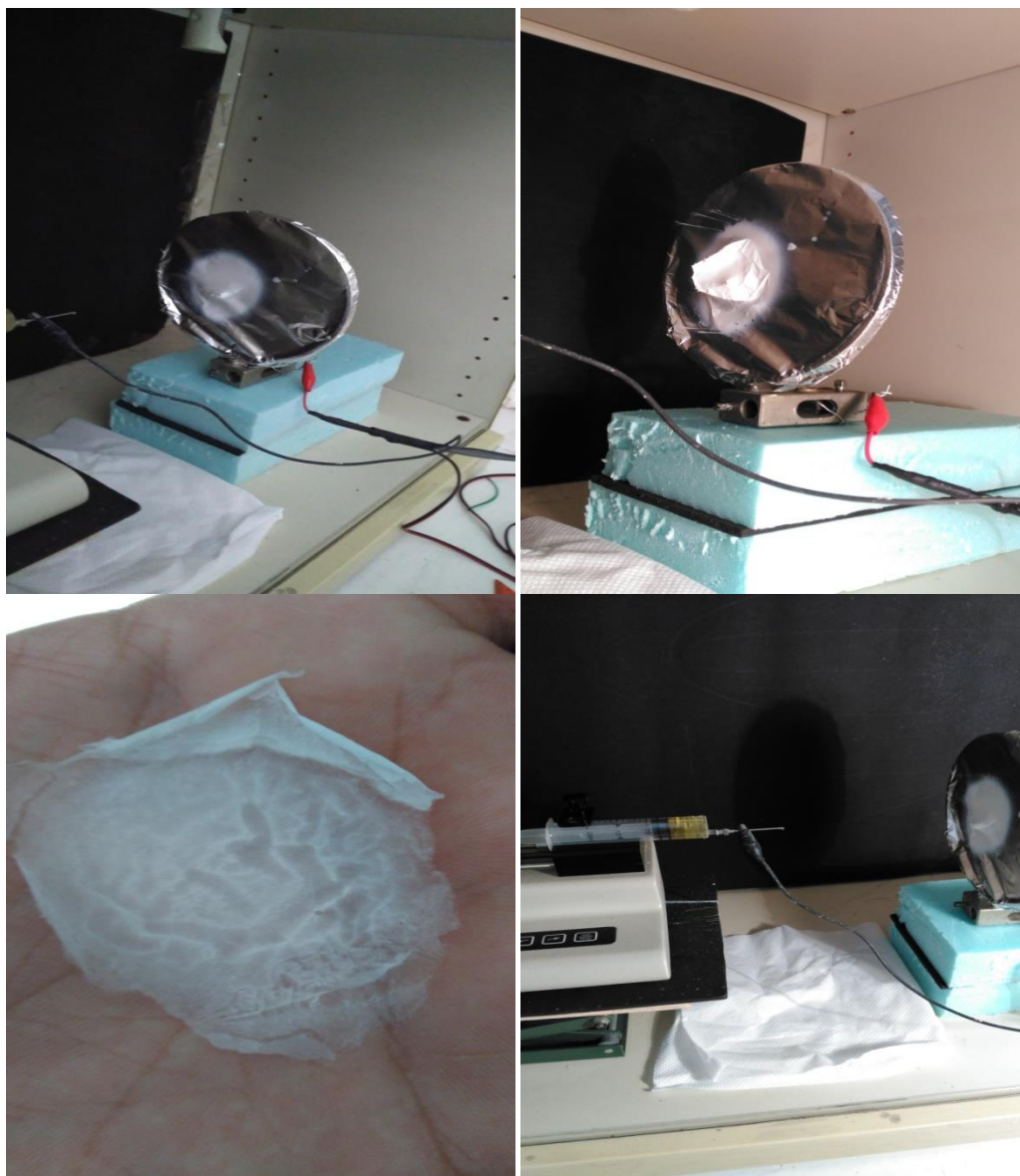
Παρασκευάζεται διάλυμα πολυμερούς πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP, MB:1.300.000) 0.125g σε απόλυτη αιθανόλη 2.5mL με προσθήκη του ισοπροποξειδίου του τιτανίου 1mL και οξικού οξέος 1mL. Ύστερα από έντονη ανάδευση με vortex (5 λεπτά) δημιουργείται ένα ομοιογενές διάλυμα. Στην συνέχεια, υποβάλλεται σε ηλεκτροστατική ιονοποίηση με ταχύτητα ροής ρευστού 1mL/h, απόσταση βελόνας από τον συλλέκτη 15cm, εφαρμοζόμενη τάση 25kV και θερμοκρασία δωματίου (20°C). Η σύριγγα της βελόνας βρίσκεται σε οριζόντια θέση σε σχέση με τον συλλέκτη. Οι ίνες συλλέγονται σε σταθερή επιφάνεια αλουμινίου και στην συνέχεια ακολουθεί το στάδιο της θέρμανσης. Τα υλικά πυρώνονται στους 550°C για 3 ώρες (Albetran et al., 2015 , Frontera et al., 2015 , Hieu et al., 2014 , Pant et al., 2015).

Η παραπάνω διαδικασία ακολουθείται για όλες τις σειρές των υλικών με την προσθήκη του γραφιτικού νιτριδίου σε τρία από αυτά, με κωδικές ονομασίες (x%) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, $x=1\%$, 2.5% και 5% βάρος κατά βάρος (wt%). Τα ποσοστά του γραφιτικού νιτριδίου που χρησιμοποιήθηκαν είναι αναλογικά σε σχέση με την ποσότητα του ισοπροποξειδίου του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκε στην αρχή (Adhikari et al., 2016 , Wang et al., 2016 , Wang et al., 2018 , Wei et al., 2013).

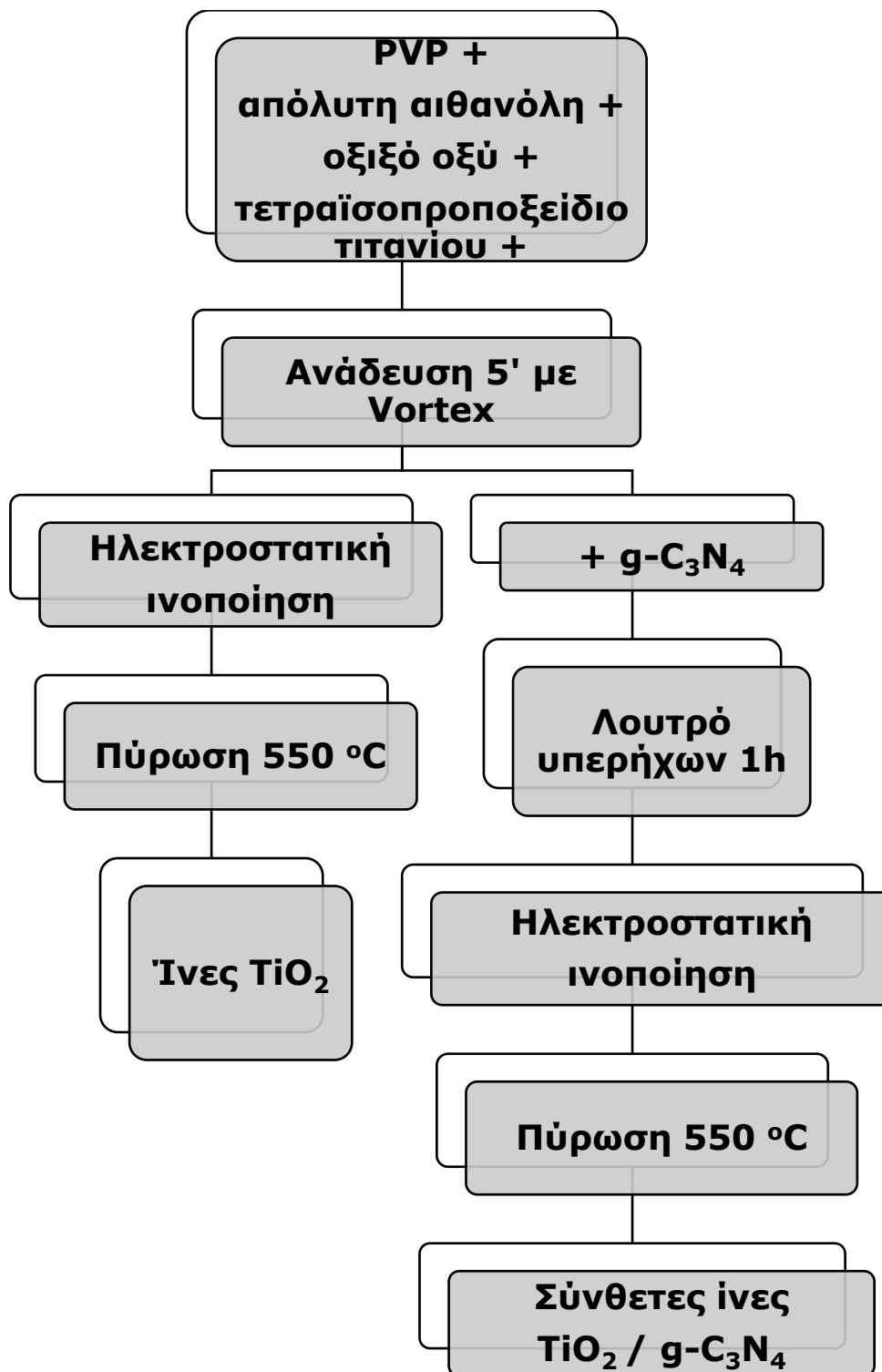
Η προσθήκη του γραφιτικού νιτριδίου γίνεται εφόσον έχει προκύψει στο ομοιογενές διάλυμα. Έπειτα αφήνεται στο λουτρό υπερήχων (Elmasonic P της εταιρείας Elma) για μία ώρα.

Επίσης, παρασκευάστηκαν νανοϊνες TiO_2 χωρίς την προσθήκη του γραφιτικού νιτριδίου ως υλικό αναφοράς.

Στην Εικόνα 8.1 που ακολουθεί εμφανίζονται φωτογραφίες από τη διάταξη της ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning) στον χώρο καθώς και την περισυλλογή των ινών μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας.



Εικόνα 8.1. Διάταξη τεχνικής ηλεκτροστατικής ινοποίησης και περισυλλογή ινών.



Σχήμα 8.1. Διαδικασία παρασκευής των υλικών ίνες TiO₂, GNT1%, GNT2.5% και GNT5%

8.3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

8.3.1. Περίθλαση Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

Η τεχνική της περίθλασης ακτινών Χ χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών.

Η μελέτη της δομής των υλικών που συντέθηκαν για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με ακτίνες Χ στο περιθλασόμετρο Bruker D8 Advance μονοχρωματικής ακτινοβολίας Cu-Kα ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) στην περιοχή σάρωσης $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ και ρυθμό σάρωσης $0.01^\circ/\text{sec}$. Τα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή σκόνης μετά τη πύρωσή τους. Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των καρτών του διεθνούς κέντρου δεδομένων περίθλασης (ICDD, International Center for Diffraction Data) ενώ ο υπολογισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών έγινε με τη βοήθεια της σχέσης του Sherrer:

$$d(\text{\AA}) = k\lambda / b \cos\theta$$

όπου d το μέγεθος των κρυσταλλιτών σε $\text{\AA}$, λ το μήκος κύματος των ακτινών Χ (0.154056 nm), b το εύρος της επικρατέστερης κορυφής στο μισό της έντασης της (FWHM) σε rad, k η σταθερά σχήματος και θ η γωνία εμφάνισης αυτής της κορυφής σε μοίρες.

8.3.2. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT –IR)

Τα πυρωμένα και τα απύρωτα δείγματα μελετήθηκαν επίσης με φασματοσκοπία FT-IR (όργανο: Perkin Elmer Spectrum BX) και προετοιμάστηκαν με τον ακόλουθο τρόπο. Η αναλογία της ποσότητας του εκάστοτε δείγματος με το βρωμιούχο κάλιο (KBr, καθαρότητας +99 της εταιρείας Acros Organics) που χρησιμοποιήθηκε είναι 1:5. Το εκάστοτε δείγμα αλέστηκε διεξοδικά σε ιγδίο από αχάτη με βρωμιούχο κάλιο (KBr) και στην συνέχεια η σκόνη συμπίεστηκε υπό κενό σε υδραυλική πρέσα μέσα σε ειδικό υποδοχέα, έτσι ώστε να παραληφθεί ένα δισκίο, το οποίο τοποθετείται στην πορεία της δέσμης της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Το βρωμιούχο κάλιο (KBr) χρησιμοποιείται διότι έχει πλεονέκτημα σε σχέση με το χλωριούχο νάτριο (NaCl) να μην απορροφά καθόλου στο IR και επομένως δίνει καλύτερα αποτελέσματα.

8.3.3. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας – Ποροσιμετρία αζώτου (N_2 porosimetry)

Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (N_2) καταγράφηκαν με μετρήσεις σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) με το ποροσίμετρο Autosorb-1, Quantachrome. Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων προσδιορίστηκε με την μέθοδο BET (Brunauer–Emmett–Teller). Από τα σημεία εκρόφησης της ισόθερμης καμπύλης υπολογίστηκε το μέγεθος των πόρων και η κατανομή του μεγέθους των πόρων με την μέθοδο BJH (Barret-Joyner-Halenda). Πριν τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, όλα τα δείγματα απαερώθηκαν σε θερμοκρασία 150 °C για 3 ώρες.

8.3.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Τα προς μελέτη δείγματα σε μορφή σκόνης τοποθετήθηκαν σε ειδικό δειγματοφορέα με λεπτό στρώμα αγωγίμου άνθρακα, με σκοπό την ακινητοποίηση των σωματιδίων. Στη συνέχεια έγινε επικάλυψη της επιφάνειας των δειγμάτων με σωματίδια χρυσού (Au) ώστε να γίνουν αγωγιμα. Οι εικόνες SEM (Scanning Electron Microscopy- SEM) ελήφθησαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol JSM 5600, σε τάση λειτουργίας 20 kV.

8.3.5. Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης ορατού – υπεριώδους (UV – Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS)

Οι μετρήσεις των φασμάτων πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο (UV-2600 της εταιρείας SCHIMADZU, UV-vis spectrophotometer) εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης (IRS-2600). Όλα τα δείγματα μελετήθηκαν υπό μορφή σκόνης σε κατάλληλο υποδοχέα. Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το θειϊκό βάριο ($BaSO_4$). Τα φάσματα απορρόφησης καταγράφηκαν στην περιοχή μήκους κύματος στη περιοχή 200-800nm.

8.3.6. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS)

Η ομογενοποίηση του εκάστοτε καταλύτη συγκέντρωσης 200ppm σε υδατικό διάλυμα 100ml γίνεται με τους υπέρηχους για 10 λεπτά για να επιτευχθεί η εξάλειψη τυχόν συσσωμάτων του καταλύτη. Έπειτα, γινόταν προσθήκη στάγδην (έως περίπου

2ml) αυτού του διαλύματος στην κυψελίδα του οργάνου που περιείχε 12ml νερού. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο όργανο SALD-2300 (LASER DIFFRACTION PARTICLE SIZE ANALYZER) της εταιρείας SCHIMADZU.

8.3.7. Θερμική Ανάλυση (Thermal Analysis, TA)

Οι τεχνικές της θερμικής ανάλυσης, Θερμοστάθμιση (Thermogravimetry, TG), Διαφορική Θερμοστάθμιση (Differential Thermogravimetry, DTG) και Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) εφαρμόστηκαν στα απύρωτα δείγματα που συντέθηκαν. Ακόμα, η θερμική ανάλυση της πρόδρομης ένωσης του γραφιτικού νιτριδίου δηλαδή της ουρίας και των ινών του πολυμερούς πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP) μελετήθηκαν από θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C έως 1000°C σε ατμοσφαιρικό αέρα με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η STA 449CJURITER της εταιρείας NETZSCH.

8.3.8. Φθορισμομετρία με τη μέθοδο του υδροξυ – τερεφθαλικού οξέος (Photoluminescence technique).

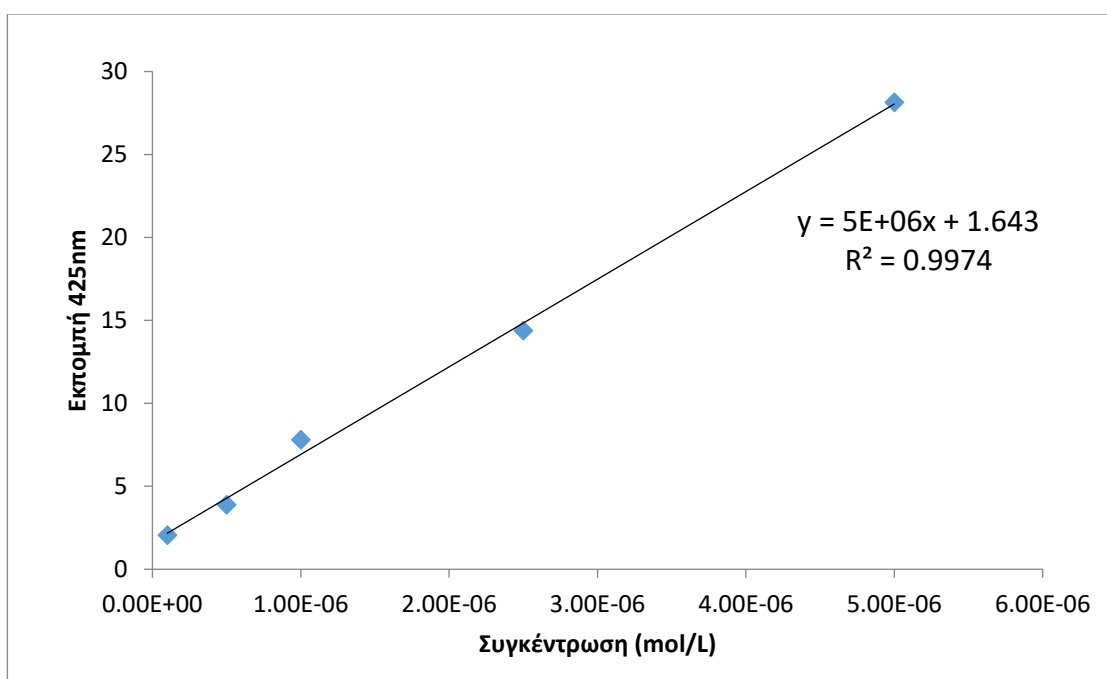
Η τεχνική της φθορισμομετρίας χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) που παράγονται από τους φωτοκαταλύτες. Σαν πρόδρομη ένωση χρησιμοποιήθηκε το τερεφθαλικό οξύ, το οποίο αντιδρά ποσοτικά με τις ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) προς σχηματισμό του 2 υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος, ενός προϊόντος που παρουσιάζει φάσμα φθορισμού με μέγιστο στα 425nm.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Αρχικά, γίνεται διασπορά του καταλύτη σε συγκέντρωση 200mg/L σε 100mL υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης $2 \cdot 10^{-3}$ M στους υπέρηχους για 10 λεπτά. Έπειτα, στο ίδιο διάλυμα προστίθεται τερεφθαλικό οξύ ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση $5 \cdot 10^{-4}$ M. Τα υδατικά αιωρήματα με τους εκάστοτε καταλύτες φωτοβολήθηκαν σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας (Suntest, $\lambda > 300\text{nm}$, $I = 500 \text{ Wm}^{-2}$). Ανά τακτά χρονικά διαστήματα $t = 0, 15, 30, 60$ και 90 λεπτά λαμβανόταν δείγματα, ακολουθούσε φυγοκέντρωση για 30 λεπτά στις 4400 στροφές (rpm) ώστε να επιτευχθεί η απομάκρυνση των σωματιδίων του καταλύτη και λαμβανόταν το υπερκείμενο διάλυμα. Το φάσμα φθορισμού του παραγόμενου 2

υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος καταγράφηκε με το φθορισμόμετρο RF-5301PC της εταιρείας SCHIMADZU με μήκος κύματος εκπομπής στα 425 nm και μήκος κύματος διέγερσης στα 315nm (Yang et al.,2014).

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) του 2 υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος πραγματοποιήθηκε με καμπύλη αναφοράς που κατασκευάστηκε για ένα εύρος συγκεντρώσεων. Με τη χρήση της καμπύλης αναφοράς γίνεται η ποσοτικοποίησή τους. Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων του 2 υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος είναι 10^{-7} , $5 \cdot 10^{-7}$, 10^{-6} , $2.5 \cdot 10^{-6}$ και $5 \cdot 10^{-6}$. Βρέθηκε η εξίσωση ευθείας $y = 5 \cdot 10^{-6}x + 1.643$, όπου γείται η εκπομπή στα 425nm και χη συγκέντρωση του υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος.



Σχήμα 8.2 Πρότυπη καμπύλη φθορισμού υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος για την ποσοτικοποίηση των ριζών υδροξυλίου $\cdot\text{OH}$ που παράγονται από τους φωτοκαταλύτες.

8.4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTESTXLS+ της εταιρείας Atlas. Ο προσομοιωτής είναι εφοδιασμένος με λάμπα ξένου (Xe) ισχύος 2,2 kW και ειδικά φίλτρα για την αποκοπή της υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκη κύματος $\lambda < 290$ nm. Ο θάλαμος ακτινοβολήσης, στο κέντρο του οποίου τοποθετείται διπλότοιχος αντιδραστήρας Duran® (9,7 cm εσωτερική διάμετρο, 12,8 cm εξωτερική διάμετρο, 9,5 cm ύψος δοχείου του

αντιδραστήρα και 17,8 cm ολικό ύψος) ψυχόμενος με κυκλοφορία νερού, περικλείεται από κάτοπτρα για την επίτευξη της πλήρους ομογενοποίησης του φωτός, ψύχεται με κυκλοφορία αέρα και περιλαμβάνει ειδικούς αισθητήρες ρύθμισης και ελέγχου της θερμοκρασίας και της ακτινοβολίας.

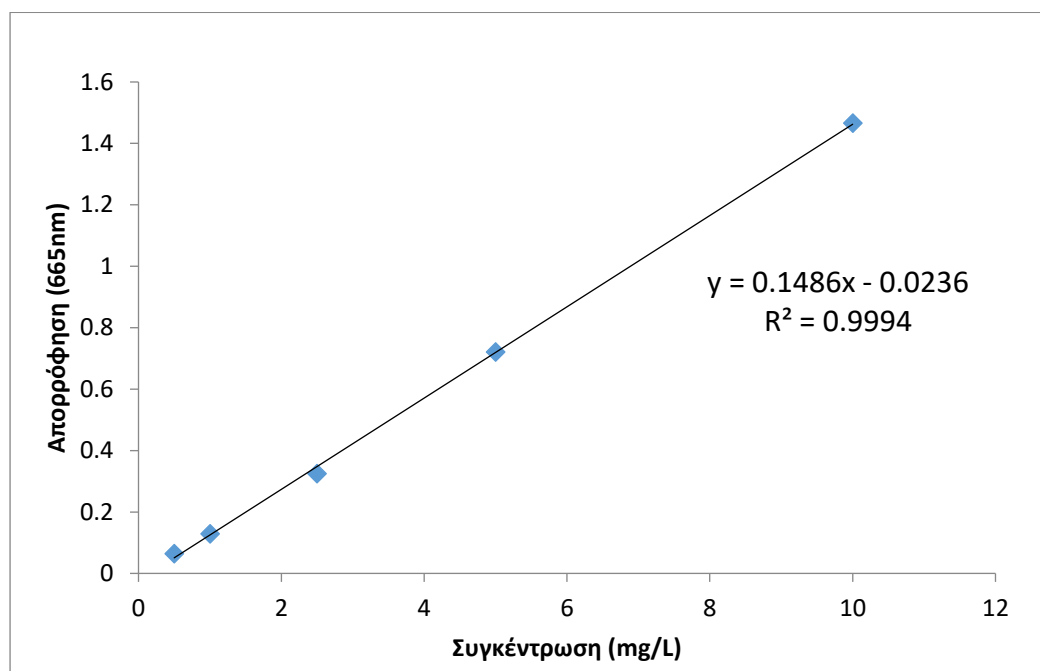


Εικόνα 8.2. Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+ της εταιρείας Atlas.



Εικόνα 8.3. Γυάλινος αντιδραστήρας Duran® glass με συνεχή ανακυκλοφορία νερού βρύσης στο εσωτερικό του προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου (methylene blue) πραγματοποιήθηκε με καμπύλη αναφοράς που κατασκευάστηκε για ένα εύρος (0.5–10 mg/L) συγκεντρώσεων με χρήση φασμαφωτομέτρου V-630 εταιρείας JASCO. Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων του methylene blue είναι 0.5 , 1 , 2.5 , 5, και 10mg/L και η εξίσωση ευθείας της πρότυπης ήταν $y = 0.148x - 0.023$, όπου y είναι η απορρόφηση και x η συγκέντρωση του μπλε του μεθυλενίου.



Σχήμα 8.3. Γραφική παράσταση καμπύλης αναφοράς διαλυμάτων μπλε του μεθυλενίου.

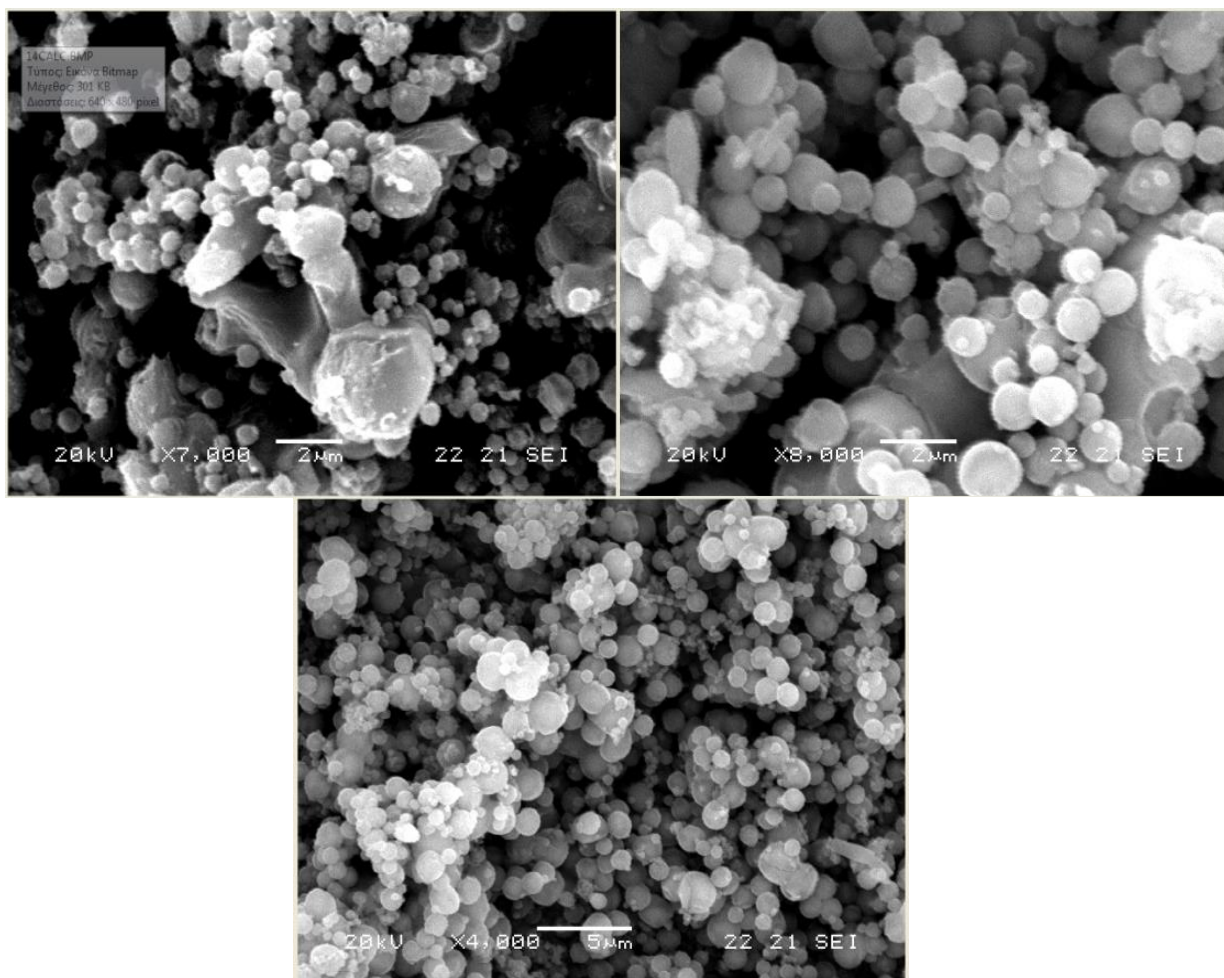
Για όλα τα φωτοκαταλυτικά πειράματα η συγκέντρωση των καταλυτών είναι 200mg/L σε υδατικό διάλυμα 100mL, με συγκέντρωση χρωστικής μπλε του μεθυλενίου ίση με 5mg/L. Αρχικά, γίνεται διασπορά του καταλύτη στο διάλυμα με ηχόδιο υπερήχων για 10 λεπτά . Έπειτα, πριν την έναρξη της ακτινοβολήσης το υδατικό διάλυμα με τον εκάστοτε καταλύτη τίθεται υπό συνεχή ανάδευση, προκειμένου να επιτευχθεί η ισορροπία προσρόφησης της διαλυμένης ένωσης στα σωματίδια του καταλύτη. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα=0, 5, 10, 15 και 20 λεπτά λαμβανόταν δείγματα, ακολουθούσε φυγοκέντρωση για 30 λεπτά στις 4400 στροφές (rpm) (φυγόκεντρος: MEGAFUGE 8, της εταιρείας Thermo Scientific) για την περισυλλογή του υπερκείμενου. Οι απορροφήσεις των υπερκείμενων διαλυμάτων στα μετρήθηκαν στα 665nm στο φωτόμετρο σε κυψελίδα χαλαζία.

9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

9.1. Προκαταρκτικά πειράματα

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε το πολυμερές πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP) άλλα με μοριακό βάρος $\sim 40,000$. Λαμβάνοντας φωτογραφίες από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) τα υλικά που παρασκευάστηκαν εμφάνισαν δομή σφαιρικών σωματιδίων (particles). Χαρακτηριστικές είναι οι εικόνες που φαίνονται στην εικόνα 9.1. Η ηλεκτροστατική ιονοποίηση χρησιμοποιείται κατά κόρον για την σύνθεση/παραγωγή συγκεκριμένης μορφολογίας τελικού υλικού.

Σε συμφωνία με την βιβλιογραφία η χρήση πολυμερούς PVP με μικρό μοριακό βάρος οδηγεί στην δημιουργία σφαιρικών σωματιδίων (Liu et al., 2011).



Εικόνα 9.1. Σφαιρικά σωματίδια (particles) μετά από ηλεκτροστατική ιονοποίηση διαλύματος πολυμερούς PVP(2g) σε απόλυτη αιθανόλη 20 mL με προσθήκη τετραϊσοπροποξειδίου του τιτανίου 10 mL και οξικού οξέος 0.5 mL, 12 cm, 20kV, 0.7 mL/h, ανάδευση 1 ώρα.

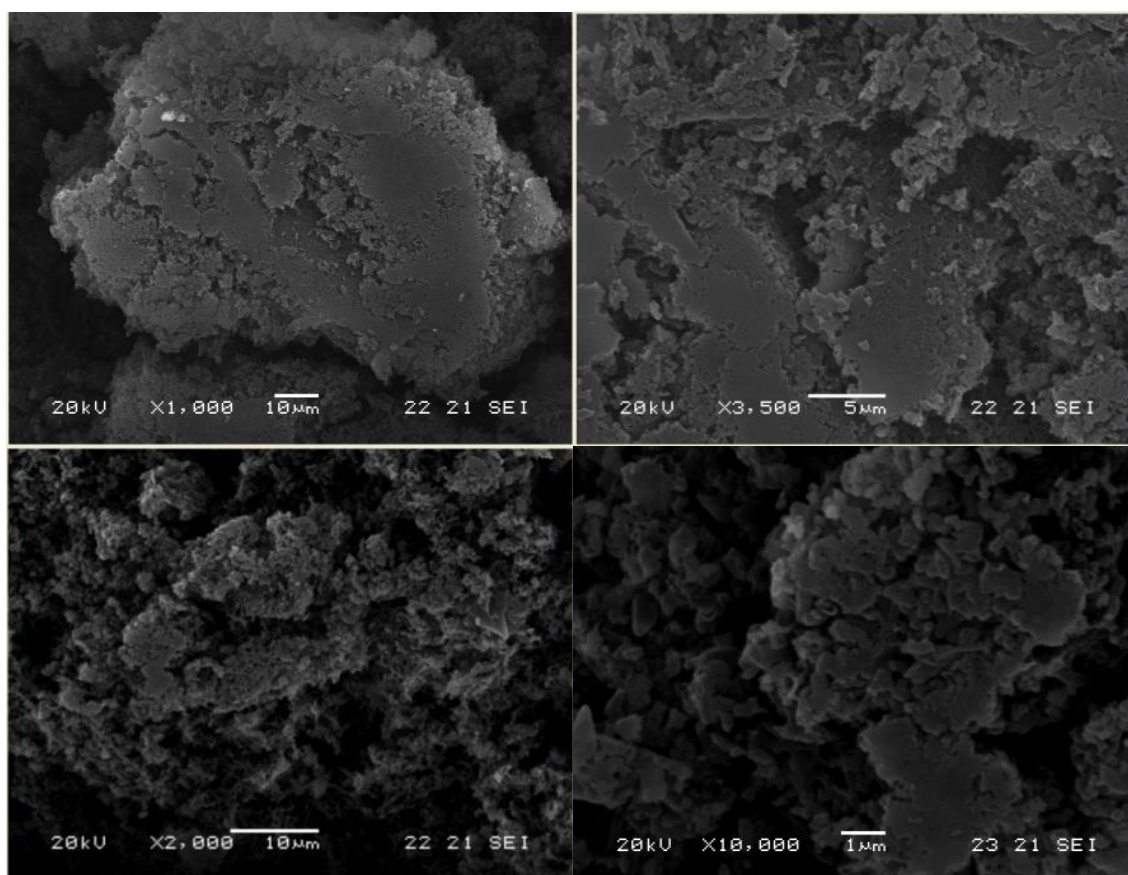
Στόχος της ερευνητικής μελέτης ήταν η παρασκευή νανοϊνών για την δημιουργία καλύτερης ετεροεπαφής μεταξύ TiO_2 και $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Για τον παραπάνω λόγο το πολυμερές PVP που τελικά χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα υλικά είχε μοριακό βάρος 1.300.000.

9.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη μορφολογία των δειγμάτων και το μέγεθος των σωματιδίων που παρασκευάστηκαν.

Στην Εικόνα 9.2. εμφανίζονται οι φωτογραφίες από το γραφитικό νιτρίδιο ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Στις εικόνες του γραφитικού νιτρίδιου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) διακρίνεται το φυλλόμορφο σχήμα του καθώς και το στοίβαγμα (stacking) αυτών των φύλλων.

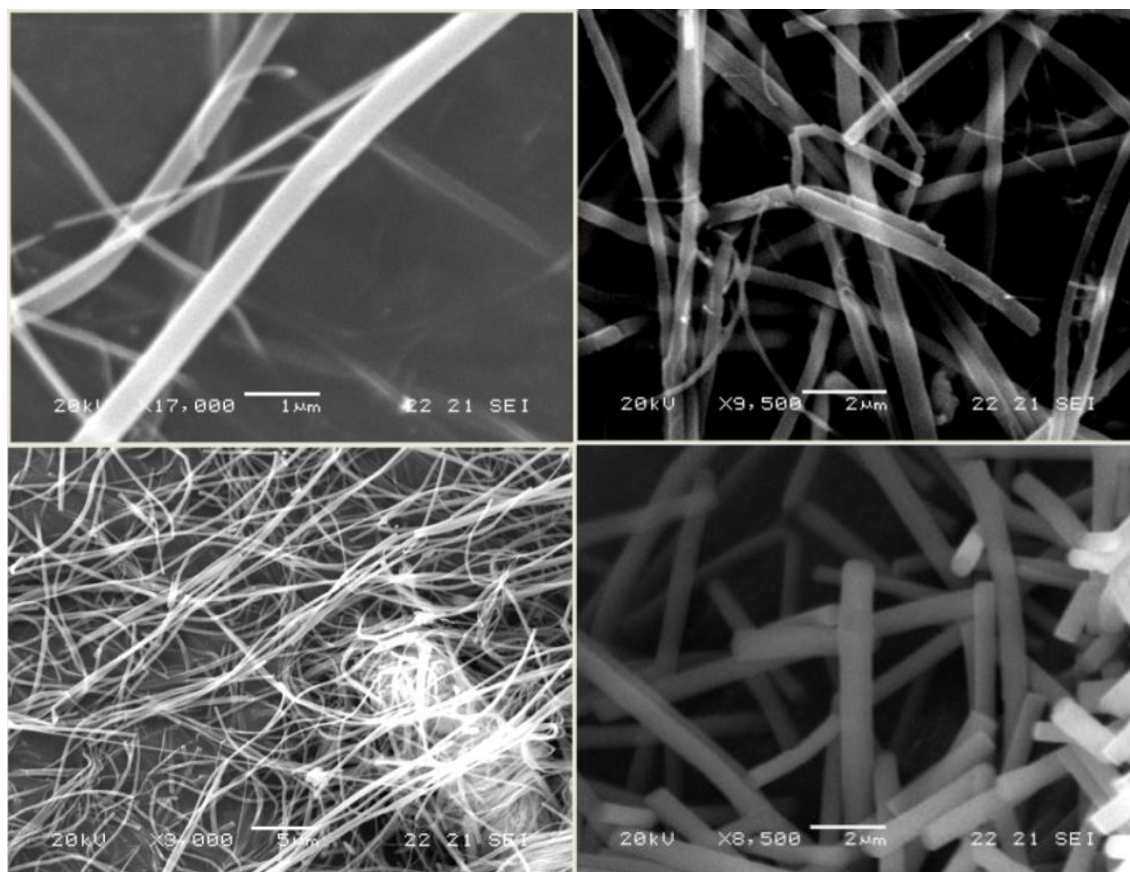
Όλα τα υλικά πυρώθηκαν στους 550°C για 3 ώρες. Με την διαδικασία της πύρωσης, αυτό που επιτυγχάνεται είναι η απομάκρυνση του πολυμερούς και ο σχηματισμός των ινών TiO_2 μορφολογικά.



Εικόνα 9.2. Φωτογραφίες SEM του $\text{g-C}_3\text{N}_4$

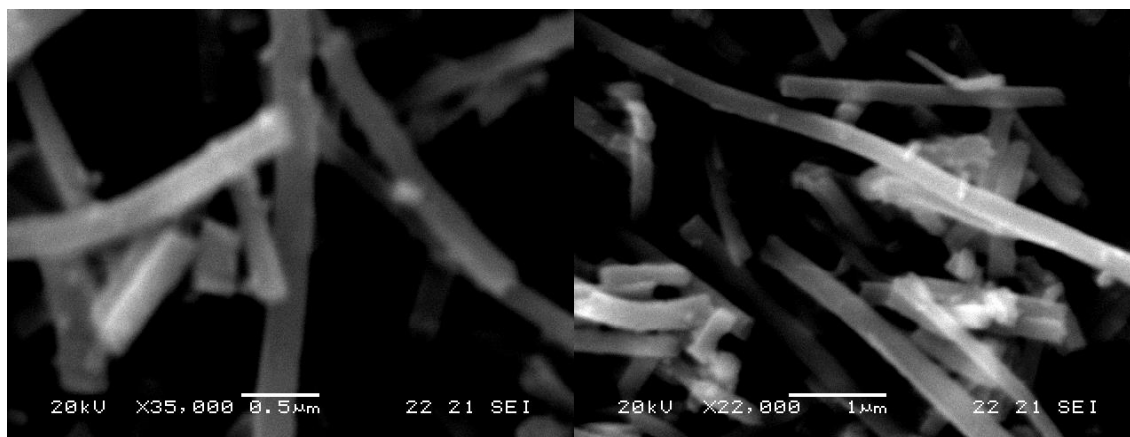
Συγκρίνοντας τις φωτογραφίες που λήφθηκαν με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) διακρίνουμε την μείωση της διαμέτρου των πυρωμένων υλικών σε σχέση με τα απύρωτα υλικά που συντέθηκαν. Οι ίνες των απύρωτων υλικών κυμάνθηκαν από 300-350 nm, ενώ αντίστοιχα για τα πυρωμένα 200-350 nm.

Στην Εικόνα 9.3. που ακολουθεί εμφανίζονται τα σύνθετα υλικά (ίνες TiO_2 , GNT1%, GNT2.5% και GNT5%) τα οποία δεν έχουν πυρωθεί.



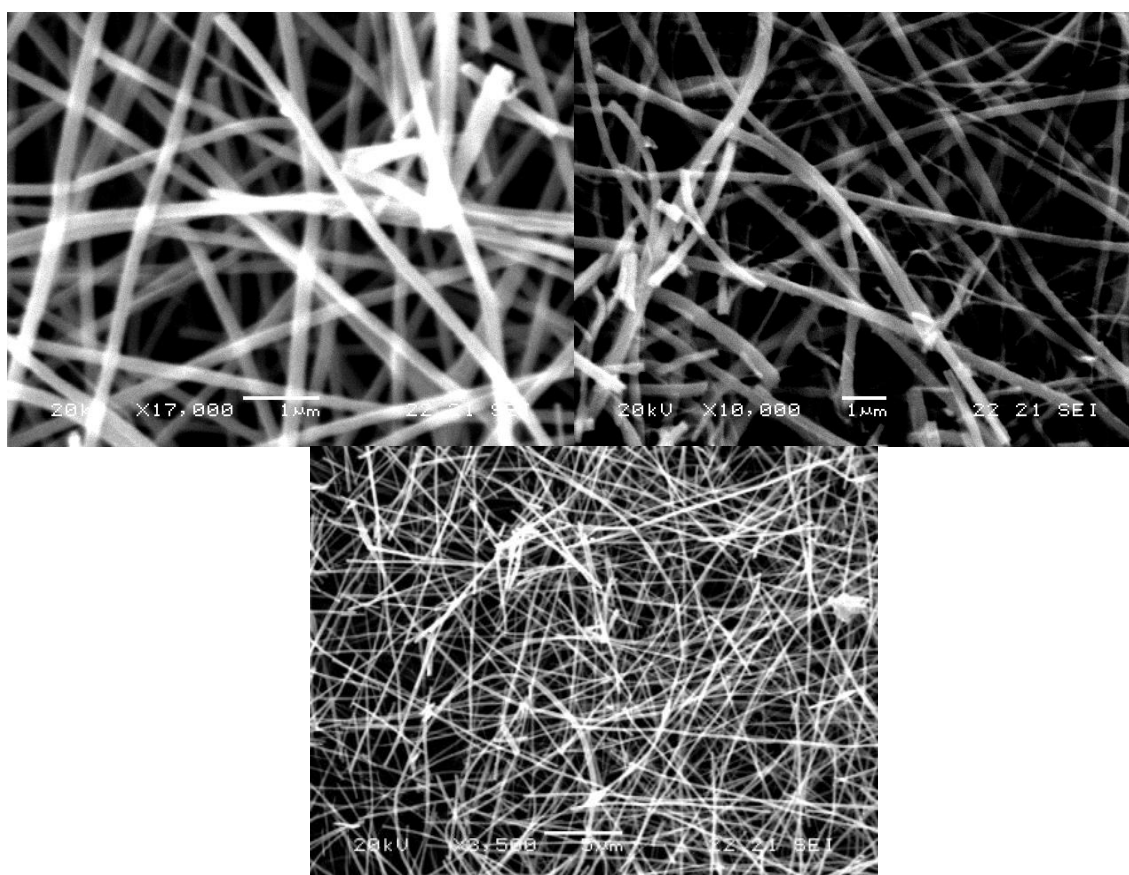
Εικόνα 9.3. Φωτογραφίες των απύρωτων υλικών ινών TiO_2 (πάνω αριστερά), GNT1% (πάνω δεξιά), GNT2.5% (κάτω αριστερά) και GNT5% (κάτω δεξιά).

Οι φωτογραφίες SEM των ινών TiO_2 (υλικό αναφοράς) που συντέθηκαν με την τεχνική electrospinning φαίνονται στην Εικόνα 9.4.

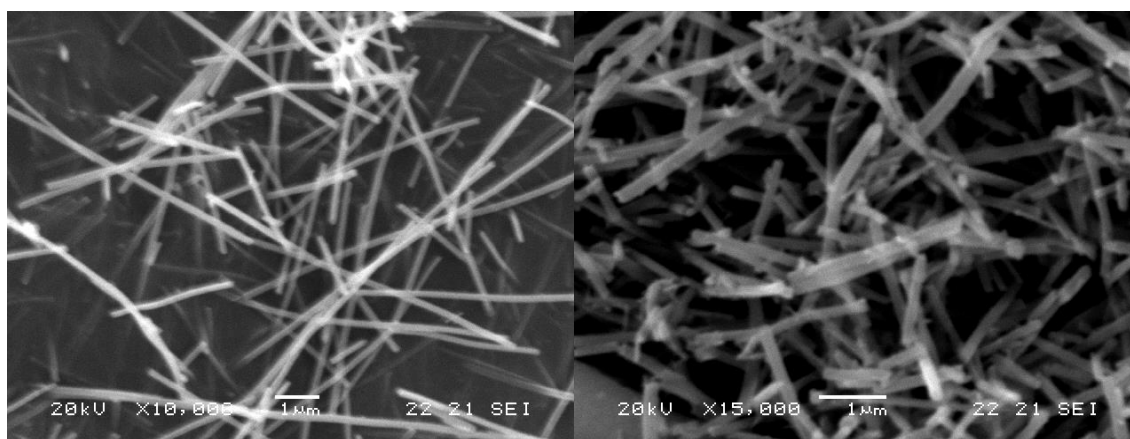


Εικόνα 9.4. Φωτογραφίες των πυρωμένων ινών TiO_2 .

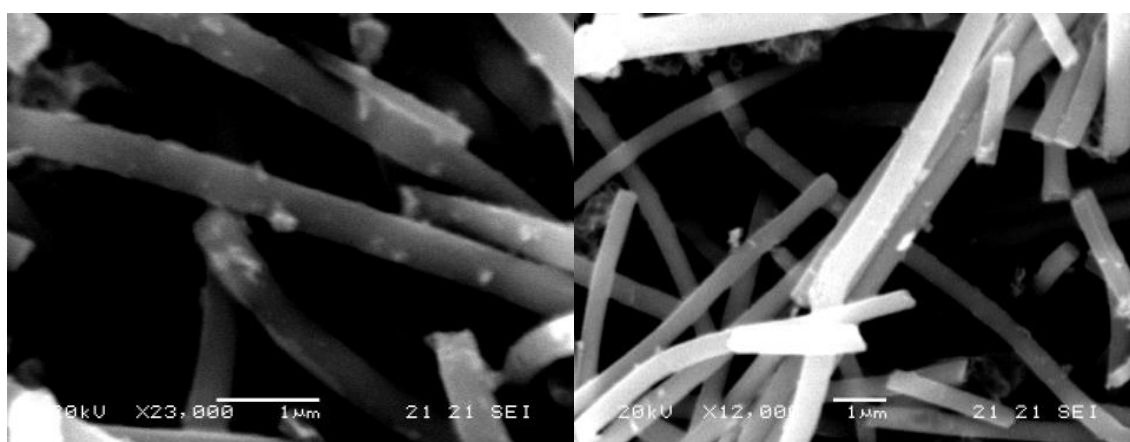
Στις Εικόνες 9.5., 9.6. και 9.7. παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των πυρωμένων υλικών GNT1% , GNT2.5% και GNT5% αντίστοιχα.



Εικόνα 9.5. Φωτογραφίες του GNT1% μετά την πύρωση.



Εικόνα 9.6. Φωτογραφίες του GNT2.5% μετά την πύρωση.



Εικόνα 9.7. Φωτογραφίες του GNT5% μετά την πύρωση.

Η διάμετρος των απύρωτων ινών TiO_2 κυμάνθηκε περίπου στα 350 nm, ενώ για το πυρωμένο υλικό υπήρξε μία μικρή μείωση στη διάμετρο η οποία κυμάνθηκε από 300-350 nm.

Οι απύρωτες ίνες του υλικού GNT1% κυμάνθηκαν περίπου στα 300 nm, ενώ οι στις πυρωμένες υπήρξε μείωση στη διάμετρο που κυμάνθηκε από 250-300 nm.

Για τα υλικό GNT2.5% οι απύρωτες ίνες κυμάνθηκαν στα 300 nm, ενώ στις πυρωμένες υπήρξε σημαντική μείωση στη διάμετρο στα 200-250 nm.

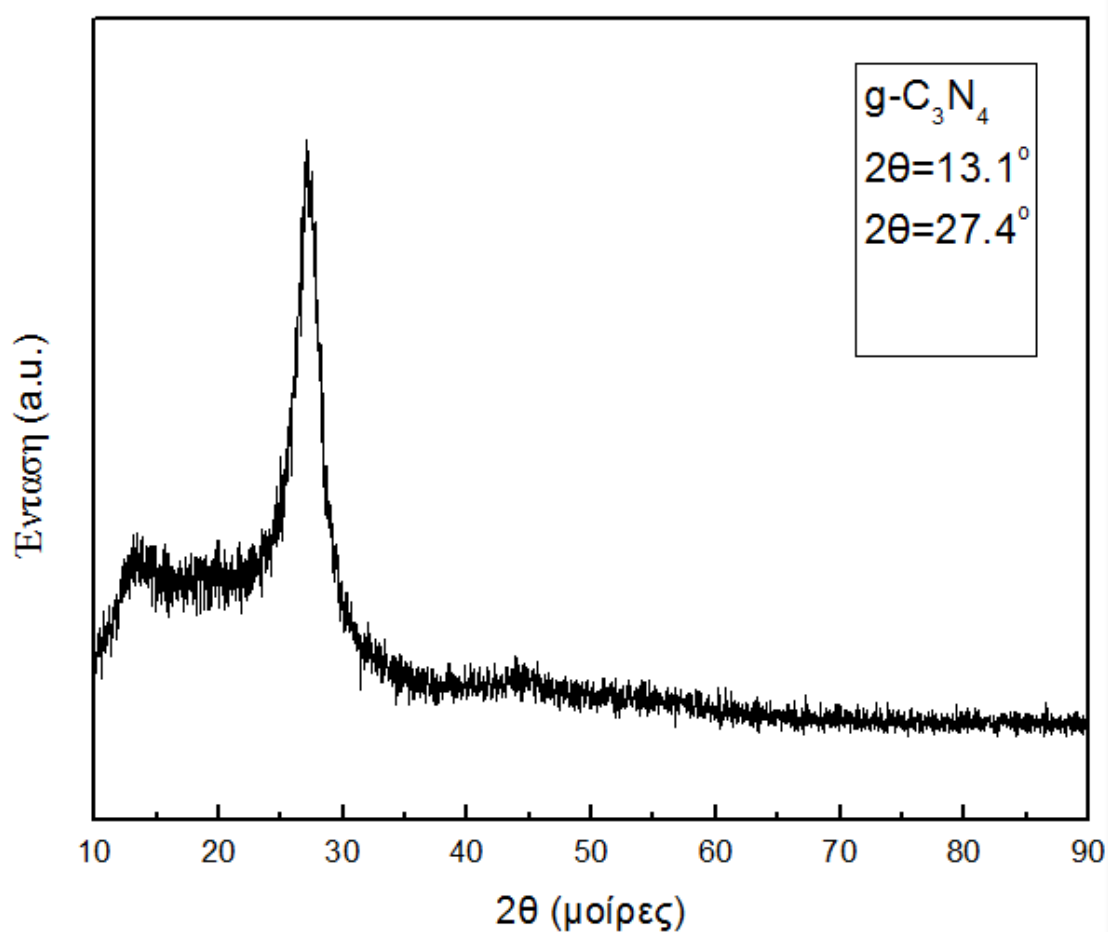
Τέλος, στο υλικό GNT5% η διάμετρος των απύρωτων ινών κυμάνθηκαν περίπου στα 330 nm, ενώ για στο πυρωμένο υλικό υπήρξε μικρή μείωση στη διάμετρο που κυμάνθηκε από 300-330 nm.

Συμπερασματικά η διάμετρος των πυρωμένων υλικών κυμάνθηκε από 200 – 300 nm και παρουσίασαν ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους.

9.3. Περίθλαση Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

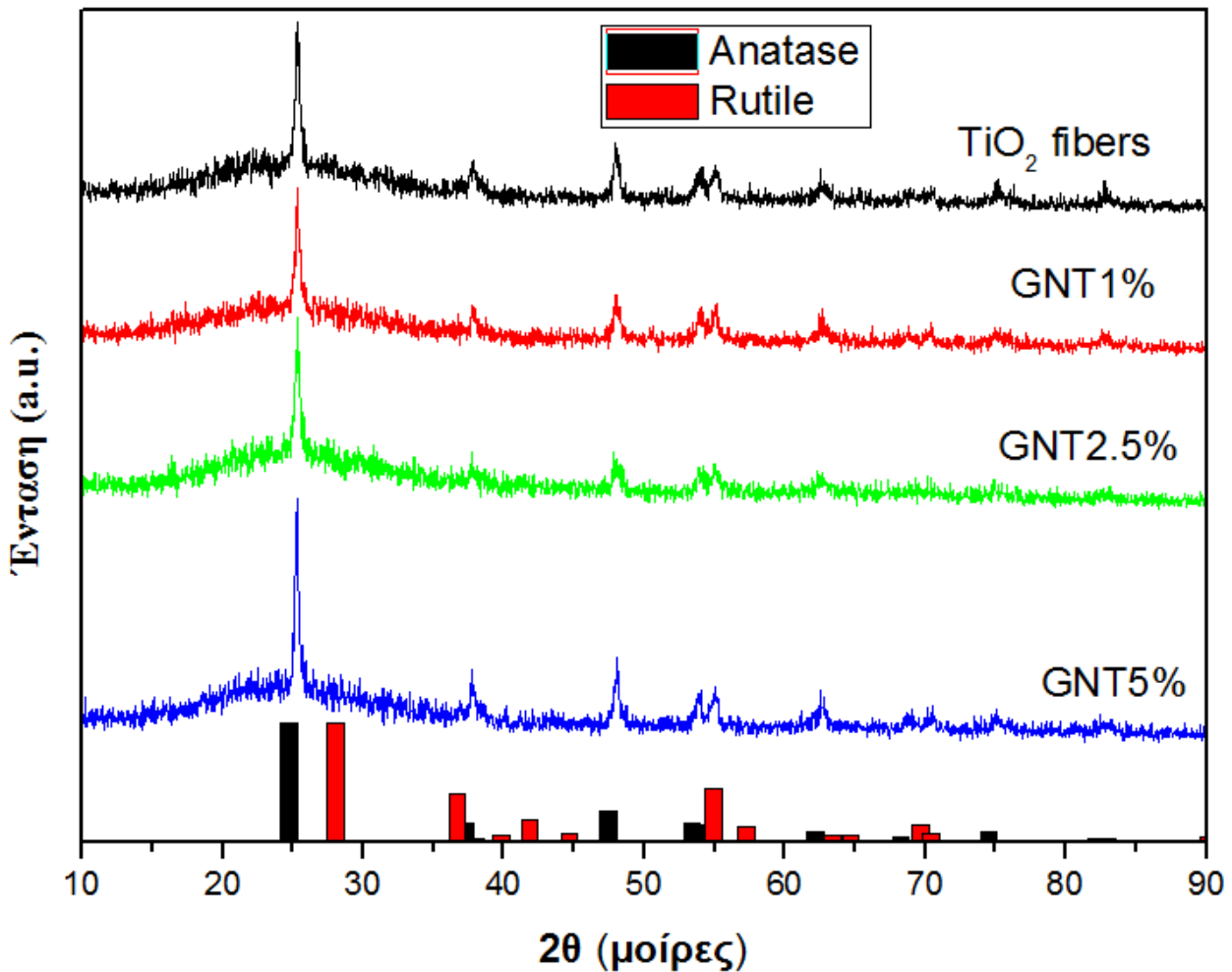
Η τεχνική της περίθλασης ακτινών Χ χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων καθώς και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών.

Στο Σχήμα 9.1. παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ του γραφιτικού νιτριδίου ($g\text{-C}_3\text{N}_4$). Το διάγραμμα αυτό, είναι ένα τυπικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ γραφιτικού νιτριδίου ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) με χαρακτηριστικές ανακλάσεις στις περιοχές 13.1° (ανάκλαση 100) και 27.4° (ανάκλαση 002) (Wang et al.,2018).Το μέγεθος κρυσταλλίτη του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ βρέθηκε να είναι 27 nm.



Σχήμα 9.1. Διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ του $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών Χ των δειγμάτων ινών TiO₂, GNT1%, GNT2.5% και GNT5% απεικονίζονται στο Σχήμα 9.2.



Σχήμα 9.2. Διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ των TiO₂, GNT1%, GNT2.5% και GNT5%

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών προκύπτει από τις ανακλάσεις του ανατάση στην περιοχή $2\theta=25.29^\circ$ (ανάκλαση 110) και του ρουτιλίου στην περιοχή $2\theta=55.29^\circ$ (ανάκλαση 211). Η περιεκτικότητα των φάσεων βρίσκεται από τον τύπο των Zhang και Banfield με τη βοήθεια των εξισώσεων:

$$W_A = (K_A * A_A) / (K_B * A_B + A_R + K_A * A_A)$$

$$W_R = A_R / (K_B * A_B + A_R + K_A * A_A),$$

όπου W_A και W_R : το βάρος των ανατάση και ρουτιλίου αντίστοιχα

A_A , A_R , A_B : τα ολοκληρώματα των κορυφών έντασης ανατάση (101), ρουτιλίου (110) και μπρουκίτη (121)

K_A και K_B : οι συντελεστές με $K_A = 0.886$ και $K_B = 2.721$

και $A_B = 0$ επειδή στα δείγματα δεν ανιχνεύτηκε η φάση του μπρουκίτη.

Στα διαγράμματα ακτινών Χ παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning) αποτελούνται από διφασική τιτανία, δηλαδή από τις κρυσταλλικές φάσεις του ανατάση και του ρουτιλίου. Τα ποσοστά του ανατάση και του ρουτιλίου είναι παραπλήσια στα υλικά ίνες TiO_2 , GNT2.5% και GNT5%, ενώ στο υλικό GNT1% η φάση του ρουτιλίου αυξάνεται σε ποσοστό συγκρινόμενη με τα υπόλοιπα υλικά.

Το ποσοστό του ανατάση για τα υλικά ίνες TiO_2 , GNT1%, GNT2.5% και GNT5% υπολογίστηκαν στα 84.1, 80.0, 85.1 και 84.3% αντίστοιχα, ενώ για το ρουτίλιο 15.9, 20.0, 14.9 και 15.7%. (Πίνακας 9.1)

Ακόμα, στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των σύνθετων υλικών ($\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$) δεν εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του γραφιτικού νιτριδίου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) στις 13.1° και 27.4° . Το γεγονός αυτό (ενδεχομένως να) συμβαίνει λόγω του ότι τα πακεταρισμένα φύλλα (stacking) του γραφιτικού νιτριδίου έχουν ανοίξει/διαχωριστεί μεταξύ τους (exfoliation).

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του ανατάση δεν φαίνεται να επηρεάζεται και είναι το ίδιο για όλα τα υλικά.

Στον πίνακα 9.1 που ακολουθεί, δίνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών και η περιεκτικότητα σε ανατάση και ρουτίλιο για τα υλικά που συντέθηκαν.

Πίνακας 9.1. Περιεκτικότητα ανατάση, ρουτιλίου και μέγεθος κρυσταλλίτη των υλικών.

ΥΛΙΚΑ (Ίνες)	ΠΟΣΟΣΤΟ % ΑΝΑΤΑΣΗ	ΠΟΣΟΣΤΟ % ΡΟΥΤΙΛΙΟΥ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΗ (nm)
TiO_2	84.1	15.9	15.2
GNT 1%	80.0	20.0	15.2
GNT 2.5%	85.1	14.9	15.2
GNT 5%	84.3	15.7	15.1
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	—	—	27.0

9.4. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS)

Ο χαρακτηρισμός των υλικών με αυτήν την τεχνική, (DLS), πραγματοποιήθηκε για τον υπολογισμό του υδροδυναμικού μεγέθους των σωματιδίων.

Στον πίνακα 9.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υλικών που συντέθηκαν. Η επικρατέστερη τιμή διαμέτρου για τα υλικά ινών TiO_2 και GNT5% είναι 282 nm , ενώ για τα υλικά GNT1% και GNT2.5% είναι 224 nm.

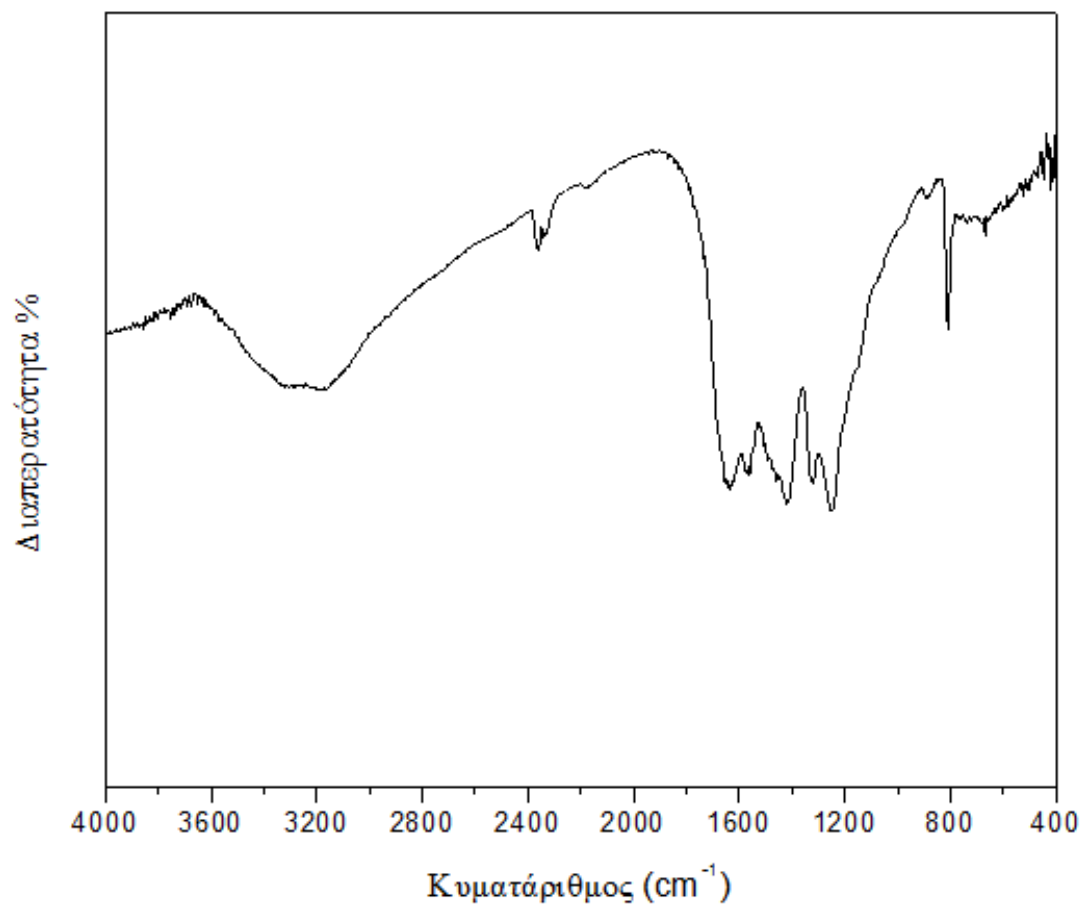
Τα αριθμητικά αποτελέσματα είναι σχεδόν παραπλήσια και για τέσσερα υλικά, μη επιτρέποντας την ασφαλή διεξαγωγή κάποιου συμπεράσματος που ενδεχομένως να μας βοηθήσει για την καθολική σύγκριση των υλικών.

Πίνακας 9.2. Μέσες και επικρατέστερες τιμές υδροδυναμικής διαμέτρου των καταλυτών που παρασκευάστηκαν.

Υλικά (Ίνες)	Μέση τιμή διαμέτρου (μm) (Median diameter) (50% κατανομής)	Επικρατέστερη τιμή διαμέτρου (μm) (Modal diameter)
TiO_2	0.321	0.282
GNT 1%	0.239	0.224
GNT 2.5%	0.242	0.224
GNT 5%	0.325	0.282

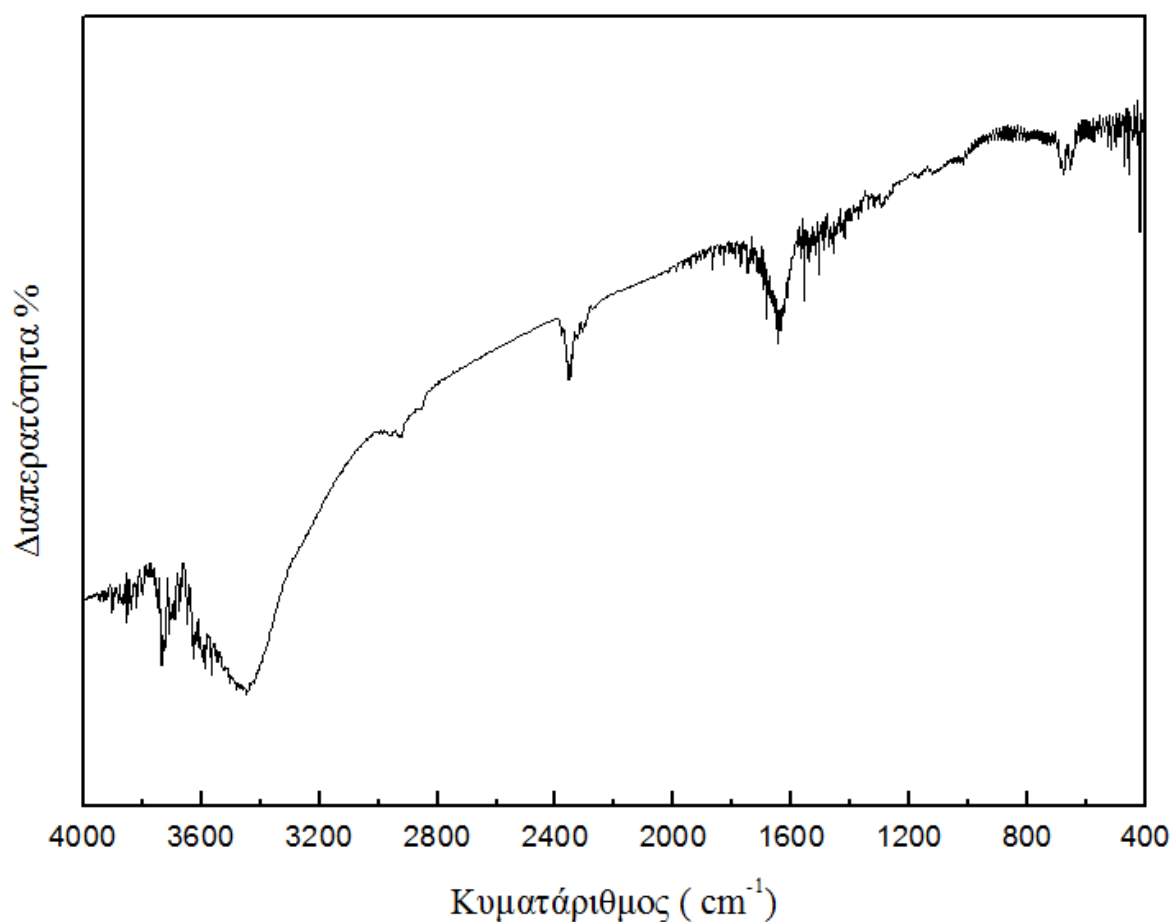
9.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT –IR).

Η τεχνική της φασματοσκοπίας υπερύθρου (FT-IR) χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η δομή των υλικών που συντέθηκαν πριν και μετά την πύρωσή τους, των ινών του πολυμερούς καθώς και του γραφιτικού νιτριδίου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Στο Σχήμα 9.3 απεικονίζεται το φάσμα FT-IR του γραφιτικού νιτριδίου.



Σχήμα 9.3. Φάσμα FT-IR του g-C₃N₄

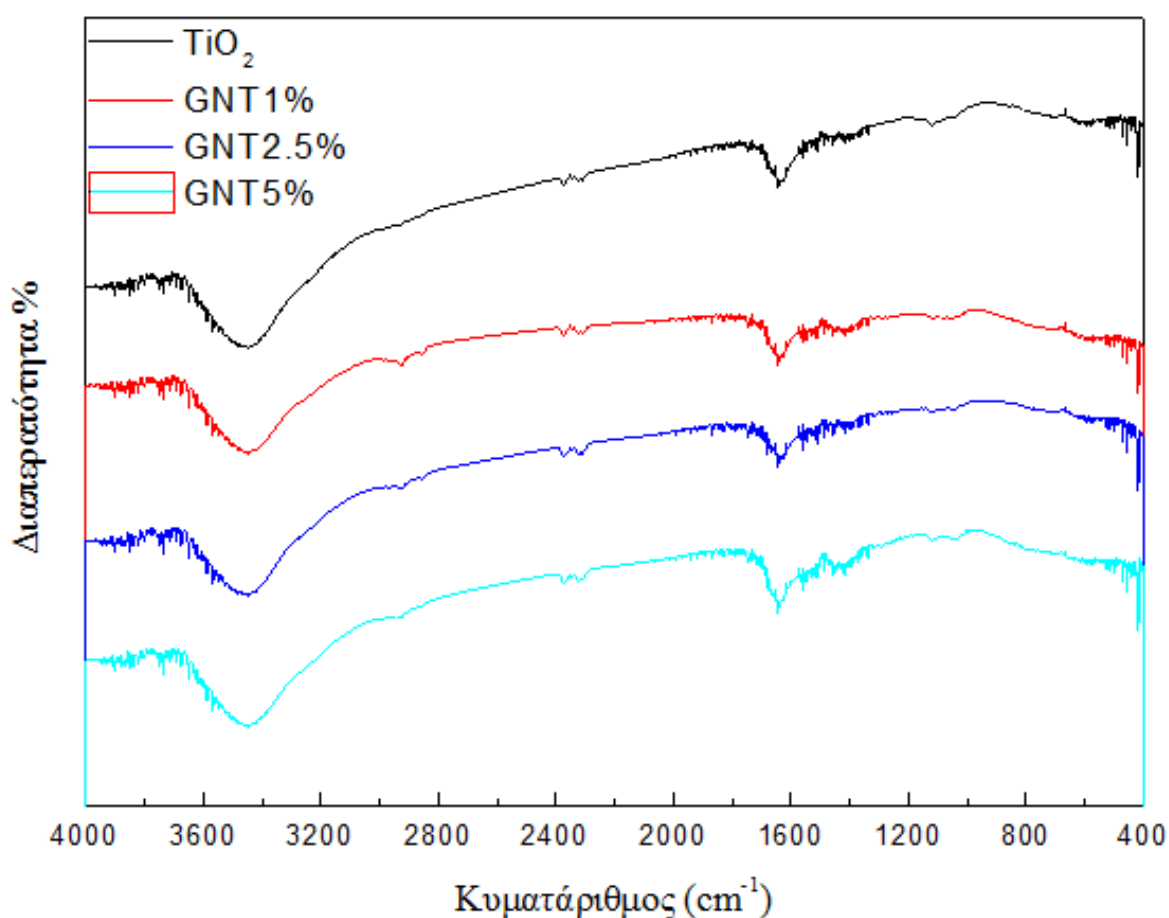
Στο φάσμα IR του γραφιτικού νιτριδίου εμφανίζονται οι κορυφές στο εύρος 3000-3300cm⁻¹ και πιο συγκεκριμένα στις κορυφές 3163 και 3200 cm⁻¹ που αντιστοιχούν στον δεσμό N-H. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 1241, 1319, 1403, 1465, 1573 cm⁻¹ αποδίδονται στον δεσμό C-N (δόνηση τάσης). Η κορυφή στα 1637 cm⁻¹ αντιστοιχεί στον δεσμό C=N (δόνηση τάσης). Ενώ, η χαρακτηριστική κορυφή του γραφιτικού νιτριδίου στα 810cm⁻¹ αποδίδεται στις δονήσεις του δακτυλίου της τριαζίνης (Adhikari et al.,2016).



Σχήμα 9.4. Φάσμα FT-IR των ινών PVP

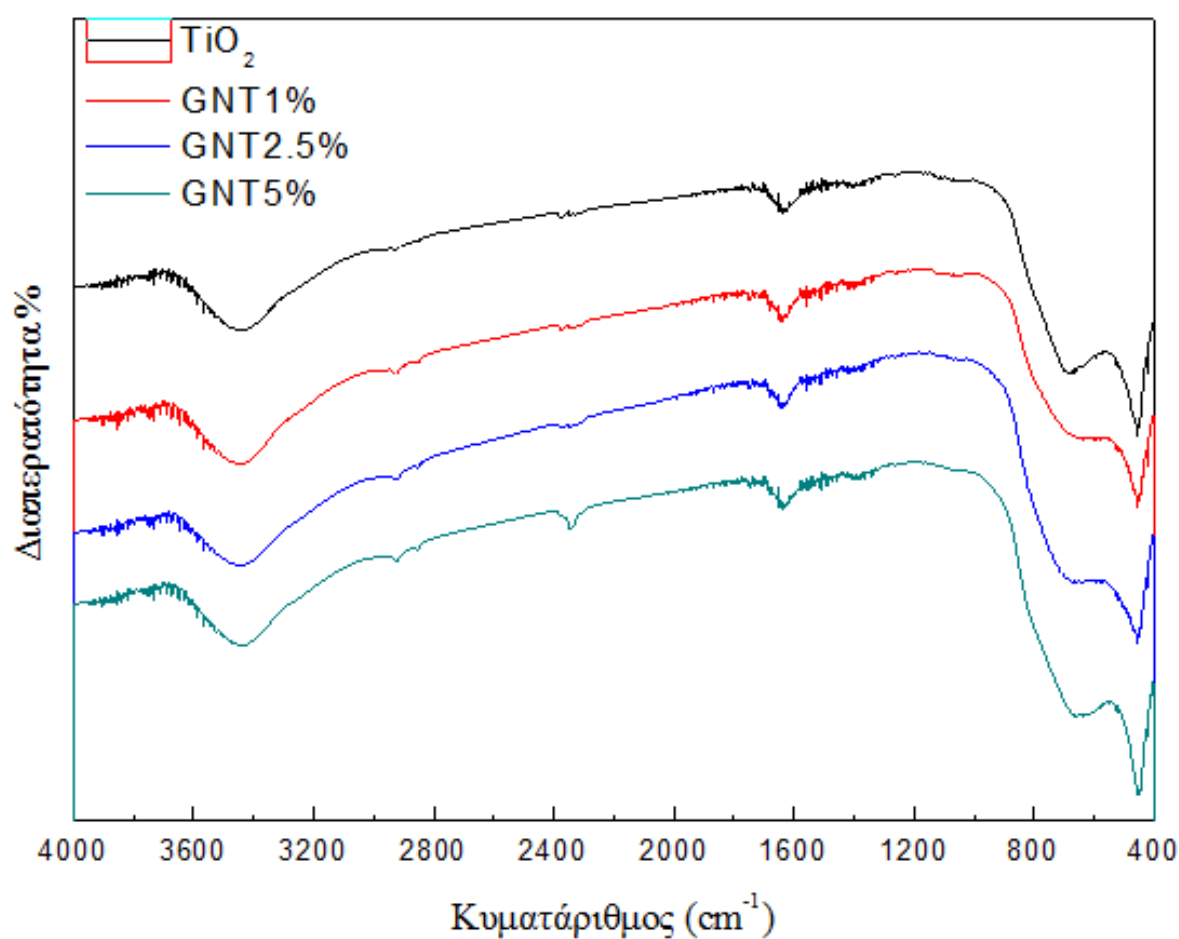
Στο Σχήμα 9.4 απεικονίζεται το φάσμα FT-IR των ινών πολυβινυλοπυρρολιδόνης. Η κορυφή στα 3434 cm^{-1} αντιστοιχεί στον δεσμό O-H που οφείλεται στα επιφανειακά υδροξύλια ή στο φυσικά προσροφημένο νερό. Η κορυφή στα 2955 cm^{-1} οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού C-H που αποδίδονται στην ομάδα $-\text{CH}_2$. Η κορυφή στα 1657 cm^{-1} αντιστοιχεί στο δεσμό C=O που είναι η χαρακτηριστική κορυφή του πολυμερούς. Οι κορυφές στα 1291 και 1018 cm^{-1} αποδίδονται στο δεσμό C-N.

Στο Σχήμα 9.5 απεικονίζονται τα φάσματα FT-IR των υλικών που παρασκευάστηκαν TiO_2 , GNT1%, GNT2.5%, GNT5% πριν την πύρωσή τους. Από το Σχήμα 9.5 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν τις ίδιες κορυφές. Η κορυφή στα 3450 cm^{-1} οφείλεται στον δεσμό $\text{Ti} - \text{O} - \text{H}$. Η κορυφή στα 1637 cm^{-1} αντιστοιχεί στον δεσμό $\text{C}=\text{N}$ (δόνηση τάσης). Η κορυφή στα 1450 cm^{-1} οφείλεται στην ομάδα $-\text{CH}_3$. Τέλος, δεν εμφανίζεται η κορυφή του γραφιτικού νιτριδίου στα 810 cm^{-1} πιθανότατα λόγω σχηματισμού συμπλόκων του τιτανίου με τον δακτύλιο της τριαζίνης του γραφιτικού νιτριδίου.



Σχήμα 9.5. Φάσματα FT-IR των απύρωτων υλικών.

Στο Σχήμα 9.6 απεικονίζονται τα φάσματα FT-IR των υλικών που παρασκευάστηκαν TiO_2 , GNT1%, GNT2.5%, GNT5% μετά την πύρωσή τους. Από το Σχήμα 9.6 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν τις ίδιες κορυφές. Η κορυφή στα 3434 cm^{-1} αντιστοιχεί στον δεσμό O-H που οφείλεται στα επιφανειακά υδροξύλια ή στο φυσικά προσροφημένο νερό. Η κορυφή στα 1603 cm^{-1} αντιστοιχεί στον δεσμό C=N (δόνηση τάσης) που είναι μετατοπισμένη λόγω του σχηματισμού συμπλόκων μεταξύ του τιτανίου και του δακτυλίου της τριαζίνης του γραφιτικού νιτριδίου. Ακόμα, οι κορυφές στα 680 και 450 cm^{-1} αντιστοιχούν στον δεσμό Ti-O-Ti (Wang et al.,2017 και Chen et al.,2016).



Σχήμα 9.6. Φάσματα FT-IR των πυρωμένων υλικών.

9.6. Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου N₂ (μέθοδος BET)

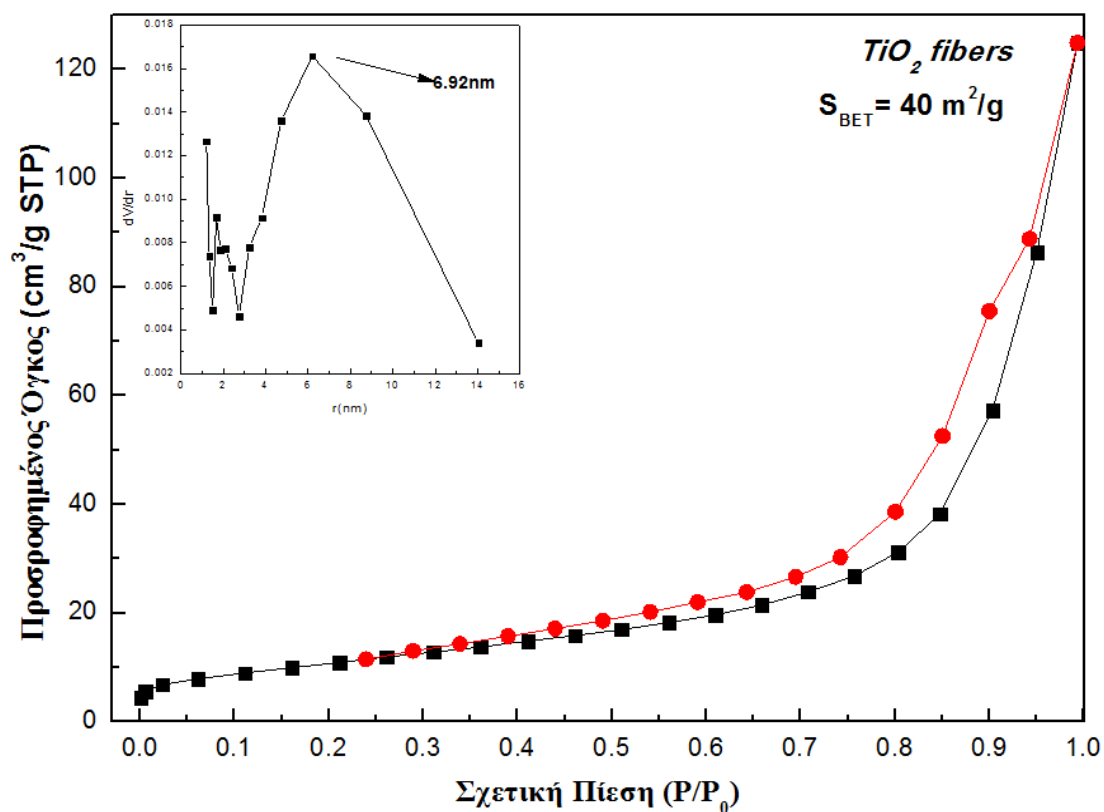
Η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε για τα πυρωμένα υλικά που συντέθηκαν. Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας των υλικών εφαρμόστηκε η τεχνική της ισόθερμης προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου N₂ στους 77K.

Οι ειδικές επιφάνειες των υλικών υπολογίστηκαν με εφαρμογή της εξίσωσης BET στην περιοχή των μερικών πιέσεων $0.05 < P/P_0 < 0.35$ για την καμπύλη προσρόφησης.

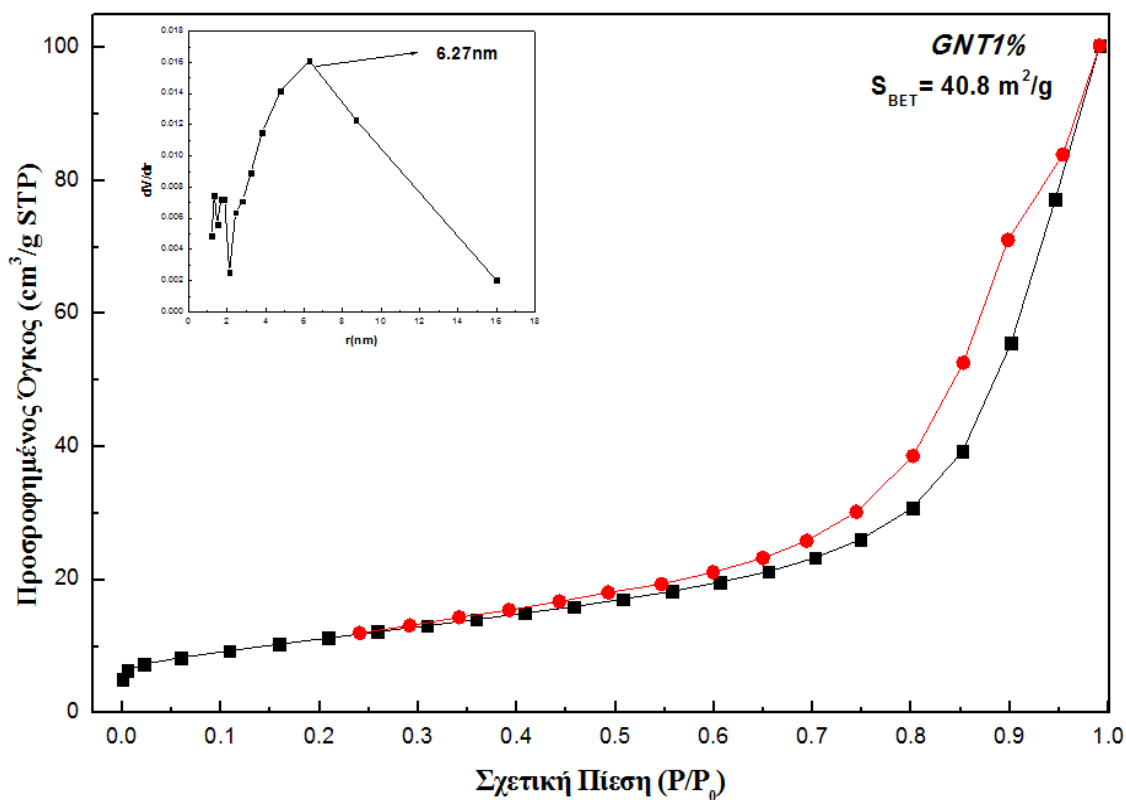
Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων χρησιμοποιήθηκε για τον κλάδο της εκρόφησης των ισόθερμων προσρόφησης – εκρόφησης η μέθοδος των Barrett, Joyner και Halenda (BJH). Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης και η κατανομή πόρων των υλικών TiO₂, GNT1%, GNT2.5% και GNT5% παρατίθενται στα σχήματα 9.7, 9.8, 9.9 και 9.10 αντίστοιχα.

Για όλα τα δείγματα η καμπύλη προσρόφησης είναι χαρακτηριστική για μεσοπορώδη υλικά τύπου IV(a) με βρόχο υστέρησης H3 σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC.

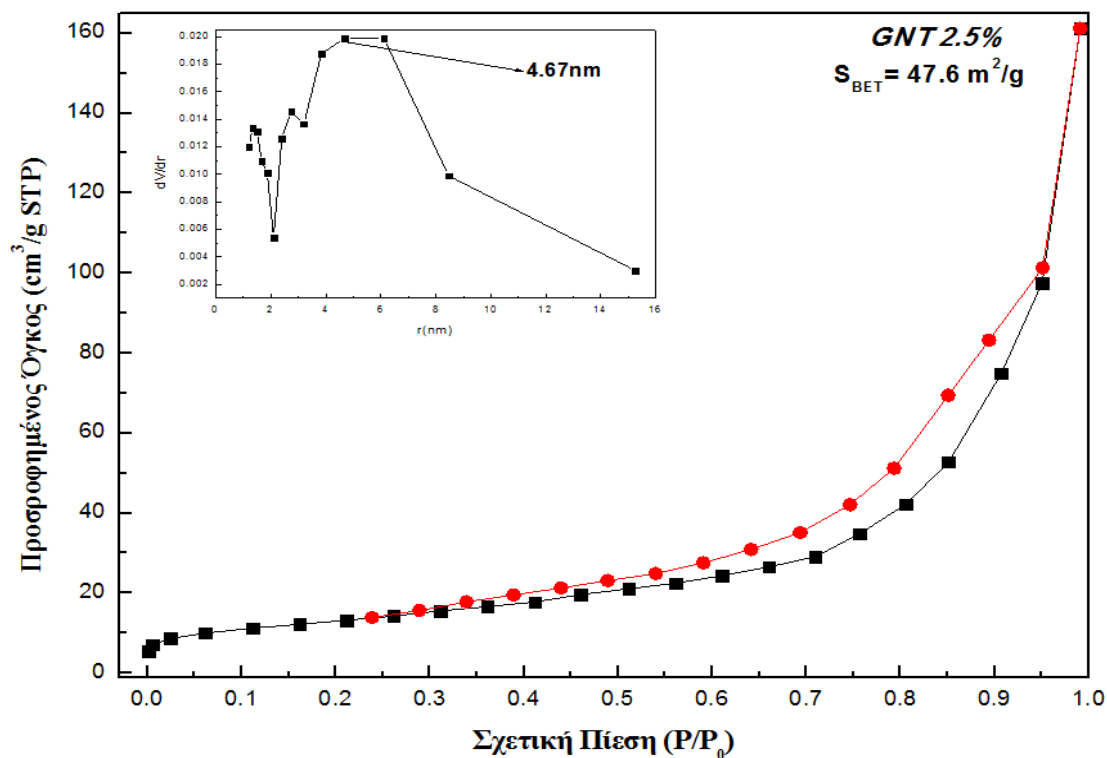
Η ειδική επιφάνεια (S_{BET}) των ινών TiO₂ προσδιορίστηκε σε 40 m²/g, ενώ για τα υλικά GNT1%, GNT2.5% και GNT5% βρέθηκε 40.8 , 47.6 και 44.3 m²/g αντίστοιχα. Ακόμα, υπολογίστηκε η κατανομή μεγέθους των πόρων για όλα τα υλικά. Οι ίνες TiO₂ έχουν ακτίνα πόρων 6.92 nm ενώ για τα υλικά GNT1%, GNT2.5% και GNT5% είναι 6.27 , 4.67 και 4.76 nm αντίστοιχα.



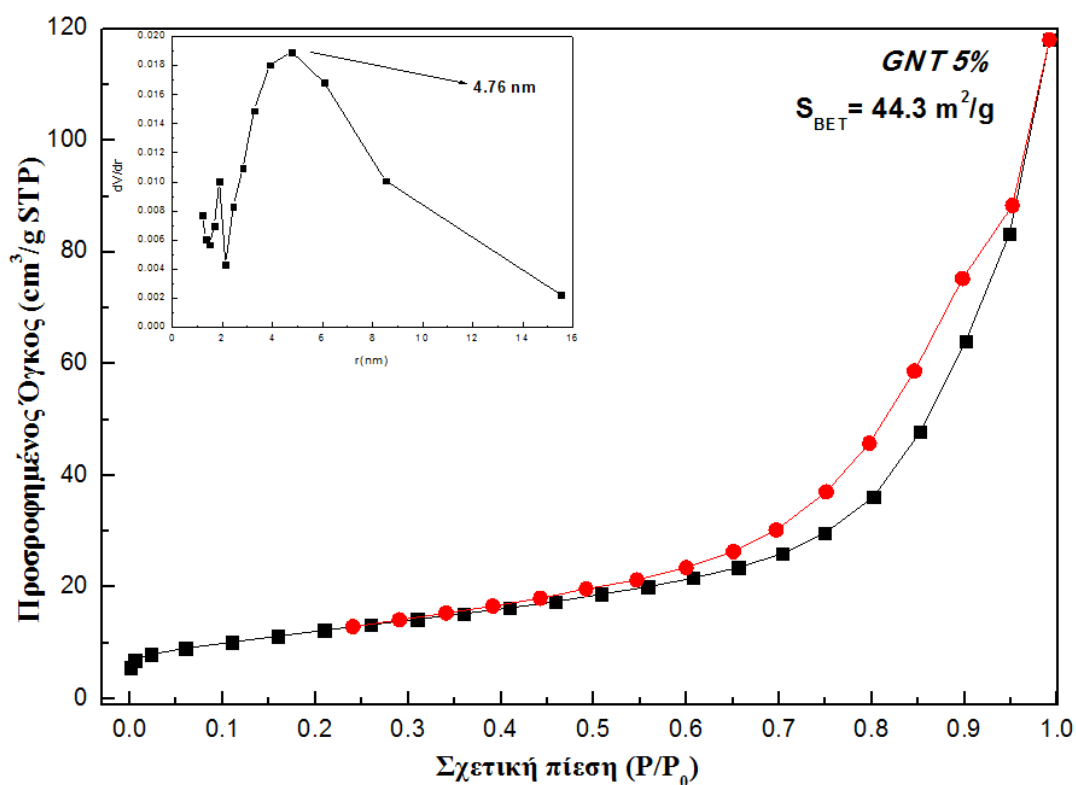
Σχήμα 9.7. Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου και διάγραμμα κατανομής πόρων του υλικού TiO_2 .



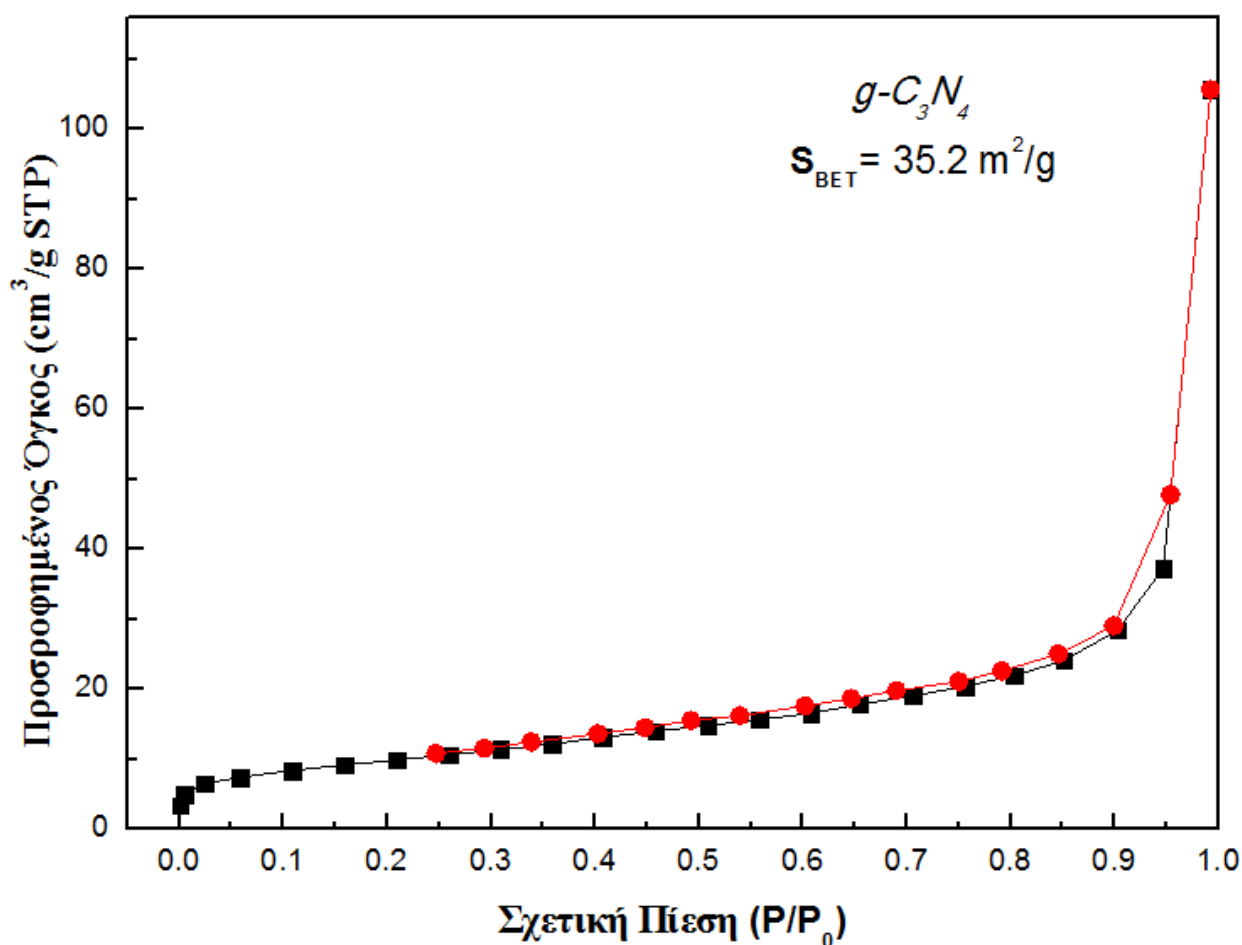
Σχήμα 9.8. Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου και διάγραμμα κατανομής πόρων το υλικού GNT1%.



Σχήμα 9.9. Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου και διάγραμμα κατανομής πόρων του υλικού GNT2.5%.



Σχήμα 9.10. Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου και διάγραμμα κατανομής πόρων του υλικού GNT5%.



Σχήμα 9.11. Ισόθερμη προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου του $g-C_3N_4$.

Η καμπύλη προσρόφησης του γραφιτικού νιτριδίου είναι χαρακτηριστική για μη πορώδη υλικά τύπου II με βρόγχο υστέρησης H3 σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC (Li et al., 2015). Η ειδική επιφάνεια (S_{BET}) του γραφιτικού νιτριδίου ($g-C_3N_4$) είναι $35.2 \text{ m}^2/\text{g}$.

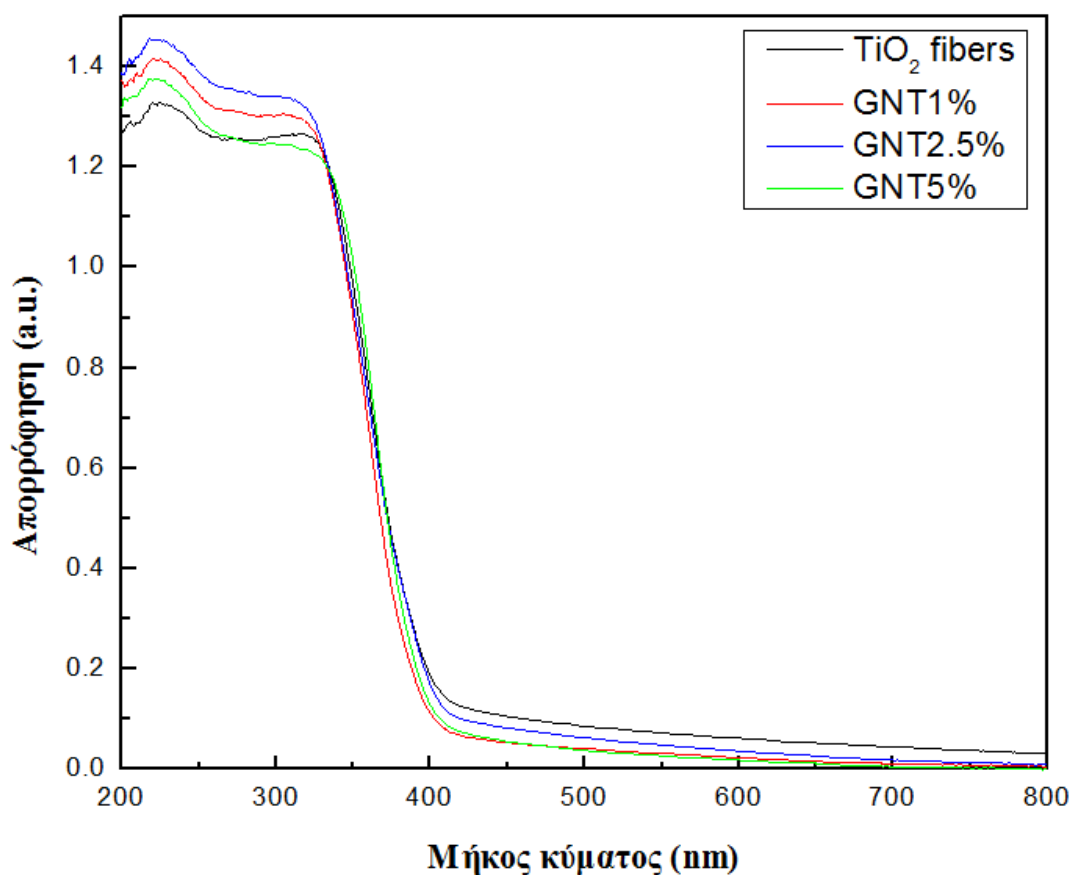
Οι ειδικές επιφάνειες (S_{BET}) και τα μεγέθη των πόρων για όλα τα υλικά εμφανίζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 9.3.

Πίνακας 9.3. Ειδική επιφάνεια και διάμετρος πόρων για τα υλικά που παρασκευάστηκαν

Υλικά (Ίνες)	Ειδική επιφάνεια (S_{BET}) m^2/g	Διάμετρος μεγίστου κατανομής πόρων (d_{max}) (nm)
TiO ₂	40.0	13.84
GNT 1%	40.8	12.54
GNT 2.5%	47.6	9.34
GNT 5%	44.3	9.52
g-C ₃ N ₄	35.2	-

9.7. Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης ορατού – υπεριώδους (UV – Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS)

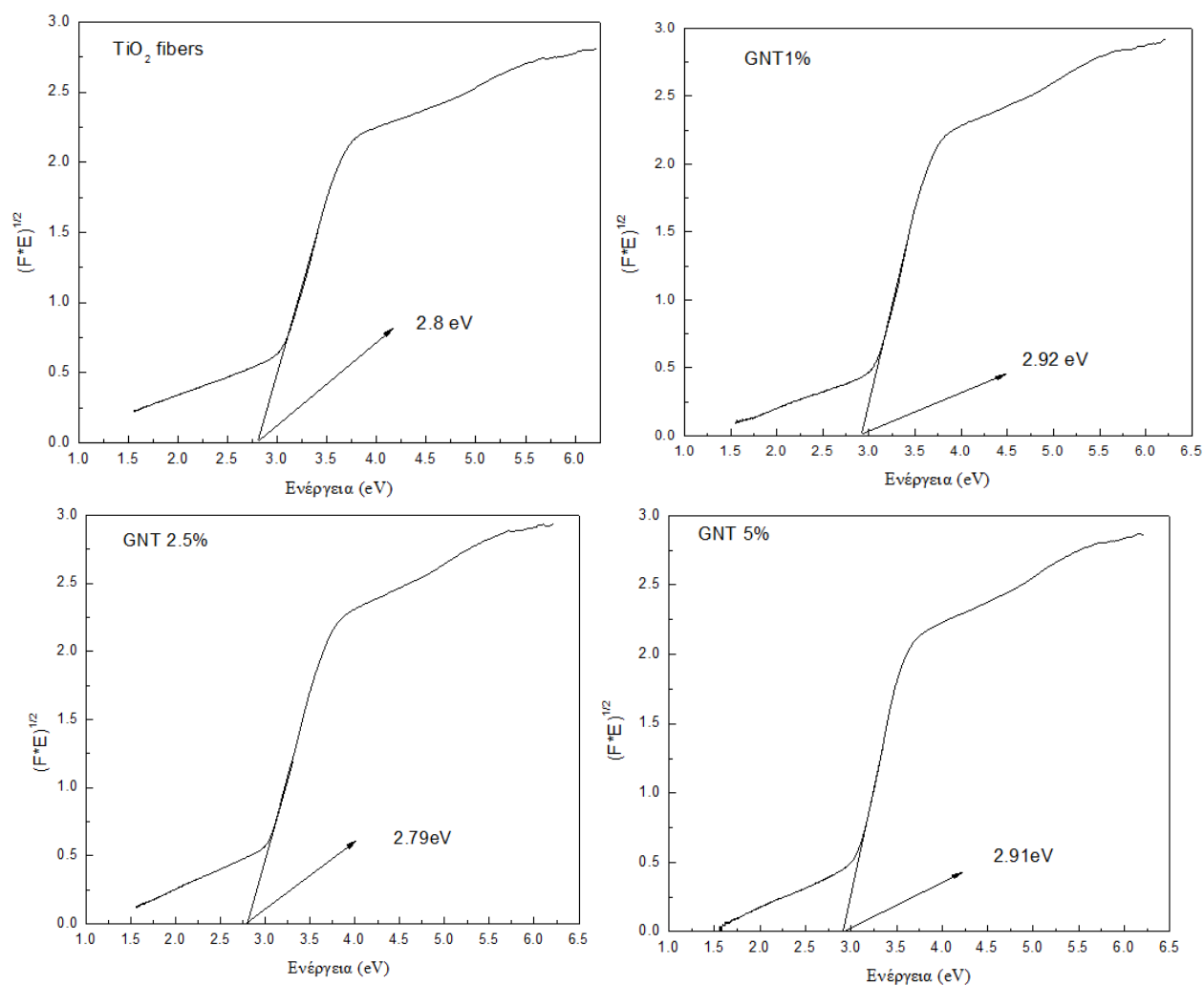
Η τεχνική της διάχυτης φασματοσκοπίας ανάκλασης ορατού/υπεριώδους (DRS) χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των υλικών και τον προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος (Energy gap, E_g) σύμφωνα με την εξίσωση Kubelka-Munk από το ευθύγραμμο τμήμα της γραφικής παράστασης $[F(R_\infty) h\nu]^2 = f(h\nu)$.



Σχήμα 9.12. Φάσματα απορρόφησης όλων των υλικών

Στο σχήμα 9.12 απεικονίζεται τα φάσματα απορρόφησης για όλα τα δείγματα που συντέθηκαν με την τεχνική electrospinning και δείχνουν απορρόφηση σε μήκη κύματος στην περιοχή του ορατού φωτός ($\lambda > 400\text{nm}$). Η μείωση αυτή κάτω από τα 3.0eV σε όλα τα υλικά ενδεχομένως οφείλεται στην ενίσχυση των υλικών με άνθρακα λόγω της παρουσίας του γραφιτικού νιτριδίου ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) ή λόγω υπολείμματος άνθρακα (C) μέσω της πύρωσης του πολυμερούς.

Το ενεργειακό χάσμα του εκάστοτε δείγματος υπολογίζεται από τη γραφική παράσταση $(F^*E)^{1/2}=f(E)$ όπως φαίνεται στο σχήμα 9.13.



Σχήμα 9.13. Προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος με τη συνάρτηση Kubelka-Munk [γραφική παράσταση $(F^*E)^{1/2}=f(E)$] για τα υλικά ίνες TiO₂, GNT1%, GNT2.5% και GNT5%.

Όλα τα υλικά έχουν παραπλήσιο ενεργειακό χάσμα. Πιο συγκεκριμένα για τα δείγματα ίνες TiO_2 (υλικό αναφοράς), GNT1%, GNT2.5% και GNT5% τα ενεργειακά χάσματα υπολογίστηκαν 2.8 , 2.92, 2.79 και 2.91 eV αντίστοιχα (Πίνακας 9.4).

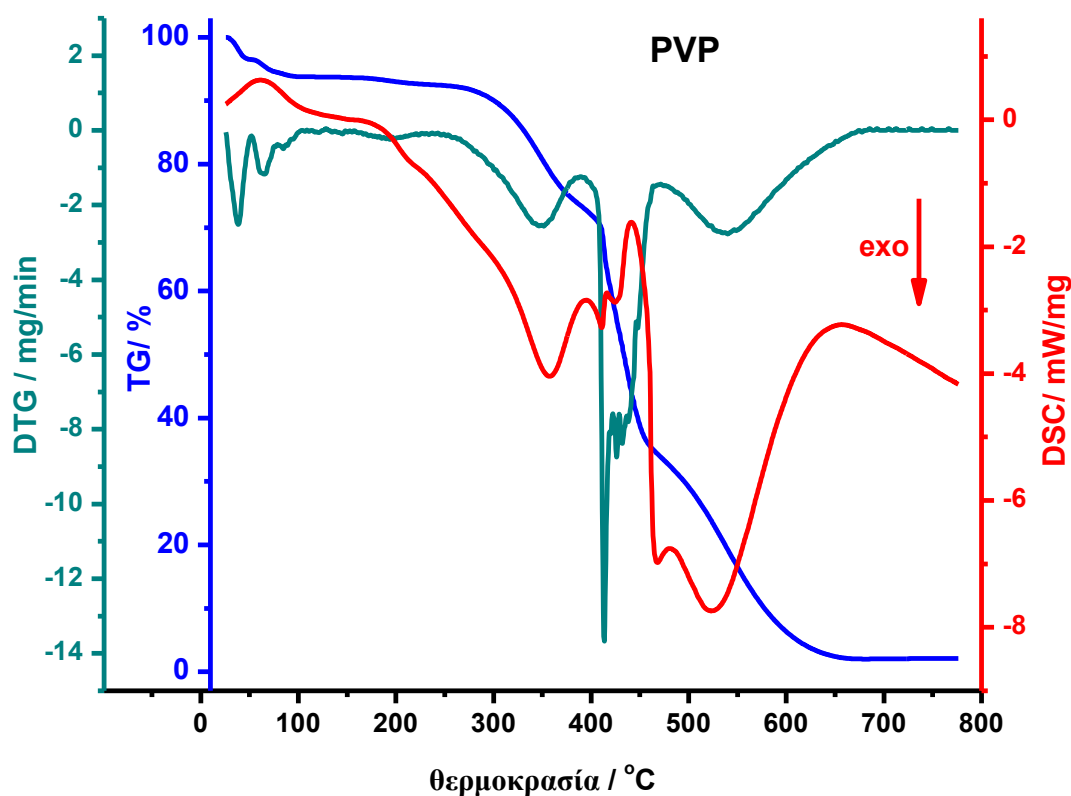
Πίνακας 9.4. Ενεργειακά χάσματα (E_g) των υλικών.

Υλικά (Ίνες)	Ενεργειακό χάσμα (eV)
TiO_2	2.8
GNT 1%	2.92
GNT 2.5%	2.79
GNT 5%	2.91

9.8. Θερμική Ανάλυση (Thermal Analysis, TA)

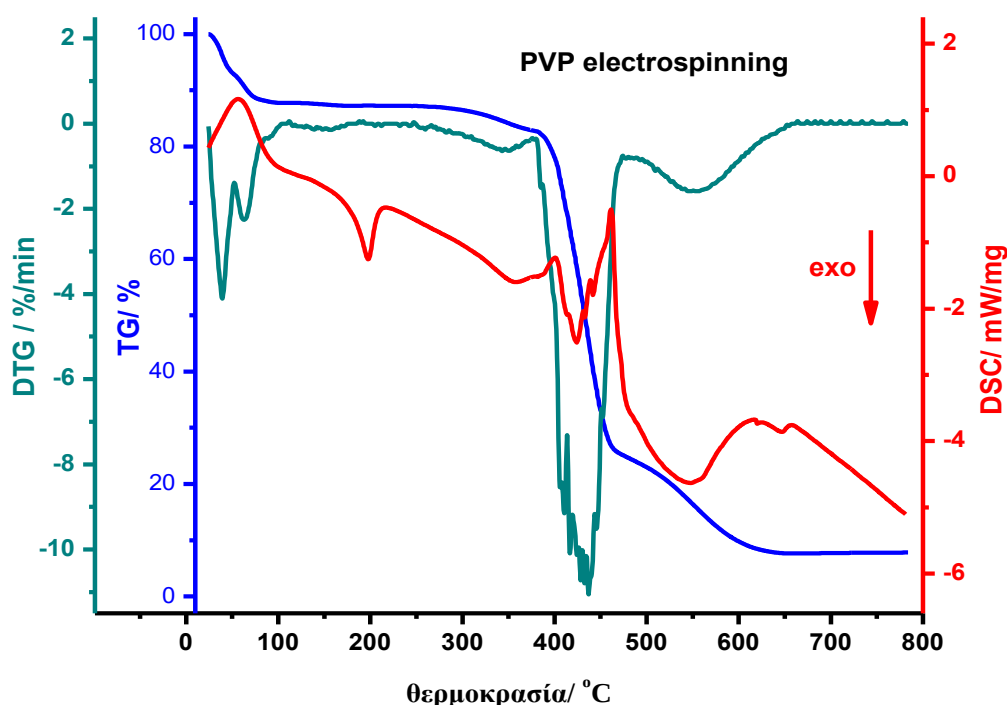
Στα Σχήματα 9.14, 9.15, 9.16, 9.17, 9.18, 9.19 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα της θερμικής ανάλυσης των απύρωτων υλικών πολυμερές PVP, των ινών πολυμερούς PVP, TiO_2 , GNT1%, GNT2.5% και GNT5%, που μελετήθηκαν.

Στο Σχήμα 9.14 παρουσιάζεται το διάγραμμα Θερμικής Ανάλυσης του πολυμερούς PVP από το οποίο παρατηρούμε ότι το πολυμερές διασπάται σε τέσσερα στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρατηρούμε απώλεια μάζας μέχρι τους 100 °C (ενδόθερμο στάδιο) που πιθανώς να οφείλεται στην απομάκρυνση των διαλυτών ή στην υγρασία που έχει προσροφηθεί. Η διάσπαση του πολυμερούς αρχίζει στους 200°C και ολοκληρώνεται περίπου στους 650 °C σε δύο εξώθερμα στάδια.



Σχήμα 9.14. Καμπύλες TG, DTG και DSC για το πολυμερές πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP).

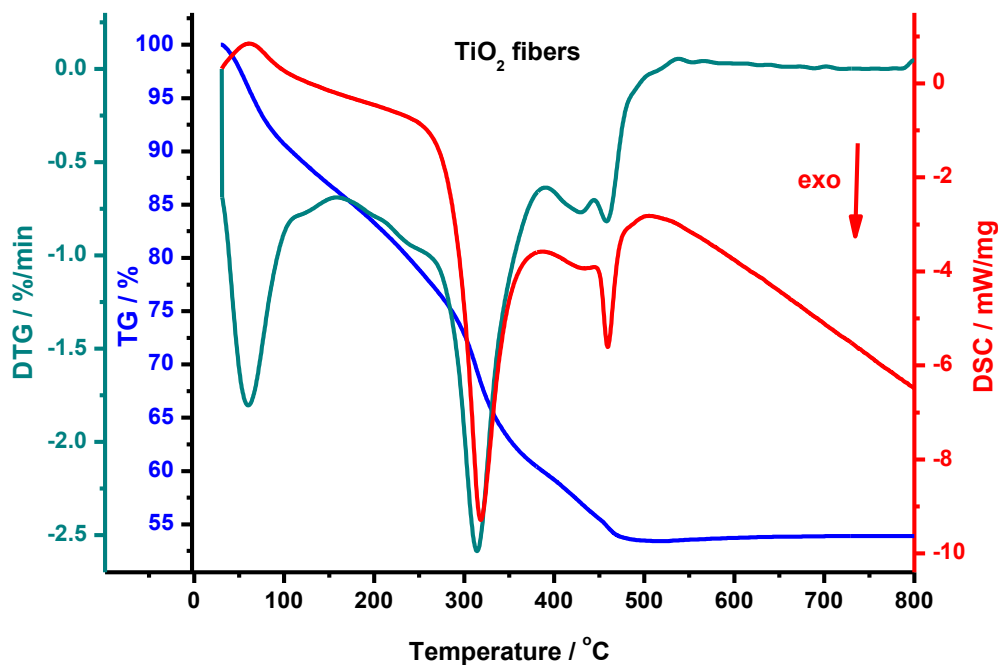
Στο Σχήμα 9.15 παρουσιάζεται το διάγραμμα Θερμικής Ανάλυσης των ινών του πολυμερούς PVP. Από το γράφημα της Διαφορικής Θερμοστάθμισης (DTG) παρατηρούμε ότι το πολυμερές διασπάται σε τέσσερα στάδια. Η διάσπαση των ινών πολυμερούς είναι ένα εξώθερμο φαινόμενο σε σχέση με το γράφημα της Θερμοστάθμισης (TG). Ακόμα, παρατηρούμε απώλεια μάζας (σε τρία στάδια) μέχρι τους 100°C που οφείλεται στους διαλύτες ή σε υγρασία που έχει προσροφηθεί. Μετά την απομάκρυνση, παρατηρείται εξώθερμο φαινόμενο στους 197°C που οφείλεται σε φαινόμενα κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Τέλος, παρατηρείται μετατόπιση της μέγιστης κορυφής στις ίνες του πολυμερούς προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες.



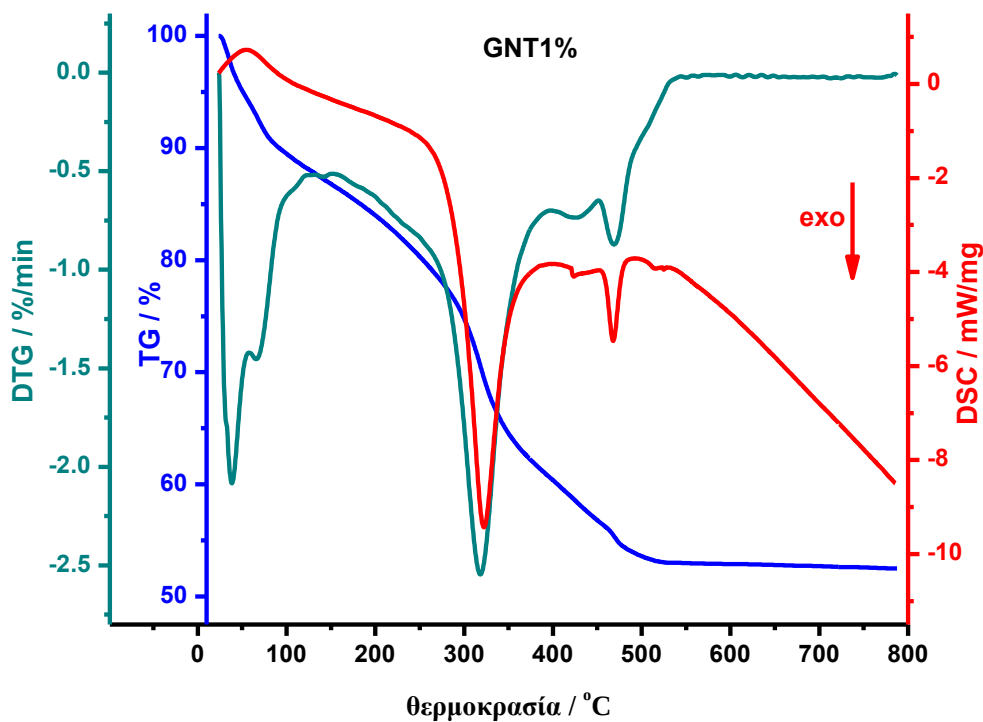
Σχήμα 9.15. Καμπύλες TG, DTG και DSC για τις ίνες πολυμερούς πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP).

Στα Σχήματα 9.16, 9.17, 9.18 και 9.19 παρουσιάζονται τα διάγραμμα Θερμικής Ανάλυσης των απύρωτων υλικών TiO_2 , GNT1%, GNT2.5% και GNT5%, αντίστοιχα. Η απώλεια μάζας και για τα τέσσερα υλικά συμβαίνει σε τρία στάδια και περατώνεται περίπου στους 500°C. Τα στάδια αυτά είναι παρόμοια μεταξύ τους όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.20. Από το γράφημα της Διαφορικής Θερμοστάθμισης (DTG) παρατηρούμε ότι και στα τέσσερα υλικά υπάρχει ένα πρώτο μεγάλο στάδιο απώλειας μάζας μέχρι τους 100°C (ενδόθερμο φαινόμενο) που οφείλεται στον διαλύτη (αιθανόλη). Σε όλες

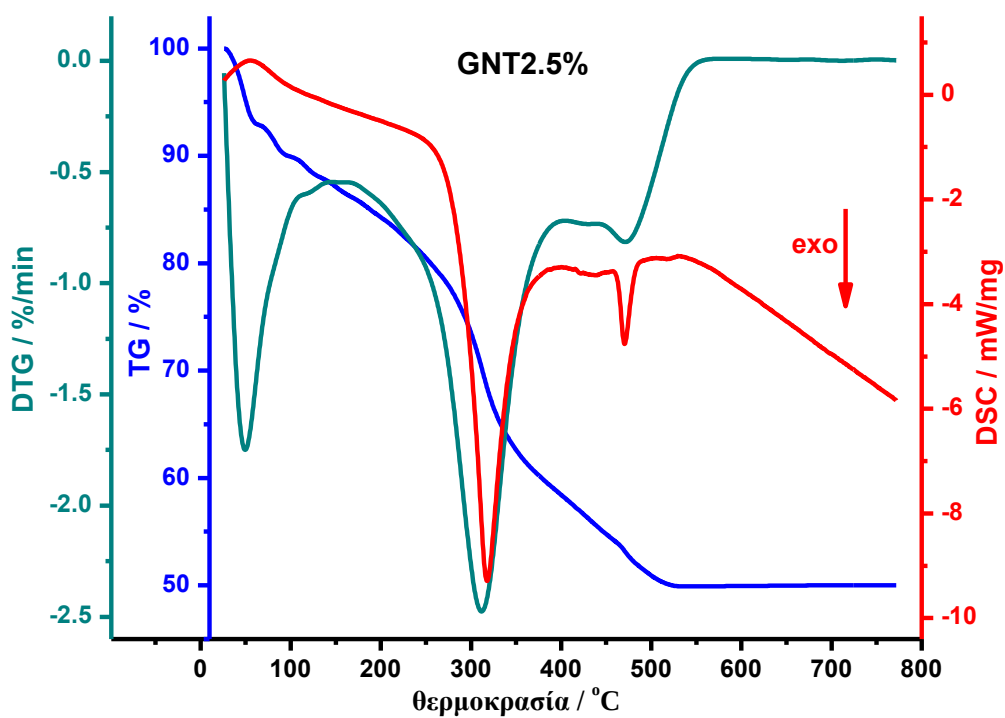
τις περιπτώσεις, στα άλλα δύο στάδια απώλειας μάζας είναι εξώθερμα φαινόμενα. Τέλος, στο υλικό GNT5% παρατηρείται προσθήκη βάρους πάνω από τους 500 °C.



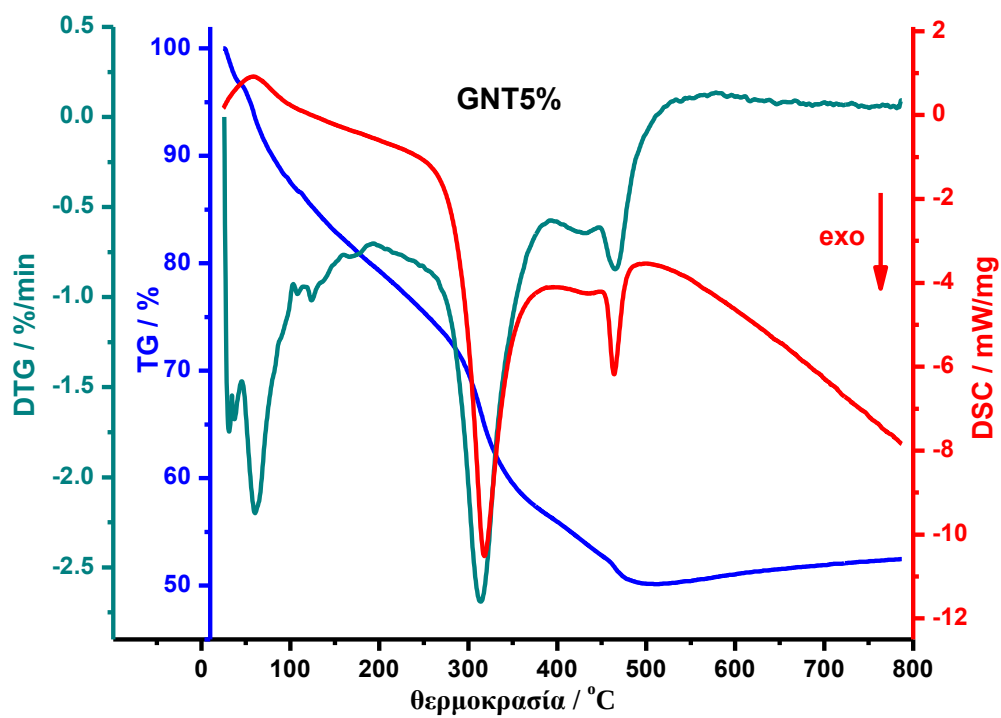
Σχήμα 9.16. Καμπύλες TG, DTG και DSC για απύρωτο δείγμα ινών TiO_2 .



Σχήμα 9.17. Καμπύλες TG, DTG και DSC για απύρωτο δείγμα GNT1%.



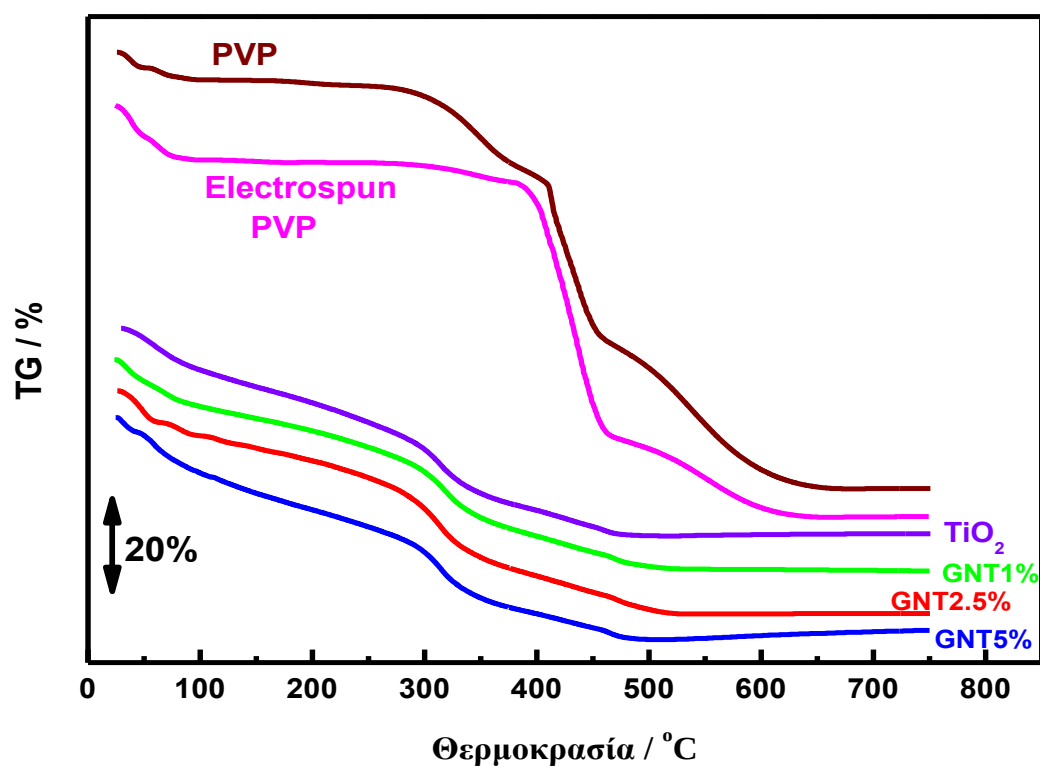
Σχήμα 9.18. Καμπύλες TG, DTG και DSC για απύρωτο δείγμα GNT2.5%.



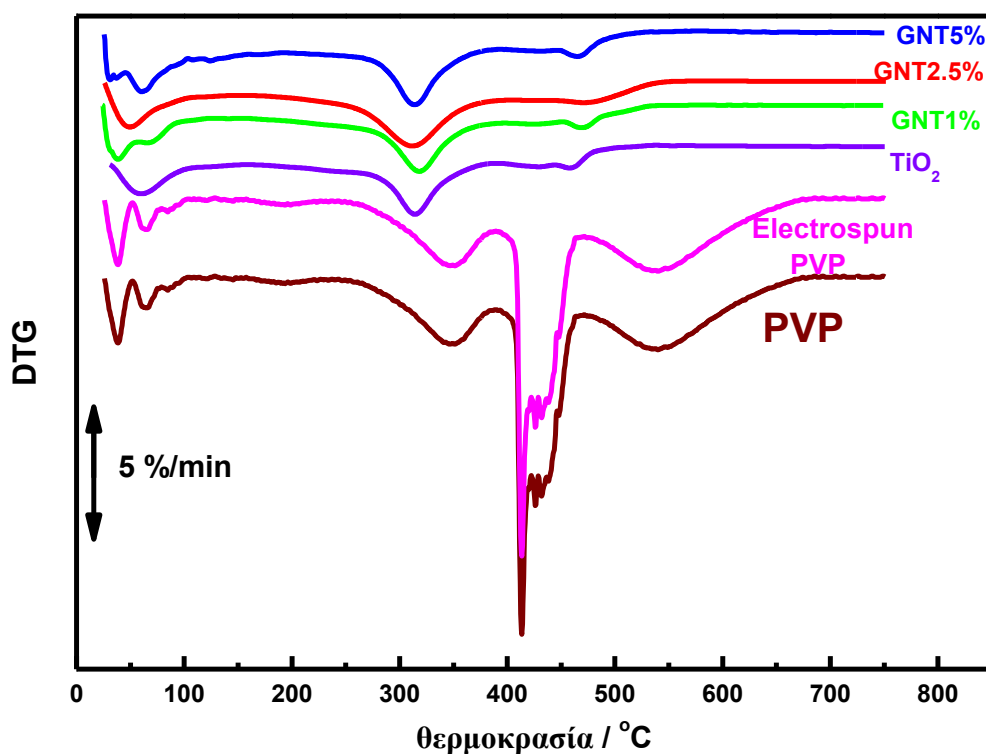
Σχήμα 9.19. Καμπύλες TG, DTG και DSC για απύρωτο δείγμα GNT5%.

Στα Σχήματα 9.20 και 9.21 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της Θερμοστάθμισης (TG) και της Διαφορικής Θερμοστάθμισης (DTG) συγκεντρωτικά των υλικών που μελετήθηκαν.

Στο σχήμα 9.21 παρατηρείται ότι η διάσπαση της γέλης και η διάσπαση του πολυμερούς ξεκινάει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες που είναι και κύρια διάσπαση του, όπως φαίνεται στον πίνακα 9.5.



Σχήμα 9.20. Καμπύλες TG όλων των υλικών.



Σχήμα 9.21. Καμπύλες DTG όλων των υλικών.

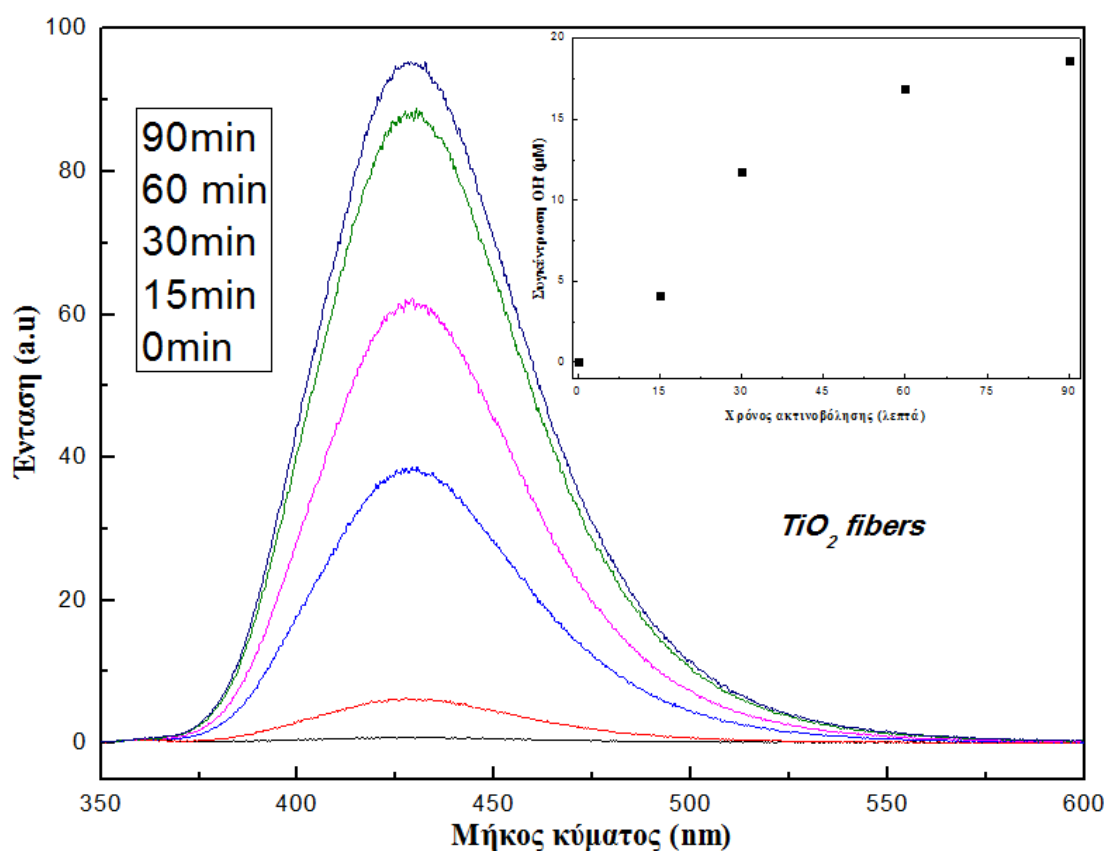
Στον Πίνακα 9.5 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα μέγιστα των κορυφών (καμπύλη DTG) καθώς και η απώλεια μάζας (καμπύλη TG) για το 2^ο και 3^ο στάδιο όλων των υλικών που μελετήθηκαν.

Πίνακας 9.5. Μέγιστα κορυφών θερμοκρασίας και απώλεια μάζας για τα υλικά που παρασκευάστηκαν.

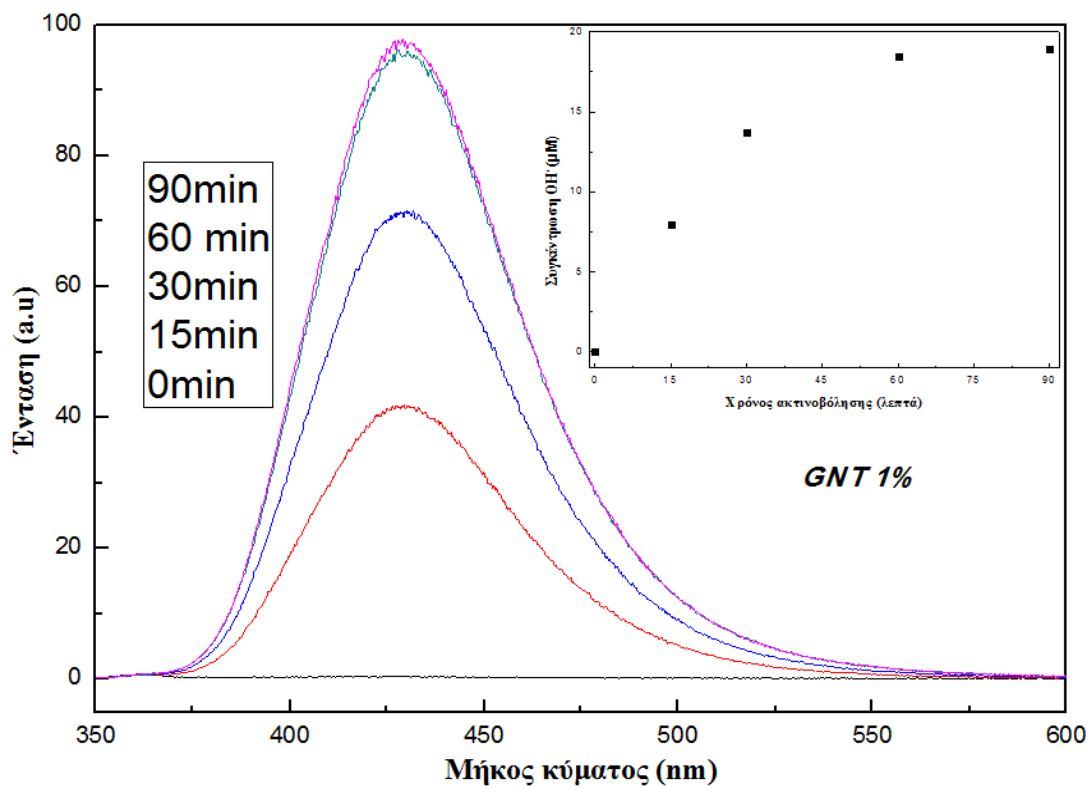
Δείγμα	Μέγιστο Θερμοκρασίας °C (καμπύλη DTG)		Απώλεια μάζας % (καμπύλη TG)		Συνολική απώλεια μάζας %
	Στάδιο 2	Στάδιο 3	Στάδιο 2	Στάδιο 3	
Ίνες TiO ₂	318.3	459.3	-26.75	-6.27	-33.02
GNT1%	322.2	457.8	-27.58	-7.56	-35.14
GNT2.5%	320.8	480.2	-31.54	-8.44	-39.98
GNT5%	318.4	464	-30.01	-6.34	-36.35

9.9. ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΥ-ΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (Photoluminescence technique).

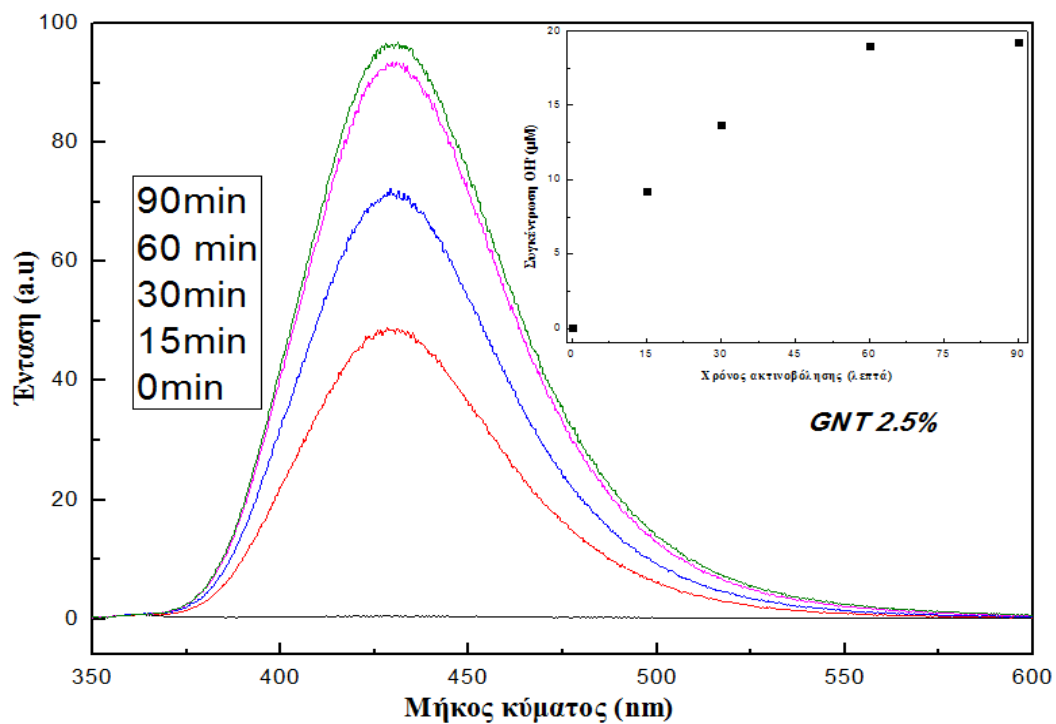
Στα Σχήμα 9.22, 9.23, 9.24 και 9.25 παρουσιάζονται τα φάσματα φθορισμού των τεσσάρων υλικών που συντέθηκαν. Ακόμα, στα ίδια σχήματα παρουσιάζονται και οι σταθερές σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) ξεχωριστά για το κάθε υλικό. Επιπλέον, στο Σχήμα 9.26 παρουσιάζεται το φάσμα φθορισμού του γραφιτικού νιτριδίου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) ύστερα από υπέρηχους για μία ώρα.



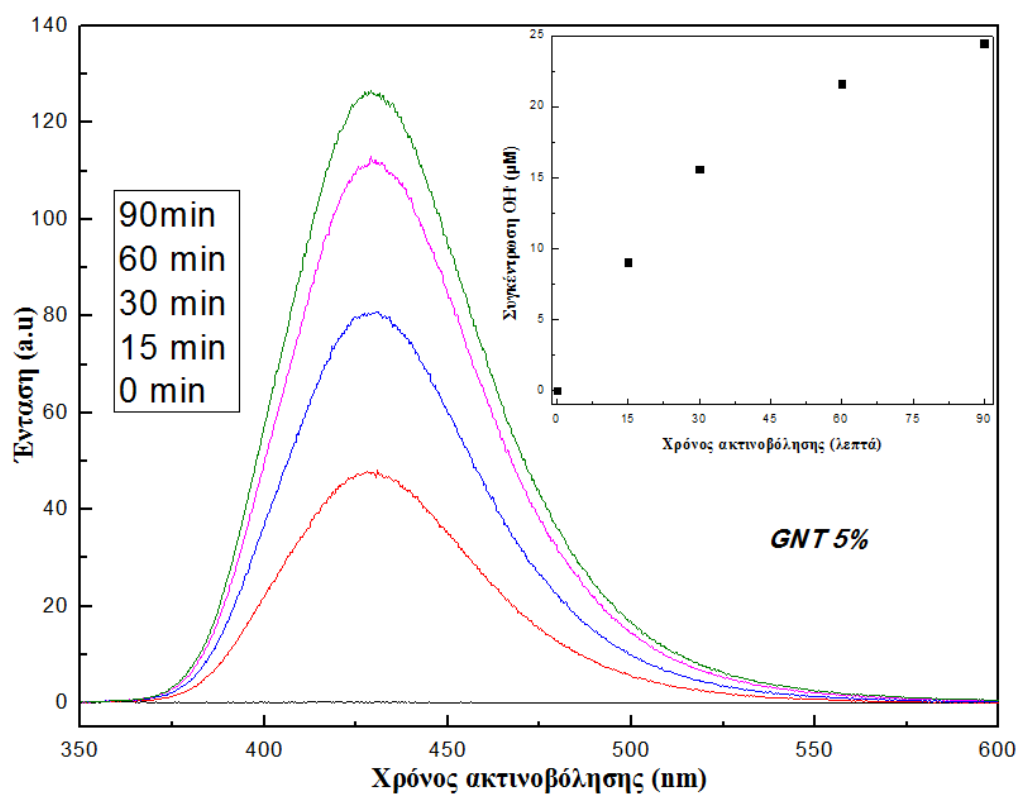
Σχήμα 9.22. Φάσμα φθορισμού των ινών TiO_2



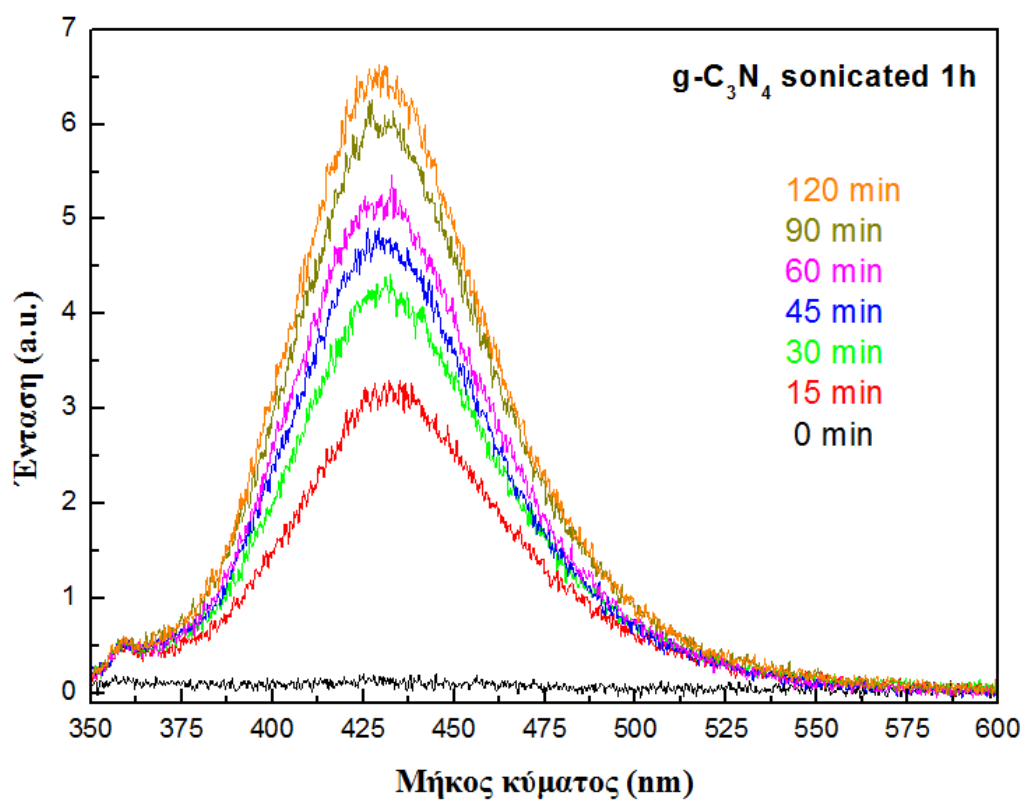
Σχήμα 9.23. Φάσμα φθορισμού των ινών GNT1%



Σχήμα 9.24. Φάσμα φθορισμού των ινών GNT2.5%

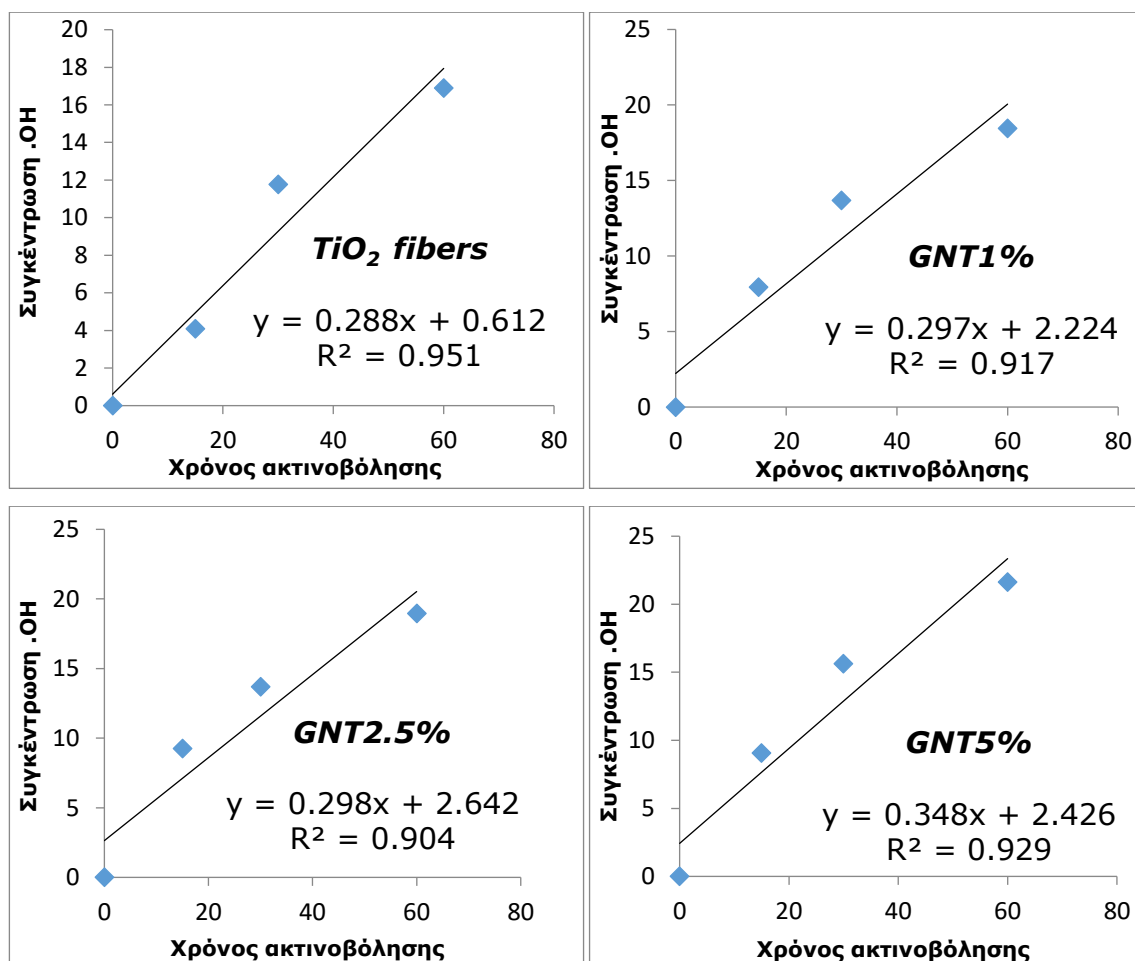


Σχήμα 9.25. Φάσμα φθορισμού των ινών GNT5%



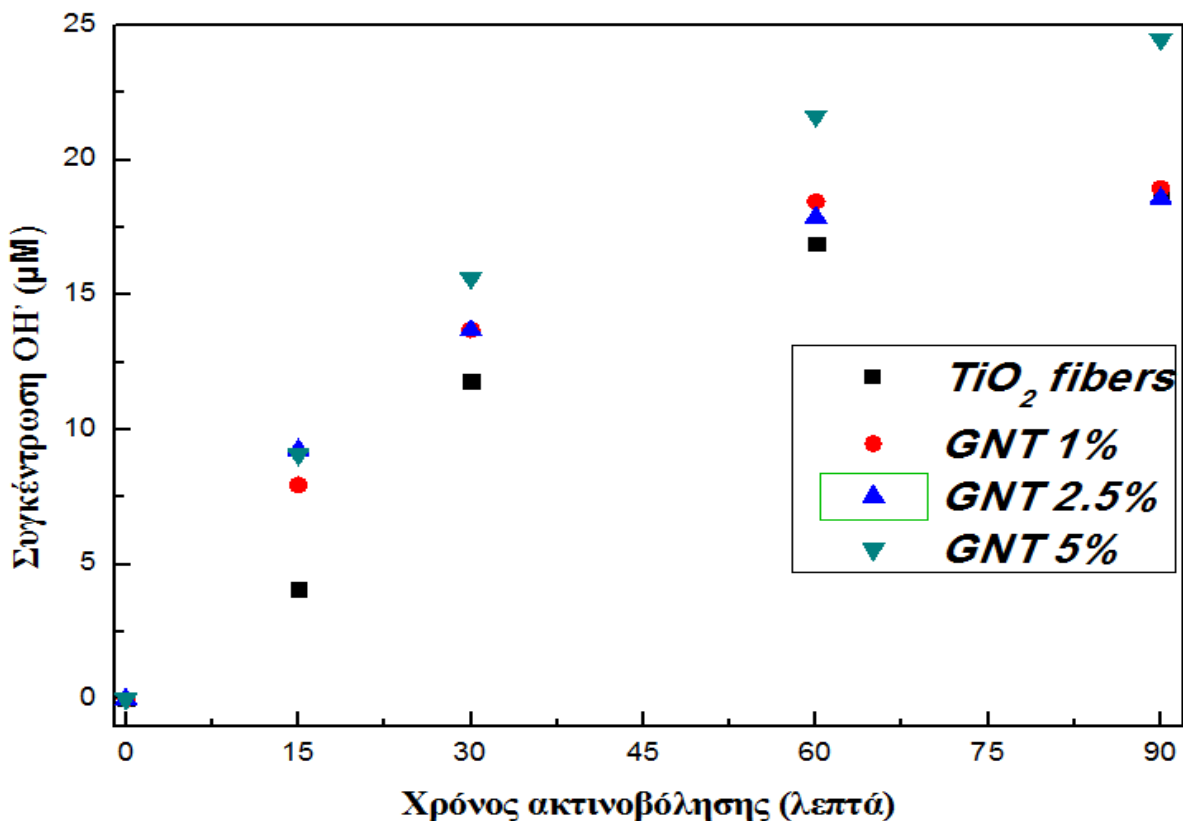
Σχήμα 9.26. Φάσμα φθορισμού του γραφιτικού νιτριδίου (g-C₃N₄) ύστερα από επεξεργασία υπερήχων για μία ώρα

Στο Σχήμα 9.27 παρουσιάζονται οι εξισώσεις των ευθειών των τεσσάρων υλικών που αφορούν τις σταθερές σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$), όπου y είναι η συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) και x χρόνος ακτινοβόλησης των υλικών.



Σχήμα 9.27. Διαγράμματα των σταθερών σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) για τους καταλύτες που μελετήθηκαν και εξισώσεις των ευθειών τους.

Στο Σχήμα 9.28 παρουσιάζεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα των σταθερών σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) των τεσσάρων υλικών.



Σχήμα 9.28. Διάγραμμα των σταθερών σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) για τους καταλύτες που μελετήθηκαν.

Στον Πίνακα 9.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποσοτικού προσδιορισμού των ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) των υλικών μέχρι τα 60 λεπτά καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης για γραμμική σχέση αυτών των λεπτών. Το μεγαλύτερο ρυθμό σχηματισμού ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) εμφανίζει το υλικό GNT5% με $k=0.348\mu\text{M}/\text{min}$, ενώ για τα υπόλοιπα υλικά TiO_2 , GNT1% και GNT2.5% οι σταθερές σχηματισμού είναι $k= 0.288 \mu\text{M}/\text{min}$, $k= 0.297 \mu\text{M}/\text{min}$ και $k= 0.298 \mu\text{M}/\text{min}$ αντίστοιχα.

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει μια γραμμική παραγωγή ριζών υδροξυλίου μέχρι τα 60λεπτά για όλα τα υλικά σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά :

$$k_{\text{GNT5\%}} > k_{\text{GNT2.5\%}} \approx k_{\text{GNT1\%}} > k_{\text{TiO2fibers}}$$

Πίνακας 9.6. Σταθερές σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) για τα φωτοκαταλυτικά υλικά που μελετήθηκαν για γραμμική σχέση μέχρι χρόνο αντίδρασης τα 60 λεπτά.

Υλικά (Ίνες)	Παραγωγή $\cdot\text{OH}$ ($\mu\text{M}/\text{min}$) (60min)	R^2 (Συντελεστής συσχέτισης)
TiO_2	0.288	0.951
GNT1%	0.297	0.917
GNT2.5%	0.298	0.904
GNT5%	0.348	0.929

9.10. Φωτοκαταλυτικά πειράματα

9.10.1. Κινητικές διάσπασης

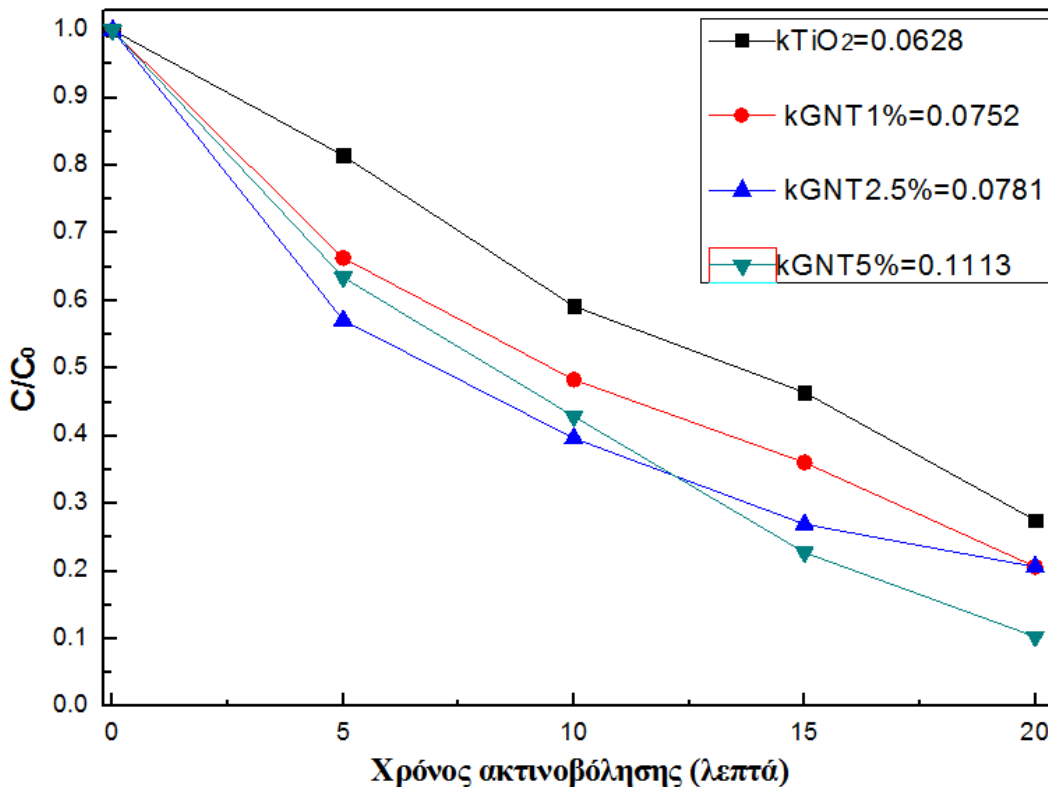
Τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTESTXLS+ της εταιρείας Atlas ($\lambda > 300\text{nm}$, $I = 500\text{ Wm}^{-2}$). Στο Σχήμα 9.29 παρουσιάζονται οι κινητικές διάσπασης της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου (methylene blue).

Στον Πίνακα 9.7 παρουσιάζονται οι σταθερές ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου καθώς και οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και οι συντελεστές συσχέτισης για κινητική πρώτης τάξης.

Σύμφωνα με τον Σχήμα 9.29 και Πίνακα 9.7 το υλικό GNT5% παρουσιάζει την υψηλότερη δραστικότητα και τον μικρότερο χρόνο ημιπεριόδου ζωής του μπλε του μεθυλενίου.

Η σταθερά ταχύτητας αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού του γραφιτικού νιτριδίου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) στα υλικά σύμφωνα με την παρακάτω σειρά:

$$k_{\text{GNT } 5\%} > k_{\text{GNT } 2.5\%} \approx k_{\text{GNT } 1\%} > k_{\text{TiO}_2 \text{ fibers}}$$



Σχήμα 9.29. Κινητικές φωτοκαταλυτικής διάσπασης της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου ($\lambda > 300\text{nm}$, $I = 500\text{ Wm}^{-2}$).

Πίνακας 9.7. Κινητικές διάσπασης των υλικών και χρόνοι ημιπεριόδου ζωής του ρύπου

Υλικά (Ίνες)	k (min^{-1}) (φαινόμενη σταθερά ταχύτητας)	$t^{1/2}(\text{min})$ (Χρόνος ημιπεριόδου ζωής ρύπου)	R^2 (Συντελεστής συσχέτισης)
TiO ₂	0.0628	11.1	0.9712
GNT1%	0.0752	9.20	0.9869
GNT2.5%	0.0781	8.87	0.9837
GNT5%	0.1113	6.22	0.9789

9.11. Προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός των σύνθετων υλικών $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

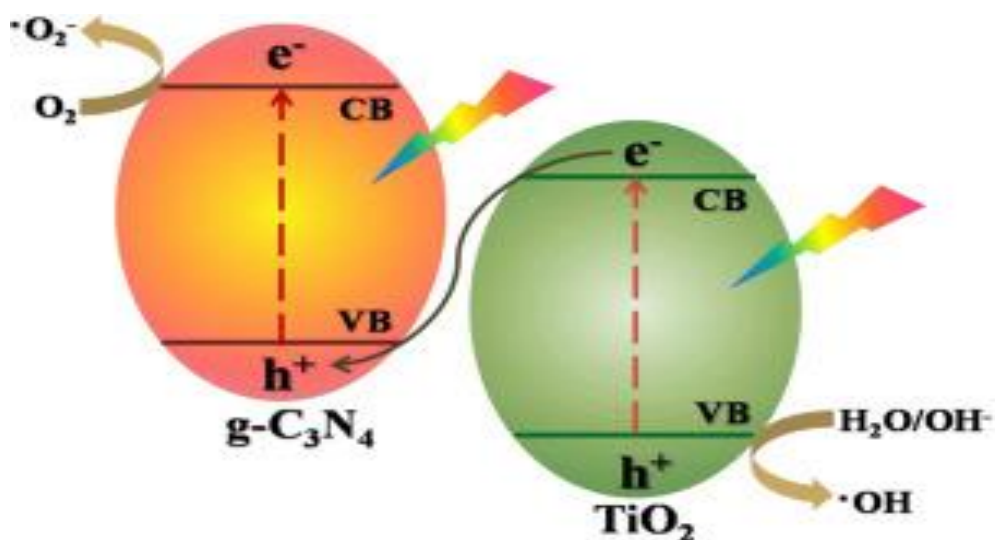
Η παραγωγή ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) του γραφιτικού νιτριδίου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), σύμφωνα με το φάσμα φθορισμού του (Σχήμα 9.26), σε σχέση με την παραγωγή ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) των σύνθετων υλικών, είναι πολύ χαμηλή. Η πολύ μεγάλη ποσοτική αύξηση των ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) των σύνθετων υλικών σε σχέση με το γραφιτικό νιτρίδιο ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) είναι μία χρήσιμη πληροφορία. Συνυπολογίζοντας τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής δράσης των υλικών και το γεγονός ότι όσο περισσότερη φόρτιση γραφιτικού νιτριδίου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) υπάρχει στο εκάστοτε υλικό, τόσο αποδοτικότερο είναι στην αποδόμηση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου (MB), φαίνεται ότι πιθανός προτεινόμενος μηχανισμός είναι ο Z-Scheme.

Η παραδοχή ότι ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός των υλικών είναι ο Type II, πιθανώς απορρίπτεται από το γεγονός ότι οι οπές (h^+) της ζώνης σθένους (valence band, VB) του γραφιτικού νιτριδίου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) δεν μπορούν να αντιδράσουν με τα προσροφημένα μόρια του νερού (ή τα επιφανειακά υδροξύλια) κοντά στην επιφάνεια του προς σχηματισμό ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) διότι η θέση της ζώνης σθένους του γραφιτικού νιτριδίου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) είναι υψηλότερα σε σχέση με το δυναμικό του ζεύγους $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ (Σχήμα 4.1.).

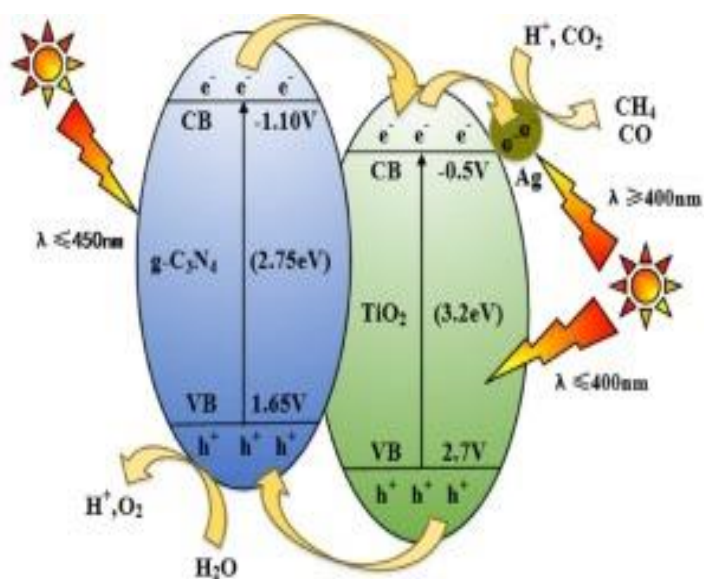
Για να ίσχυε σαν προτεινόμενος μηχανισμός ο Type II, θα ήταν λογικό τα σύνθετα υλικά (εφόσον τα γραφιτικό νιτρίδιο δεν έχει καλή οξειδωτική ικανότητα) να έχουν χαμηλότερη ικανότητα οξείδωσης παρότι οι ίνες TiO_2 , παραδοχή που έρχεται σε διαφωνία με τα καταλυτικά αποτελέσματα της εργασίας.

Με βάση τα παραπάνω, ο πιθανός φωτοκαταλυτικός μηχανισμός των υλικών που συντέθηκαν είναι ο Z-scheme (εικόνα 9.8.) (Wen et al., 2017 , Wang et al., 2018 και Tang et al., 2018). Περιγράφοντας τον μηχανισμό αυτό για τα σύνθετα υλικά, οι φωτοπαραγόμενες οπές (h^+) του TiO_2 έχουν την τάση να παραμένουν στην στοιβάδα σθένους του (valence band, VB) του, ενώ τα ηλεκτρόνια (e^-) της στοιβάδας αγωγιμότητας (conduction band, CB) κατά την διεργασία της φωτοκατάλυσης του TiO_2 έχουν την τάση να μεταφέρονται/μεταπηδούν στην στοιβάδα σθένους (VB) του γραφιτικού νιτριδίου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Με αυτόν τον τρόπο, οι φωτοπαραγόμενες οπές (h^+) στην στοιβάδα σθένους (valence band, VB) του TiO_2 είναι οι καταλληλότερες για την αποτελεσματικότερη οξείδωση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου κατά την διεργασία της φωτοκατάλυσης, ενώ ταυτόχρονα τα ηλεκτρόνια (e^-) της στοιβάδας αγωγιμότητας (conduction band, CB) του γραφιτικού νιτριδίου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) κατά την

διεργασία της φωτοκατάλυσης είναι τα καταλληλότερα για αποδοτικότερη αναγωγή (Yu et al.,2013).



Εικόνα 9.8. Γραφική απεικόνιση μεταφοράς και διαχωρισμού φορτίων των σύνθετων φωτοκαταλυτών (μηχανισμός Z-scheme) (Zhou et al.,2016).



Εικόνα 9.9. Γραφική απεικόνιση μεταφοράς και διαχωρισμού φορτίων των σύνθετων φωτοκαταλυτών (μηχανισμός Type II) (Li et al.,2017).

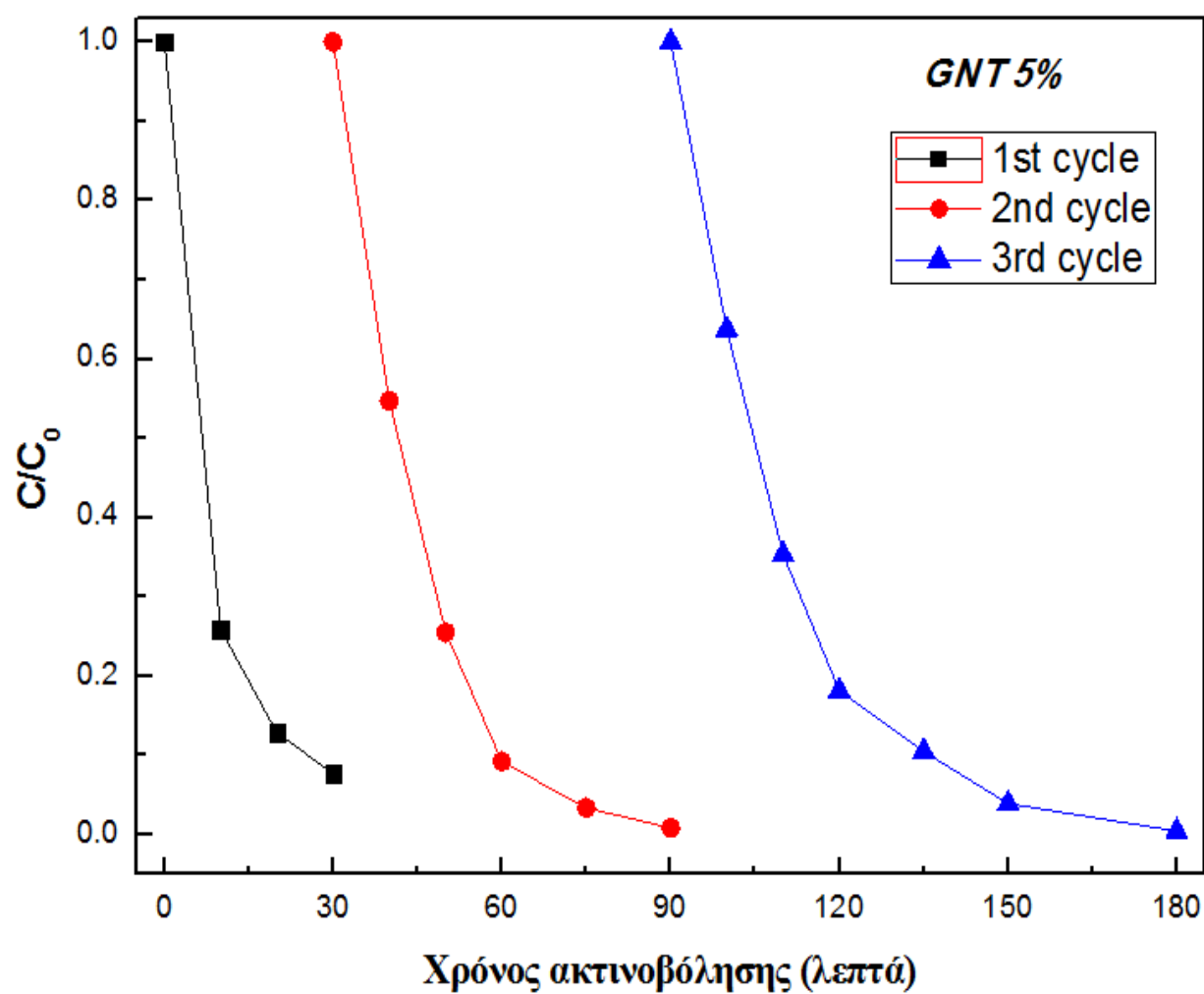
9.12. Επαναχρησιμοποίηση καταλυτών

Μία σημαντική πτυχή της φωτοκατάλυσης είναι η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του ίδιου καταλύτη για περισσότερους φωτοκαταλυτικούς κύκλους.

Για την μελέτη της σταθερότητας και της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών, η διαδικασία της φωτοβόλησης και οι χρόνοι που έγιναν οι δειγματοληψίες από τον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας δεν μεταβλήθηκαν σε σχέση με τα αρχικά πειράματα. Ακόμα, η συγκέντρωση του διαλύματος, του καταλύτη και της χρωστικής παρέμειναν αμετάβλητες. Επιλέχθηκε να μελετηθεί το υλικό GNT5% που παρουσίασε την υψηλότερη δραστικότητα.

Η ανάκτηση του υλικού GNT5% για κάθε φωτοκαταλυτικό κύκλο έγινε με τον ακόλουθο τρόπο. Μετά την φωτοβόληση του εκάστοτε διαλύματος, το αιώρημα φυγοκεντρείται για 30 λεπτά. Έπειτα, ακολουθεί η απόρριψη της υπερκείμενης φάσης και η έκπλυση του καταλύτη στις 4400 στροφές (rpm) με νερό. Τα επόμενα βήματα είναι για ακόμα μια φορά φυγοκέντρηση για 30 λεπτά και απόρριψη της υπερκείμενης φάσης. Το υλικό παραλαμβάνεται και ξηραίνεται στους 100°C σε πυριαντήριο και εν συνεχεία χρησιμοποιείται στον επόμενο φωτοκαταλυτικό κύκλο.

Στο Σχήμα 9.30 παρουσιάζεται η κινητική της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου (MB) μα τον καταλύτη GNT5% για τρεις διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους.



Σχήμα 9.30. Κινητική φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της χρωστικής MB παρουσία του καταλύτη GNT5% σε τρεις διαδοχικούς κύκλους.

Στον πίνακα 9.8 παρουσιάζονται οι φαινομενικές σταθερές ταχύτητας για τους τρεις φωτοκαταλυτικούς κύκλους του υλικού GNT5%, καθώς και οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής του ρύπου.

Πίνακας 9.8 Σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης για τρεις διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους του GNT5%.

Υλικό GNT5%	k (min ⁻¹) (φαινόμενη σταθερά ταχύτητας)	t ^{1/2} (Χρόνος ημιπεριόδου ζωής ρύπου)	R ² (Συντελεστής συσχέτισης)
1 ^{ος} Φ.Κ.	0.0836	8.3	0.9484
2 ^{ος} Φ.Κ.	0.0797	8.7	0.9965
3 ^{ος} Φ.Κ.	0.0736	9.4	0.9829

Συγκρίνοντας τις σταθερές ταχύτητας του 1^{ου} με του 3^{ου} φωτοκαταλυτικού κύκλου συμπεραίνουμε ότι η αποδοτικότητα (k) του καταλύτη GNT5% για την διάσπαση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου (methylene blue) μειώνεται κατά 12% από τον πρώτο στον τρίτο φωτοκαταλυτικό κύκλο.

$$(k_1 - k_3)/k_1 * 100 = 12\%$$

Ακόμα, συγκρίθηκαν οι σταθερές ταχύτητας του 2^{ου} με του 3^{ου} φωτοκαταλυτικού κύκλου. Η αποδοτικότητα του καταλύτη GNT5% μειώνεται κατά 7.6% από τον δεύτερο στον τρίτο.

$$(k_2 - k_3)/k_2 * 100 = 7.6\%$$

10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή παρασκευάστηκαν ίνες τιτανίου (TiO_2) και σύνθετες ίνες τιτανίας με γραφιτικό νιτρίδιο ($\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$) με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης χρησιμοποιώντας το τετραϊσοπροποξειδιο του τιτανίου ως πρόδρομη ένωση του TiO_2 , το πολυμερές πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP), την απόλυτη αιθανόλη σαν διαλύτη, το οξικό οξύ και σε κάποια δείγματα το γραφιτικό νιτρίδιο ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Όλα τα δείγματα μελετήθηκαν ως προς τη δομή και την φωτοκαταλυτική τους ικανότητα συγκρινόμενα με τις ίνες τιτανίου (TiO_2) που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ως υλικό αναφοράς.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) έδειξε ότι παρασκευάστηκαν επιτυχώς ίνες τιτανίου (TiO_2) και σύνθετες ίνες τιτανίας με γραφιτικό νιτρίδιο ($\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$) με διαμέτρους που κυμάνθηκαν από 200 – 300 nm, παρουσιάζοντας ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους.

Η περίθλαση ακτίνων X (XRD) έδειξε ότι τα παρασκευασθέντα υλικά αποτελούνται από διφασική τιτανία, δηλαδή από τις φάσεις του ανατάση και του ρουτιλίου. Τα ποσοστά του ανατάση και του ρουτιλίου είναι παραπλήσια στα υλικά ίνες TiO_2 , GNT2.5% και GNT5%, ενώ στο υλικό GNT1% η φάση του ρουτιλίου αυξάνεται σε ποσοστό συγκρινόμενη με τα υπόλοιπα υλικά. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του ανατάση δεν φαίνεται να επηρεάζεται και είναι το ίδιο για όλα τα υλικά.

Η ανάλυση των ισόθερμων προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (N_2) με τη μέθοδο BET έδειξε ότι οι ειδικές επιφάνειες των δειγμάτων είναι παραπλήσιες και κυμαίνονται από 40 m^2/g έως 47.6 m^2/g . Για τα σύνθετα υλικά η καμπύλη προσρόφησης είναι χαρακτηριστική για μεσοπορώδη υλικά τύπου IV (a) με βρόχο υστέρησης H3 σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC. Ενώ η διάμετρος του μεγίστου κατανομής πόρων κυμαίνεται από 9nm έως 13 nm.

Η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) έδειξε ότι το υδροδυναμικό μέγεθος των σωματιδίων είναι σχεδόν παραπλήσιο και για τα τέσσερα υλικά, μη επιτρέποντας την ασφαλή διεξαγωγή κάποιου συμπεράσματος που ενδεχομένως να μας βοηθήσει για την καθολική σύγκριση των υλικών.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) έδειξε όσον αφορά το φάσμα του γραφιτικού νιτρίδιου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) την χαρακτηριστική του κορυφή στα 810 cm^{-1} που αποδίδεται στις δονήσεις του δακτυλίου της τριαζίνης. Στα φάσματα των πυρωμένων υλικών εμφανίστηκαν οι κορυφές στα 450 cm^{-1} και 680 cm^{-1} που

αντιστοιχούν στον δεσμό Ti-O-H και στο φάσμα του πολυμερούς εμφανίστηκε η χαρακτηριστική του κορυφή στα 1657 που αντιστοιχεί στον δεσμό C=O.

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης ορατού – υπεριώδους έδειξε ότι όλα τα υλικά έχουν παραπλήσιο ενεργειακό χάσμα μικρότερο του 3.0 eV και ότι υπάρχει μια μετατόπιση της απορρόφησης στο ορατό φως. Η μείωση αυτή κάτω από τα 3.0eV σε όλα τα υλικά ενδεχομένως οφείλεται στην ενίσχυση των υλικών με άνθρακα λόγω της παρουσίας του γραφιτικού νιτριδίου (g-C₃N₄) ή λόγω υπολείμματος άνθρακα (C) μέσω της πύρωσης του πολυμερούς.

Η φθορισμομετρία με τη μέθοδο του υδροξυ – τερεφθαλικού οξέος έδειξε τη γραμμική παραγωγή ριζών υδροξυλίου (·OH) και για τα τέσσερα υλικά μέχρι τα 60 λεπτά. Σημαντικό σε αυτή την τεχνική είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός τους. Το μεγαλύτερο ρυθμό σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (·OH) εμφανίζει το υλικό GNT5% με $k = 0.348 \mu\text{M}/\text{min}$, ενώ για τα υπόλοιπα υλικά υπολογίστηκε χαμηλότερα. Η γραμμική παραγωγή ριζών υδροξυλίου μέχρι τα 60λεπτά για τα υλικά ακολουθεί την πιο κάτω σειρά:

$$k_{\text{GNT 5\%}} > k_{\text{GNT 2.5\%}} \approx k_{\text{GNT 1\%}} > k_{\text{TiO}_2 \text{ fibers}}.$$

Η αρχική ποσότητα του γραφιτικού νιτριδίου (g-C₃N₄) που χρησιμοποιείται στην σύνθεση των υλικών φαίνεται πως επηρεάζει τη παραγωγή ριζών υδροξυλίου (·OH) αναλογικά.

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης έδειξαν ότι για την διάσπαση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου πιο αποδοτικός είναι ο φωτοκαταλύτης GNT5% με σταθερά ταχύτητας $k = 0.1113 (\text{min}^{-1})$, ενώ για τα υπόλοιπα υλικά υπολογίστηκε χαμηλότερα. Η αύξηση του ποσοστού του γραφιτικού νιτριδίου (g-C₃N₄) στα υλικά φαίνεται ότι επηρεάζει την φωτοκαταλυτική τους ικανότητα σύμφωνα με την παρακάτω σειρά:

$$k_{\text{GNT 5\%}} > k_{\text{GNT 2.5\%}} \approx k_{\text{GNT 1\%}} > k_{\text{TiO}_2 \text{ fibers}}.$$

Σειρά που έρχεται σε συμφωνία με την παραπάνω που αφορά τον σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου (·OH).

Τέλος, υπολογίστηκε για το φωτοκαταλυτικά αποδοτικότερο υλικό GNT5% η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του ίδιου καταλύτη για περισσότερους από έναν φωτοκαταλυτικούς κύκλους. Η ικανότητα του υλικού GNT5% μελετήθηκε για τρεις φωτοκαταλυτικούς κύκλους. Η αποδοτικότητα (k) του καταλύτη GNT5% για την διάσπαση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου (methyleneblue) μειώνεται κατά 12% από τον πρώτο στον τρίτο φωτοκαταλυτικό κύκλο.

11. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Ορισμένες προτάσεις για περαιτέρω μελέτη περιλαμβάνουν την διεξαγωγή των πειραμάτων της ηλεκτροστατικής ινοποίησης με κάθετη έγχυση. Στην ηλεκτροστατική ινοποίηση με κάθετη έγχυση αναφέρεται βιβλιογραφικά ότι οι ίνες που λαμβάνονται είναι καλύτερες ποιοτικά σε σχέση με τις ίνες από την οριζόντια έγχυση. Με αυτόν τον τρόπο, ενδεχομένως να μειωθεί ακόμα περισσότερο η διάμετρος των ινών που στα πειράματα της εργασίας αυτής κυμάνθηκε από 200-300nm. Με τη μείωση της διαμέτρου των ινών η φωτοκαταλυτική απόδοση των υλικών είναι πιθανόν να βελτιωθεί λόγω αύξησης της επιφάνειας που θα είναι φωτοενεργή. Ακόμα, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί διαφορετικός διαλύτης αντί της απόλυτης αιθανόλης που χρησιμοποιήθηκε (π.χ. διμεθυλοφορμαμίδιο, DMF). Επιπλέον, τα υλικά θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν με τεχνικές EPR, XPS και TEM. Ακόμα, με τη σύνθεση υλικών με μεγαλύτερα ποσοστά φόρτισης του γραφιτικού νιτριδίου, δηλαδή GNT 7.5% και GNT 10%, θα μπορούσαμε να αξιολογήσουμε την καταλυτική απόδοση των υλικών καθώς και τη διάμετρο των ινών που θα προέκυπταν. Μεγάλο ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η μελέτη γενικά των ετεροδομών – φωτοκαταλυτών $g-C_3N_4$ /οξειδία ημιαγωγών σε δυαδικό σύστημα αποδόμησης ρύπων (π.χ. χρώμιο - φαινόλη) επιτυγχάνοντας την πολύ καλή οξειδωτική ικανότητα των ημιαγωγών οξειδωτών και ταυτόχρονα την πολύ καλή αναγωγική ικανότητα της φάσης του $g-C_3N_4$ κατά τη διεργασία της φωτοκατάλυσης.

12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adhikari S.P., Awasthi G.P., Kim H.J., Park C.H., Kim C.S., Langmuir 2016,32,6163-6175
- Adomaviciute E., Milasius R., Fibers Text East Europe 2007,15,64–65.
- Ahmed S., Rasul M.G, Brown R., Hashib M.A., Journal of Environmental Management, 2010, 1-20
- Ahn Y.C., Park S.K., Kim G.T., Hwang Y.J., Lee C.G., Shin H.S., et al. Current Applied Physics 2006,6,1030–1035.
- Albetran H., Dong Y., Low I.M., Journal of Asian Ceramic Societies 3, 2015, 292-300.
- Antonopoulou M., Giannakas A., Konstantinou I., International Journal of Photoenergy, Article ID 520123, 2012b
- Antonopoulou M., Konstantinou I., Clean, Soil, Air, Water, 41(6), 2013, 593-600
- Bahnemann D., Cunningham J., Fox M.A., Pelizzetti P., Serpone N., Heltz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G., Lewis Publisher, FL, 1994, 216-316
- Bhardawaj N., Kundu S., review. Biotechnology Advances, 28, 2010, 325-347.
- Bhatkhande D.S., Pangarkar V., Beenackers A., Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, 2001, 102-116
- Bhattarai S.R., Bhattarai N., Yi H.K., Hwang P.H., Cha D.I., Kim H.Y., Biomaterials 13, 2004, 2595-2602.
- Chen X., Li H., Wu Y., Wu H., Wu L., Tan P., Pan J., Xiong X., Journal of Colloid and Interface Science 476, 2016, 132-143
- Chew S.Y., Wen Y., Dzenis Y., Leong K.W., Current Pharmaceutical Design, 12, 2006a, 4751–4770.
- Chong E.J., Phan T.T., Lim I.J., Zhang Y.Z., Bay B.H., Ramakrishna S., Acta Materialia 2007,3,321–330.
- Deitzel J.M., Kosik W., McKnight S.H., Ten N.C.B., Desimone J.M., Crette S. Polymer 43, 2002, 1025–1029.
- Dong Z., Kennedy S., Wu Y., Journal of Power Sources 196, 2011, 4886-4904.
- Frontera P., Malara A., Stelitano S., Fazio E., Neri F., Scarpino L., Antonucci P.L., Santangelo S., Materials Chemistry and Physics 153, 2015, 338-345.
- Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., BKC., Tokyo, 1999
- Geng X., Kwon O.H., Jang J., Biomaterials 26, 2005, 5427–5432.
- Haghi A.K., Akbari M. Physica Status Solidi 204, 2007, 1830–1834.

- He J., Wan Y.Q., Yu J.Y., Polymer 46, 2005, 2799–801.
- Hermann J.M., Catalysis Today, 1999,115-129
- Hermann J.M., Guillard C., Didier J., Lehaut C., Malato S., Blanco J., Applied Catalysis B: Environmental, 35,2002, 281-294
- Hieu N.T., Baik S., J., Chung O.H., Park J.S., Synthetic Metals 193,2014,125-131.
- Hoffman M. R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D., Chemical Reviews, 95, 2011, 2304-2347
- Hohman M.M., Shin M., Rutledge G., Brenner MP., Physics of Fluids, 13, 2001, 2221–36.
- Huang Z.M., Zhang Y.Z., Kotaki M., Ramakrishna S., Composites Science and Technology 63, 2003, 2223–2253.
- Hunley M.T., Long T.E., Polymer International 57, 2008, 385-389.
- Jun Z., Hou H., Schaper A., Wendorff J.H., Greiner A., e-Polymer 9, 2003,1–9.
- Kabra K., Chaudhary R., Sawhney RL., Industrial & Engineering Chemistry Research, 43,2004, 7683-7696
- Ki C.S., Baek D.H., Gang K.D., Lee K.H., Um I.C., Park Y.H., Polymer 46, 2005, 5094–5102.
- Kidoaki S, Kwon I.K., Matsuda T., Biomaterials 26, 2005, 37–46.
- Konstantinou I.K., Albanis T.A., Applied Catalysis B:Environmental, 42,2003,319-335
- Konstantinou I.K., Albanis T.A., Applied Catalysis B:Environmental, 49,2004, 1-14,
- Kumar S., Karthikeyan S., Lee A.F., Catalysts,8, 2018, 74
- Lannutti J., Reneker D., Ma T., Tomasko D., Farson D., Materials Science Engineering C 27,2007, 504–509.
- Leary R., Westwood A., CARBON 49, 2011, 741-772.
- Li D., Xia Y. , Advanced Materials 16, 2004, 1151–1170.
- Li H., Gao Y., Wu X., Lee P.-H., Shih K., Applied Surface Science,402,2017,198-207.
- Li Y., Wang J., Yang Y., Zhang Y., He D., An Q., Cao G., Journal of Hazardous Materials 292 , 2015, 79-89.
- Liang D., Hsiao B.S., Chu B., Advanced Drug Delivery Review, 59,2007, 1392–1412.

- Liu H.Q., Hsieh Y.L., Journal of Polymer Science B: Polymer Physics 40,2002, 2119–2129.
- Liu B., Nakata K., Sakai M., Saito M., Ochiai T., Murakami T., Takagi K., Fujishima A., Langmuir 27, 2011,8500-8508
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Alarcon D., Maldonaldo M.I., Caceres J., Gernjak W., Solar Energy, 75, 2003, 329-336
- Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonaldo M.I., Blanco J., Gernjak W., Catalysis Today,147,2009, 1-59
- Mamba G.,Mishra A.K., Applied Catalysis B:198,2016, 347-377
- Mills G., Hoffmann M.R., Environmental Science and Technology, 27(8),1993, 1681-1689
- Ohkawa K., Kim H., Lee K., Yamamoto H., Macromolecular Symposia 216, 2004a, 301–306.
- Pant H.R., Adhikari S. P., pant B., Joshi M.K., Kim H.J., Park C.H., Kim C. S., Journal of Colloid and Interface Science 457,2015, 174-179.
- Pawlowski K.J., Barnes C.P., Boland E.D., Wnek G.E., Bowlin GL., Material Research Society Symposia Proceedings 827, 2004 ,17–28.
- Peleaz M., Nolan N.T. Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop PSM, Hamilton J.W.J., Byrne J.W., O’Shea K., Enterazi M.H., Dionysiou D.D., Applied Catalysis B:Enviromental, 125,2012, 331-349,
- Pera-Titus, Garcia-Molina, Banos, Gimenez, Esplugas, 2004
- Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.E., Yong T., Ma Z., Ramaseshan R. , Materials Today 9, 2006,40–50.
- Reneker D.H., Yarin A.L., Polymer 49, 2008, 2387–2425.
- Seabra M.P., Rego E., Ribiero A., Labrincha J.A., Chemical Engineering Journal, 171(1),2011, 175-180
- Shifu C., Liu Y., Chemosphere 67,2007,1010-1017
- Sill T.J., Recum H., Biomaterials 29, 2008, 1989–2006.
- Stankus J.J., Guan J., Fujimoto K., Wagner W.R., Biomaterials 27, 2006, 735–44.
- Subbiah T., Bhat G.S., Tock R.W., Parameswaran S., Ramkumar S.S., Journal of Appied Polymer Science 96, 2005, 557–569.
- Tang Q., Meng X., Wang Z., Zhou J., Tang H., Applied Surface Science, 430, 2018, 253-262.
- Tao B., Yan Z., Journal of Colloid and Interface Science 480,2016,118-125

- Taylor G.I., Proc R Soc Lond, Letters in Mathematical Physics, (1934–1990),1969;313, 453-75.
- Teo W.E., Ramakrishna S., Nanotechnology 17, 2006 , 89-106.
- Testino A., Bellobono I.R., Buscaglia v., Canevali C., D'Arienzo M., Polizzi S.,Scotti R., Journal of the American Chemical Society,129,2007, 3564-3575
- Wang C., Hu L., Chai B., Yan J., Li J., Applied Surface Science 430,2018,243-252
- Wang K-H., Hsieh Y.-H., Chou M.-Y., Chang C.-Y., Applied Catalysis B: Environmental,21, 1999,1-8
- Wang M., Liu Z., Fang M., Tang C., Huang Z., Liu Y., Wu X., Mao Y., Solid State Sciences 55, 2016, 1-7.
- Wang Y., Wang X., Antonietti M., Angewandte Chemie International Edition 51, 2012, 68-89.
- Wei X., Shao C., Li X., Lu N., Wang K., Zhang Z., Liu Y., Nanoscale, Issue 21(8), 2016
- Wen J., Xie J., Chen X., Li X., Applied Surface Science 391, 2017, 72-123.
- Yang Y., Zhang T., Le L., Ruan X., Fang P., Pan C., Xiong R., Shi J., Wei J., Scientific Reports 4, Article Number 7045, 2014
- Yu J., Wang S., Low J., Xiao W., Physical Chemistry Chemical Physics 15,2013, 16883-16890
- Yuan XY, Zhang YY, Dong CH, Sheng J., Polymer International 53, 2004,1704–10
- Zhang Y., Qian J., Ke Z., Zhu X., Bi H., Nie K., European Polymer Journal 38, 2002,333–337.
- Zhao Z., Sun Y., Dong F., Nanoscale, Issue 1, 2015.
- Zhou D., Chen Z., Yang Q., Dong X., Zhang J., Qin L., Solar Energy Materials & Solar Cells 157, 2016, 399-405.
- Zussman E., Theron A., Yarin A.L., Applied Physics Letter 82, 2003,973–975.
- Αντωνοπούλου Μ., Φωτοκαταλυτική οξειδωση επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων για την προστασία υδάτινων αποδεκτών από τοξικές οργανικές ενώσεις, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων,2010
- Αντωνοπούλου Μ., Φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων προτεραιότητας σε υδατικά συστήματα, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013

- Βελεγράκη Θ., Συγκριτική μελέτη της επεξεργασίας πρότυπων διαλυμάτων οργανικών ενώσεων με προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2009