

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΕΝΕΡΓΩΝ ΣΤΟ ΟΡΑΤΟ ΦΩΣ**

ΝΑΝΤΙΑ ΤΟΝΤΟΡΟΒΑ

Χημικός Μηχανικός

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2010

Ημερομηνία αίτησης της κας Ν. Τοντορόβα : 22.12.2006

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής Γ.Σ.Ε.Σ. : 27.03.2007

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής :

Επιβλέπων:

Τ. Βαϊμάκης, Αν. Καθηγητής

Μέλη:

Τ. Αλμπάνης, Καθηγητής

Θ. Μπάκας, Καθηγητής

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 15.06.2007

Θέμα: «Ανάπτυξη νανοδομημένων φωτοκαταλυτών ενεργών στο ορατό φως»

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ Γ.Σ.Ε.Σ. : 10.09.2010

1. Τ. Βαϊμάκης, Αν. Καθηγητής

2. Τ. Αλμπάνης, Καθηγητής

3. Θ. Μπάκας, Καθηγητής

4. Φ. Πομώνης, Καθηγητής

5. Μ. Καρακασίδης, Αν. Καθηγητής

6. Δ. Πετράκης, Επ. Καθηγητής

7. Ι. Κωνσταντίνου, Αν. Καθηγητής

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 27.10.2010

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Νανοδομημένες σκόνες τιτανίας με διαφορετική κρυσταλλική δομή παρασκευάστηκαν με την μέθοδο sol-gel μεταβαλλόντας το pH του αρχικού διαλύματος. Οι σκόνες τροποποιήθηκαν για τον εμπλουτισμό τους με άζωτο (N) και θείο (S) με σκοπό αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστητικότητάς τους υπό ακτινοβολία ορατού. Ως τροποποιητές χρησιμοποιήθηκαν ουσίες που περιέχουν N ή και S όπως τριαιθυλαμίνη (TEA), αμμωνία (NH₃), ουρία (U), θειουρία (TH) και θειοκυανικό αμμώνιο (ATC). Η τροποποίηση πραγματοποιήθηκε με τρεις τρόπους:

- παρέμβαση στην υγρή φάση πριν την κρυστάλλωση της τιτανίας με προσθήκη TEA,
- θερμική επεξεργασία των κρυσταλλωμένων κόνεων σε αναγωγική ατμόσφαιρα NH₃,
- πύρωση μιγμάτων τιτανίας με στερεό απαρχητή αζώτου και θείου U, TH, ή ATC.

Τα φαινόμενα κρυστάλλωσης καθαρής τιτανίας παρασκευασμένη σε pH 5, 2 και 0, και τροποποιημένη με TEA και στερεών τροποποιητών, μελετήθηκαν με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC. Διαπιστώθηκε ότι με την ελάττωση του pH και την προσθήκη TEA τα φαινόμενα καύσης μεταφέρονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η τιτανία δρα καταλυτικά στη θερμική διάσπαση των τροποποιητών U, TH και ATC. Με βάση τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες πύρωσης καθαρής τιτανίας, με προσθήκη TEA, και θερμοκρασία τροποποίησης με U, TH και ATC. Σύμφωνα με τη ανάλυση XRD οι κρυσταλλικές φάσεις που αναπτύχθηκαν είναι ανατάση ή μίγμα ανατάση/ρουτιλίου, με την συμμετοχή του ρουτιλίου να αυξάνεται με την ελάττωση του pH. Η προσθήκη του TEA και η επεξεργασία με U, TH και ATC δεν μεταβάλλει την κρυσταλλική δομή της τιτανίας, όπως επίσης και η τροποποίηση με NH₃ στους 400°C και 500°C. Τα αποτελέσματα για την κρυσταλλική φάση και το μέγεθος των κρυσταλλιτών επιβεβαιώθηκαν από την ανάλυση TEM. Τα νανοσωματίδια έδειξαν σφαιρικό σχήμα και τάση συσσωμάτωσης, με την οποία συνδέθηκε η συμπεριφορά τους ως μεσοπορώδη υλικά που καταγράφηκε με την ανάλυση BET. Οι διεργασίες τροποποίησης επέφεραν μείωση της ειδικής επιφάνειας της αρχικής τιτανίας σε διαφορετικό βαθμό, ανάλογα με την μέθοδο τροποποίησης.

Η ανάλυση XPS έδειξε ότι οι τροποποιημένες σκόνες τιτανίας περιέχουν N (και S). Το N ενσωματώθηκε σε ενδόθετη θέση στο πλέγμα του TiO₂ όταν η τροποποίηση πραγματοποιήθηκε από υγρή και στερεά φάση. Η επεξεργασία σε αναγωγική ατμόσφαιρα

επέφερε αντικατάσταση οξυγόνου από άζωτο σε θερμοκρασία 600°C. Το S εντοπίστηκε σε καταστάσεις S^{6+} και S^{4+} . Οι σκόνες με μικροπρόσθετα N (και S) έδειξαν αυξημένη απορρόφηση ακτινοβολίας από την περιοχή του ορατού. Το ενεργειακό χάσμα E_g της τιτανίας μειώθηκε μετά την τροποποίηση σε διαφορετικό βαθμό ανάλογα με την μέθοδο τροποποίησης.

Μελετήθηκε η δραστικότητα των υλικών στην οξείδωση αέριων και υδατοδιαλυτών ρύπων υπό ακτινοβολία UV και ορατού. Οι τροποποιημένες και μη σκόνες μικτής φάσεως εμφανίστηκαν λιγότερο δραστικές από τις σκόνες καθαρού ανατάση. Η τροποποίηση με TEA, TH και ATC δεν επέφερε αύξηση της δραστικότητας παρά την αυξημένη απορρόφηση των υλικών στο ορατό. Η αυξημένη δραστικότητα στο ορατό της τροποποιημένης με NH_3 στους 400°C τιτανίας αποδόθηκε στην δημιουργία ατελειών στη κρυσταλλική δομή σε μορφή κενών θέσεων οξυγόνου. Η τροποποιημένη με U τιτανία παρουσίασε αυξημένη δραστικότητα στο ορατό στην οξείδωση ακετόνης και NO_x , καθώς επίσης και υδατοδιαλυτών ρύπων mecoprop, dimethylsulfoxide και dichloroacetic acid. Η δραστικότητα αποδόθηκε στην ενσωμάτωση N σε ενδόθετη θέση του κρυσταλλικού πλέγματος και την δημιουργία πρόσθετων καταστάσεων στο ενεργειακό χάσμα του φωτοκαταλύτη.

ABSTRACT

Nanostructured TiO₂ powders with different crystalline phase were prepared via sol-gel method by varying the pH of the starting solution. The powders were modified for incorporation of nitrogen (N) and sulfur (S) to increase their photocatalytic activity under visible light irradiation. Nitrogen containing substances triethylamine (TEA), ammonia (NH₃) and urea (U) were used as modifiers. Thiourea (TH) and ammonium thiocyanate (ATC) were used for simultaneous doping with N and S. The modification was performed using three different routes:

- addition of the modifier TEA in the liquid phase before the TiO₂ crystallization,
- thermal treatment of the crystallized powders in reductive NH₃ atmosphere,
- calcination of mixtures of TiO₂ and solid nitrogen and sulfur precursors U, TH, ATC.

The thermal phenomena of crystallization in pure titania prepared at pH 5, 2 and 0, as well as with addition of TEA and solid modifiers, were investigated using thermal analysis DSC. It was found that the decrease in pH and the addition of TEA shifted the combustion phenomena to higher temperatures, while the titania acts as a catalyst in the thermal decomposition of the modifiers U, TH and ATC. Taking into account the results of the thermal analysis, the calcination temperatures for pure titania, with addition of TEA and solid modifiers U, TH and ATC were selected. According to the XRD analysis anatase and anatase/rutile crystalline phases were developed and the rutile content increased with the decrease of pH. The crystalline structure of titania was not altered by the addition of TEA, the thermal treatment with U, TH and ATC, as well as the modification in NH₃ at 400°C and 500°C. The results for the crystalline phase and the crystallites' size were confirmed by TEM analysis. The nanoparticles exhibited spherical shape and tendency to aggregation which was related to the behavior of the powders as mesoporous materials recorded by BET analysis. The modification processes resulted in decrease of the specific surface area of the initial titania to a different extend depending on the modification method.

The XPS analysis revealed that the modified titania powders contained N (and S). The N was incorporated interstitially in the TiO₂ lattice when the modification was performed in the liquid and the solid phase. The treatment in reductive atmosphere led to substitution of oxygen by nitrogen at a temperature of 600°C. The S was detected in ionic states of S⁶⁺ and S⁴⁺. The N (S) doped powders exhibited enhanced absorption in the visible

part of the spectrum. The band gap was reduced to a different extend depending on the modification method applied.

The activity of the materials in oxidation of air and water pollutants under UV and visible light was assessed. The mixed-phase pure and modified titania were less active than the non-modified and modified anatase powders. The modification with TEA, TH and ATC did not increase the photocatalytic activity despite the increased absorption of the powders in the visible range. The enhanced activity under visible light of the powder modified in NH_3 at 400°C was attributed to the creation of structure defects in the form of oxygen vacancies. Urea-modified titania powders exhibited improved photocatalytic activity under visible light in acetone and NO_x oxidation, as well as in decomposition of mecoprop and decrease of TOC in dimethylsulfoxide and dichloroacetic acid aqueous solutions. The activity was attributed to the interstitial incorporation of N to the TiO_2 lattice and the creation of additional isolated states in the band gap of the photocatalyst.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ σε ένα τόσο ενδιαφέρον ερευνητικό θέμα και συγκεκριμένα τους ανθρώπους που συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Πρώτα από όλα θέλω να ευχαριστήσω των επιβλέποντα της διδακτορικής διατριβής τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Τιβέριο Βαϊμάκη για την πολύτιμη βοήθεια στο σχεδιασμό και την εκπλήρωση των πειραμάτων, καθώς επίσης για τις υποδείξεις και την βοήθεια στη συγγραφή της διατριβής. Ευχαριστώ επίσης τα μέλη της τριμελούς επιτροπής τον Καθηγητή κ. Τ. Αλμπάνη και τον Καθηγητή κ. Θ. Μπάκα για την καθοδήγηση κατά την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας και για την συζήτηση και παρουσίαση των αποτελεσμάτων. Ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Δ. Πετράκη για την βοήθεια στη μελέτη του πορώδους και την ειδική επιφάνεια των υλικών.

Ευχαριστώ επίσης το εργαστήριο «Νανოსύνθετων και Νανολειτουργικών Υλικών» του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για την δυνατότητα εκπλήρωσης πειραμάτων στις εγκαταστάσεις του και ιδιαίτερα τον Ερευνητή Β', Δρ. Χ. Τράπαλη για την συμβολή του στη ολοκλήρωση των πειραματικών διεργασιών σύνθεσης και χαρακτηρισμού των υλικών. Ευχαριστώ επίσης την επιστημονικό συνεργάτη Δρ. Τ. Γιαννακοπούλου για την βοήθεια στην πραγματοποίηση των οπτικών μετρήσεων και αξιοποίηση των αποτελεσμάτων τους, καθώς επίσης για την υποστήριξη της κατά την διάρκεια της έρευνας. Ευχαριστώ τον ερευνητή Δρ. Ν. Μπούκο για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διελεύσεως TEM και την συζήτηση των αποτελεσμάτων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Prof. D. Bahnemann και τον Dr. R. Dillert από το εργαστήριο «Photocatalysis and Nanotechnology» στο Leibniz University of Hannover, Germany για την δυνατότητα μελέτης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών με πρότυπη διαδικασία απομάκρυνσης NO_x από αέρα, και την καθοδήγηση κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

Ευχαριστώ επίσης τον Prof. Jiaguo Yu, University of Technology, Wuhan, China, τον Dr. S. Hishita από το National Institute of Material Science (NIMS) Jukuba, Japan και τον Καθηγητή κ. Σ. Λαδά από το Πανεπιστήμιο Πατρών για την πραγματοποίηση

μετρήσεων XPS. Ευχαριστώ την Prof. B. Abramovic από το Department of Chemistry του University of Novi Sad, Serbia, για την δοκιμή των υλικών στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του ρύπου mecorpor.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την οικογένειά μου για την αμέριστη στήριξη και συμπαράσταση κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή	11
2. Φωτοκατάλυση και οξείδιο του τιτανίου	14
2.1. Φωτοκατάλυση	14
2.1.1. Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης	16
2.1.2. Κινητική της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης	19
2.2. Διοξείδιο του τιτανίου	25
2.2.1. Βασικές ιδιότητες του TiO ₂	26
2.2.2. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς του TiO ₂	32
2.2.3. Ευαισθητοποίηση του TiO ₂ με ορατό φως	41
2.2.3.1. Σύνθετοι φωτοκαταλύτες	42
2.2.3.2. Εισαγωγή μικροπρόσθετα στοιχείων στην δομή του TiO ₂	45
3. Παρασκευή τιτανίας ενεργής στο ορατό φως	51
3.1. Μέθοδοι παρασκευής και τροποποίησης τιτανίας	51
3.2. Βασικές αρχές της μεθόδου λύματος-πηκτής	52
3.3. Σύνθεση κόνεων τιτανίας με μικροπρόσθετα αζώτου	59
3.3.1. Σύνθεση κόνεων μη-τροποποιημένης τιτανίας	60
3.3.2. Τροποποίηση TiO ₂ με μικροπρόσθετα αζώτου ή αζώτου και θείου	62
3.3.2.1. Εισαγωγή του αζώτου στην υγρή φάση	62
3.3.2.2. Εισαγωγή του αζώτου στην κρυσταλλωμένη τιτανία από αέρια φάση	63
3.3.2.3. Εισαγωγή του αζώτου, ή αζώτου και θείου, στην κρυσταλλωμένη τιτανία από στερεά φάση	64
4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού των παρασκευασμένων υλικών	68
4.1. Θερμική Ανάλυση	68
4.2. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)	69
4.3. Προσρόφηση-εκρόφηση αζώτου (BET)	72
4.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διελεύσεως (TEM).....	73
4.5. Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτινών X (XPS)	75
4.6. Φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (UV-Vis spectroscopy).. ..	77
4.7. Εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του TiO ₂	81
4.7.1. Φωτοκαταλυτική οξείδωση αέριων ρύπων.....	82

4.7.1.1. Οξείδωση ακετόνης έως CO ₂	82
4.7.1.2. Οξείδωση των NO _x	85
4.7.2. Φωτοκαταλυτική διάσπαση υδατοδιαλυτών ρύπων.....	90
4.7.2.1 Διάσπαση του βιοκτόνου mecorpor	90
4.7.2.2. Μετατροπή TOC σε διαλύματα DMSO και DCA.....	91
5. Αποτελέσματα και συζήτηση	93
5.1. Παρασκευή και δομή της τιτανίας	93
5.1.1. Επίδραση του pH και της παρουσίας της τριαιθυλαμίνης	93
5.1.2. Τροποποίηση τιτανίας σε στερεά φάση με ουρία	112
5.1.3. Τροποποίηση τιτανίας σε στερεά φάση με θειουρία και θειοκυανικό αμμώνιο ..	130
5.1.4. Τροποποίηση τιτανίας από αέρια φάση με NH ₃	140
5.2. Επιφανειακός χαρακτηρισμός της τιτανίας	150
5.2.1. Στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (XPS)	150
5.2.2. Απορρόφηση UV-Vis ακτινοβολίας.....	174
5.3. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα της τιτανίας	186
5.3.1. Φωτοκαταλυτική οξείδωση αέριων ρύπων	186
5.3.1.1. Οξείδωση ακετόνης	186
5.3.1.2. Οξείδωση των NO _x	194
5.3.2. Φωτοκαταλυτική διάσπαση υδατοδιαλυτών ρύπων	205
5.3.2.1. Διάσπαση του βιοκτόνου mecorpor	205
5.3.2.2. Μετατροπή TOC σε διάλυμα dimethylsulfoxide (DMSO)	210
5.3.2.3. Μετατροπή TOC σε διάλυμα dichloroacetic acid (DCA)	215
6. Συμπεράσματα	218
7. Προοπτικές.....	222
8. Βιβλιογραφία	223
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	254

1. Εισαγωγή

Η εκτεταμένη περιβαλλοντική ρύπανση αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για το οικοσύστημα του πλανήτη μας. Για την εξουδετέρωση των ρύπων εφαρμόζονται συνήθως μηχανικές, βιολογικές, φυσικές και χημικές διεργασίες, όπως και διάφοροι συνδυασμοί τους. Οι διεργασίες που βασίζονται στην μεταφορά μάζας (π.χ. ενεργό άνθρακα) είναι μη-καταστροφικές, όμως οι ουσίες μεταφέρονται από μια φάση σε άλλη χωρίς να εξουδετερώνονται προκαλώντας προβλήματα αποθήκευσής τους. Οι συμβατικές διεργασίες βιολογικού καθαρισμού είναι σχετικά οικονομικές όμως είναι αργές, επιλεκτικές και αποδοτικές μόνο σε μεγάλες συγκεντρώσεις ρύπων. Οι κλασικές χημικές διεργασίες είναι αποτελεσματικές κυρίως για μεγάλες συγκεντρώσεις ρύπων, καταναλώνονται μεγάλες ποσότητες χημικών αντιδραστηρίων και συχνά συνοδεύονται από παραγωγή βλαβερών παραπροϊόντων [1].

Τελευταία για την προστασία και αποκατάσταση του περιβάλλοντος εφαρμόζονται όλο και περισσότερο οι λεγόμενες Προηγμένες Οξειδωτικές Διεργασίες (Advanced Oxidation Processes - AOPs) όπου διακρίνονται τρεις κατηγορίες διεργασιών : χημικές οξειδωτικές με βάση O_3 , O_3/H_2O_2 , H_2O_2/Fe^{2+} , φωτοχημικές με βάση O_3/UV , H_2O_2/UV και φωτοκαταλυτικές με βάση TiO_2/UV , $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ [2]. Λόγω της υψηλής οξειδωτικής δραστηριότητας των παραχθέντων ενεργών ομάδων, οι AOPs είναι εφαρμόσιμες για την οξείδωση διαφόρων οργανικών ρύπων, τοξικών, βιο-ανθιστάμενων και ορμονικών ουσιών έως αβλαβή προϊόντα (CO_2 και H_2O) σε περιπτώσεις όπου οι συγκεντρώσεις των ρύπων είναι πολύ μικρές (ppb και ppm). Μεταξύ των AOPs η φωτοκατάλυση αναδεικνύεται ως μια ισχυρή και ταυτόχρονα φιλική προς το περιβάλλον διεργασία [3-7].

Τα νανοδομημένα υλικά έχουν προσελκύσει την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, οι οποίες περιλαμβάνουν τα κβαντικά φαινόμενα μεγέθους, αυξημένη δραστηριότητα που συνδέεται με αλλαγές στη μοριακή ηλεκτρονική δομή τους και αυξημένη αναλογία επιφάνειας-όγκου [8-12]. Ιδιαίτερα, τα νανοσωματίδια (nanoparticles-NPs) του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) έχουν συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω της εφαρμογής τους σε φωτο-βολταϊκά συστήματα, φωτο-χρωμικούς αισθητήρες και ως φωτοκαταλύτης [13]. Η εφαρμογή του νανοδομημένου διοξειδίου του τιτανίου ως φωτοκαταλύτη οφείλεται στις εξαιρετικές ιδιότητές του όπως

χημική και βιολογική σταθερότητα, ισχυρή οξειδωτική δραστηριότητα και σχετικά χαμηλό κόστος παραγωγής του [4]. Στην επιφάνεια νανοσωματιδίων τιτανίας (TiO_2) έχει επιτευχθεί διάσπαση πολλών οργανικών ουσιών και έχουν μελετηθεί τα στάδια διάσπασής τους, τα οποία, παρόλο που καταλήγουν στα ίδια τελικά προϊόντα, ακολουθούν διαφορετικό για κάθε ένωση μηχανισμό συμβάλλοντας ουσιαστικά στην έρευνα για την προστασία του περιβάλλοντος [14-17].

Η τιτανία σε μορφή σκόνης ή υμενίου μπορεί να συμμετέχει σε πολλαπλούς καταλυτικούς κύκλους [18-21]. Μετά από χρήση σε υδατικά διαλύματα η σκόνη τιτανίας δύσκολα διαχωρίζεται από το μέσο και τα προϊόντα της αντίδρασης, ενώ σταθεροποιημένη σε διάφορες επιφάνειες (γυαλί, κεραμικά, πλαστικά, υφάσματα) αυξάνεται η απόδοσή της [22-25]. Η ευρεία εφαρμογή της τιτανίας ακόμη περιορίζεται από το ενεργειακό χάσμα της (3,2 eV), το οποίο αποκρίνεται μόνο σε υπεριώδη ακτινοβολία. Η μετατόπιση της απόκρισης του TiO_2 από την περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) προς την περιοχή του ορατού (Vis) είναι αντικείμενο εκτεταμένης ερευνητικής δραστηριότητας. Γίνονται συνεχώς προσπάθειες να επιτευχθεί απορρόφηση στο ορατό συνδυάζοντας TiO_2 με ευαισθητοποιητές (χρωστικές ουσίες) [26], άλλους ημιαγωγούς [27], ή εισάγοντας άλλα στοιχεία στη δομή του (doping) ώστε να μειωθεί το ενεργειακό χάσμα. Η μικροπροσθήκη μετάλλων στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 έχει μελετηθεί εκτενώς [28-30] και έχει διαπιστωθεί ότι μόνο ορισμένα από αυτά (Pt, Fe, Cu, Ag, Au) έχουν θετική επίδραση στο φωτοκαταλύτη. Η παρουσία των μεταλλικών ιόντων θεωρείται υπεύθυνη για την θερμική αστάθεια του καταλύτη και την εξουδετέρωση φορτίων μειώνοντας την απόδοσή του.

Η τιτανία ντοπαρισμένη με αμέταλλα, όπως φθόριο (F), άζωτο (N), θείο (S), άνθρακα (C) κ.α., επίσης εμφανίζει αυξημένη δραστηριότητα στο ορατό [31-34]. Μεταξύ των αμέταλλων το άζωτο αναδεικνύεται ως ένας από τους πιο αποτελεσματικούς τροποποιητές και είναι αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητικών ομάδων [32, 35-39]. Το άζωτο, λόγω ατομικού μεγέθους, ενσωματώνεται εύκολα στο πλέγμα του TiO_2 και μόνο του, ή σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία (co-doping) [40-43], συμβάλει στην μείωση του ενεργειακού χάσματος και την αξιοποίηση της ακτινοβολίας με μεγαλύτερο μήκος κύματος. Με στόχο την βελτιστοποίηση του καταλύτη συνεχίζεται η προσπάθεια για την εξακρίβωση του ρόλου του στοιχείου στο μηχανισμό της φωτοκατάλυσης. Ο τρόπος και οι συνθήκες ενσωμάτωσής του αζώτου (και άλλων αμέταλλων όπως S, F, C) στη δομή του TiO_2 , κατά πόσο το στοιχείο ή ο απαρχητής του επηρεάζουν τη σταθερότητα και την κρυσταλλική

δομή της τιτανίας, σε τι οφείλεται η αυξημένη απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού και αν αυτή εκδηλώνεται ως ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, κ.α. είναι μερικά από τα ζητήματα που παραμένουν αντικείμενο μελέτης.

Έχοντας υπόψη τα παραπάνω, θέσαμε ως σκοπό της διατριβής την παρασκευή φωτοκαταλυτών τιτανίας ενεργών στο ορατό φως, με τροποποίηση αζώτου (και θείου) και την μελέτη της επίδρασης των συνθηκών παρασκευής και των απαρχητών στην φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των υλικών. Η εργασία αυτή είναι μια προσπάθεια σύνθεσης και μελέτης νέων νανοδομημένων υλικών για περιβαλλοντικές εφαρμογές.

2. Φωτοκατάλυση και οξείδιο του τιτανίου

2.1. Φωτοκατάλυση

Η φωτοκατάλυση, όπως κάθε καταλυτική διεργασία, πραγματοποιείται μέσω μεταφοράς μάζας του ρύπου προς και στο εσωτερικό του καταλύτη, χημική αντίδραση στους πόρους του καταλύτη, εκρόφιση των προϊόντων και μεταφορά τους από το εσωτερικό του καταλύτη προς την επιφάνειά του και τέλος στον κύριο όγκο της υγρής ή αέριας φάσης. Ακολουθεί η απομάκρυνση των προσροφημένων προϊόντων και ανάκτηση του καταλύτη.

Η ιδιαιτερότητα της φωτοκατάλυσης εντοπίζεται στη φάση της χημικής αντίδρασης και συγκεκριμένα στον ημιαγωγό-φωτοκαταλύτη ο οποίος ευαισθητοποιείται από την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Τα φωτογεννημένα ζεύγη φορτίων ($e^- - h^+$) διαχωρίζονται έτσι ώστε να έχουν την δυνατότητα να συμμετέχουν ξεχωριστά στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τα προσροφημένα αντιδρώντα. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα προσροφημένα στον καταλύτη μόρια επηρεάζονται επίσης από την προσπίπτουσα ακτινοβολία μεταβάλλοντας το οξειδοαναγωγικό τους δυναμικό και βελτιώνουν με αυτό τον τρόπο την τελική απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας [44, 45].

Γενικά, η συμμετοχή ενός ημιαγωγού σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις και η απόδοσή του καθορίζονται από το εύρος του ενεργειακού χάσματος, τη θέση του χαμηλότερου σημείου στη ζώνη αγωγιμότητας και του υψηλότερου σημείου στη ζώνη σθένους. Το εύρος του ενεργειακού χάσματος καθορίζει τα μήκη κύματος ακτινοβολίας που είναι απαραίτητα για την μετάβαση των ηλεκτρονίων. Η θέση του υψηλότερου σημείου στη ζώνη σθένους είναι ο καθοριστικός παράγοντας της οξειδωτικής δύναμης του φωτοκαταλύτη. Από τους γνωστούς ημιαγωγούς που επιταχύνουν την φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων το διοξείδιο του τιτανίου παρουσιάζει την υψηλότερη δραστηριότητα και είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος καταλύτης στην ετερογενή κατάλυση [45]. Το διοξείδιο του τιτανίου χαρακτηρίζεται από ισχυρή οξειδωτική δραστηριότητα, βιολογική και χημική αδράνεια, μεγάλη σταθερότητα έναντι χημικής διάβρωσης και φωτοδιάβρωσης και σχετικά μικρό κόστος παραγωγής του. Ένα άλλο πλεονέκτημα του TiO_2 είναι η δυνατότητα παρασκευής του ως σκόνης αλλά και ως λεπτού υμενίου πάνω σε μεγάλες επιφάνειες όπου και επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απόδοση των διεργασιών. Σε υδατικά διαλύματα έχει αποδειχτεί η μερική έως πλήρη διάσπαση των

περισσότερων οργανοχλωριωμένων ενώσεων, καθώς επίσης πολλών φυτοφαρμάκων, ζιζανιοκτόνων, χρωμάτων, απορρυπαντικών και απολυμαντικών ουσιών [46-52]. Τα τελικά προϊόντα της διάσπασης είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το νερό (H₂O) και διάφορα ανόργανα οξέα.

Όπως η κατάλυση, η φωτοκατάλυση χωρίζεται σε δυο είδη: ομογενή και ετερογενή. Η ομογενής φωτοκατάλυση πραγματοποιείται σε ομογενή φάση. Παράδειγμα ομογενής φωτοκαταλύτης είναι οι αντιδράσεις Fenton. Το αντιδραστήριο Fenton (μίγμα Fe²⁺ και H₂O₂) είναι γνωστό για την ικανότητά του να οξειδώνει μία σειρά οργανικών ρύπων σε υγρά απόβλητα. Η οξειδωτική του ικανότητα είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας των ελευθέρων ριζών OH[·] και της προσβολής από αυτές των οργανικών ουσιών στα προς επεξεργασία απόβλητα. Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων από τα προαναφερθέντα αντιδραστήρια, η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης, καθώς και η μερική μόνο οξείδωση πολλών οργανικών ρύπων. Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση όμως της συγκεκριμένης μεθόδου, μπορεί να αυξηθεί εντυπωσιακά κατά τον φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως (αντιδραστήριο Photo-Fenton). Αποτέλεσμα του φωτισμού είναι η επιπλέον δημιουργία ριζών OH[·], η μικρότερη ποσότητα λάσπης λόγω της ανακύκλωσης του καταλύτη, καθώς και η πλήρης οξείδωση των περισσότερων οργανικών ενώσεων [2].

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι η φωτοκατάλυση που λαμβάνει χώρα παρουσία ετερογενών φάσεων (υγρό-στερεό, στερεό-αέριο) [44, 53]. Παράδειγμα ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε υγρή φάση είναι η φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών χλωριούχων ενώσεων και άζω-ενώσεων, καθώς και άλλων τοξικών ουσιών σε υδατικά απόβλητα ή πόσιμο νερό. Παράδειγμα ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε αέρια φάση είναι η φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών και ανόργανων ρύπων από το αέριο περιβάλλον. Για το σκοπό αυτό η τιτανία εναποτίθεται σε επιφάνειες εσωτερικών χώρων, προσφέροντας αντιβακτηριακή δράση [54-56], αλλά και σε εξωτερικές επιφάνειες κτηρίων σε συνδυασμό με διάφορα οικοδομικά υλικά όπως τσιμέντο [57-59], σοβάδες [60], χρώματα [61, 62], ατσάλι [63]. Εργαστηριακές και πιλοτικές μελέτες οξείδωσης μεγάλου αριθμού ενώσεων από τις κυριότερες ομάδες οργανικών ουσιών που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα, όπως χρωστικές ουσίες, χλωροφαινόλες, διοξίνες, τασενεργές ουσίες, ζιζανιοκτόνα, οργανοφωσφορικές ενώσεις, κ.α. εμφανίζουν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα [62, 64]. Η ετερογενής φωτοκατάλυση εφαρμόζεται όλο και περισσότερο για καθαρισμό αστικού

αέριου περιβάλλοντος από ακετόνη, ακεταλαλδεΐδη, οξειδία του αζώτου (NO_x), του θείου (SO_x) και άλλες πτητικές οργανικές ουσίες (VOCs) [65-68].

2.1.1. Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης

Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης βασίζεται στη διέγερση του διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) με ακτινοβολία υπεριώδους φωτός. Το TiO₂ είναι ημιαγωγός τύπου **n** λόγω της περίσσιας οξυγόνου που το χαρακτηρίζει. Η διέγερση ηλεκτρονίων (e⁻) από την ζώνη σθένους (Valence Band) και η μεταβίβασή τους στην ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band) του ημιαγωγού πραγματοποιείται μέσω απορρόφησης ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα (E_g = 3.2eV). Ταυτόχρονα (εξίσωση 2.1) δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές (h⁺) στην ζώνη σθένους του ημιαγωγού [69-71].



Αυτά τα φορτία είναι εξαιρετικά ευκίνητα και συμμετέχουν σε πολλές χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη [72,73]. Είναι δυνατόν οι οπές να συμμετέχουν σε απευθείας οξείδωση των προσροφημένων ρύπων (Rads) ή στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου (OH[•]) με υψηλή οξειδωτική δραστηριότητα.



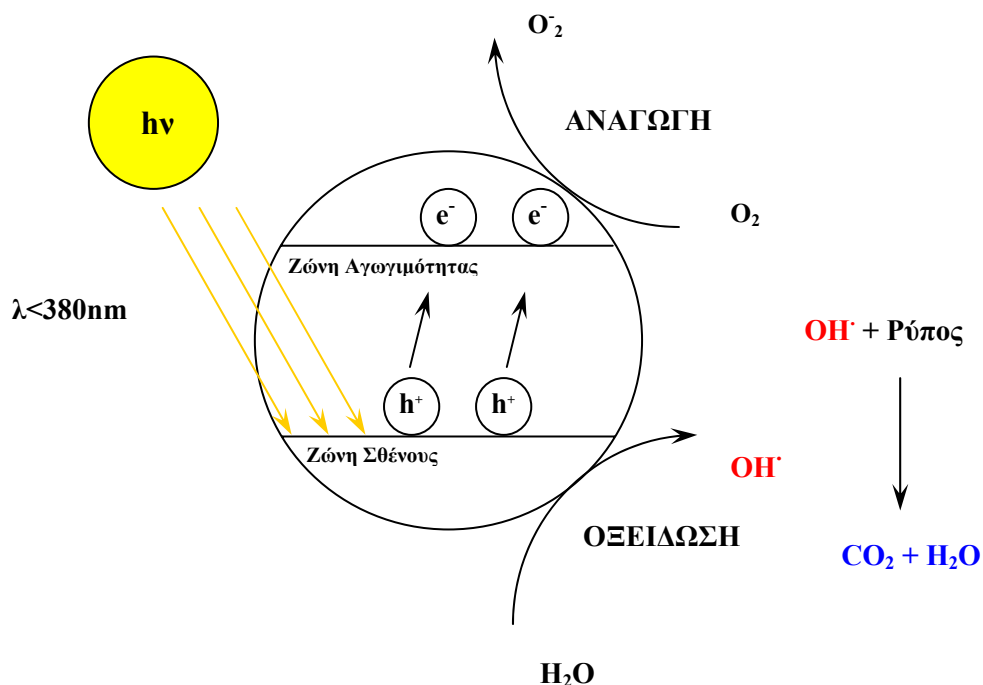
Τα δε ηλεκτρόνια συμμετέχουν σε αναγωγικές αντιδράσεις όπως με το οξυγόνο προσροφημένο ή διαλυμένο στο νερό με σχηματισμό επίσης ριζών υδροξυλίου μέσω υπεροξειδίου του υδρογόνου [74, 75]:



Ωστόσο, τα ηλεκτρόνια και οι οπές είναι ασταθείς και η εξουδετέρωση (ανασυνδυασμός) μεταξύ τους λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα απελευθερώνοντας ενέργεια ως θερμότητα [4,70]:



Συνοπτικά ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1 [22].

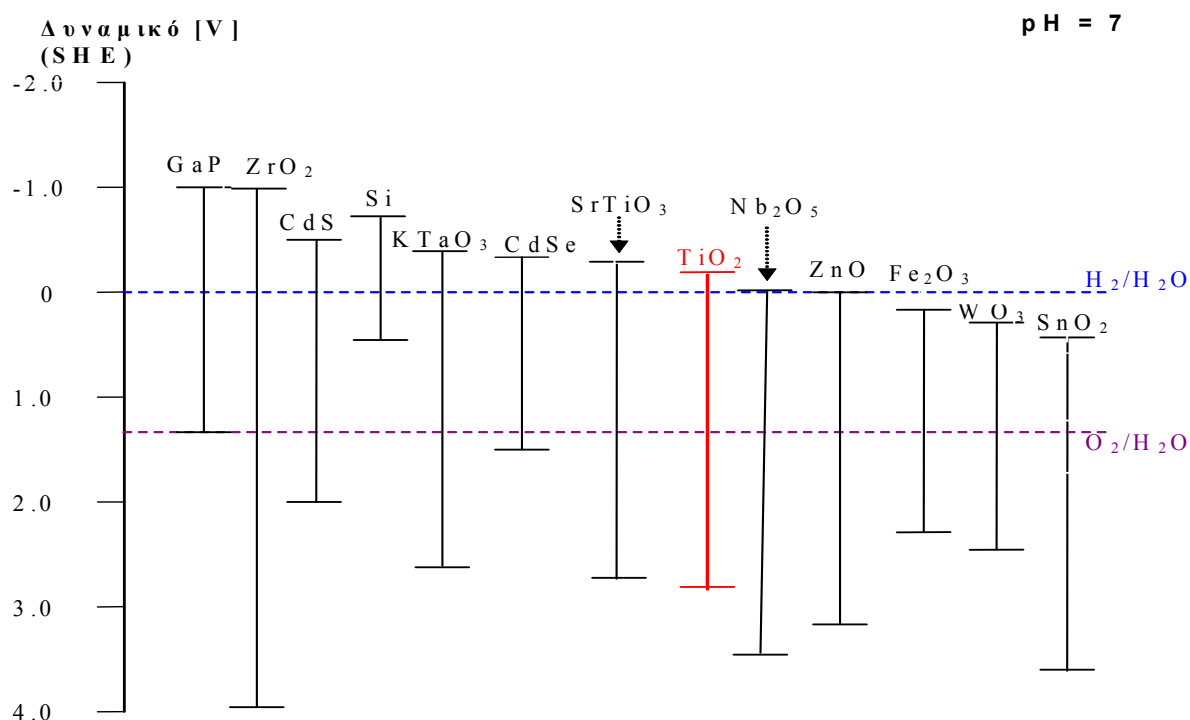


Σχήμα 2.1. Γενικός μηχανισμός της φωτοκατάλυσης.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ενός καταλύτη εξαρτάται από την αναλογία μεταξύ βαθμού (ρυθμού) επιφανειακής μεταφοράς φορτίων έναντι του βαθμού εξουδετέρωσης φορτίων (e^- , h^+). Εάν η εξουδετέρωση πραγματοποιείται πολύ γρήγορα ($<0,1\text{ns}$), τότε δεν υπάρχει αρκετός χρόνος να λάβει χώρα οποιαδήποτε άλλη αντίδραση. Στο διοξείδιο του τιτανίου τα φορτία έχουν συγκριτικά μεγάλο χρόνο ζωής (περίπου 250ns) δίνοντας έτσι την δυνατότητα στα ηλεκτρόνια (e^-) και στις οπές (h^+) να φτάσουν στην επιφάνεια των σωματιδίων [76]. Εκεί δημιουργούνται ενεργές ρίζες διαφόρων ειδών (η πιο συνηθισμένη είναι η $\text{OH}\cdot$), έτοιμες να συμμετάσχουν σε περαιτέρω χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη TiO_2 .

Ως συνεργικός εκτιμάται ο ρόλος της φωτο-προσρόφησης των ρύπων σε εντοπισμένες θέσεις του καταλύτη. Σύνδεσμοι του τύπου $\text{Ti}^{4+}_{\text{κρυστ. πλέγμα}}-\text{OH}$ δημιουργούνται όταν Ti^{4+} ιόντα από την επιφάνεια του καταλύτη ενώνονται με υδροξυλιομάδες από το περιβάλλον οι οποίες δεσμεύουν τις φωτοπαραγόμενες οπές. Συνήθως οι αντιδράσεις διάσπασης οργανικών ρύπων ξεκινούν με ανοδική αντίδραση

(οξειδωση), ενώ είναι πολύ λίγες οι περιπτώσεις που η διάσπαση ξεκινάει με καθοδική διεργασία (αναγωγή) [77]. Το ενεργειακό διάγραμμα ορισμένων τυπικών ημιαγωγών (Σχήμα 2.2) απεικονίζει την ενέργεια που απαιτείται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων, τη χαμηλότερη θέση στη ζώνη αγωγιμότητας καθώς και την υψηλότερη θέση στη ζώνη σθένους.



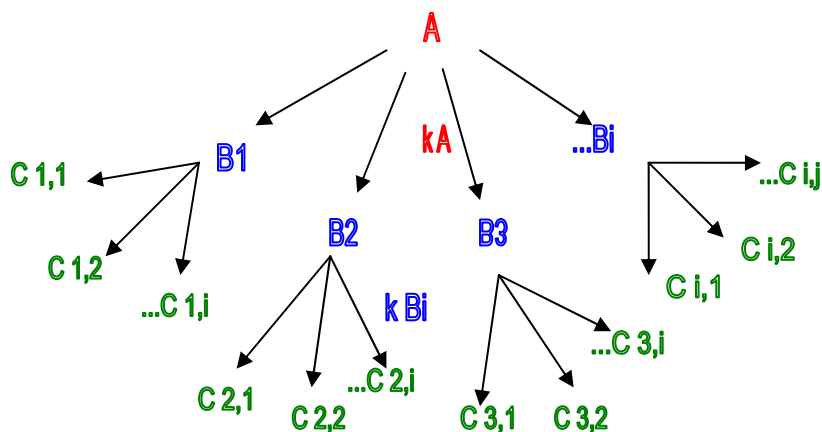
Σχήμα 2.2. Ενεργειακό διάγραμμα τυπικών ημιαγωγών.

Σε ότι αφορά την ασφάλεια των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων πρέπει να τονιστεί ότι δεν αποτελούν κίνδυνο για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Η μέγιστη ένταση UV ακτινοβολίας εξωτερικού χώρου είναι περίπου 1mW/cm². Σε εσωτερικό χώρο η ακτινοβολία που παράγεται από λαμπτήρα φθορισμού είναι περίπου 1μW/cm². Μόνο οι ουσίες που είναι προσροφημένες στην επιφάνεια μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τις δραστικές ομάδες (OH[·], O₂^{·-}) του καταλύτη αφενός και αφετέρου, η συγκέντρωση αυτών των ομάδων στην επιφάνεια του καταλύτη είναι εξαιρετικά χαμηλή και θεωρείται αβλαβής για τον άνθρωπο. Τελευταία παρατηρείται συζήτηση στη διεθνή βιβλιογραφία για την ασφάλεια των νανουλικών που είναι εκτεθειμένα σε συνθήκες περιβάλλοντος λόγω διάβρωσης των επιστρωμάτων και γίνονται προσπάθειες για ενίσχυση της σταθεροποίησης

(αγκίρωση) των σωματιδίων τιτανίας στις επιφάνειες [78-80]. Η ασφάλεια σχετίζεται με την πιθανότητα να περάσουν τα νανοσωματίδια στο ανθρώπινο σώμα και διεξάγεται διεξοδική έρευνα στην κατεύθυνση αυτή.

2.1.2. Κινητική της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης

Η διεργασία της φωτοκατάλυσης είναι σύνθετη και αποτελείται από παράλληλες και διαδοχικές αντιδράσεις η κινητική των οποίων είναι δύσκολο να προσδιοριστεί ξεχωριστά. Επομένως, η παρατηρούμενη κινητική μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας θεωρείται ως «φαινόμενη» και μελετάται μέσω απλουστευμένου μοντέλου (Σχήμα.2.3) [74, 81].



Σχήμα 2.3. Πορεία κινητικής των αρχικών σταδίων φωτοκαταλυτικής διάσπασης του μορίου A.

Η σταθερά k_A εκφράζει το άθροισμα των επιμέρους σταθερών ($k_A = \sum k_{Ai}$) των αντιδράσεων μετατροπής του A σε B_i ως αποτέλεσμα της προσβολής του από τα πρωτογενώς παραγόμενα οξειδωτικά είδη, ενώ η σταθερά k_B χαρακτηρίζει τις διαδοχικές και παράλληλες αντιδράσεις καταστροφής των ενδιάμεσα σχηματιζόμενων προϊόντων. Η κινητική περιγράφεται από την εξίσωση Langmuir:

$$\text{Ταχύτητα} = \frac{\kappa \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (2.12)$$

όπου k είναι η σταθερά ταχύτητας της διάσπασης και K η σταθερά προσρόφησης του αντιδρώντος στην επιφάνεια του καταλύτη. Λαμβάνοντας υπόψη τον σχηματισμό των ριζών $\text{OH}\cdot$ στην έκφραση της κινητικής, λόγω της προσρόφησης μοριακού οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη, καταλήγουμε σε κινητική Langmuir – Hiselwood της μορφής:

$$\text{Ταχύτητα} = \frac{\kappa_2 (K_A C_A K_{O_2} C_{O_2})}{(1 + K_A C_A + K_{O_2} C_{O_2})^2} \quad (2.13)$$

όπου C_A , K_A και C_{O_2} , K_{O_2} είναι οι συγκεντρώσεις και οι σταθερές προσρόφησης του οργανικού αντιδρώντος και του οξυγόνου αντίστοιχα. Από τις εξισώσεις (2.12) και (2.13) προκύπτει ότι η κινητική εξαρτάται από τέσσερις βασικούς παράγοντες: τη συγκέντρωση του καταλύτη, την αρχική συγκέντρωση του ρύπου, τη συγκέντρωση του οξυγόνου στο μέσο αντίδρασης και την ένταση της ακτινοβολίας διέγερσης. Η ταχύτητα της διάσπασης αυξάνει εκθετικά με την αύξηση των παραμέτρων αυτών μέχρι ενός σημείου πέραν του οποίου η αύξηση των συγκεντρώσεων δεν μεταβάλλει ουσιαστικά την ταχύτητα. Αντίθετα, η υπερβολικά μεγάλη συγκέντρωση του καταλύτη μειώνει την ταχύτητα καθώς περιορίζεται η διείσδυση της ακτινοβολίας στο εσωτερικό του αιωρήματος [74, 81-83]. Ο ρόλος αυτών και άλλων δευτερευόντων παραγόντων που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική διαδικασία αναλύεται παρακάτω.

Είναι γνωστό ότι η **θερμοκρασία** δεν είναι παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την οξειδωτική διαδικασία καθώς η φωτοκατάλυση οφείλεται κυρίως στην προσπίπτουσα ακτινοβολία. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy - E_a) πολλών φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι μεταξύ 10 – 60kJ/mol για θερμοκρασίες από 0 έως 80°C για τις οποίες οι τιμές E_a θεωρούνται μικρές [84].

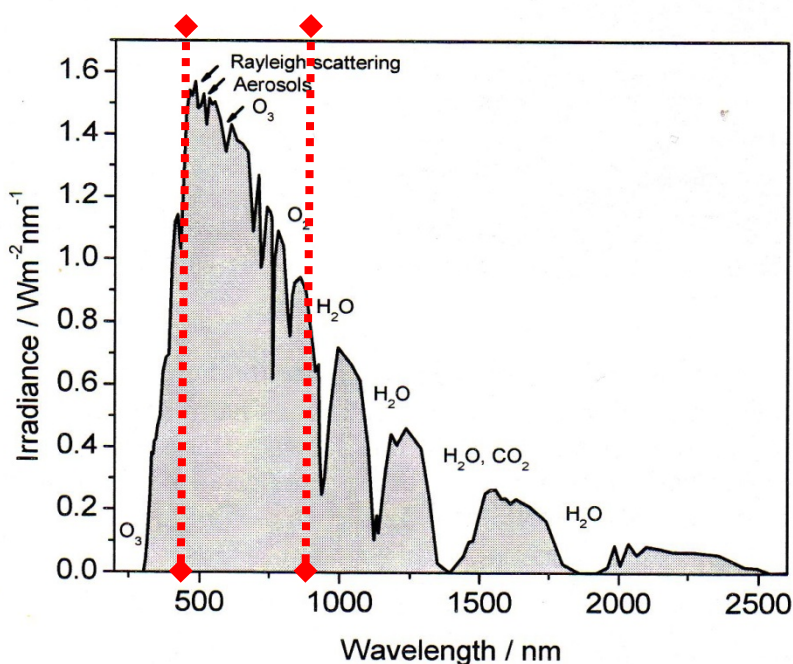
Ο ρόλος της **έντασης της υπεριώδους ακτινοβολίας (I)** προσδιορίζεται για δυο κλίμακες λειτουργίας:

1) κλίμακα χαμηλής έντασης ($I < 25 \text{mW/cm}^2$), όπου τα φωτογεννημένα ζεύγη φορτίων δεσμεύονται γρήγορα και η ταχύτητα της οξειδωτικής διεργασίας αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας [85].

2) κλίμακα υψηλής έντασης ακτινοβολίας, όπου η αναλογία ταχύτητας έντασης είναι του τύπου $I^{0.5}$. Η παραγωγή φορτίων αυξάνεται με την αύξηση της έντασης όμως η

δέσμευσή τους στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις καθυστερεί με αποτέλεσμα μεγάλος αριθμός φορτίων να επανασυνδέονται και η ταχύτητα της διεργασίας να μειώνεται [86].

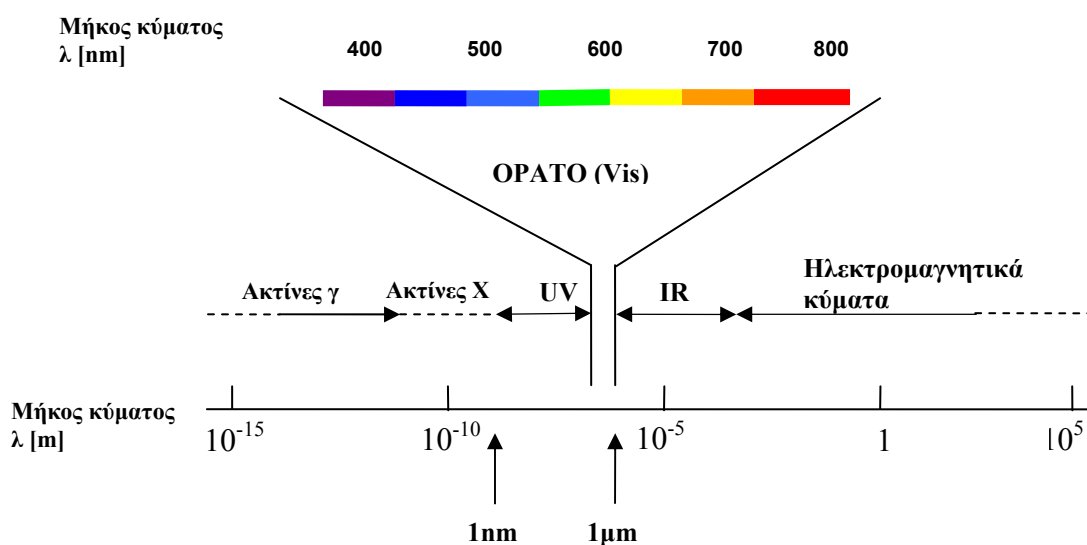
Το είδος ακτινοβολίας, φυσική - ηλιακή ή τεχνητή, παίζει σημαντικό ρόλο στην εκτίμηση της αποδοτικότητας της φωτοκατάλυσης. Από όλο το φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης (Σχήμα 2.4 [87]), μόνο το υπεριώδες μέρος του ($\lambda < 380\text{nm}$) είναι ικανό να προκαλέσει δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου (e^-) – οπής (h^+) εξαιτίας του εύρους του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 ($E_g = 3.2\text{ eV}$). Επειδή η συμμετοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας στο ηλιακό φάσμα είναι πολύ μικρό (< 5%), συχνά είναι απαραίτητη η χρήση τεχνητής υπεριώδους ακτινοβολίας με το κόστος παραγωγής της να καθιστά την διάσπαση οργανικών ρύπων ιδιαίτερα δαπανηρή.



Σχήμα 2.4. Φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης. Η περιορισμένη περιοχή είναι αυτή του ορατού.

Το φυσικό φως που φτάνει σε εσωτερικούς χώρους δεν περιλαμβάνει υπεριώδη ακτινοβολία επειδή μεγάλο μέρος αυτής απορροφάται από τους υαλοπίνακες. Έτσι το υπάρχον φως στο εσωτερικό κτηρίων δεν επαρκεί για την ενεργοποίηση μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Αυτός είναι ο κυριότερος λόγος που ωθεί την σύγχρονη

έρευνα στην ευαισθητοποίηση του TiO_2 με διάφορους τρόπους, ώστε να γίνει δυνατή η ενεργοποίησή του με μικρότερη ενέργεια, μετατοπίζοντας την απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (red shift) που ευρίσκονται στο ορατό μέρος (Σχήμα 2.5) του ηλιακού φάσματος. Με την χρήση καταλυτών, ενεργών στο ορατό μέρος του ηλιακού φάσματος, επιδιώκονται φθηνότερες και οικολογικές λύσεις στην αποκατάσταση ένρυπων συστημάτων.



Σχήμα 2.5. Το ορατό μέρος του ηλιακού φάσματος.

Η μορφή του καταλύτη μπορεί να είναι είτε σκόνη που αιωρείται σε διάλυμα, είτε υμένιο σταθεροποιημένο σε διάφορα υποστρώματα. Στην βιομηχανική εκμετάλλευση αιωρημάτων, πρόβλημα αποτελεί ο διαχωρισμός του καταλύτη από το επεξεργασμένο νερό και η ανακύκλωσή του. Λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων TiO_2 ($< 0,1\ \mu\text{m}$) ο πλήρης διαχωρισμός είναι αντιοικονομικός. Το πρόβλημα ξεπερνιέται με την σταθεροποίηση του καταλύτη πάνω σε υπόστρωμα, για την οποία διάφορα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί: γυαλί, κεραμικά, πολυμερή υμένια, ζεόλιθοι, silica gel, quartz, οπτικές ίνες, ίνες γυαλιού κ.α. Η μικρότερη απόδοση αυτού του τύπου συστημάτων λόγω της μικρότερης επιφάνειας αντίδρασης του καταλύτη, αναπληρώνεται με επανάληψη της καταλυτικής διαδικασίας χωρίς το στάδιο του διαχωρισμού [64].

Για την ενίσχυση των οξειδωτικών αντιδράσεων διάσπασης στο σύστημα, συχνά **διοχετεύεται οξυγόνο** [3, 70]. Με την αύξηση της συγκέντρωσής του στο περιβάλλον του καταλύτη αυξάνεται ο χρόνος ζωής των φωτοπαραγόμενων φορτίων καθώς τα μόρια O₂ αποτελούν παγίδα για τα ηλεκτρόνια από την ζώνη αγωγιμότητας. Η αυξημένη μερική πίεση του οξυγόνου (P_{O2}) οδηγεί στην αύξηση της παραγωγής ενεργών ριζών οξυγόνου και η απόδοση της αντίδρασης αυξάνεται σημαντικά. Ενδεικτικά, για τη διάσπαση του 3,4-dichlorophenol παρατηρήθηκε αύξηση της απόδοσης από 16% στους 94% όταν η P_{O2} αυξήθηκε από 0,5 στους 186 kPa [88].

Φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες σε πιλοτικές μονάδες λειτουργούν σε διάφορα μέρη του κόσμου [64, 67]. Οι φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες χωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες: αντιδραστήρες με χρήση τεχνητού φωτός (UV – ακτινοβολία) και αντιδραστήρες με αξιοποίηση του ηλιακού φωτός (VIS – ακτινοβολία). Οι αντιδραστήρες και των δύο κατηγοριών σχεδιάζονται για να αντιμετωπίσουν προβλήματα που αφορούν την φύση της αντίδρασης (τρόπος διεξαγωγής, μηχανισμός, προϊόντα), τον καταλύτη (αν είναι εν αιώρηση ή ακινητοποιημένος σε κάποια επιφάνεια), καθώς επίσης και την ενεργειακή τροφοδότησή τους (τρόπος συλλογής ακτινοβολίας).

Η **φύση και η συγκέντρωση των ρύπων** παίζουν σημαντικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική τους διάσπαση [5, 74, 82]. Κατά κανόνα, η φωτοκατάλυση εφαρμόζεται για καθαρισμό διαλυμάτων με μικρές συγκεντρώσεις ρύπων. Παρόλο που το υψηλότερο όριο συγκέντρωσης κάθε ρύπου εξαρτάται από την ίδια τη φύση του, συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1g/dm³ δεν είναι κατάλληλες για φωτοκαταλυτική επεξεργασία χωρίς να προηγηθεί η μείωσή τους με άλλες τεχνικές [89].

Οι αλλαγές στο **pH** του διαλύματος επηρεάζουν όχι μόνο τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη TiO₂ αλλά και τη σταθερότητα και την επιφανειακή κατανομή των φορτίων, καθώς ο ημιαγωγός αυτός παρουσιάζει επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά [90, 91]. Ανάλογα με το pH του διαλύματος, οι επιφανειακές υδροξυλικές ομάδες (TiOH) μπορούν να υποστούν πρωτονίωση (σε όξινες συνθήκες) ή αποπρωτονίωση (σε βασικές συνθήκες) φορτίζοντας την επιφάνεια του καταλύτη θετικά ή αρνητικά αντίστοιχα.



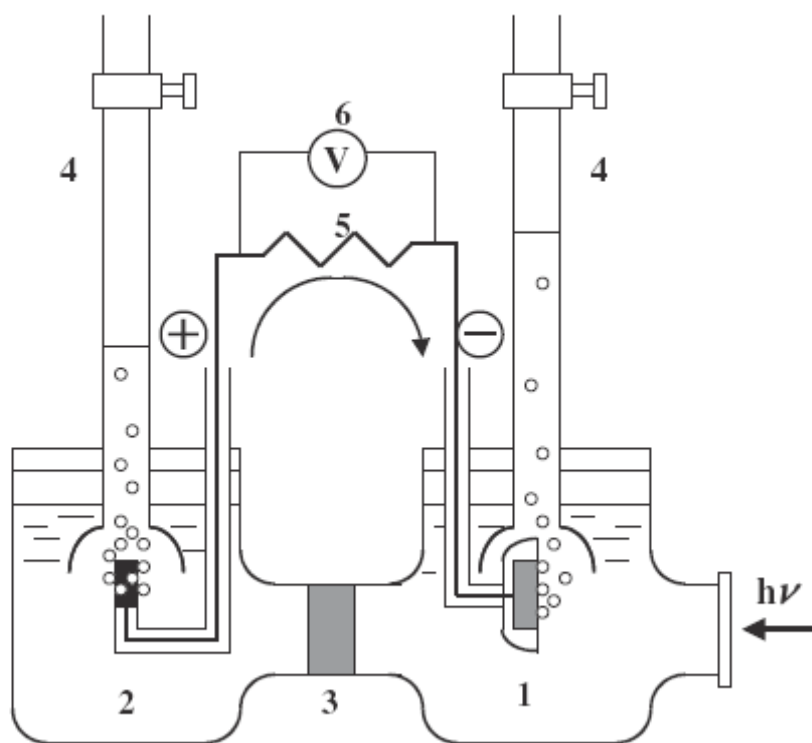
Για το Degussa P25 το σημείο μηδενικού φορτίου της επιφάνειας (ισοηλεκτρικό σημείο του υλικού) βρίσκεται στο $\text{pH} = 6,3$. Σε συνθήκες $\text{pH} < 6,3$ η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται θετικά, ενώ για $\text{pH} > 6,3$ αρνητικά. Επιπλέον, η αλλαγή του pH επηρεάζει τα ενεργειακά επίπεδα των ζωνών του καταλύτη ακολουθώντας το νόμο του Nernst. Σύμφωνα με το νόμο αυτό η αλλαγή του pH με μια μονάδα προκαλεί μεταβολή των ζωνών κατά 59mV . Καθώς το οξειδωτικό δυναμικό των φορτίων, π.χ. οπών, εξαρτάται από το ύψος της κορυφής της ζώνης σθένους, είναι επόμενο να επηρεαστεί και η ταχύτητα της αντίδρασης.

Ανάλογα με τη φύση του οργανικού ρύπου η αύξηση του pH μπορεί να έχει θετική ή αρνητική επίδραση στο βαθμό διάσπασής του. Η παρουσία ιόντων π.χ. Cl^- , Na^+ , PO_4^{3-} επηρεάζουν τον βαθμό φωτοδιάσπασης, καθώς είναι πολύ πιθανό να προσροφηθούν στην επιφάνεια του καταλύτη. Αυτή η προσρόφηση εξαρτάται από το pH και μπορεί να εμποδίσει την προσρόφηση των οργανικών ρύπων και τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου (OH^\cdot) στη επιφάνεια του TiO_2 [92].

Η φωτοκαταλυτική διεργασία εξαρτάται επίσης από τις **ιδιότητες του καταλύτη** [93-95]. Συγκεκριμένα, η κρυσταλλική μορφή του TiO_2 , το μέγεθος των σωματιδίων, η ειδική επιφάνεια και η τροποποίηση του είναι παράγοντες οι οποίοι μαζί με τις θεωρητικές βάσεις της λειτουργίας του παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

2.2. Διοξείδιο του τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκαταλύτης για πρώτη φορά από τους Fujishima και Honda το 1969 στην διαδικασία διάσπασης του νερού λόγω της καταλληλότητας του ημιαγωγού, και συγκεκριμένα την θέση της ζώνης σθένους του, για την οξείδωση του νερού έως οξυγόνο. Η σχηματική παράσταση της πειραματικής διάταξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.6. Μετά την δημοσίευση των αποτελεσμάτων [96], το TiO_2 έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον όχι μόνο από το χώρο της ηλεκτροχημείας, αλλά και από το χώρο της ενέργειας και του περιβάλλοντος. Το TiO_2 έχει αποδειχτεί ο καταλληλότερος φωτοκαταλύτης μεταξύ άλλων ημιαγωγών λόγω της χημικής του αδράνειας, της σταθερότητας έναντι της φωτοδιάβρωσης, της σχετικά μεγάλης διάρκειας ζωής των φωτογεννημένων φορτίων (e^- και h^+), το χαμηλό κόστος του κ. α.



Σχήμα 2.6. Σχηματική παράσταση ηλεκτροχημικού φωτοκύτταρου: 1 - ηλεκτρόδιο TiO_2 (μονοκρυστάλλο ρουτιλίου τύπου n), 2 - ηλεκτρόδιο Pt, 3 -πορώδης μεμβράνη, 4 - ογκομετρικός κύλινδρος, 5 - αντίσταση, 6 - βολτόμετρο [6].

2.2.1. Βασικές ιδιότητες του TiO₂

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι συνηθισμένο για την καθημερινή μας ζωή υλικό. Χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία τροφίμων, σε ποικιλία βαφών, καλλυντικά, λευκαντικά κ.α. Το TiO₂ βρίσκει πολλές βιομηχανικές εφαρμογές διότι είναι αβλαβές, αδρανές, είναι ανθεκτικό σε διάβρωση, είναι φτηνό για παραγωγή, καθώς επίσης φιλικό προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο υλικό. Τα επιστρώματα TiO₂ έχουν πολύ καλή αντοχή πρόσφυσης και χαμηλό πορώδες. Στη σημερινή εποχή η ετήσια κατανάλωση TiO₂ στον κόσμο ξεπερνά τους 3.000.000 τόνους.

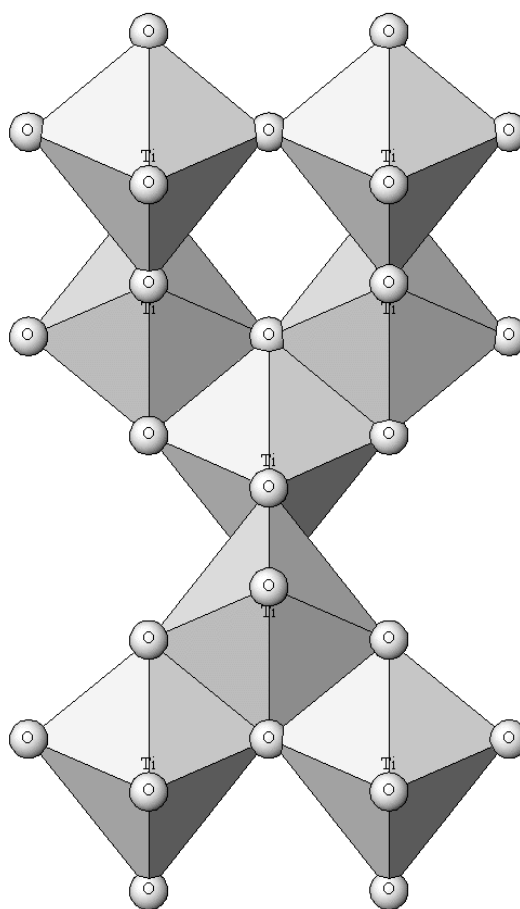
Το διοξείδιο του τιτανίου ανήκει στην κατηγορία των κεραμικών οξειδίων. Τα υλικά αυτά είναι χαρακτηριστικοί μονωτές ηλεκτρικού ρεύματος και θερμότητας και είναι πιο ανθεκτικά από τα μέταλλα και τα πολυμερή σε υψηλές θερμοκρασίες και δριμύ περιβάλλον [5]. Ο ημιαγωγός TiO₂ κατατάσσεται στα ιοντικά ή ετεροπολικά κεραμικά. Τα ιοντικά κεραμικά αποτελούνται από ενώσεις μετάλλου με αμέταλλο. Το μέταλλο και το αμέταλλο φέρουν ανόμοια ηλεκτρικά φορτία, μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται ηλεκτροστατική έλξη, η οποία και συνεισφέρει κατά το μεγαλύτερο μέρος στο δεσμό του κεραμικού. Η σταθερότερη δομή συναντάται σε πυκνότερης διάταξης ιόντα, δηλαδή σε διάταξη τέτοια ώστε τα θετικά ιόντα να βρίσκονται πλησιέστερα σε αρνητικά και έτσι οι εξασκουόμενες μεταξύ τους ηλεκτροστατικές έλξεις να δημιουργούν σταθερές κρυσταλλικές δομές. Καθώς τα φορτία ανιόντων και κατιόντων στο TiO₂ δεν είναι ίδια, η κρυσταλλική δομή του είναι τύπου AmXp, όπου m=1, p=2 [97].

Είναι γνωστές τρεις κρυσταλλικές μορφές του TiO₂ [5]:

- Ανατάσης (anatase), ο οποίος είναι πιο σταθερός σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Ρουτίλιος (rutile) που είναι πιο σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες και για αυτό το λόγο μερικές φορές βρίσκεται σε πυριγενείς βράχους
- Μπρουκίτης (brookite), ο οποίος δύσκολα σχηματίζεται και βρίσκεται μόνο σε κάποια ορυκτά.

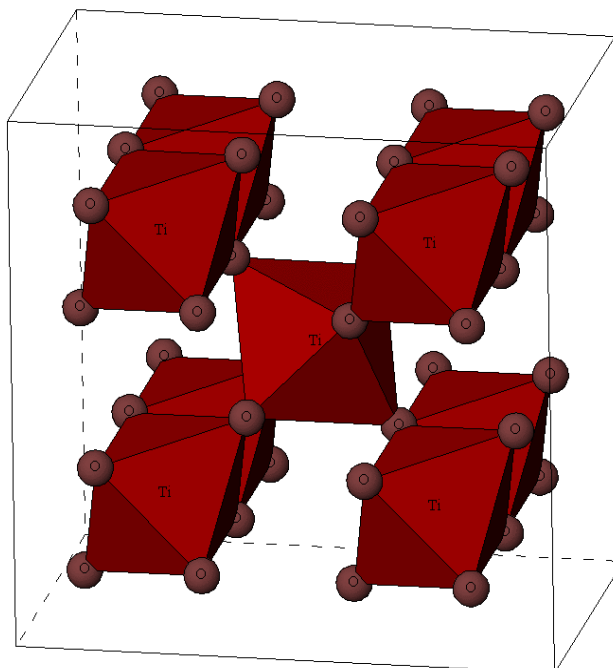
Οι πρώτες δυο μορφές είναι οι πιο συνηθισμένες επειδή σχηματίζονται πιο εύκολα. Η πιο σταθερή κρυσταλλική φάση είναι αυτή του ρουτιλίου και είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη για βιομηχανικά προϊόντα όπως φάρμακα, καλλυντικά, τροφές, χρώματα κ.α. [98].

Οι τρεις κρυσταλλικές μορφές εκφράζονται με τον ίδιο χημικό τύπο TiO_2 όμως οι κρυσταλλικές δομές τους είναι διαφορετικές. Η δομή τους βασίζεται σε οκτάεδρα οξειδίου του τιτανίου όπου δύο πλευρές του κάθε οκτάεδρου μοιράζονται με άλλα οκτάεδρα και σχηματίζουν αλυσίδες [4, 97, 99-101]. Στα Σχήματα 2.7, 2.8 και 2.9 παρουσιάζονται οι κρυσταλλικές δομές του ανατάση, του ρουτίλιου και του μπρουκίτη, αντίστοιχα. Ο ανατάσης και το ρουτίλιο έχουν την ίδια συμμετρία, τετραγωνική, ενώ ο μπρουκίτης έχει ορθορομβική συμμετρία.



Σχήμα 2.7. Κρυσταλλική δομή του ανατάση.

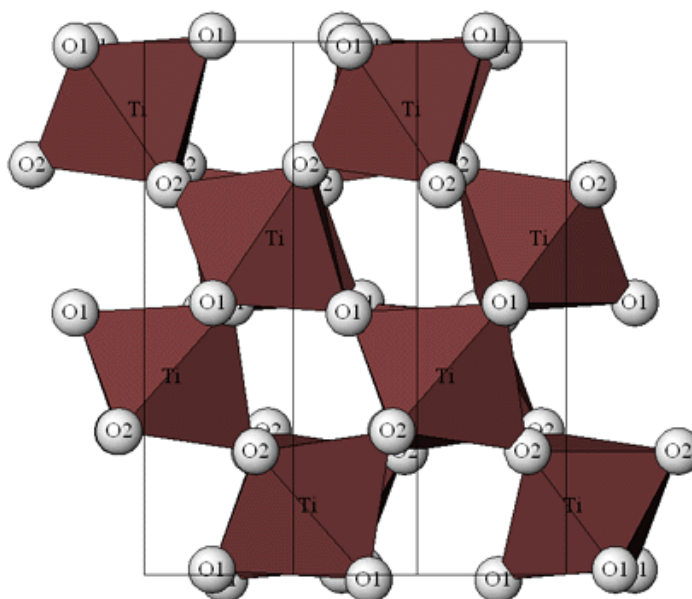
Στον ανατάση, τα οκτάεδρα μοιράζονται τέσσερις πλευρές. Οι κρύσταλλοι του ανατάση διαμορφώνουν οκτώ τετραγωνικές διπυραμίδες που καταλήγουν σε αιχμηρά επιμηκυμένα σημεία. Η επιμήκυνση (ανάταση) αυτή κάνει τη μορφή του κρυστάλλου να ξεχωρίζει από άλλα οκτάεδρα κρύσταλλα. Για τον ανατάση η πιο σταθερή $\{101\}$ έδρα αποτελεί το 94% της συνολικής κρυσταλλικής επιφάνειας.



Σχήμα 2.8. Κρυσταλλική δομή του ρουτίλιου.

Στο ρουτίλιο, ο αριθμός συνδιάταξης για το Ti^{+4} είναι 6 και απαιτεί τριπλάσια προσαρμογή του Ti^{+4} γύρω από κάθε ιόν οξυγόνου. Η δομή αυτή είναι πιο πολύπλοκη από όλες τις υπόλοιπες. Τα κατιόντα γεμίζουν μόνο τις μισές από τις διαθέσιμες θέσεις του οκτάεδρου και η κλειστή διάταξη των ιόντων οξυγόνου γύρω από τις συμπληρωμένες θέσεις κατιόντων οδηγεί σε αλλοίωση του πλέγματος των κλειστών διατάξεων κοντινών ανιόντων. Για το ρουτίλιο η πιο σταθερή $\{110\}$ έδρα αποτελεί το 56% της συνολικής κρυσταλλικής επιφάνειας.

Είναι χαρακτηριστικό ότι ο μπρουκίτης και ο ρουτίλιος έχουν παρόμοια πυκνότητα και σκληρότητα ενώ έχουν τελείως διαφορετική δομή. Επίσης, ο ανατάσης κυρίως, αλλά και ο ρουτίλιος σε ένα βαθμό, έχουν φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, ενώ ο μπρουκίτης δεν εμφανίζει καμία. Μερικές φυσικές ιδιότητες των τριών κρυσταλλικών φάσεων του TiO_2 παρουσιάζονται συγκριτικά στον Πίνακα 1.



Σχήμα 2.9. Κρυσταλλική δομή του μπρουκίτη.

Πίνακας 1. Φυσικές ιδιότητες ρουτίλιου, ανατάση και μπρουκίτη

Ιδιότητες	Ανατάσης	Ρουτίλιος	Μπρουκίτης
κρυσταλλικό σύστημα	τετραγωνικό	τετραγωνικό	ορθορομβικό
σταθερά πλέγματος a	3,785Å	4,594Å	9,184Å
σταθερά πλέγματος b	-	-	5,447Å
σταθερά πλέγματος c	9,514Å	2,958Å	5,145Å
πυκνότητα, ρ	3,9g.cm ⁻³	4,2g.cm ⁻³	4,1g.cm ⁻³
δείκτης διάθλασης, n	2,52	2,71	
σκληρότητα	5.5-6.0	6.0-7.0	5.5-6.0
σημείο τήξεως, m.p.	μετατρέπεται σε ρουτίλιο μετά ~600°C	1858°C	-

Με την εφαρμογή θερμικής επεξεργασίας οι κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 διαδέχονται η μια την άλλη σύμφωνα με το σχήμα:



Το εύρος του ενεργειακού χάσματος του ρουτίλιου και του ανατάση είναι 3,0eV και 3,2eV, αντίστοιχα. Και οι δύο κρυσταλλικές μορφές απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία και παρά το γεγονός ότι ο ρουτίλιος έχει μικρότερο ενεργειακό χάσμα, φωτοκαταλυτική δραστηριότητα εκδηλώνει κυρίως ο ανατάσης. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ρουτίλιου έχει καταγραφεί σε ορισμένες μόνο περιπτώσεις [102-106]. Ένας από τους λόγους αυτής της συμπεριφοράς είναι η διαφορά στην ενεργειακή δομή μεταξύ αυτών των δύο τύπων τιτανίας. Η θέση της ζώνης αγωγιμότητας του ανατάση του επιτρέπει να συμμετέχει σε σχηματισμό ορισμένων ενεργών ομάδων που είναι ενεργειακά απαγορευμένες για το ρουτίλιο [4].

Πρόσφατες αναφορές έδειξαν [107] ότι σε μονοκρύσταλλο ανατάση ο σχηματισμός ενεργών ριζών OH^\cdot , και κατ' επέκταση οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν, ευνοείται περισσότερο στις έδρες {001}. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ανατάση με αυξημένο ποσοστό (64-89%) εκτεθειμένων εδρών {001} είναι πολλαπλάσια σε σύγκριση με τον φωτοκαταλύτη αναφοράς Degussa P25. Έτσι, η διαμόρφωση της τιτανίας σε δομές από διατεταγμένους κρυσταλλίτες με έδρες {001} είναι η κατεύθυνση στην οποία στρέφεται η προσπάθεια όλο και περισσότερων ερευνητικών ομάδων [108-111].

Τα τελευταία χρόνια έχει διεξαχθεί εκτεταμένη έρευνα που αφορά στη δομή του TiO_2 , η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά και οι διάφορες εφαρμογές του [112-114]. Τα ορόσημα στην σχετικά σύντομη ιστορία αυτής της έρευνας περιγράφονται στον Πίνακα 2. Για την σύνταξή του έχει χρησιμοποιηθεί η βιβλιογραφική πηγή [115].

Πίνακας 2. Πρόοδος στην έρευνα για τους φωτοκαταλύτες TiO_2

Έτος	Θέμα	Ερευνητές
1972	Φωτο-ευαισθητοποίηση ηλεκτροδίου TiO_2	Honda, Fujishima
1977	«Βραχυκυκλωμένο» φωτο-ηλεκτροχημική κυψελίδα	Bard
1980	Διάσπαση H_2O σε Pt / TiO_2	Sato, White
1980	Φωτο-ηλεκτροχημική και φωτοκαταλυτική διάσπαση H_2O	Somorjai
1984	Πορώδες υμένια TiO_2 σε υπόστρωμα πυριτίας (SiO_2)	Anpo, Kabokawa
1986	Φαινόμενα κβαντικού μεγέθους σε νανοσωματίδια TiO_2	Anpo, Kabokawa
1991	Ηλιακή κυψελίδα με χρήση TiO_2 και χρωστική Ru	Grätzel
1994	Φωτοκαταλύτη Ti/zeolite για διάσπαση NO έως N_2 και O_2	Anpo, Yamashita
1995	TiO_2 για περιβαλλοντικές εφαρμογές	Hashimoto, Fujishima
1997	Αναγωγή του CO_2 με H_2O με συμμετοχή TiO_2	Anpo, Ikeue
1997	Υπερ-υδροφιλικότητα λεπτών υμενίων TiO_2	Hashimoto
1998	Δεύτερης γενιάς τιτανίας – ενεργή στο ορατό φως	Anpo, Yamashita
2001	Τροποποίηση TiO_2 με N, και θεωρητική μελέτη για C, S	Asahi
2002	Φωτοκαταλύτης $Sm_2Ti_2S_2O_5$ για οξείδωση H_2O στο ορατό	Domen
2003	Λεπτά υμένια ενεργά στο ορατό φως	Takeuchi, Anpo
2004	Διάσπαση H_2O σε λεπτά υμένια TiO_2 στο ορατό	Anpo, Matsuoka
2005	Λεπτά υμενία TiO_2-xNx πολύ ενεργά στο ορατό	Kitano, Anpo
2006	Μεγάλης κλίμακας διάσπαση νερού σε H_2 και O_2 στο ορατό	Kitano, Anpo
2007	Νανοςύνθετα υλικά τιτανία/γραφένιο	Kamat
2008	Νανოსωλήνες TiO_2	Grimes
2009	TiO_2 – ανατάση με αυξημένο ποσοστό {001} εδρών	Yang, Han, Day

Ταυτόχρονα, ένας αυξανόμενος αριθμός από μεγάλες εταιρείες συμπεριλαμβανομένου της Degussa, Aldrich, Merck, Toho, Hombicat κ.α. ασχοληθήκαν με την παραγωγή και την προώθηση καθαρής και τροποποιημένης τιτανίας για πολλές εφαρμογές. Το προϊόν P25 της Degussa σε μορφή σκόνης έχει επικρατήσει παγκοσμίως και έχει μελετηθεί ως φωτοκαταλύτης αναφοράς [116] λόγω της υψηλής δραστηριότητάς του στην υπεριώδη ακτινοβολία. Η δραστηριότητα του αυτή σχετίζεται με την κρυσταλλικότητά του, την μεγάλη ειδική επιφάνεια και την καθαρότητά του. Αποτελείται από ανατάση

περίπου 75 % – ρουτίλιο 25%, και έχει ειδική επιφάνεια $\sim 55\text{m}^2/\text{g}$. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO_2 αποδίδεται στον ανατάση λόγω του μεγαλύτερου αριθμού OH ομάδων στις επιφάνειές του και τον μεγαλύτερο χρόνο ζωής του ζεύγος ηλεκτρονίου (e^-) – οπής (h^+) [116, 117]. Αναφέρονται περιπτώσεις στις οποίες ο ρουτίλιος παρουσιάζει μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, όπως στην διάσπαση των κυανιούχων [104,118], pyrene [105], ethylviolet [106], sucrose [119]. Επιπλέον, θεωρείται, ότι με την ανάμιξη των δυο φάσεων δημιουργούνται προϋποθέσεις για εγκλωβισμό των φορτίων στις κρυσταλλικές ατέλειες αυξάνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τον χρόνο ζωής τους [120-122].

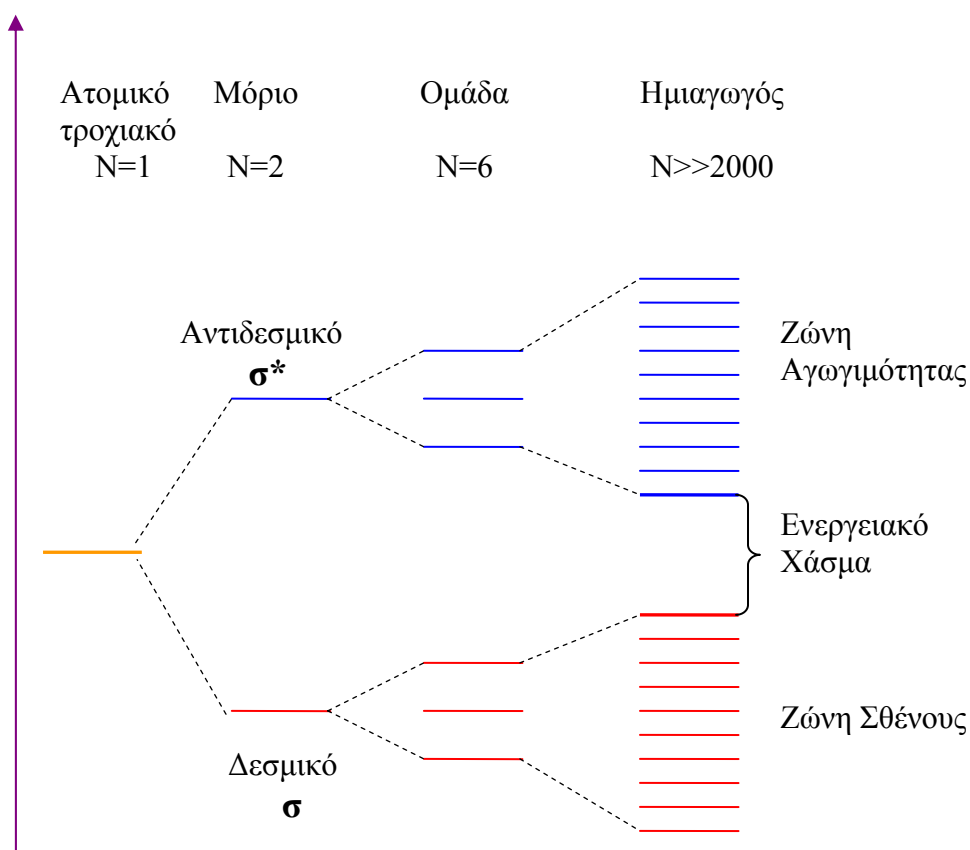
2.2.2. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς του TiO_2

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ημιαγωγός τύπου **n** και η αγωγιμότητά του οφείλεται στην μεταφορά ηλεκτρονίων (e^-) στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Τα ηλεκτρόνια αυτά προέρχονται από το περιβάλλον του Ti^{4+} και είναι ελεύθερα λόγω της έλλειψης οξυγόνου που παρατηρείται στα περισσότερα μεταλλικά οξείδια. Σύμφωνα με την θεωρία των μοριακών τροχιακών όταν δυο ατομικά τροχιακά αλληλεπικαλύπτονται, δημιουργούνται δεσμικά (constructive) και αντιδεσμικά (destructive) μοριακά τροχιακά που χωρίζονται από μια κενή, από ενεργειακά επίπεδα, περιοχή. Όταν αλληλεπικαλύπτονται μεγάλος αριθμός ατομικών τροχιακών (ενεργειακών επιπέδων), δημιουργείται μια ζώνη από συνεχόμενα ενεργειακά επίπεδα στα οποία τα ηλεκτρόνια μπορούν να μετακινούνται. Τα υψηλότερα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (highest occupied molecular orbital – HOMO) αντιστοιχούν στην ζώνη σθένους και τα χαμηλότερα μη κατειλημμένα (lowest unoccupied molecular orbital – LUMO) στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ HOMO και LUMO ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (band gap energy) και καθορίζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα των σωματιδίων καθώς επίσης και τις οπτικές ιδιότητες του ημιαγωγού [3, 90, 123, 124].

Σχηματική παράσταση των μοριακών τροχιακών ενός ημιαγωγού παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.10. Οι ηλεκτρονικές ζώνες παρίστανται σχηματικά με ευθείες γραμμές (flat band) οι οποίες για έναν ομογενή κρύσταλλο πρέπει να είναι οριζόντιες και σχεδιάζονται λαμβάνοντας υπόψη την απόσταση x από την επιφάνεια. Επειδή η ενέργεια των ηλεκτρονίων αλλάζει από την επιφάνεια ($x = 0$) προς το εσωτερικό του κρυστάλλου η αλλαγή αυτή παρουσιάζεται με κάμψη των ενεργειακών γραμμών (band bending). Η

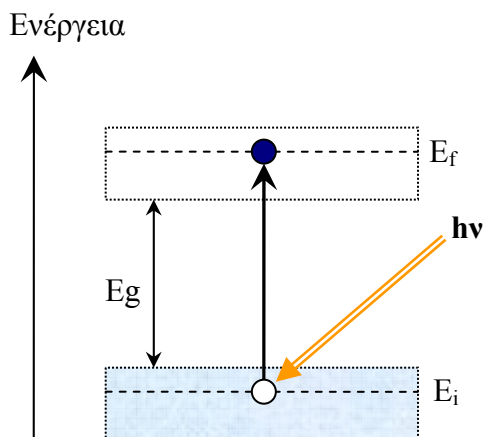
μείωση της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια (άδειασμα) προκαλεί κάμψη προς τα άνω και η συσσώρευση των ηλεκτρονίων – κάμψη προς τα κάτω. Το αντίστροφο ισχύει για τις οπές. Το άδειασμα και η συσσώρευση φορτίων είναι άμεσα συνδεδεμένα με την δέσμευση των φορτίων και την διαθεσιμότητά τους για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις [3, 123, 125].

ΕΝΕΡΓΕΙΑ



Σχήμα 2.10. Σχηματική παράσταση των μοριακών τροχιακών ενός ημιαγωγού.

Όταν ο ημιαγωγός ακτινοβολείται με φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματός του (για τιτανία τύπου ρουτιλίου $\lambda < 413$ nm και για τιτανία τύπου ανατάση $\lambda < 388$ nm), ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν τη ζώνη σθένους και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας. Ταυτόχρονα, στη θέση που ευρίσκονταν τα ηλεκτρόνια παραμένουν θετικά φορτία. Η μετάβαση αυτή ονομάζεται διαζωνική και παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 2.11. Ένα τέτοιο ζεύγος που προκύπτει μέσα σε ένα σωματίδιο, καλείται ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής .

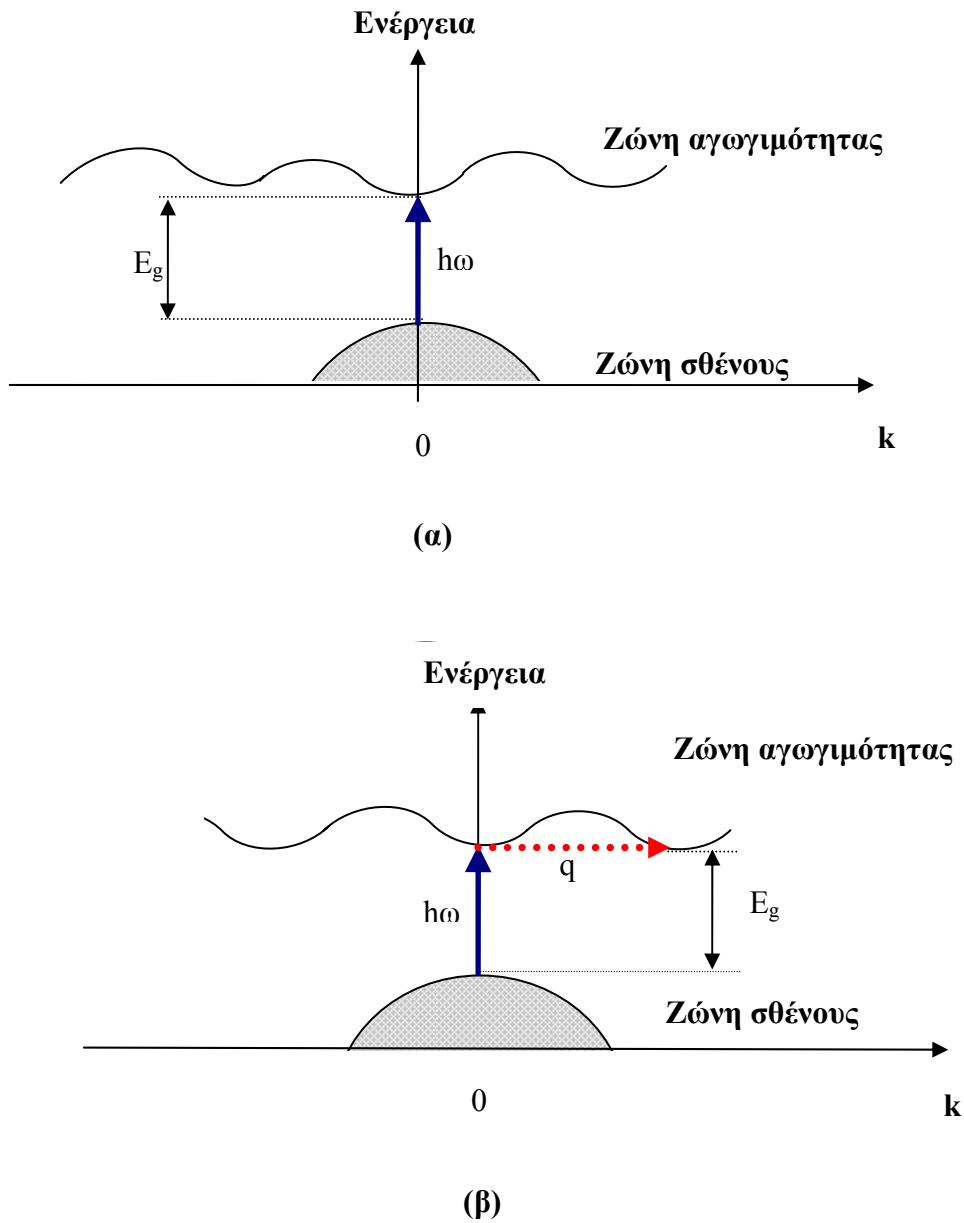


Σχήμα 2.11. Διαζωνική μετάβαση ηλεκτρονίων από αρχική ενεργειακή στάθμη (E_i) που βρίσκεται σε κατειλημμένη χαμηλότερη ζώνη στην τελική ενεργειακή στάθμη (E_f) που βρίσκεται σε μη-κατειλημμένη υψηλότερη ζώνη.

Η διέγερση και η δραστικότητα του φωτοκαταλύτη TiO_2 βασίζεται στη διαζωνική μετάβαση των ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας. Η μετάβαση μπορεί να πραγματοποιηθεί με δυο τρόπους (Σχήμα 2.12):

- άμεση μετάβαση με απορρόφηση φωτονίων
- έμμεση μετάβαση με απορρόφηση φωτονίων και φωνονίων.

Αντίστοιχα, τα υλικά στα οποία η διαζωνική μετάβαση των ηλεκτρονίων είναι άμεση (Σχήμα 2.12 (α)), ονομάζονται υλικά άμεσου ενεργειακού χάσματος (direct band gap materials), ενώ τα υλικά με έμμεση διαζωνική μετάβαση (Σχήμα 2.12 (β)) ονομάζονται υλικά έμμεσου ενεργειακού χάσματος (indirect band gap materials). Το κάθετο βέλος αντιπροσωπεύει την διαδικασία απορρόφησης φωτονίων ($h\nu$) και το διακεκομμένο βέλος δείχνει την διαδικασία απορρόφησης φωνονίων (q) τα οποία προέρχονται από τις ταλαντώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος του στερεού σώματος. Όπως φαίνεται, η διαφορά μεταξύ των δύο ειδών υλικών αφορά τις σχετικές τοποθεσίες του ελαχίστου της ζώνης αγωγιμότητας ($E_{c \min}$) και του μέγιστου της ζώνης σθένους ($E_{v \max}$) στη περιοχή Brillouin. Για τα υλικά με άμεσο (direct) ενεργειακό χάσμα το $E_{c \min}$ και το $E_{v \max}$ βρίσκονται στο κέντρο της ζώνης Brillouin, όπου $k=0$. Αντιθέτως, για τα υλικά με έμμεσο (indirect) ενεργειακό χάσμα το $E_{c \min}$ δεν βρίσκεται στο κέντρο της ζώνης Brillouin αλλά μετατοπισμένο προς την άκρη της όπου το $k \neq 0$. Στην δεύτερη κατηγορία κατατάσσεται και το TiO_2 [124].



Σχήμα 2.12. Μετάβαση ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας: (α) άμεση μετάβαση και (β) έμμεση μετάβαση.

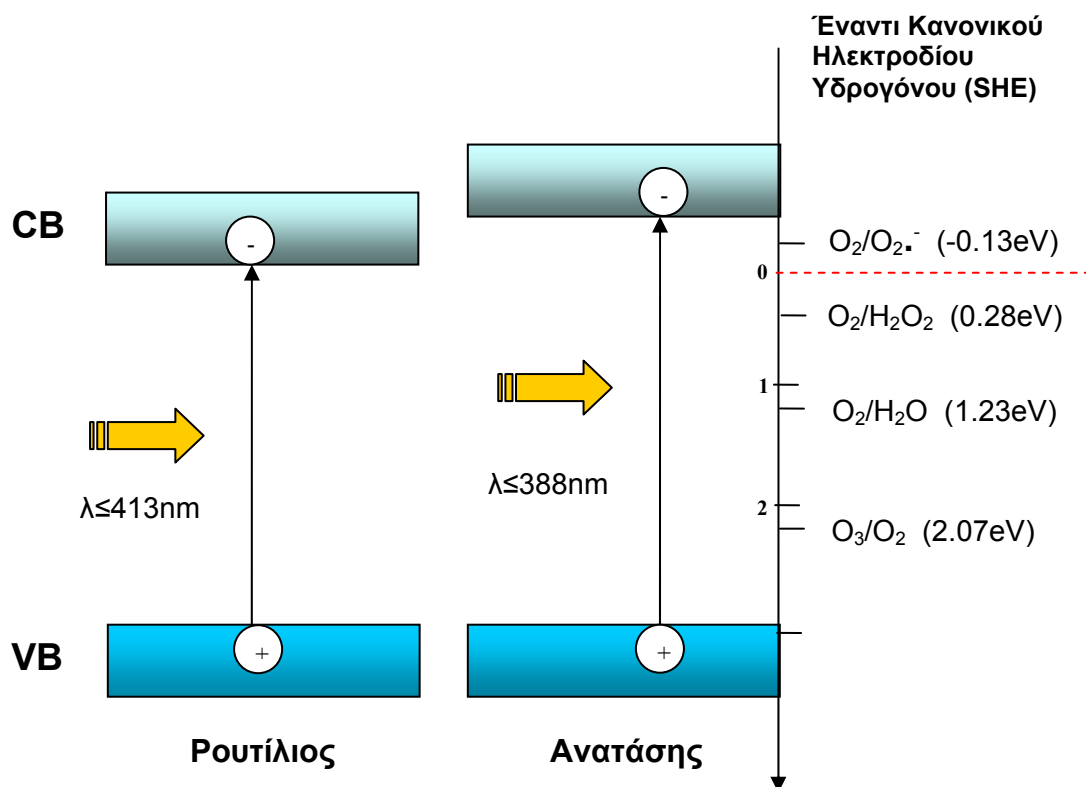
Σε έναν σύνθετο ημιαγωγό που απαρτίζεται από διαφορετικά άτομα, η ζώνη σθένους και οι διαδικασίες σχηματισμού ζώνης αγωγιμότητας είναι πολύπλοκες, αλλά οι αρχές που τις καθορίζουν είναι ίδιες. Σε έναν ημιαγωγό με μεγάλο ενεργειακό χάσμα, ηλεκτρόνια από

τη ζώνη σθένους δεν μπορούν να μεταπηδήσουν στην ζώνη αγωγιμότητας. Σε περίπτωση που προσδίδεται ενέργεια εξωτερικά, π.χ. ακτινοβολία, ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους διεγείρονται και ανεβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Δημιουργούνται τόσες οπές στη ζώνη σθένους (τις οποίες αφήνουν τα ηλεκτρόνια καθώς μετακινούνται-μεταπηδούν) όσος και ο αριθμός των διεγερμένων ηλεκτρονίων. Η φωτοδιεγερμένη κατάσταση ενός ημιαγωγού είναι γενικά ασταθής και μπορεί εύκολα ο φωτοκαταλύτης να επανέλθει στη βασική του κατάσταση. Το TiO_2 είναι ένας ημιαγωγός που εύκολα διεγείρεται και αποδιεγείρεται παραμένοντας σταθερός. Αυτός είναι και ένας από τους λόγους που το TiO_2 είναι ημιαγωγός ανθεκτικός στην φωτοδιάβρωση.

Στο Σχήμα 2.13 παρουσιάζονται τα ενεργειακά επίπεδα του ανατάση και του ρουτιλίου καθώς επίσης μερικά οξειδοαναγωγικά δυναμικά [4]. Οι ζώνες σθένους και για τις δυο κρυσταλλικές μορφές βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και αρκετά χαμηλά (2.9eV). Αυτό σημαίνει ότι οι οπές (h^+) που δημιουργούνται στην ζώνη αυτή, και κατά συνέπεια οι ρίζες υδροξυλίου ($\text{h}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^\cdot$), έχουν ισχυρή οξειδωτική δύναμη. Παρατηρείται ότι η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση βρίσκεται υψηλότερα από αυτή του ρουτιλίου. Η τελευταία δε βρίσκεται στο ίδιο περίπου επίπεδο με το δυναμικό που απαιτείται για την αναγωγή του νερού και απελευθέρωση του υδρογόνου. Κατά συνέπεια, τα φωτονεννημένα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση έχουν μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα. Τα ηλεκτρόνια από την ζώνη αγωγιμότητας μπορούν να αντιδράσουν επίσης με μοριακό οξυγόνο από το περιβάλλον του σωματιδίου σχηματίζοντας υπεροξείδιο του υδρογόνου ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$). Επιπλέον, τα ηλεκτρόνια αυτά μπορούν να συμμετέχουν στο σχηματισμό υπεροξειδίου του οξυγόνου ($\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$), καθώς το δυναμικό αναγωγής μοριακού οξυγόνου βρίσκεται χαμηλότερα στο ενεργειακό διάγραμμα. Έχει διαπιστωθεί [73, 126] ότι το υπεροξείδιο είναι επίσης σημαντικό για τη διάσπαση των οργανικών ρύπων όπως οι οπές και οι ρίζες υδροξυλίου.

Το σχετικά μεγάλο ενεργειακό χάσμα του TiO_2 (3,0 – 3,2eV) επιτρέπει την συμμετοχή του σε πολλαπλούς καταλυτικούς κύκλους. Ημιαγωγοί με μικρότερο ενεργειακό χάσμα ενεργοποιούνται ευκολότερα από ακτινοβολία μεγαλύτερου μήκος κύματος, όμως καταστρέφονται κατά την διάρκεια των πολλαπλών χρήσεων. Το χάσμα των ~3,2eV είναι αρκετά μικρό για να ενεργοποιηθεί σχετικά εύκολα ο καταλύτης και ταυτόχρονα είναι αρκετά μεγάλο για να διατηρήσει τις ιδιότητές του ως ημιαγωγός. Επιπλέον, η τοποθεσία

των επιπέδων των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας ευνοεί την συμμετοχή των φωτογεννημένων φορτίων (e^- , h^+) σε αντιδράσεις εγκλωβισμού (π.χ. σχηματισμό υπεροξειδίου).



Σχήμα 2.13. Ενεργειακά διαγράμματα του TiO₂ και μερικά οξειδοαναγωγικά δυναμικά.

Η δυνατότητα του TiO₂ να συμμετέχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις εξαρτάται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox potential) των προσροφημένων μορίων [3, 4, 127]. Από θερμοδυναμική άποψη, κάθε προσροφημένο μόριο μπορεί αυθόρμητα να αναχθεί από τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (e_{VB}^-) εάν το δυναμικό οξειδοαναγωγής του είναι περισσότερο θετικό από το ενεργειακό επίπεδο της ζώνης αυτής, δηλαδή στο ενεργειακό διάγραμμα να βρίσκεται χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας (CB) του TiO₂. Αντιθέτως, οι προσροφημένες ουσίες μπορούν να οξειδωθούν από τις οπές της ζώνης σθένους (h_{VB}^+) εάν το δυναμικό οξειδοαναγωγής τους είναι περισσότερο αρνητικό από το ενεργειακό επίπεδο της ζώνης αυτής, δηλαδή στο ενεργειακό διάγραμμα το redox δυναμικό τους να βρίσκεται πάνω από το επίπεδο της ζώνης σθένους του TiO₂. Για υδατικά

διαλύματα ισχύει ο νόμος του Nernst ο οποίος ορίζει ότι η αλλαγή του pH με μια μονάδα μετακινεί τα επίπεδα των ζωνών (σθένους και αγωγιμότητας) με -59mV [128].

Οι αντιδράσεις στις οποίες τα φωτογεννημένα φορτία λαμβάνουν μέρος στο εσωτερικό και στην επιφάνεια του TiO_2 περιγράφονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.1. Τα ζεύγη φορτίων ($\text{h}^+ - \text{e}^-$) μπορούν να βρίσκονται εγκλωβισμένα είτε βαθιά στο κρυσταλλικό πλέγμα (deep trapping) είτε στην επιφάνεια (shallow trapping) του TiO_2 , να συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του καταλύτη ή/και να επανασυνδεθούν σε ελάχιστο χρονικό διάστημα (μερικών ns) διοχετεύοντας ενέργεια ως θερμότητα στο περιβάλλον [69]. Πρέπει να σημειωθεί ότι η οξειδωτική δύναμη των οπών (h^+) είναι μεγαλύτερη από την αναγωγική δύναμη των ηλεκτρονίων (e^-). Επιπλέον, οι οπές έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα από τα ηλεκτρόνια καθώς η μεταφορά τους απαιτεί λιγότερο από 1ms, ενώ για να μετακινηθούν τα ηλεκτρόνια χρειάζονται μερικά ms [129]. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει για ακόμη μια φορά τον σημαντικό ρόλο των οπών στην φωτοκαταλυτική διαδικασία. Ο Bahnemann και συνεργάτες [130] αναφέρουν ότι οι βαθιά εγκλωβισμένες οπές στην ζώνη σθένους εμφανίζονται ως λιγότερο δραστικοί και με μεγαλύτερο χρόνο ζωής σε σύγκριση με τις επιφανειακά εγκλωβισμένες. Αντιθέτως, οι οπές που είναι εγκλωβισμένες κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού βρίσκονται σε ισορροπία με τις ελεύθερες οπές (free holes) και παρουσιάζουν υψηλό οξειδωτικό δυναμικό.

Μελέτες για την κινητική των ζευγών δείχνουν [45] ότι η επανασύνδεση των ζευγών σε σωματίδια μικρών διαστάσεων (2,1nm) ακολουθεί πρώτης τάξης κινητική, ενώ σε μεγαλύτερα σωματίδια (13,3 και 26,7nm) η κινητική είναι δευτέρας τάξης. Με άλλα λόγια, η αύξηση του αριθμού των φορτίων οδηγεί σε γρηγορότερη επανασύνδεση σε μεγαλύτερους κόκκους τιτανίας. Η επανασύνδεση λόγω αύξησης των φορτίων στα μικρότερα σωματίδια περιορίζεται από τα όρια τους. Ωστόσο, η ίδια ομάδα διαπίστωσε ότι τιτανία με διάμετρο 13,3nm παρουσιάζει καλύτερη απόδοση στην παράταση του χρόνου ζωής των φορτίων από αυτή με διαμέτρους 2,1 και 26,7nm.

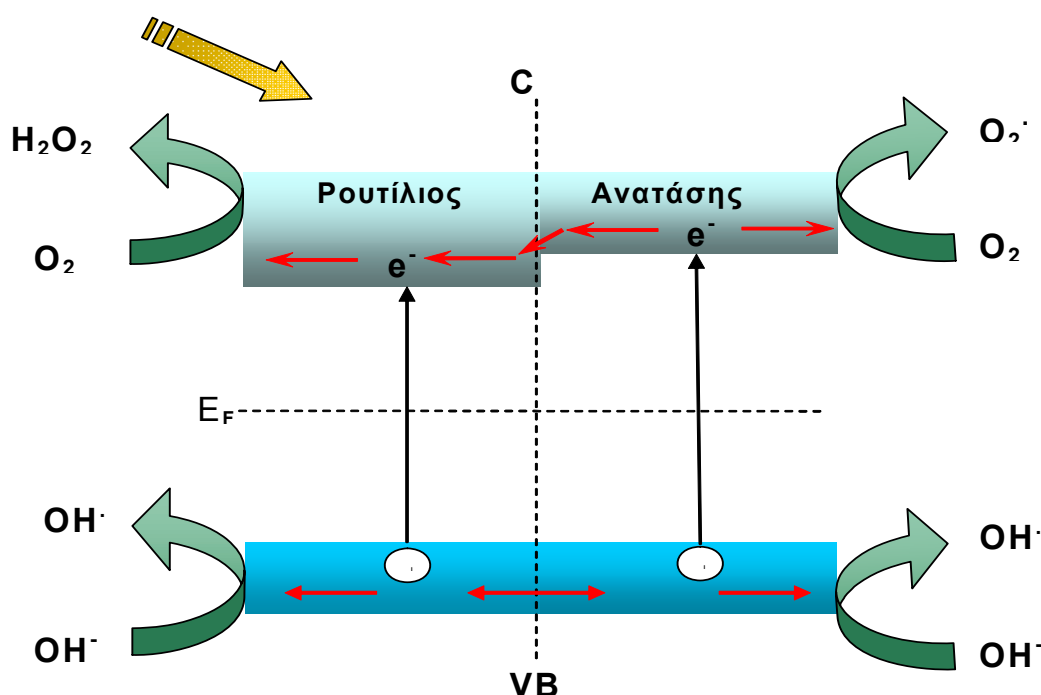
Η οξείδωση των οργανικών ουσιών μπορεί να πραγματοποιηθεί:

- άμεσα από οπές της ζώνης σθένους. Ο μηχανισμός αυτός (h^+ - mediated mechanism) εξαρτάται κυρίως από την προσροφητική ικανότητα των ρύπων πάνω στον καταλύτη, και
- έμμεσα μέσω ενεργών ριζών με βάση οξυγόνο όπως

$O_2^{\cdot -}$ (1,23eV), HO_2^{\cdot} (1,70eV), H_2O_2 (1,77eV), O_3 (2,07eV), OH^{\cdot} (2,80eV).

Η ρίζα του υδροξυλίου (OH^{\cdot}) έχει το υψηλότερο θερμοδυναμικό οξειδωτικό δυναμικό και σχηματίζεται στην επιφάνεια του TiO_2 μέσω οπών από την ζώνη σθένους και προσροφημένων μορίων νερού [131]. Οι περισσότερες αντιδράσεις οξείδωσης πραγματοποιούνται με την συμμετοχή κυρίως των ελευθέρων οπών και των ριζών υδροξυλίου (OH^{\cdot} – mediated oxidation mechanism) [132]. Η οξείδωση των ρύπων μπορεί να πραγματοποιηθεί και με την συμμετοχή κυρίως των ενεργών ριζών οξυγόνου ($O_2^{\cdot -}$ – mediated oxidation mechanism). Η υπερίσχυση του ενός ή του άλλου μηχανισμού εξαρτάται από τις συνθήκες της φωτοοξείδωσης, π.χ. παρουσία οξυγόνου και από την φύση των ρύπων [133]. Συνήθως λειτουργούν και οι δύο και είναι δύσκολο να προσδιορισθεί ο επικρατέστερος.

Εκτός από τις καθарές φάσεις ανατάση και ρουτίλιο, έχουν μελετηθεί επίσης ετερογενή κρυσταλλικά συστήματα τιτανίας με διαφορετική αναλογία φάσεων [116, 121, 122, 134-137]. Η συνύπαρξη των δυο φάσεων θεωρείται ευεργετικό για τον εγκλωβισμό διεγερμένων ηλεκτρονίων και την ταχύτητα σχηματισμού ενεργών ριζών OH^{\cdot} . Σύμφωνα με την βιβλιογραφική πηγή [137], ο παράγοντας αναλογία κρυσταλλικών φάσεων ανατάση/ρουτιλίου (A/R) είναι σημαντικότερος και από τον παράγοντα ειδική επιφάνεια, σε ότι αφορά την ταχύτητα σχηματισμού των OH^{\cdot} και η ταχύτητα αυτή μειώνεται στη σειρά $A+R > A > R > Am$, όπου Am είναι η άμορφη τιτανία. Για ένα ετερογενές κρυσταλλικό σύστημα ανατάση / ρουτιλίου το ενεργειακό διάγραμμα μπορεί να παρουσιαστεί όπως στο Σχήμα 2.14 [134].



Σχήμα 2.14. Ενεργειακό διάγραμμα του κρυσταλλικού συστήματος ανατάση / ρουτίλιου.

Καθώς η ζώνη αγωγιμότητας του ρουτίλιου βρίσκεται χαμηλότερα από αυτή του ανατάση, είναι δυνατή η μετακίνηση ηλεκτρονίων από την CB του ανατάση προς την CB του ρουτίλιου. Η κίνηση αυτή αντιστοιχεί σε εγκλωβισμό φορτίων (e^-) και μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης $e^- - h^+$ στην φάση του ανατάση και αύξηση του χρόνου ζωής του ζεύγους οπής -ηλεκτρονίου στο ετερογενές κρυσταλλικό σύστημα.

Με την ακτινοβολήση του ετερογενούς συστήματος ανατάση / ρουτίλιου τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια μετακινούνται προς την ζώνη αγωγιμότητας του ρουτίλιου και συμμετέχουν σε αντιδράσεις αναγωγής με προσροφημένα μόρια από το περιβάλλον του καταλύτη. Η συγκέντρωση των ομάδων O_2^- , που δημιουργούνται στην επιφάνεια του ανατάση μειώνεται, καθώς ευνοούνται οι αντιδράσεις το οξειδοαναγωγικό δυναμικό των οποίων βρίσκεται κάτω από την CB του ρουτίλιου στο ενεργειακό διάγραμμα (π.χ. σχηματισμού H_2O_2). Οι οπές συσσωρεύονται στις ζώνες σθένους των δυο φάσεων, καθώς αυτές βρίσκονται στο ίδιο περίπου ενεργειακό επίπεδο και συμμετέχουν στο σχηματισμό ριζών υδροξυλίου OH^\cdot . Λόγω της μειωμένης επανασύνδεσης φορτίων $e^- - h^+$, αυξάνεται η συγκέντρωση των δραστικών αυτών ομάδων στην επιφάνεια του ετερογενούς συστήματος.

2.2.3. Ευαισθητοποίηση του TiO₂ με ορατό φως

Το ενεργειακό χάσμα του TiO₂ ανατάση είναι ισοδύναμο με μήκος κύματος 388nm. Η απορρόφηση υπεριώδους (ultra-violet, UV) ακτινοβολίας μικρότερης αυτού του μήκους κύματος είναι απαραίτητη για τη διέγερση των ηλεκτρονίων. Παρόλο που η υπεριώδης ακτινοβολία είναι μέρος του ηλιακού φωτός, η συμμετοχή της σε αυτό είναι μικρή - δεν υπερβαίνει το 5% της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας. Σε εξωτερικούς χώρους κατά τη διάρκεια της μέρας η ακτινοβολία UV έχει ένταση μεταξύ 1mW/cm² και 5mW/cm² και στους εσωτερικούς χώρους είναι ακόμα μικρότερη (Πίνακας 3) [138]. Υπάρχοντα συστήματα φωτοκατάλυσης χρησιμοποιούν τεχνητή υπεριώδη ακτινοβολία για την ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη. Έντονη είναι η ανάγκη για την αξιοποίηση του ορατού φωτός. Η μετατόπιση της απορρόφησης του TiO₂ προς το ορατό (VIS) μέρος του φάσματος θα αυξήσει την απόδοση της φωτοκατάλυσης μειώνοντας το κόστος της και θα επιτρέψει την εφαρμογή της ακόμη και στον φτωχό φωτισμό των εσωτερικών χώρων.

Πίνακας 3. Ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους

Τοποθεσία μέτρησης		Ένταση των υπεριωδών ακτινών	Καιρός
Εξωτερικός χώρος	κάτω από απευθείας ηλιακή ακτινοβολία	4 ως 5 mW/cm ²	αίθριος καιρός
		2 ως 2.5 mW/cm ²	ελαφρώς συννεφιασμένος
		0.7 ως 0.8 mW/cm ²	συννεφιασμένος
Εσωτερικό σπιτιού	κάτω από λάμπα φθορισμού	2 ως 3 μW/cm ²	-
Εσωτερικό οχήματος	από το πίσω τζάμι	150 ως 350 μW/cm ²	αίθριος καιρός,
	από πλαϊνό τζάμι	90 ως 300 μW/cm ²	ελαφρώς συννεφιασμένος
	από μπροστινό τζάμι	0.5 ως 2.0 μW/cm ²	

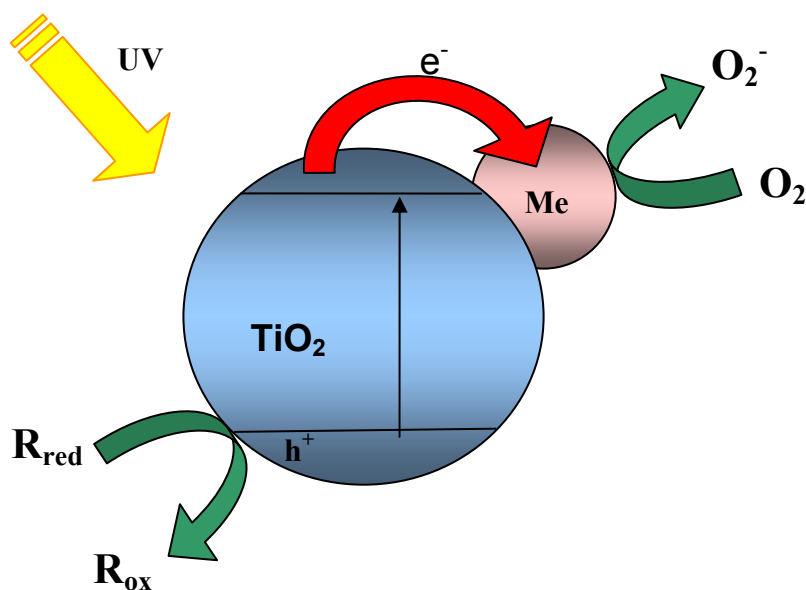
Η ελαχιστοποίηση της αρνητικής επίδρασης της γρήγορης επανασύνδεσης των φωτογεννημένων φορτίων και του σχετικά μεγάλο εύρος του ενεργειακού χάσματος

καθορίζει τις κατευθύνσεις στις οποίες στρέφονται οι προσπάθειες για αύξηση της αποδοτικότητας του TiO_2 . Συγκεκριμένα, για να αυξηθεί η αποδοτικότητα του καταλύτη υπό την φυσική υπεριώδη (UV) ακτινοβολία επιδιώκεται διαχωρισμός των φορτίων για μείωση της επανασύνδεσής τους. Αυτό επιτυγχάνεται με διάφορους τρόπους μεταξύ των οποίων η αλλαγή των συνθηκών της φωτοκαταλυτικής διεργασίας αλλά και τροποποίηση του ίδιου του καταλύτη. Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται αποσκοπούν στην αύξηση του χρόνου ζωής των φορτίων, ή/και στη μείωση του ενεργειακού χάσματος. Τέτοιες μέθοδοι τροποποίησης του καταλύτη είναι η εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων (metallization) στην επιφάνειά του, η επιφανειακή προσρόφηση χρωστικών ουσιών για την αύξηση της ευαισθησίας του (dye sensitization), ο σχηματισμός σύνθετων ημιαγωγών (composite semiconductor), τροποποίηση του καταλύτη με μικροπρόσθετα στοιχείων κ.α. [3, 6, 123, 124]. Μερικές από τις περιπτώσεις αυτές περιγράφονται παρακάτω.

2.2.3.1. Σύνθετοι φωτοκαταλύτες

Σύνθετοι καταλύτες τύπου Me-TiO_2 , $\text{Me}=\text{Pt, Ag, Au}$

Σύνθετοι καταλύτες του τύπου (Me-TiO_2) αναφέρονται να είναι πολύ αποτελεσματικοί τόσο για διάσπαση οργανικών ρύπων σε υδατικά διαλύματα [139, 140] όσο και για αντιμετώπιση επιφανειακών καρκινικών κυττάρων (melanoma cells) [141] με ακτινοβολία ορατού. Για την εναπόθεση ευγενών μετάλλων όπως Pt, Ag, κ.α. στην επιφάνεια του TiO_2 (metallization) χρησιμοποιούνται κυρίως οι τεχνικές του εμποτισμού (impregnation) και της φωτοεναπόθεσης (photodeposition) [142-144]. Ο σκοπός είναι τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια (e^-_{cv}) του TiO_2 να δεσμευθούν από το μέταλλο και στη συνέχεια να προωθηθούν προς το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Ο μηχανισμός λειτουργίας ενός σύνθετου καταλύτη Me-TiO_2 απεικονίζεται στο Σχήμα 2.15. Η διαδικασία είναι εφικτή καθώς η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το μέταλλο έως ένα σημείο ακριβώς έξω από το μέταλλο με μηδενική κινητική ενέργεια (work function) υπερβαίνει αυτή του TiO_2 . Επομένως, το μέταλλο λειτουργεί ως μεσολαβητής ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το οξυγόνο του περιβάλλοντος [145, 146]. Η συγκέντρωση του μετάλλου στην επιφάνεια του TiO_2 πρέπει να διατηρείται στα επίπεδα του 0,1-1wt%. Πάνω από το όριο του 1wt% μπλοκάρεται η επιφάνεια του καταλύτη, περιορίζεται η πρόσβαση του φωτός και αυξάνεται η επανασύνδεση των φορτίων [18].



Σχήμα 2.15. Μηχανισμός εγκλωβισμού φορτίων (e^-) σε σύνθετο καταλύτη μέταλλο $Me-TiO_2$.

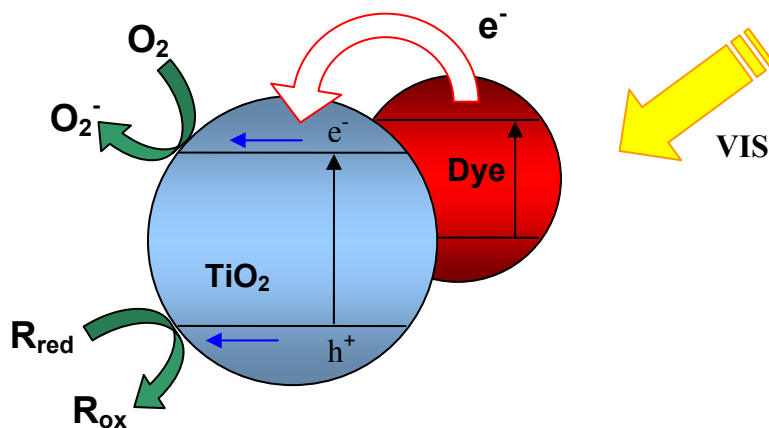
Σύνθετοι καταλύτες Φώτο-ευαισθητοποιητή - Τιτανίας

Βασίζεται στη φωτο-ευαισθητοποίηση διαφόρων ουσιών που είναι σε επαφή με το TiO_2 (surface sensitization). Χρησιμοποιούνται συνήθως χρωστικές ουσίες (dyes) με βάση Ruthenium (II) [147, 148] που συμβάλουν στο διαχωρισμό φορτίων ή απορροφούν ακτινοβολία χαμηλότερης ενέργειας και τροφοδοτούν τον ημιαγωγό με ηλεκτρόνια. Με το οξυγόνο από το περιβάλλον του TiO_2 τα ηλεκτρόνια σχηματίζουν τις ενεργές ρίζες που χρειάζονται για τη διάσπαση των ρύπων. Στο Σχήμα 2.16 παρουσιάζεται ο μηχανισμός λειτουργίας του TiO_2 σε συνδυασμό με χρωστική ουσία. Οι βασικές φωτοχημικές αντιδράσεις είναι [149, 150]:



Η χρωστική (S) διεγείρεται με ορατή ακτινοβολία ως την κατάσταση S^* (αντίδραση 2.16), και σε περίπτωση που η κατάσταση αυτή βρίσκεται πάνω από το χαμηλότερο επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 , ηλεκτρόνια μεταπηδούν αυθόρμητα σε αυτή (αντίσταση 2.17) σε χρόνο συντομότερο του χρόνου που απαιτείται για την αποδιέγερση της χρωστικής

(αντίδραση 2.18). Η επανασύνδεση των φορτίων (αντίδραση 2.19) πραγματοποιείται σε χρόνο μεταξύ 10fs και 500μs.

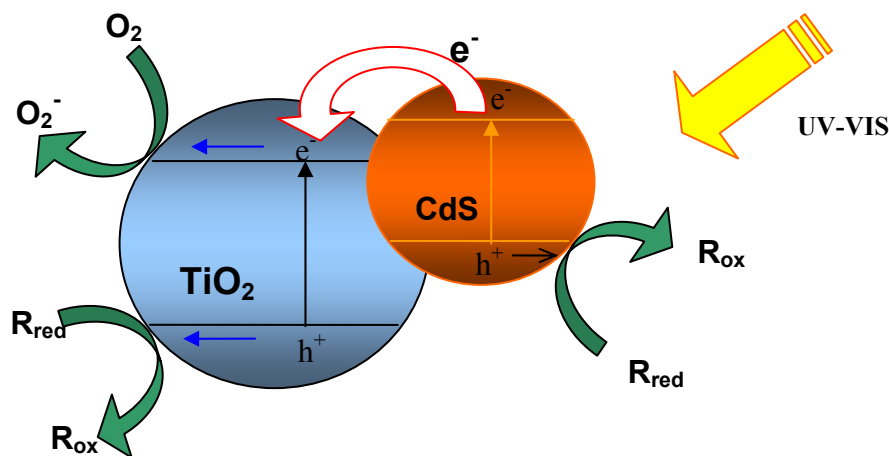


Σχήμα 2.16. Μηχανισμός επιφανειακής ευαισθητοποίησης τιτανίας με χρωστική ουσία (dye).

Αυτού του τύπου σύνθετοι καταλύτες εφαρμόζονται κυρίως στα φωτοηλεκτροχημικές ηλιακές κυψελίδες [151]. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται πολλών ειδών ευαισθητοποιητές όπως: erythrosine B, rhodamine B, porphyrins, metal phenanthroline, σύμπλοκα του σιδήρου (Fe), του οσμίου (Os), κ.α. [149, 152, 153].

Σύνθετοι καταλύτες Ημιαγωγού - Τιτανίας

Με συνδυασμό ημιαγωγών με διαφορετικό ενεργειακό χάσμα έχει επιτευχθεί έναρξη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας μετά από ακτινοβολία χαμηλότερης ενέργειας. Ο πιο μελετημένος συνδυασμός είναι CdS/TiO₂ [45, 154, 155] και ο μηχανισμός σύνθετης λειτουργίας των δυο ημιαγωγών δίδεται στο Σχήμα 2.17. Το ενεργειακό χάσμα του CdS όχι μόνο είναι μικρότερο από αυτό του TiO₂, αλλά τα επίπεδα των ζωνών είναι τοποθετημένα με τέτοιο τρόπο στο ενεργειακό διάγραμμα ώστε η ζώνη αγωγιμότητας του CdS να βρίσκεται υψηλότερα από την αντίστοιχη ζώνη του TiO₂. Το γεγονός αυτό επιτρέπει στα ενεργοποιημένα από ορατή ακτινοβολία ηλεκτρόνια του CdS να μετακινηθούν αυθόρμητα στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂ και να συμμετέχουν στην αναγωγικές αντιδράσεις. Όταν ακτινοβολούνται και οι δυο ημιαγωγοί, τα ηλεκτρόνια και οι οπές και των δυο ημιαγωγών συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αυξάνοντας την συνολική απόδοση του καταλύτη.



Σχήμα 2.17. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης σε σύνθετο καταλύτη TiO_2/CdS και ταυτόχρονη ακτινοβολία των δυο ημιαγωγών.

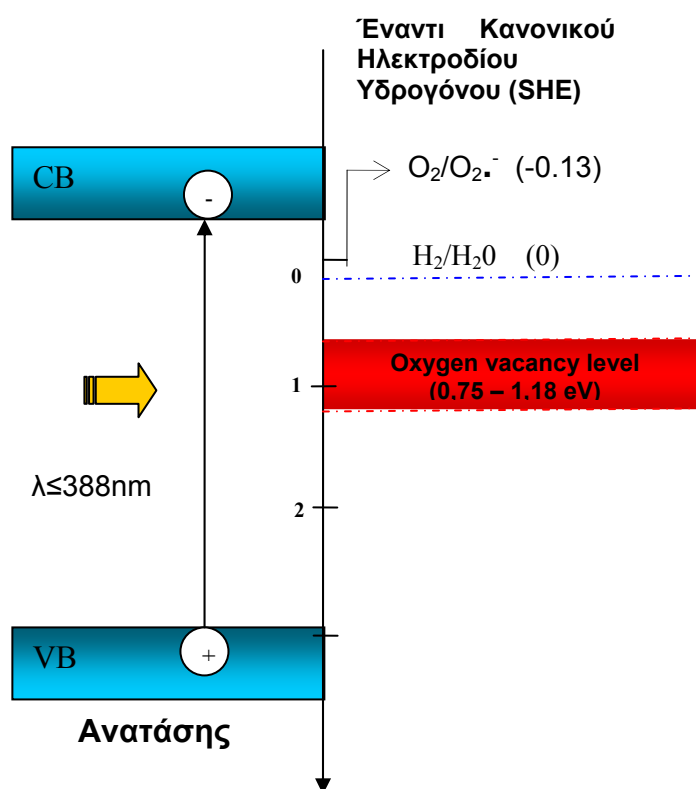
2.2.3.2. Εισαγωγή μικροπρόσθετων στοιχείων στην δομή του TiO_2

Τα υλικά τιτανίας με τροποποιημένη σύσταση ή δομή αναφέρονται ως φωτοκαταλύτες δεύτερης (τροποποιημένη με μέταλλα) και τρίτης (τροποποιημένη με αμέταλλα) γενιάς [156, 157]. Η διαδικασία εισαγωγής ενεργειακών σταθμών μέσω προσμίξεων στην δομή του TiO_2 είναι γνωστή ως ντοπάρισμα (doping). Η παρουσία των μικροπροσθέτων όχι μόνο επηρεάζει το ενεργειακό χάσμα του καταλύτη δημιουργώντας ενδιάμεσες ενεργειακές θέσεις (στάθμες), αλλά μπορεί να αλλάξει τον μηχανισμό μεταφοράς φορτίων στις διεπιφάνειες (interfacial charge transfer mechanism) [158, 159]. Σε αυτή την κατηγορία ντοπαρισμένης τιτανίας κατατάσσεται και η περίπτωση «αφαίρεσης» στοιχείου (οξυγόνο) γνωστή ως ντοπάρισμα με κενές θέσεις οξυγόνου.

Δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου (oxygen vacancies)

Ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα όπως κενές θέσεις οξυγόνου επηρεάζουν σημαντικά τις επιφανειακές ιδιότητες των οξειδίων των μετάλλων [160, 161]. Χαρακτηριστική για το TiO_2 είναι η περίσσεια οξυγόνου. Η αναγωγή του έως TiO_x , όπου $x < 2$, επιτυγχάνεται συνήθως με θερμική επεξεργασία του φωτοκαταλύτη σε αναγωγική

ατμόσφαιρα, π.χ. H_2 , NH_3 [162, 163]. Οι κενές θέσεις οξυγόνου που δημιουργούνται έχουν ως αποτέλεσμα την «αποδέσμευση» 3d ηλεκτρονίων του τιτανίου καθώς το Ti^{+4} μετατρέπεται σε Ti^{+3} ή Ti^{+2} . Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται ο αριθμός των φωτογεννημένων φορτίων, όμως παρουσιάζεται ένα μειονέκτημα. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 2.18, οι εντοπισμένες κενές θέσεις οξυγόνου βρίσκονται ενεργειακά στα 0,75 έως 1,18eV, δηλαδή κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 (-0,3eV) [126]. Το δυναμικό οξειδο-αναγωγής σχηματισμού υδρογόνου (H_2/H_2O) βρίσκεται λίγο χαμηλότερα από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειωθεί η κινητικότητα των ηλεκτρονίων στην περιοχή H_2/H_2O , καθώς διεγερμένα ηλεκτρόνια από την ζώνη αγωγιμότητας θα εγκλωβίζονται στα ενεργειακά επίπεδα χαμηλότερα των κενών θέσεων οξυγόνου (shallow traps) [36].



Σχήμα 2.18. Ενεργειακό διάγραμμα τιτανίας με κενές θέσεις οξυγόνου.

Με την δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου στην δομή του TiO_2 εισάγεται ενεργειακή στάθμη, επιτρεπτή για τα ηλεκτρόνια τόσο από την ζώνη αγωγιμότητας όσο και από την ζώνη σθένους. Η στάθμη αυτή βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό χάσμα E_g του καταλύτη μειώνοντάς το με $\sim 0,1-1,7\text{eV}$ και επιτρέπει την ενεργοποίηση του καταλύτη με ακτινοβολία μικρότερης ενέργειας. Επιπλέον, ο εγκλωβισμός των ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας σε αυτά τα επίπεδα αποτρέπει την επανασύνδεσή τους με τις οπές οι οποίες παραμένουν διαθέσιμες για οξειδωτικές αντιδράσεις. Ενισχυμένη μέσω αυτού του μηχανισμού φωτοκαταλυτική δραστηριότητα έχει εφαρμοσθεί σε πειράματα διάσπασης νερού [164] και φορμικού οξέως [165].

Μια άλλη τροποποίηση έγκειται στο να προστεθούν μικρές ποσότητες διαφόρων στοιχείων υπό μορφή κατιόντων ή ανιόντων που καταλαμβάνουν θέσεις τιτανίου ή οξυγόνου αντίστοιχα στον κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 .

Αντικατάσταση των κατιόντων του τιτανίου με μέταλλα (cation doping)

Η τροποποίηση της τιτανίας με ευγενή μέταλλα και μέταλλα μεταπτώσεως έχει μελετηθεί εκτενώς [18, 29, 166-173]. Ανάλογα με το σθένους τους τα μεταλλικά ιόντα στην δομή του TiO_2 προσδίδουν αγωγιμότητα p-τύπου ή n-τύπου, εάν το σθένους τους είναι μικρότερο (Ag^{1+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ln^{3+} , Ga^{3+}) ή μεγαλύτερο (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+}) από το σθένους του τιτανίου Ti^{4+} αντίστοιχα.

Στην πλειοψηφία τους τα μεταλλικά ιόντα στο πλέγμα του TiO_2 λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης φορτίων και μόνο μερικά μέταλλα όπως Ag , Fe , Au έχουν δώσει θετικά αποτελέσματα, σε ότι αφορά την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα [76]. Όταν d-στοιχεία με μη-καταλημένες ενεργειακές στάθμες, π.χ. Fe^{3+} , ενσωματωθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα της τιτανίας, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν αυτές τις στάθμες που ονομάζονται «ρηχές παγίδες» (shallow traps). Τα μεταλλικά ιόντα διαμεσολαβούν στη μεταφορά των ηλεκτρονίων προς το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Σε αυτή την περίπτωση μιλάμε για μηχανισμό μεταφοράς φορτίων μέσω ρηχά παγιδευμένων ηλεκτρονίων. Επιπλέον, κάποια μέταλλα μετάπτωσης προσφέρουν στάθμες μέσα στο ενεργειακό χάσμα του TiO_2 με αποτέλεσμα ο καταλύτης να απορροφά στο ορατό μέρος του φάσματος. Ενδεικτικά, η αντικατάσταση του Ti^{4+} με Cr^{3+} [156] έδειξε ότι η ζώνη

απορρόφησης μετακινήθηκε προς την περιοχή του ορατού και η έκθεση σε ακτινοβολία ορατού (μήκος κύματος >450nm) έχει ως αποτέλεσμα την φωτοκαταλυτική διάσπαση του NO σε N₂, O₂ και N₂O.

Η ντοπαρισμένη με μέταλλα τιτανία υποφέρει από θερμική αστάθεια και η μειωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητά της αποδίδεται στην αύξηση των κέντρων επανασύνδεσης των φωτογεννημένων φορτίων (e⁻ και h⁺). Σε περίπτωση που αυξάνεται η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ενός τροποποιημένου με μέταλλα καταλύτη, αυτή είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του μετάλλου, των ενεργειακών επιπέδων του μετάλλου, της διάταξης της d-ηλεκτρονικής στιβάδας του και της έντασης της ακτινοβολίας [171-173].

Αντικατάσταση των ανιόντων του οξυγόνου (anion doping)

Πρόσφατες θεωρητικές και πειραματικές μελέτες δείχνουν ότι η επιθυμητή μείωση του ενεργειακού χάσματος του TiO₂ μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ως υλικά πρόσμιξης αμέταλλων από τις κύριες ομάδες του περιοδικού πίνακα [174-178]. Έχει επιτευχθεί η αντικατάσταση του οξυγόνου στην κρυσταλλική φάση ανατάση του TiO₂ με εισαγωγή στοιχείων όπως φθόριο (F) [180-191], άζωτο (N) [192-205], θείο (S) [33, 206-215], άνθρακας (C) [216-219], βόριο (B) [220, 221] κ.α. Πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα σε ότι αφορά την απορρόφηση ακτινοβολία ορατού έχει δώσει η εισαγωγή δυο ή τριών στοιχείων ταυτόχρονα (co-doping) στη κρυσταλλική δομή της τιτανίας, όπως άζωτο (N) με άλλα μέταλλα (Co [222], Fe [223]) ή αμέταλλα (F [40-42, 191, 224-226], S [227, 228], C [43, 229-231]). Έχουν δοκιμαστεί επίσης συνδυασμοί άλλων στοιχείων όπως S - C [232], C - Fe [233], κ.α.

Αρχικά, πολύ αναλυτικά μελετήθηκε η φθορίωση τιτανίας. Η επιφανειακή φθορίωση [187-189] του καταλύτη (F-TiO₂) ενισχύει τη διάσπαση συγκεκριμένων οργανικών ρύπων λόγω δέσμευσης των ηλεκτρονίων σε «στάθμες - παγίδες». Ο Di Li και συνεργάτες παρασκεύασαν τροποποιημένες με φθόριο σκόνες από υδατικό διάλυμα του H₂TiF₆ με τη μέθοδο της spray pyrolysis [183]. Η αυξημένη φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα αποδίδεται στην δημιουργία επιφανειακών κενών θέσεων οξυγόνου υπό την επίδραση του φθορίου. Κάποιες ομάδες [76, 70, 180] αποδίδουν την αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO_{2-x}F_x στις βελτιωμένες, λόγω της παρουσίας των ατόμων φθορίου, συνθήκες κρυστάλλωσης της φάσης του ανατάση. Επιπλέον, τα άτομα

φθορίου μετατρέπουν το Ti^{4+} σε Ti^{3+} με εξουδετέρωση φορτίου. Η παρουσία του Ti^{3+} εμποδίζει την επανασύνδεση ηλεκτρονίων - οπών ενισχύοντας με αυτό το τρόπο την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO_2 . Πρόσφατες ανακοινώσεις επιβεβαιώνουν [184, 191] ότι η μικροπροσθήκη φθορίου στην τιτανία προσδίδει δραστηριότητα στο ορατό δημιουργώντας κενά οξυγόνου.

Την τελευταία πενταετία, παρατηρείται έντονη ερευνητική δραστηριότητα στη κατεύθυνση «νίτρωσης» τιτανίας, δηλαδή εισαγωγή αζώτου στη δομή της. Η πρώτη αναφορά στο άζωτο ως στοιχείο ντοπαρίσματος ήταν από τον Sato και συνεργάτες το 1986 [234]. Διαπιστώθηκε ότι η πύρωση του NH_4OH με υδροξείδιο του τιτανίου έχει ως αποτέλεσμα την ευαισθητοποίηση του TiO_2 με ακτινοβολία από την περιοχή του ορατού. Κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι σκόρες που προετοιμάστηκαν, ήταν NO_x -ντοπαρισμένο TiO_2 και ότι η ευαισθησία αυτών των σκόνων ήταν λόγω των NO_x προσμίξεων. Προβλέφτηκε από τη θεωρία [36, 187] και αποδείχτηκε πειραματικά [234] ότι τα ντοπαρισμένα με άζωτο (N) υμένια και σκόρες TiO_2 παρουσιάζουν βελτιωμένη καταλυτική δραστηριότητα μετά από ακτινοβολία ορατού φωτός. Επιπλέον, υπολογισμοί πυκνότητας καταστάσεων (Density of states) αναδεικνύουν το άζωτο ως καταλληλότερο στοιχείο μεταξύ C, N, F, P, S για αντικατάσταση οξυγόνου [36]. Η αντικατάσταση οξυγόνου με μικροπρόσθετα αζώτου αποδεικνύεται η πλέον προτιμότερη τροποποίηση για χρήση σε εσωτερικούς χώρους όπου απουσιάζει η UV ακτινοβολία και ο αριθμός των δημοσιεύσεων στη διεθνή βιβλιογραφία που αφορούν εισαγωγή αζώτου σε τιτανία αυξάνεται συνεχώς. Η δραστηριότητα των υλικών $TiO_{2-x}N_x$ στο ορατό αποδίδεται στην εισαγωγή επιπέδου ($N2p$) στο ενεργειακό χάσμα του TiO_2 που βρίσκεται λίγο πάνω από την ζώνη σθένους. Πολλές αναφορές συμφωνούν με την άποψη αυτή [235-238]. Άλλοι ερευνητές αποδίδουν την απορρόφηση ορατής ακτινοβολίας από τροποποιημένη με αζώτου τιτανία στην δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου [239-242]. Για την ντοπαρισμένη με N τιτανία οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες και η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα φαίνεται να επηρεάζονται και από την κρυσταλλική φάση: ανατάση, ρουτίλιο ή μιγμάτων τους [243-250].

Πολλοί ερευνητές αναδεικνύουν το είδος των απαρχητών αζώτου ή/και άλλων στοιχείων (S, C, κ.α.) ως σημαντικό παράγοντα που καθορίζει την απορρόφηση και την δραστηριότητα στο ορατό [157, 251, 252]. Άλλοι θεωρούν σημαντικό τον τρόπο εισαγωγής του αζώτου στην τιτανία [253-256] και ιδιαίτερα την θέση που λαμβάνει το άζωτο στο κρυσταλλικό πλέγμα της. Διαφορετικές χημικές ομάδες όπως NO_x , άζωτο σε ρόλο

αντικαταστάτη οξυγόνου (ατομικό β-N), μοριακό άζωτο (γ-N₂), ή NH_x έχουν προταθεί. Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε αν οι ομάδες αυτές είναι ενδόθετες στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO₂ ή είναι ομάδες αντικατάστασης, καθώς η συμπεριφορά των δύο αυτών ειδών είναι διαφορετική και επηρεάζει τις ιδιότητες του υλικού. Παρόλο που αρχικά η δραστηριότητα στο ορατό αποδόθηκε στα άτομα αζώτου που βρίσκονται σε θέσεις αντικατάστασης, τελευταία η δραστηριότητα στο ορατό συνδέεται και με άζωτο σε ενδόθετες θέσεις [257-262].

Άλλο ένα ερώτημα αφορά στην αλληλεπίδραση μεταξύ προσμίξεων αζώτου και τις κενές θέσεις οξυγόνου, οι οποίες δημιουργούνται ταυτόχρονα σε ορισμένες συνθήκες, π.χ. νίτρωση σε αναγωγική ατμόσφαιρα [163, 263-267]. Δεδομένου ότι η φωτοκατάλυση είναι μια επιφανειακή διεργασία είναι επίσης σημαντικό να καθοριστεί αν οι ομάδες στις οποίες συμμετέχει το άζωτο προωθούνται προς την επιφάνεια του υλικού ή τείνουν να ενσωματωθούν σε μια υπο-επιφάνεια ή ακόμη και σε συμπαγείς δομές. Ένα μεγάλο μέρος της υπάρχουσας βιβλιογραφίας πάνω σε υλικά που έχουν ντοπαρισθεί με άζωτο συγκλίνει στο ότι η προσθήκη αζώτου οδηγεί στην βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας στο ορατό φως, αλλά και αντίθετα ευρήματα έχουν δημοσιευτεί [163, 262, 263].

Οι απαρχητές αζώτου αλλά και άλλων στοιχείων, που έχουν χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση του TiO₂, είναι πάρα πολλοί [268-270], όπως ποικίλουν και οι μέθοδοι τροποποίησης. Οι τελευταίες μπορούν να συνοψιστούν ως τροποποίηση κρυσταλλωμένης τιτανίας από αέρια ή στερεά φάση, καθώς επίσης και τροποποίηση από υγρή φάση πριν τη κρυστάλλωση του TiO₂. Στην παρούσα εργασία έχει γίνει μια συγκριτική μελέτη έτσι ώστε να εκτιμηθεί ο ρόλος του απαρχητή και της μεθόδου τροποποίησης για τον τρόπο ενσωμάτωσης αζώτου (και θείου) και την τελική φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών.

3. Παρασκευή τιτανίας ενεργής στο ορατό φως

3.1. Μέθοδοι παρασκευής και τροποποίησης τιτανίας

Για την παρασκευή τροποποιημένης ή μη τιτανίας σε μορφή κόνεων ή/και υμενίων εφαρμόζονται ποικίλες διεργασίες όπως η μέθοδος λύματος - πηκτής (sol-gel) [76, 157, 171, 172, 180, 272-281], η πυρόλυση με ψεκασμό (spray pyrolysis) [41, 183, 282, 283], η ιοντική εμφύτευση (ion implantation) [31], η καθοδική ιοντοβολή (magnetron sputtering) [195, 254, 256], η εναπόθεση ατομικών επίπεδων (atomic layer deposition) [202], η επικάλυψη με περιστροφή και πυρόλυση (spin coating-pyrolysis) [284], η δημιουργία φλόγας πλάσματος με μικροκύματα (microwave plasma-torch) [197, 205], υδροθερμική (hydrothermal) μέθοδο [285, 286], μηχανοχημική (mechanochemical) μέθοδο [198, 265, 268-270] κ.α.

Με την μέθοδο πυρόλυσης με ψεκασμό η εταιρεία “EVONIK – Degussa Corporation - Aerosil”, δημιούργησε τον καταλύτη P-25 σε μορφή σκόνης που παράγεται από στη Γερμανία και χρησιμοποιείται ευρέως ως φωτοκαταλύτης αναφοράς. Παράγεται με τη διαδικασία υδρόλυσης $TiCl_4$, ψήνεται σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους $1200^\circ C$ με την παρουσία O_2 και H_2 και με τη χρήση ατμού απομακρύνονται τα υπολείμματα HCl [287]. Το τελικό προϊόν είναι 99,5% καθαρό TiO_2 με μικρές ποσότητες προσμίξεων όπως SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 [69]. Αποτελείται από ανατάση και ρουτίλιο σε αναλογία περίπου 75:25 με μέση ειδική επιφάνεια $50m^2/g$ και μέσο μέγεθος σωματιδίων 20nm [116]. Σκόνη P25 χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία τόσο ως φωτοκαταλύτης σύγκρισης, όσο και ως υλικό τιτανίας που τροποποιήθηκε με σκοπό ενίσχυση της δραστηριότητας υπό ακτινοβολία ορατού.

Μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές παρασκευής τιτανίας είναι η μέθοδος λύματος – πηκτής (sol-gel) η οποία εφαρμόστηκε για την παρασκευή των δειγμάτων που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία. Οι βασικές αρχές της μεθόδου περιγράφονται παρακάτω.

3.2. Βασικές αρχές της μεθόδου λύματος – πηκτής

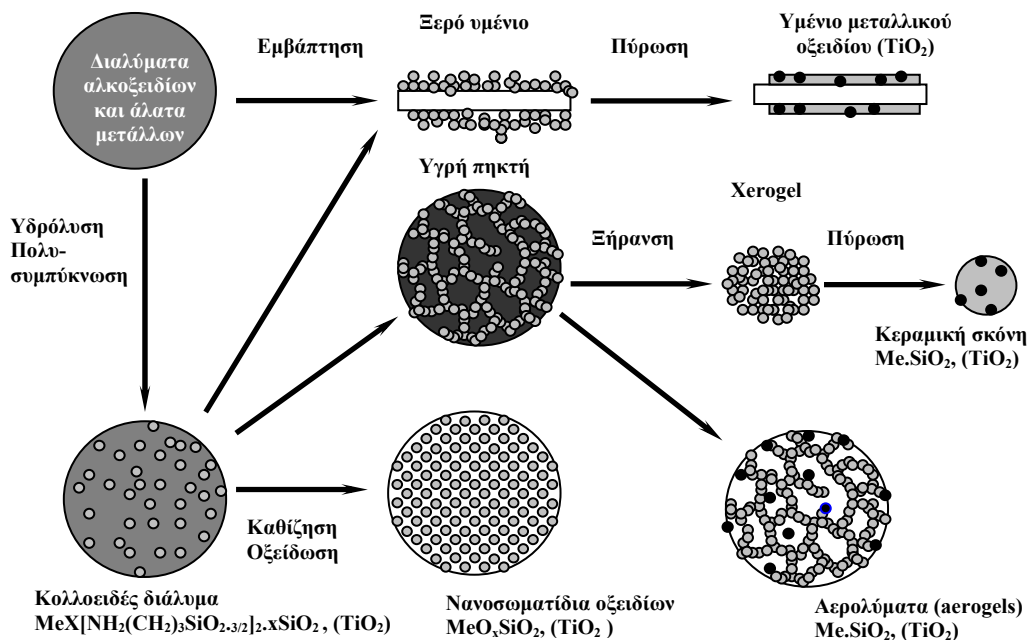
Η μέθοδος βασίζεται στην μετατροπή ενός κolloειδούς συστήματος (sol) σε ένα στερεό γνωστό ως πηκτή (gel) [288, 289]. Εφαρμόζεται ευρέως για την σύνθεση νανοδομημένων υλικών. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η καθαρότητα, στοιχειομετρία, η ομοιογένεια (ή ελεγχόμενη ανομοιογένεια) των παραγομένων σωματιδίων, καθώς και η δυνατότητα ελέγχου χαρακτηριστικών της δομής σε μικροεπίπεδο όπως πορώδες και ειδική επιφάνεια.

Πρώτες ύλες

Κolloειδές (colloid) καλείται ένα αιώρημα στο οποίο το μέγεθος της εν διασπορά φάσης είναι τόσο μικρό ώστε οι δυνάμεις βαρύτητας είναι αμελητέες και οι αλληλεπιδράσεις αποτελούνται κυρίως από δυνάμεις μικρής κλίμακας επίδρασης, όπως οι δυνάμεις Van der Waals και οι ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις λόγω των επιφανειακών φορτίων. Η αδράνεια της εν είναι τόσο μικρή που παρουσιάζει κίνηση Brown, τυχαία κίνηση που προκαλείται από την ορμή που μεταδίδεται κατά την διάρκεια των συγκρούσεων της εν διασπορά φάσης με μόρια του μέσου διασποράς. Λύμα (sol) καλείται η κolloειδής διασπορά στερεών σωματιδίων σε ένα υγρό. Αερόλυμα (aerosol) καλείται μια κolloειδής διασπορά σωματιδίων μέσα σε αέριο. Όλοι οι παραπάνω τύποι κolloειδών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την δημιουργία σωματιδίων από τα οποία είναι δυνατόν να προκύψουν κεραμικά άμορφα ή κρυσταλλικά υλικά.

Για την προετοιμασία ενός κolloειδούς χρησιμοποιούνται πρόδρομες ενώσεις (precursors) που αποτελούνται από ένα μέταλλο (π.χ. Ti) περιστοιχισμένο από ποικίλους υποκαταστάτες. Για παράδειγμα, οι πιο διαδεδομένες πρώτες ύλες για την παρασκευή οξειδίου του τιτανίου περιλαμβάνουν ανόργανα άλατα όπως $TiCl_4$ ή και ενώσεις μετάλλων – αλκοολών όπως $Ti(OC_2H_5)_4$. Το τελευταίο είναι ένα παράδειγμα αλκοξειδίου. Τα αλκοξειδία είναι οι πιο διαδεδομένες πρώτες ύλες στην μέθοδο sol-gel. Μια συνοπτική παρουσίαση της διεργασίας sol-gel δίδεται στο Σχήμα 3.1. Οι πρόδρομες ενώσεις συμμετέχουν σε σειρά αντιδράσεων υδρόλυσης, πολυσυμπύκνωσης για σχηματισμό κolloειδούς συστήματος που οδηγεί στη δημιουργία πηκτής, δημιουργία ιών, κατακρήμνιση λεπτόκοκκου σκόνης, ή εναπόθεση λεπτού υμενίου ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής και τη μορφοποίηση που εφαρμόζεται. Παραπέρα θερμική επεξεργασία της

πηκτής επιτρέπει την απομάκρυνση των οργανικών και την ανάπτυξη άμορφων και κρυσταλλικών υλικών διαφόρων μορφών, με προσχεδιασμένες ιδιότητες.



Σχήμα 3.1. Σχηματική παράσταση της διεργασίας λύματος – πηκτής (sol-gel)

Υδρόλυση και πολυσυμπύκνωση

Τα αλκοξείδια μετάλλων (στην προκειμένη περίπτωση τιτανίου) χρησιμοποιούνται ευρέως σαν πρώτες ύλες επειδή αντιδρούν εύκολα με το νερό. Η αντίδραση ονομάζεται υδρόλυση, επειδή ένα ιόν υδροξυλίου συνδέεται με το μεταλλικό άτομο, όπως στην ακόλουθη αντίδραση:



Το R αντιπροσωπεύει το πρωτόνιο ή έναν άλλο υποκαταστάτη και, αν το R είναι αλκύλιο, τότε το ROH είναι αλκοόλη. Η υδρόλυση ολοκληρώνεται ανάλογα με την ποσότητα του νερού και την παρουσία καταλύτη:

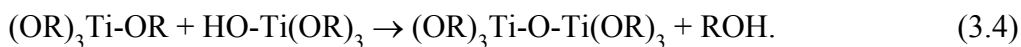


ή σταματάει όταν το μέταλλο έχει υδρολυθεί μερικώς $\text{Ti}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$.

Όταν δύο μερικώς υδρολυμένα μόρια ενώνονται πραγματοποιείται η αντίδραση της συμπύκνωσης:



ή



Με τη συμπύκνωση ελευθερώνεται ένα μόριο νερού ή αλκοόλης και η διαδικασία συνεχίζεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις 3.3 και 3.4 οδηγώντας τελικά σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο TiO_2 . Ως αποτέλεσμα δημιουργούνται συνεχώς αυξανόμενου μεγέθους σωματίδια που περιέχουν οξειδίο του τιτανίου σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία του πολυμερισμού (πολυσυμπύκνωσης). Το “πολυμερές” αναπτύσσεται έτσι σε ένα τεράστιο μόριο (μακρομόριο), το οποίο σχηματίζεται από εκατοντάδες ή χιλιάδες μονάδες (μονομερή ή ολιγομερή) που έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν τουλάχιστον δύο δεσμούς.

Το παραγόμενο νερό και η αλκοόλη που προκύπτουν από τις παραπάνω αντιδράσεις παραμένουν στους πόρους του δικτύου. Σε περίσσεια νερού ευνοείται η αντίδραση (3.2). Με ακόλουθη θέρμανση, απομάκρυνση του διαλύτη και του νερού δημιουργείται TiO_2 σε μορφή σκόνης, μονόλιθου, ινών ή υμενίου ανάλογα με την μορφοποίηση που έχει εφαρμοσθεί:



Η έναρξη των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης συντελείται σε διάφορα σημεία του υδατικού διαλύματος του αλκοξειδίου κατά την ανάμειξη. Όταν σε μια περιοχή του διαλύματος δημιουργείται ένας ικανός αριθμός διασυνδεομένων δεσμών Ti-O-Ti, τα συνδεδεμένα άτομα συμπεριφέρονται συντονισμένα σαν ένα σωματίδιο ή μια τρισδιάστατη μοριακή οντότητα. Η διασπορά αυτών των ακόμη ανεξάρτητων σωματιδίων αποτελεί το κolloειδές. Το μέγεθος των σωματιδίων του κolloειδούς και ο βαθμός διασύνδεσης (cross-linking) εντός των σωματιδίων (δηλαδή η πυκνότητά τους) εξαρτώνται, εκτός των άλλων, από το pH και τον λόγο R νερού προς αλκοξειδίο.

Η κινητική της υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης και ο λόγος των αντιστοίχων σταθερών ταχύτητας k_H και k_C παίζουν καθοριστικό ρόλο στην δομή και τις ιδιότητες της πηκτής. Παράγοντες που επηρεάζουν τις σταθερές ταχύτητας είναι η θερμοκρασία, η πίεση, η φύση του διαλύτη, η συγκέντρωση των καταλυτών και η φύση του προδρόμου αλκοξειδίου. Τη μεγαλύτερη επίδραση έχει η συγκέντρωση και η φύση του καταλύτη. Για παράδειγμα ελάχιστη προσθήκη HCl αυξάνει μέχρι 1500 φορές τη σταθερά υδρόλυσης του αλκοξειδίου. Γενικώς η υδρόλυση και πολυσυμπύκνωση λαμβάνουν χώρα είτε σε όξινη,

είτε σε βασική κατάλυση, ανάλογα με το επιδιωκόμενο αποτέλεσμα. Οι μηχανισμοί με όξινη κατάλυση περιλαμβάνει ταχεία πρωτονίωση των υποκαταστατών OR ή OH ενωμένων με το Ti, ενώ για τη βασική κατάλυση σχηματίζονται υδροξείδια ή οξοτιτανικά ανιόντα.

Μορφοποίηση

Το προκύπτον λύμα κατά το πρώτο στάδιο της διεργασίας είναι ένα ρευστό σχετικά χαμηλού ιξώδους. Προσφέρεται για εύκολη παρασκευή λεπτών υμενίων σε διαφορετικά υποστρώματα με ταχεία περιστροφή ή εμβάπτιση. Το λύμα μπορεί εύκολα να πληρώσει κατάλληλες μήτρες για μορφοποίηση της πηκτής (μετά την πήκτωση) σε διάφορα σχήματα. Τα σχετικά μεγάλα μορφοποιημένα αντικείμενα των πηκτών ονομάζονται μονόλιθοι. Με ακόλουθη ξήρανση και θερμική επεξεργασία η πηκτή μετατρέπεται σε συμπαγές άμορφο ή κρυσταλλικό υλικό. Αν η υγρή φάση μια υγρής πηκτής απομακρυνθεί σε υπερκρισιμές συνθήκες δημιουργείται ένα υλικό μεγάλου πορώδους και ελαχίστης πυκνότητας γνωστό ως αερογέλη. Αν το ιξώδες του κολλοειδούς διαλύματος ρυθμιστεί σε κατάλληλη περιοχή τιμών, είναι εύκολο κεραμικές ίνες να εξαχθούν από αυτό. Επίσης υπέρλεπτες και ομοιογενείς σκόνες δημιουργούνται εύκολα, με τις τεχνικές της κατακρήμνισης ή πυρόλυσης αερολύματος.

Σωματιδιακά λύματα και πηκτές

Όταν διάλυμα μονομερών αφηθεί να συμπυκνωθεί σε συνδεδεμένα πολυμερή με ένα μέσο μέγεθος αρκετών νανομέτρων, προκύπτει μια κολλοειδής διασπορά στερεών σωματιδίων σε υγρό. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις που το αναπτυσσόμενο “πολυμερές” αποτελεί μια γραμμική αλυσίδα που περιελίσσεται ως μία σφαίρα κάποιου μεγέθους. Αναγνωρίζοντας ότι και τα δύο συστήματα είναι κολλοειδή υιοθετείται ο όρος σωματιδιακό (*particulate*) για να περιγραφούν κολλοειδείς διασπορές στις οποίες η διασπαρμένη φάση αποτελείται από μη πολυμερή στερεά σωματίδια. Τα πρώτα σωματίδια που αναπτύσσονται σε υδατικό διάλυμα είναι χωρίς πόρους, προφανώς επειδή η διαλυτότητα των ένυδρων οξειδίων επιτρέπει τη διάλυση και την επανακαθίζηση έως το σχηματισμό συμπαγών δομών. Αυτή η διεργασία ευνοείται λιγότερο σε μη υδατικά διαλύματα. Έτσι οι πηκτές που αναπτύσσονται σε αλκοολικά συστήματα γενικώς αποτελούνται από πολυμερή παρά από σωματιδιακά μορφώματα.

Πήκωση

Όταν ένα μονομερές μπορεί να σχηματίσει περισσότερους από δύο δεσμούς, δεν υπάρχει όριο στο μέγεθος του μορίου που μπορεί να προκύψει. Όταν το ανάπτυγμα αυτό μεγαλώσει τόσο που αποκτήσει μακροσκοπικές διαστάσεις έτσι ώστε να ξεχωρίζει από το διάλυμα, τότε ονομάζεται πηκτή (gel). Η πηκτή περιέχει ένα συνεχή στερεό σκελετό που εμπεριέχει μία συνεχή υγρή φάση. Η συνέχεια της στερεάς δομής δίνει ελαστικότητα στην πηκτή. Πολυμερισμένες πηκτές συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, άλλες πηκτές σχηματίζονται με περιπλοκή των αλυσίδων, και σωματιδιακές πηκτές δημιουργούνται με δεσμούς Van der Waals. Η σύνδεση μπορεί να είναι αντιστρεπτή, όπως στα σωματιδιακά συστήματα, ή μόνιμη, όπως στα πολυμερικά συστήματα. Με βάση τα παραπάνω η πηκτή ορίζεται ως ένα μίγμα συνεχών στερεών και υγρών φάσεων κολλοειδών διαστάσεων.

Η διεργασία σχηματισμού των πηκτών ξεκινάει με τη δημιουργία διαφόρων συσσωματώματων τα οποία μεγαλώνουν έως ότου αρχίσουν να συγκρούονται το ένα με το άλλο. Τότε τα συσσωματώματα αυτά συνδέονται. Αυτό πραγματοποιείται κοντά στο σημείο σχηματισμού της πηκτής όπου δημιουργούνται δεσμοί τυχαία ανάμεσα σε γειτονικά συσσωματώματα (πολυμερή ή συνάθροιση σωματιδίων) σχηματίζοντας ένα δίκτυο. Ως σημείο σχηματισμού της πηκτής ορίζεται η στιγμή που ένα μοναδικό συσσωμάτωμα φαίνεται να επεκτείνεται σε όλη την μάζα του διαλύματος ενώ ταυτόχρονα συνυπάρχει με μία υγρή φάση.

Ο σχηματισμός δεσμών δεν σταματάει στο σημείο της πήκτωσης. Το δίκτυο συνεχίζει να διαμορφώνεται καθώς τμήματα του δικτύου μπορούν να πλησιάσουν αρκετά κοντά το ένα το άλλο οδηγώντας έτσι σε συμπύκνωση του υλικού. Η υγρή φάση συνεχίζει να υπάρχει μέσα στην στερεή με αποτέλεσμα τα μικρότερα πολυμερή ή τα σωματίδια να συνδέονται με το δίκτυο.

Γήρανση και ξήρανση των πηκτών

Οι πηκτές γηράσκουν με την πάροδο του χρόνου. Ο όρος γήρανση αναφέρεται στη διαδικασία αλλαγής της δομής και των ιδιοτήτων μετά την πήκτωση. Η γήρανση μπορεί να περιλαμβάνει παραπέρα συμπύκνωση, διάλυση και καθίζηση μονομερών ή ολιγομερών, μετασχηματισμούς φάσεων μέσα στην υγρή ή στερεή φάση. Μερικές πηκτές παρουσιάζουν αυθόρμητη συστολή, η οποία ονομάζεται συναίρεση και οφείλεται στο σχηματισμό δεσμών ή στην έλξη μεταξύ των σωματιδίων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την συστολή του

δικτύου και την έξοδο υγρού από τους πόρους. Η συρρίκνωση μιας πηκτής έχει σαν αποτέλεσμα την παραμόρφωση του δικτύου και μεταφορά του υγρού διαμέσου των πόρων.

Η ξήρανση με εξάτμιση κάτω από κανονικές συνθήκες δημιουργεί τριχοειδή πίεση που προκαλεί συρρίκνωση της πηκτής. Η ξηραμένη πηκτή που προκύπτει (xerogel) έχει όγκο συνήθως είναι 5-10 φορές μικρότερο από τον όγκο της αρχικής. Αν η υγρή πηκτή τοποθετηθεί μέσα σε ένα αυτόκλειστο και ξηραθεί κάτω από υπερκρίσιμες συνθήκες, δεν υπάρχει διεπιφάνεια μεταξύ ατμού και υγρού και επομένως δεν αναπτύσσεται τριχοειδή φαινόμενα, με συνέπεια να λαμβάνει χώρα σχετικά μικρή συρρίκνωση. Το προϊόν ονομάζεται αεροπηκτή (aerogel).

Η μετατροπή μιας υγρής πηκτής σε ένα σχετικά ξηρό υλικό περιλαμβάνει την απομάκρυνση ενός μεγάλου ποσοστού της παραμένουσας υγρής φάσης (αλκοόλη ή νερό). Κατά την διάρκεια του σταδίου της ξήρανσης λαμβάνει χώρα σημαντική συστολή της μάζας της πηκτής μετατρέποντας το μαλακό υλικό σταδιακά σε ένα σκληρότερο πορώδες στερεό (xerogel). Η διαδικασία της ξήρανσης γίνεται συνήθως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και γίνεται εξαιρετικά αργά, σε χρόνους που ποικίλλουν από ώρες έως μέρες και μήνες έτσι ώστε να αποφευχθεί η ρηγμάτωση και ο θρυμματισμός. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η ρωγμάτωση είναι αποτέλεσμα των δυνάμεων που αναπτύσσονται μέσα στο πορώδες υλικό καθώς το υγρό εξατμίζεται. Οι περισσότερες πηκτές είναι άμορφες, ακόμα και μετά τη ξήρανση, ενώ αρκετές κρυσταλλώνουν όταν θερμαίνονται.

Μετατροπή της πηκτής σε άμορφο ή κρυσταλλικό υλικό

Το τελικό στάδιο της παρασκευής είναι η μετατροπή της ξηρής πηκτής σε άμορφο ή κρυσταλλικό στερεό υλικό. Αυτή η μετατροπή γίνεται με θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες υψηλότερες από αυτές της ξήρανσης. Η διαδικασία περιλαμβάνει την απομάκρυνση των υπολειπόμενων OH ή OR με αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης ή οξειδωσης, καθώς και τη διαδοχική εξαφάνιση των πόρων στην πηκτή που συνοδεύεται από παραπέρα μείωση του όγκου. Κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας λαμβάνει χώρα και η κρυστάλλωση των πηκτών και είναι δυνατό να δημιουργηθούν ρωγμές λόγω της απομάκρυνσης εναπομενόντων προσμίξεων όπως νερό, οργανικά και καύση στοιχειακού άνθρακα ή/και να παγιδευμένων οργανικών ομάδων που συχνά είναι ανυδρόλυτα αλκοξείδια .

Εκτός από τις βασικές αρχές της μεθόδου, που δόθηκαν παραπάνω, πρέπει να τονιστεί ότι η κρυσταλλική φάση TiO_2 που αναπτύσσεται επηρεάζεται έντονα από το pH του διαλύματος από το οποίο προέρχεται. Βιβλιογραφικές αναφορές [273, 286, 290], αλλά και δική μας προηγούμενη μελέτη [134, 135, 136] ανέδειξαν τον σημαντικό ρόλο του pH του διαλύματος κατά την διάρκεια της πήξης για την κρυστάλλωση της τιτανίας σε μορφή ανατάση ή ρουτίλιου. Συγκεκριμένα, σε συνθήκες υδρόλυσης με χαμηλό pH (κάτω των 5) οι τελικές σκόρες έχουν μικτή κρυσταλλική δομή με αναλογία ανατάση / ρουτίλιο να μειώνεται με την μείωση του pH. Γενικά, τιμές χαμηλού pH έχουν τη τάση να ελαττώνουν την ανάπτυξη νανοκρυστάλλων ανατάση και να ευνοούν την ανάπτυξη της φάσης του ρουτίλιου. Το γεγονός αυτό λήφθηκε υπ' όψη στη σύνθεση των δειγμάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

3.3. Σύνθεση κόνεων τιτανίας με μικροπρόσθετα αζώτου

Νανοδομημένες σκόνες καθαρής και ντοπαρισμένης τιτανίας παρασκευάσθηκαν με την μέθοδο λύματος-πηκτής. Για την τροποποίηση της τιτανίας εκτός από την μέθοδο sol-gel, χρησιμοποιήθηκαν επίσης οι τεχνικές νίτρωσης από αέρια φάση (gas flow nitridation) και νίτρωση από στερεά φάση (mechanochemical nitridation). Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα. 3.1. Τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν όπως παρελήφθησαν χωρίς προεργασία.

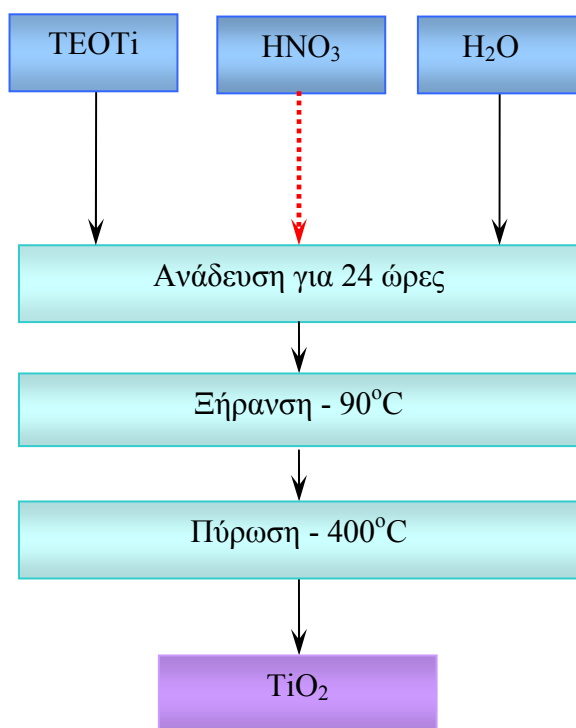
Πίνακας 3.1. Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των κόνεων

Όνομα	Συντομογραφία*	Προέλευση	Χαρακτηριστικά
Tetraethylorthotitanate Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	TEOTi	Merck	M=228,15g/mol 1L=1,08kg, 95%
Triethylamine C ₆ H ₁₅ N	TEA	Fluka	M=101,1g 1L=0,727kg, 99,5%
Ammonia NH ₃	NH ₃	-	αέριο 98%
Urea NH ₂ CONH ₂	U	Merck	M=60,0g 99,5%
Thiourea NH ₂ CSNH ₂	TH	Acros Organics	M=76,1g 99+%
Ammonium thiocyanate NH ₄ SCN	ATC	Merck	M=76,1g pure
Nitric acid HNO ₃	HNO ₃	Ferak	M=63,01g, 1L= 1,4kg, 65%
Απεσταγμένο νερό H ₂ O	H ₂ O	-	M=18g

* ονομασία που χρησιμοποιείται στο κείμενο

3.3.1. Σύνθεση κόνεων μη-τροποποιημένης τιτανίας

Ως απαρχητής τιτανίου χρησιμοποιήθηκε αλκοξείδιο του τιτανίου και συγκεκριμένα το TEOTi. Για την υδρόλυση του αλκοξειδίου χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο νερό. Μετά από σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων που αφορούσαν την αναλογία αλκοξείδιο/νερού, η αναλογία που επιλέχθηκε με κριτήριο την μέγιστη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των παρασκευασμένων κόνεων TiO₂ στην διάσπαση της ακετόνης ήταν H₂O/TEOTi = 30. Τα στάδια παρασκευής κόνεων καθαρής τιτανίας παρουσιάζονται στο Σχήμα. 3.2.



Σχήμα 3.2. Διάγραμμα ροής για την παρασκευή κόνεων μη-ντοπαρισμένης TiO₂.

Στο νερό προστέθηκε στάγδην υπό συνεχή ανάδευση το αλκοξείδιο του τιτανίου όπου δημιουργήθηκε αμέσως άσπρο ίζημα υδροξείδιο του τιτανίου (Ti(OH)₄). Το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου για ολοκλήρωση της υδρόλυσης. Το pH του διαλύματος ήταν 5. Ακολούθησε ξήρανση στους 80 – 90°C για 6 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση της κύριας ποσότητας υγρού. Το xerogel που δημιουργήθηκε πυρώθηκε στους 400°C για επίτευξη της επιθυμητής κρυσταλλικής δομής

του διοξειδίου του τιτανίου. Για την πύρωση χρησιμοποιήθηκε κλειστός κλίβανος «Carbolite» μοντέλο CWF 1100. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 5°C/min και ο χρόνος παραμονής στην επιλεγμένη θερμοκρασία ήταν 2 ώρες. Το δείγμα παρέμεινε στο θάλαμο μέχρι την πτώση της θερμοκρασίας έως την θερμοκρασία δωματίου.

Η σκόνη καθαρής τιτανίας που παρασκευάστηκε με αυτό τον τρόπο ονομάστηκε δείγμα 5-TiO₂ και χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς κατά την διάρκεια χαρακτηρισμού και μελέτης της ντοπαρισμένης με άζωτο τιτανίας. Το δείγμα 5-TiO₂ χρησιμοποιήθηκε επίσης ως αρχική σκόνη για περαιτέρω τροποποίηση σε ατμόσφαιρα αμμωνίας ή για την παρασκευή στερεών μειγμάτων τιτανίας – ουρίας, θειουρίας ή κυανιούχου αμμωνίου με σκοπό ενσωμάτωση αζώτου, ή αζώτου και θείου, στο TiO₂.

Αλλάζοντας το pH του συστήματος με προσθήκη νιτρικού οξέος (HNO₃) παρασκευάστηκαν δείγματα μη-ντοπαρισμένης τιτανίας με διαφορετική αναλογία κρυσταλλικών φάσεων με σκοπό μελέτη της επίδρασης της κρυσταλλικής σύστασης στην φωτοκαταλυτική δραστηριότητα της τιτανίας, αλλά και για την περαιτέρω τροποποίησή τους με άζωτο μέσω ουρίας. Όλα τα δείγματα καθαρής (μη-ντοπαρισμένης) τιτανίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

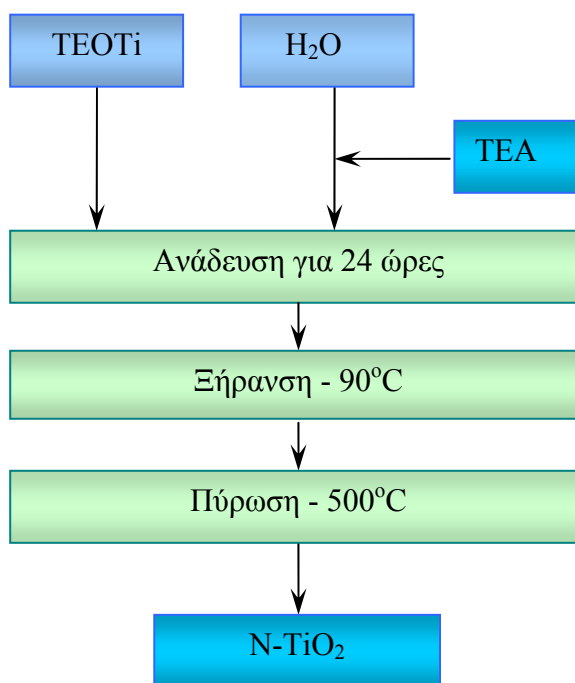
Πίνακας 3.2. Δείγματα μη-τροποποιημένης τιτανίας

Όνομα δείγματος	pH του διαλύματος	Περιγραφή
5-TiO ₂	5	Μη-τροποποιημένη TiO ₂ , sol-gel
2-TiO ₂	2	Μη-τροποποιημένη TiO ₂ , sol-gel
0-TiO ₂	0	Μη-τροποποιημένη TiO ₂ , sol-gel
P25	-	Μη-τροποποιημένη TiO ₂ , Degussa

3.3.2. Τροποποίηση TiO_2 με μικροπρόσθετα αζώτου ή αζώτου και θείου

3.3.2.1. Εισαγωγή του αζώτου στην υγρή φάση

Ως απαρχητής αζώτου χρησιμοποιήθηκε triethylamine (TEA). Τα αντιδραστήρια και η αναλογία αλκοξειδίου/νερού διατηρήθηκαν όπως περιγράφεται στη σύνθεση μη-τροποποιημένης τιτανίας. Παρασκευάστηκαν σκόνες τροποποιημένης τιτανίας με διαφορετικές αναλογίες απαρχητών αζώτου (TEA) και τιτανίου (TEOTi). Μετά από σειρά δοκιμών σε ότι αφορά την αναλογία των απαρχητών με κριτήριο την δραστικότητα στη διάσπαση ακετόνης, επιλέχθηκε η αναλογία TEA: TEOTi : H_2O = 10 : 1 : 30. Το δείγμα που παρασκευάστηκε ονομάστηκε TEA- TiO_2 . Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζονται τα στάδια παρασκευής της τροποποιημένης τιτανίας. Η υπολογισμένη ποσότητα TEA διαλύθηκε στο αποσταγμένο νερό σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση. Στο διάλυμα προστέθηκε σταγόδη το αλκοξείδιο του τιτανίου $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ και με τις πρώτες σταγόνες δημιουργήθηκε άσπρο ίζημα το οποίο διαλύθηκε σταδιακά. Το σύστημα πηκτής (hydrogel) παρέμεινε υπό ανάδευση για 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα ξηράθηκε σε πυριαντήριο για 24 ώρες για την εξάτμιση της υγρής φάσης.

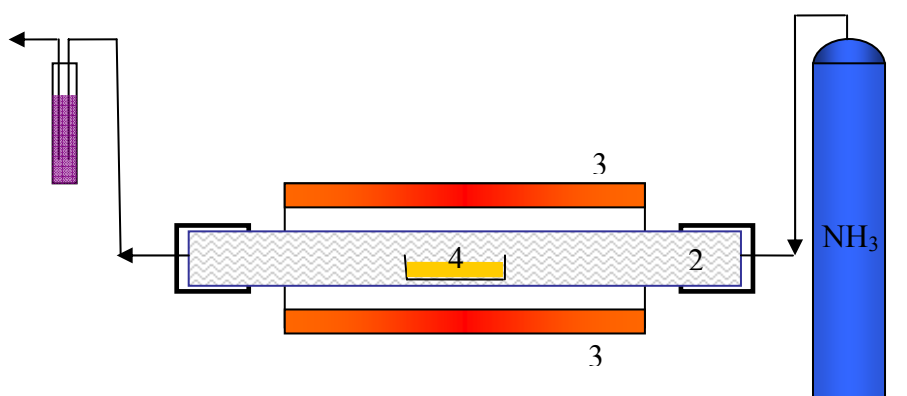


Σχήμα 3.3. Διάγραμμα ροής για την παρασκευή κόνεων TiO_2 με μικροπρόσθετα αζώτου που εισήχθησαν στην υγρή φάση.

Οι παρασκευασμένες σκόνες (xerogels) πυρώθηκαν στους 500°C για 1h σε ατμόσφαιρα αέρος για την απομάκρυνση του νερού και των οργανικών υπολοίπων, καθώς επίσης για τη ανάπτυξη της κρυσταλλικής φάσης του ανατάσι. Η ταχύτητα ανόδου της θερμοκρασίας ως τη θερμοκρασία πύρωσης ήταν 1°C/min. Η σκόνη TEA-5-TiO₂ είχε κιτρινωπό χρώμα μετά την επεξεργασία στους 500°C. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [192, 223, 241, 252] το χρώμα είναι μια πρώτη ένδειξη ότι η τιτανία περιέχει μικροπρόσθετα αζώτου.

3.3.2.2. Εισαγωγή του αζώτου στην κρυσταλλωμένη τιτανία από αέρια φάση

Η εγκατάσταση που χρησιμοποιήθηκε για την «νίτρωση» τιτανίας από αέρια φάση παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4. Χρησιμοποιήθηκε σωληνωτός κλίβανος «Carbolite» με αντιδραστήρα χαλαζία (d = 80mm). Η προσθήκη του αζώτου έγινε με χρήση αμμωνίας (NH₃) η οποία διοχετεύεται στον αντιδραστήρα. Ως αρχική σκόνη τιτανίας χρησιμοποιήθηκε το δείγμα 5-TiO₂ το οποίο τοποθετήθηκε σε σκαφίδιο αλούμινας (Al₂O₃) και υποβλήθηκε σε θερμική επεξεργασία για 2h σε διαφορετικές θερμοκρασίες: 400°C, 500°C και 600°C. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 4°C/min. Η αέριος αμμωνία (98%) διοχετεύθηκε πάνω από την σκόνη τιτανίας με ελεγχόμενη ροή “bubble by bubble” κατά την άνοδο της θερμοκρασίας, αλλά και κατά την διάρκεια της ψύξης του συστήματος έως θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 3.4. Διάταξη για την προσθήκη αζώτου σε κρυσταλλωμένη τιτανία από αέρια αμμωνία: (1) φιάλη αμμωνίας, (2) αντιδραστήρας χαλαζίας, (3) σωληνωτός κλίβανος, (4) δείγμα TiO₂ σε σκαφίδιο αλούμινας.

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν δίδονται στον Πίνακα 3.3. Η σκόνη επεξεργασμένη στους 600°C είχε κίτρινο χρώμα, γεγονός που υποδηλώνει την μετατόπιση της απορρόφησής της στο ορατό μέρος του φάσματος.

Πίνακας 3.3. Δείγματα και θερμοκρασίες πύρωσης σε ατμόσφαιρα αμμωνίας

Θερμοκρασία	400°C	500°C	600°C
Όνομα δείγματος	NH ₃ -400	NH ₃ -500	NH ₃ -600

3.3.2.3. Εισαγωγή του αζώτου, ή αζώτου και θείου, στην κρυσταλλωμένη τιτανία από στερεά φάση

Κρυσταλλωμένη τιτανία (δείγμα 5-TiO₂), καθώς επίσης και εμπορικό προϊόν σκόνης τιτανίας P25 της Degussa, αναμίχθηκαν με ουσίες που περιέχουν άζωτο και επεξεργάστηκαν θερμικά στους 450°C. Ως απαρχιτές αζώτου χρησιμοποιήθηκαν ουρία (urea, NH₂CONH₂), θειουρία (thiourea, NH₂CSNH₂) και θειοκυανιούχο αμμώνιο (ammonium thiocyanate NH₄CSN). Οι τελευταίες δυο ουσίες χρησιμοποιήθηκαν και ως απαρχιτές θείου. Για συντομία οι τροποποιητές ουρία, θειουρία και θειοκυανιούχο αμμώνιο αναφέρονται στο κείμενο ως U, TH και ATC, αντίστοιχα. Η αναλογία βάρους U (TH, ATC) προς TiO₂ που επιλέχθηκε μετά από μια σειρά πειραμάτων ήταν 0,5. Η καταλληλότερη θερμοκρασία πύρωσης των μειγμάτων ήταν 450°C. Το κριτήριο πάλι ήταν η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των παρασκευασμένων κόνεων στη διάσπαση ακετόνης η οποία εκτιμήθηκε αμέσως μετά την σύνθεση. Πρέπει να σημειωθεί ότι όταν τα μείγματα θερμάνθηκαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες η τελικές σκόνης είχαν πιο έντονο κίτρινο χρώμα – χαρακτηριστικό για την τιτανία με προσμίξεις αζώτου. Ωστόσο, οι σκόνης αυτές παρουσίασαν μειωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σύγκριση με τη καθαρή τιτανία και τη σκόνη τροποποιημένη στους 450°C. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της θερμοκρασίας στην ειδική επιφάνεια των υλικών.

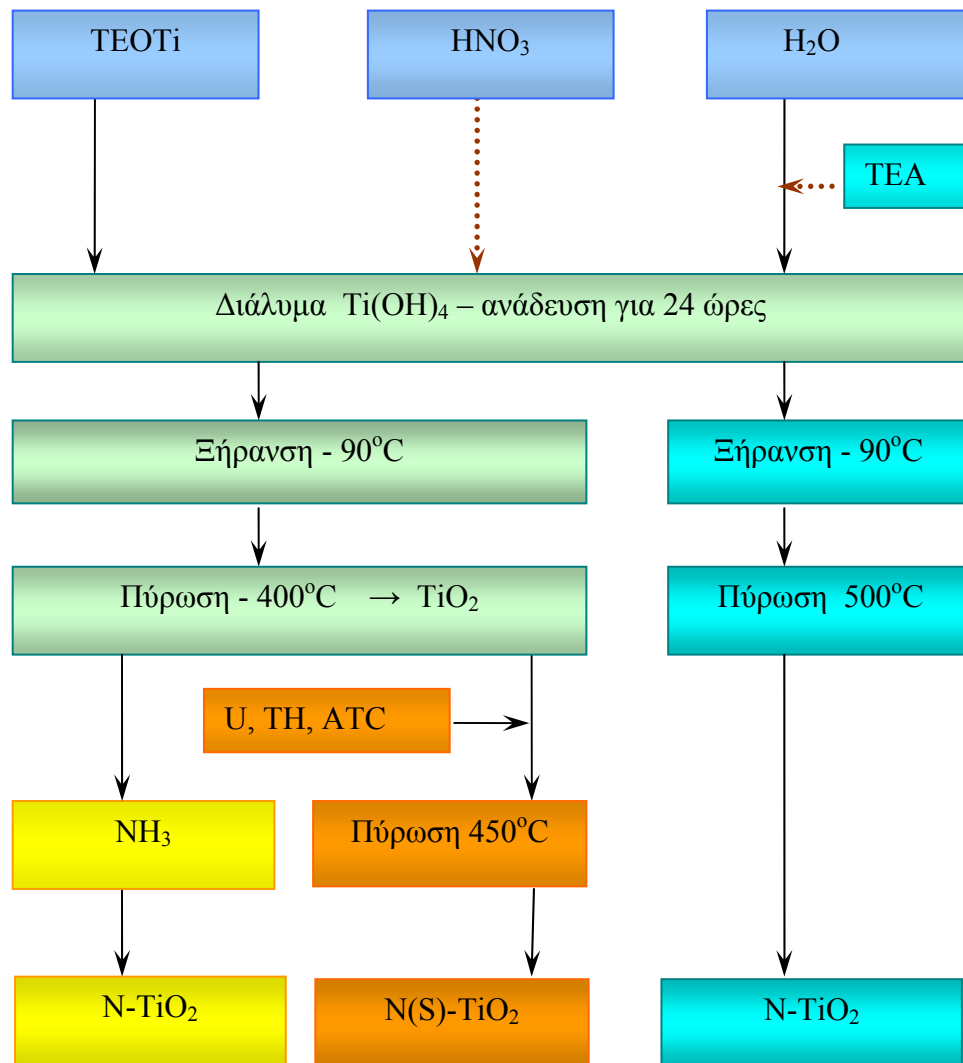
Παρασκευάστηκαν επίσης δείγματα με ανάμιξη xerogel (Ti(OH)₄) και urea σε αναλογίες 1:0,5 και 1:1. Ο σκοπός της σύνθεσης ήταν να πραγματοποιηθεί κρυστάλλωση

της τιτανίας παρουσία απαρχητή αζώτου, ο οποίος προστίθεται στην γέλη (gel) και όχι στο διάλυμα (sol). Τα μίγματα πυρώθηκαν στους 400 και 450°C και οι παραχθείσες σκόνες είχαν κίτρινο χρώμα. Η εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των κόνεων έδειξε ότι η δραστηριότητα όλων των κόνεων gel (Ti(OH)₄) - urea υπό ακτινοβολία υπεριώδης-ορατού (UV-vis) αλλά και ορατού έχει μειωθεί δραστικά σε σύγκριση με τις σκόνες που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο νίτρωσης κρυσταλλωμένης τιτανίας (TiO₂) - urea. Καθώς η πρόσθετη δραστηριότητα στο ορατό συνοδεύεται από σχεδόν μηδαμινή δραστηριότητα στο UV-Vis η οποία είναι η κύρια περιοχή δραστηριοποίησης της τιτανίας, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθούν σε βάθος μόνο τα δείγματα κρυσταλλωμένης τιτανίας (5-TiO₂)/ ουρία. Οι παρασκευασμένες με αυτόν τον τρόπο σκόνες, που στη συνέχεια μελετήθηκαν, περιγράφονται στον Πίνακα. 3.4.

Πίνακας 3.4. Περιγραφή των παρασκευασμένων δειγμάτων που μελετήθηκαν

Όνομα δείγματος	Τροποποιητής	Σύσταση
U-5-TiO ₂	Urea	5-TiO ₂ : U = 1 : 0,5
U-2-TiO ₂	Urea	2-TiO ₂ : U = 1 : 0,5
U-0-TiO ₂	Urea	0-TiO ₂ : U = 1 : 0,5
U-P25	Urea	P25 : U = 1 : 1
TH-5-TiO ₂	Thiourea	5-TiO ₂ : TH = 1 : 0,5
ATC-5-TiO ₂	Ammonium thiocyanate	5-TiO ₂ : ATC = 1 : 0,5

Στο Σχήμα 3.5 και Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται με ενιαίο τρόπο τα στάδια παρασκευής και οι ονομασίες όλων των δειγμάτων μη-τροποποιημένης και τροποποιημένης τιτανίας που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.



Σχήμα 3.5. Διάγραμμα παρασκευής φωτοκαταλυτικών υλικών N(S)-TiO₂.

Πίνακας 3.5. Δείγματα τιτανίας που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία

Κατηγορία	Τροποποιητής	Δείγμα
Μη-τροποποιημένη TiO ₂	-	5-TiO ₂
	-	2-TiO ₂
	-	0-TiO ₂
	-	P25
Τροποποιημένη στην υγρή φάση	Τριαιθυλαμίνης (TEA)	TEA-TiO ₂
Τροποποιημένη από αέρια φάση	Αμμωνία (NH ₃)	NH ₃ -400
		NH ₃ -500
		NH ₃ -600
Τροποποιημένη από στερεά φάση	Ουρία (U)	U-5-TiO ₂
		U-2-TiO ₂
		U-0-TiO ₂
		U-P25
	Θειουρία (TH)	TH-5-TiO ₂
		ATC-5-TiO ₂
	Θειοκυανικό αμμώνιο (ATC)	

Όλες οι παραχθείσες σκόνες λειοτριβήθηκαν και μελετήθηκαν με διάφορους μεθόδους χαρακτηρισμού που περιγράφονται σύντομα παρακάτω.

4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού των παρασκευασμένων υλικών

4.1. Θερμική Ανάλυση

Ο όρος «θερμική ανάλυση» είναι γενικός και περιλαμβάνει μια ομάδα φυσικοχημικών μεθόδων που μελετούν τη θερμική σταθερότητα και τις μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στην ύλη όταν αυτή θερμαίνεται ή ψύχεται. Η θερμοκρασία προφανώς είναι από τους σπουδαιότερους παράγοντες που καθορίζουν την κατάσταση ισορροπίας, την κινητική και γενικότερα τη θερμική συμπεριφορά ενός συστήματος. Οι φυσικές και χημικές σταθερές του υπό μέτρηση σώματος επιδρούν ουσιωδώς στη θερμική συμπεριφορά του. Κατά κανόνα η μεταφορά ενέργειας (θερμότητας) και η μεταφορά μάζας σε μια μετατροπή είναι φαινόμενα που σχετίζονται μεταξύ τους [291].

Η θερμική ανάλυση παρουσίασε την μεγαλύτερή της εξάπλωση τα τελευταία 40 χρόνια. Οι τεχνικές της έχουν επιτυχή εφαρμογή στην εξέταση διαφόρων υλικών όπως είναι τα βιολογικά υλικά, δομικά υλικά, καταλύτες, κεραμικά, άργιλοι, σύνθετα υλικά, εκρηκτικά, λίπη, έλαια και παραφίνες, λιπάσματα, τρόφιμα, καύσιμα, γυαλιά, ανόργανα και οργανικά χημικά, υγροί κρύσταλλοι, μέταλλα, ορυκτά, οργανομεταλλικά, φαρμακευτικά, πλαστικά, ελαστικά και υφαντικές ύλες.

Μεταξύ του μεγάλου αριθμού τεχνικών θερμικής ανάλυσης οι πιο σημαντικές και συχνά εφαρμοζόμενες είναι:

Η **Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA)** κατά την οποία μετράται η διαφορά θερμοκρασίας ενός δείγματος και μιας ουσίας αναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου όταν θερμαίνονται ή ψύχονται με σταθερό ρυθμό. Κάθε μεταβολή που μπορεί να υφίσταται το δείγμα σε αυτή τη διαδικασία θα έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση ή απορρόφηση ενέργειας υπό μορφή θερμότητας από το δείγμα με μια αντίστοιχη απόκλιση της θερμοκρασίας του από αυτή της ουσίας αναφοράς. Η διαφορά της θερμοκρασίας ως προς τη θερμοκρασία του όλου συστήματος δίνει πληροφορίες άμεσα για την περιοχή θερμοκρασιών στην οποία λαμβάνει χώρα η μεταβολή και αν αυτή η μεταβολή είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη και έμμεσα, μετά από επεξεργασία, την ενθαλπία της μετατροπής.

Η **Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetry, TG)** κατά την οποία καταγράφεται η μεταβολή του βάρους του δείγματος συναρτήσει του χρόνου ή της θερμοκρασίας. Οι καμπύλες TG είναι χαρακτηριστικές για μια συγκεκριμένη ουσία ή για

ένα σύστημα ουσιών εξαιτίας της μοναδικής αλληλουχίας των φυσικοχημικών διεργασιών οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε μια ορισμένη περιοχή θερμοκρασιών. Μεταβολές βάρους μπορεί να είναι αποτέλεσμα της διάσπασης ή /και της αντίδρασης του δείγματος με την περιβάλλουσα αυτό ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα την έκλυση πτητικών προϊόντων ή την αύξηση του βάρους του δείγματος.

Η **Διαφορική Θερμοσταθμική Ανάλυση (Differential Thermogravimetry, DTG)** στην οποία καταγράφεται η πρώτη παράγωγος της μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου.

Η **Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)** καταγράφει τη διαφορά του ποσού ροής θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου όταν θερμαίνονται ή ψύχονται με σταθερό ρυθμό. Από την τεχνική DSC εξάγουμε παρόμοια συμπεράσματα με αυτή της DTA.

Για την εξαγωγή των καμπυλών θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε συσκευή Ταυτόχρονης Θερμικής Ανάλυσης DSC/TG τύπου STA 449C της NETZSCH, από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι 1000 °C, με ρυθμό θέρμανσης 10K/min και σε ροή αέρα 40 mL/min. Η μάζα του δείγματος ήταν ~15 mg, και τα χωνευτήρια από Al₂O₃. Για την επεξεργασία των καμπυλών χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό SW/STA.01 της NETZSCH, ενώ για την αποσυνέλιξη των καμπυλών DTG το λογισμικό PEAK SEPARATION της NETZSCH.

4.2. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) είναι μια τεχνική που εφαρμόζεται για χαρακτηρισμό της δομής στερεών και προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων. Η μέθοδος βασίζεται στην ελαστική κρούση και ανάκλαση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων X από τα άτομα των κρυσταλλικών επιπέδων ενός στερεού [97, 123]. Τα κρυσταλλικά επίπεδα ανακλούν τη δέσμη ακτίνων σύμφωνα με τη σχέση Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (4.1)$$

όπου: λ – μήκος κύματος ακτίνων X

d – απόσταση των παραλλήλων κρυσταλλικών επιπέδων ανάκλασης

θ – γωνία πρόσπτωσης ακτίνων X.

Η σχέση του Bragg χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των d που είναι χαρακτηριστικό για κάθε κρυσταλλικό υλικό θεωρώντας ότι έχουμε πρώτης τάξεως ανάκλαση ($n=1$).

Για να συμβάλουν διάφορες ανακλάσεις θα πρέπει οι διαφορές στη πορεία να είναι ακέραια πολλαπλάσια του λ :

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (4.2)$$

Επομένως, για σταθερό λ μόνο στο θ που ικανοποιεί τη σχέση Bragg θα υπάρχει ισχυρή ανάκλαση και ο μόνος περιορισμός είναι $\lambda \leq 2d$.

Κάθε επίπεδο ανακλά μόνο το 10^{-3} έως 10^{-5} της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Για την ανάλυση στερεών χρησιμοποιείται η μέθοδος Debye – Scherrer. Καταγράφονται οι κώνοι ανάκλασης των ακτίνων από τα διάφορα επίπεδα της κρυσταλλικής δομής. Η κάθε γραμμή είναι το μισό από αυτό που τοποθετείται στην κάμερα καταγραφής, αφού κάθε κώνος περίθλασης δίνει δυο συμμετρικές ως προς τη πορεία προσπτώσεως γραμμές. Η κάθε γραμμή περίθλασης προκύπτει από ένα συγκεκριμένο κρυσταλλικό επίπεδο που χαρακτηρίζεται από τους τρεις δείκτες Miller $\{h, k, l\}$. Οι δείκτες δείχνουν τον αριθμό των ίσων τμημάτων στα οποία διαιρείται ο αντίστοιχος άξονας της κυψελίδας από το σύνολο των παραλλήλων και ισαπεχόντων δικτυωτών επιπέδων $\{h, k, l\}$. Οι πιθανές τρισδιάστατες μοναδιαίες κρυσταλλικές κυψελίδες είναι μόνο 14 και ανήκουν σε 7 δυνατά κρυσταλλικά συστήματα.

Σήμερα όλα τα κρυσταλλικά στερεά που πρακτικά χρησιμοποιούνται έχουν χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά και στα εργαστήρια γίνεται συνήθως ταυτοποίηση μέσω σύγκρισης με γνωστές βάσεις δεδομένων.

Από το πλάτος των κορυφών που καταγράφονται στα διαγράμματα είναι δυνατός ο υπολογισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών του στερεού σύμφωνα με τη σχέση του Scherrer:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{b \cdot \cos\theta} \quad (4.3)$$

όπου:

d – μέγεθος κρυσταλλιτών σε \AA

b – πλάτος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους αυτής σε deg

k – σταθερά σχήματος $\sim 0,9$

θ – η γωνία του Bragg σε deg.

Τα ποσοστά των φάσεων του ανατάση, του ρουτίλιου και του μπρουκίτη (όταν είναι παρόν) στα μικτά συστήματα υπολογίζονται από τις ολοκληρωμένες εντάσεις των κορυφών {101}, {110} και {121}, αντίστοιχα. Όταν το σύστημα αποτελείται από ανατάση, ρουτίλιο και μπρουκίτη, τότε τα αντίστοιχα ποσοστά των φάσεων μπορούν να υπολογισθούν από τις σχέσεις [120, 282]:

$$W_A = \frac{K_A A_A}{K_A A_A + A_R + K_B A_B} \quad (4.4)$$

$$W_R = \frac{A_R}{K_A A_A + A_R + K_B A_B} \quad (4.5)$$

$$W_B = \frac{K_B A_B}{K_A A_A + A_R + K_B A_B} \quad (4.6)$$

Όπου A_A , A_B και A_R είναι οι ολοκληρωμένες εντάσεις των αντίστοιχων κορυφών ανατάση, ρουτίλιου και μπρουκίτη. K_A και K_B είναι συντελεστές ($K_A=0,886$, $K_B=2,721$). Όταν το σύστημα αποτελείται μόνο από ανατάση και ρουτίλιο, τότε το ποσοστό του π.χ. ρουτίλιου υπολογίζεται από τον τύπο:

$$W_R = \frac{A_R}{0,886A_A + A_R} \quad (4.7)$$

ενώ το ποσοστό της φάσης του ανατάση συμπληρώνει το 100%.

Για το χαρακτηρισμό των κόνεων TiO_2 που συμπεριλαμβάνονται στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου SIEMENS D500 με μονοχρωμάτορα γραφίτη και ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060\text{\AA}$). Οι μετρήσεις έγιναν για γωνίες 2θ από 20 έως 80° με βήμα $0,04^\circ$ ανά 3sec.

4.3. Προσρόφηση - εκρόφηση αζώτου (BET)

Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των καταλυτών είναι η ειδική επιφάνεια (specific surface area, ssa, m²/g) η οποία καθορίζει την απόδοσή τους στις διάφορες βιολογικές, χημικές ή φυσικές διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν. Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιείται με την μέθοδο προσρόφησης-εκρόφησης BET (Braunauer – Emmett – Teller). Η μέθοδος βασίζεται στην προσρόφηση αερίου, συνήθως αζώτου (N₂), στην πορώδη επιφάνεια και υγροποίησή του στη θερμοκρασία 77K σε ποσότητες, ανάλογες της μερικής πίεσης P [291]. Αρχικά το N₂ που προσροφάται σχηματίζει ένα μονομοριακό στρώμα έως τη μερική πίεση P για την οποία $\frac{P}{P_0}$ είναι 0,2 – 0,3. Η πίεση αυξάνεται έως P = P₀ όπου το N₂ συμπυκνώνεται στην επιφάνεια σε υγρή μορφή. Λόγω της ιδιομορφίας της επιφάνειας είναι πιθανό να σχηματισθούν τοπικά δεύτερο και τρίτο στρώμα πριν ολοκληρωθεί το πρώτο.

Εάν V_m είναι ο όγκος N₂ που απαιτείται για τον σχηματισμό ενός πλήρους μονομοριακού στρώματος, V είναι ο προσροφούμενος όγκος και k είναι σταθερά, τότε για την κάλυψη της επιφάνειας ($\theta = \frac{V}{V_m}$) ισχύουν οι εξισώσεις του Langmuir (1916) και των BET (1938) :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{k.P}{(1 + k.P)} \quad (4.8)$$

$$\frac{V}{V_m} = \left[\frac{k.P}{1 + (k-1)P} \right] \cdot \left[\frac{1}{(1-P)} \right] \quad (4.9).$$

Δεδομένο ότι το μόριο του προσροφούμενου N₂ καταλαμβάνει 16,2Å² και 1ml N₂, υπό κανονικές συνθήκες, περιέχει N/22400 μόρια, τότε η προσρόφηση 1ml αζώτου καλύπτει επιφάνεια A₀= 4,356m². Επομένως, η επιφάνεια A (m²) ενός δείγματος βάρους W (g) που έχει προσροφήσει V ml N₂ και η ειδική επιφάνεια είναι:

$$A = A_0 \cdot V \quad [\text{m}^2] \quad (4.10)$$

$$S = \frac{A}{W} \quad \left[\frac{m^2}{g} \right] \quad (4.11).$$

Σαν προσροφούμενα μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα αέρια, όπως Ar, Xe, CO₂ κ.α. με διαφορετικές ειδικές επιφάνειες ανά μόριο: 14,2, 2,5 και 19,5 m² αντίστοιχα. Ευρέως χρησιμοποιείται το άζωτο (N₂) ως αδρανές και σχετικά φθηνό αέριο και η εφαρμογή σχέσης BET ισχύει σε ορισμένη περιοχή πιέσεων $\frac{P}{P_0}$ μεταξύ 0,05 – 0,35.

Η μελέτη της επιφάνειας και του πορώδους των κόνεων TiO₂ έγινε με βάση τις ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία 77K με χρήση της συσκευής Sorptomatic 1990 της εταιρίας FISONS. Πριν την μέτρηση τα δείγματα απαερώθηκαν στους 473K για 6 ώρες. Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας έγινε με τη μέθοδο BET ($0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,35$) και η κατανομή πόρων με τη ανάλυση Barret – Joyner - Halenda (BJH) για τον κλάδο της εκρόφησης των ισόθερμων.

4.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διελεύσεως (TEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διελεύσεως (Transmission Electron Microscopy – TEM) χρησιμοποιείται για χαρακτηρισμό δειγμάτων τα οποία είναι αρκετά λεπτά έτσι ώστε να είναι διαπερατά από μια δέσμη ηλεκτρονίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι παρόμοιο με το κλασικό οπτικό μικροσκόπιο με την διαφορά ότι το φως αντικαθίσταται από ηλεκτρόνια και οι οπτικοί φακοί από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς. Γενικά το μικροσκόπιο έχει δυο τρόπους λειτουργίας – δημιουργία εικόνας ηλεκτρονίων (image mode) και δημιουργία εικόνα περίθλασης του δείγματος (diffraction pattern mode), Τα ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα (transmitted electrons) μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης για μικροανάλυση στοιχείων καθώς η μείωση της ενέργειάς τους είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο [197, 293].

Συνοπτικά η λειτουργία ενός TEM περιγράφεται ως εξής: μια δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από μια θερμαινόμενη κάθοδο. Αυτά επιταχύνονται με μια διαφορά τάσης ανόδων – καθόδων τις τάξεως 20.000 – 100.000V και αποκτούν ταχύτητες που αντιστοιχούν στην ενέργεια ακτινοβολίας με μήκος κύματος 0,1 – 0,05Å. Με κατάλληλο σύστημα μαγνητικών φακών η δέσμη γίνεται παράλληλη και προσπίπτει στο δείγμα. Καθώς η μείωση της ταχύτητας των ηλεκτρονίων εξαρτάται από την πυκνότητα και το πάχος του

δείγματος, τα διερχόμενα ηλεκτρόνια σχηματίζουν μια δισδιάστατη προβολή του δείγματος. Η προβολή αυτή υφίσταται μεγέθυνση με κατάλληλους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και η τελική εικόνα λαμβάνεται σε οθόνη ή/και φωτογραφικό φιλμ.

Οι ηλεκτρονικοί φακοί με τους οποίους είναι δυνατόν να επέμβουμε στην δέσμη ηλεκτρονίων είναι κυλινδρικά μαγνητικά πηνία (magnetic lens). Η μορφή του πεδίου του μαγνήτη δημιουργεί σύγκλιση ή απόκλιση της ηλεκτρονικής δέσμης αφού τα ηλεκτρόνια ακολουθούν τις μαγνητικές γραμμές. Όταν το TEM βρίσκεται στο πρώτο συμβατικό τρόπο λειτουργίας (image mode) ένα αντικειμενικό διάφραγμα (objective aperture) τοποθετείται στη πίσω εστιακή επιφάνεια των φακών. Αυτό το διάφραγμα επιλέγει μόνο μια δέσμη ηλεκτρονίων για την δημιουργία της εικόνας. Όταν για το σχηματισμό της τελικής εικόνας χρησιμοποιούνται τα ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα (transmitted electrons), τότε η εικόνα έχει μαύρα σήματα σε άσπρο φόντο (bright field) και όταν λαμβάνονται τα περιθλώμενα ηλεκτρόνια (diffracted electrons), τότε η εικόνα έχει μαύρο φόντο (dark field). Σε κάποιες περιπτώσεις δεν είναι δυνατόν μόνο μια δέσμη ηλεκτρονίων να περάσει από το αντικειμενικό διάφραγμα, πράγμα που οφείλεται στο μικρό διαχωρισμό (spacing) των δεσμών στην διαθλαστική εικόνα (diffraction pattern). Τότε η εικόνα που λαμβάνουμε είναι αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης μερικών δεσμών.

Στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια υψηλής διακριτικής ικανότητας (High Resolution Electron Microscope – HREM) πολλές δέσμες περιθλώμενων ηλεκτρονίων μαζί με ελαστικά και μη-ελαστικά σκεδασμένα ηλεκτρόνια τα οποία μπορούν να παρουσιαστούν, πρέπει να διέλθουν από αντικειμενικό διάφραγμα ώστε η περιοδικότητα του δείγματος και οποιαδήποτε απόκλιση από περιοδικότητα μπορούν να αναλυθούν με σαφήνεια.

Τα σύγχρονα μικροσκόπια TEM έχουν τρεις ή τέσσερις μετά-αντικειμενικούς φακούς (post-objective lenses) με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται μεγεθύνσεις έως και 10^6 , η εναλλαγή μεταξύ εικόνα και περίθλασης να περιοριστεί, να συνδυάζονται με άλλα μηχανήματα (electron energy loss spectrometers), κλπ.

Για τη λήψη των μικρογραφιών TEM των κόνεων του TiO_2 με μικροπρόσθετα αζώτου (και θείου), χρησιμοποιήθηκε συσκευή CM20 της Philips με τάση επιτάχυνσης ανόδου – καθόδου 200kV. Τα δείγματα για την ανάλυση παρασκευάστηκαν ως εξής: ξηρή σκόνη του δείγματος αιωρείται σε αιθανόλη και αναδεύεται ήπια σε λουτρό υπερήχων. Μια σταγόνα του αιωρήματος τοποθετείται πάνω σε δειγματοφορέα εσχάρας χαλκού που είναι

καλυμμένος με λεπτό φιλμ άνθρακα και αφήνεται να στεγνώσει. Με τον τρόπο αυτό τα λεπτά σωματίδια διασκορπίζονται στην επιφάνεια υμενίου άνθρακα.

4.5. Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτινών X (XPS)

Η Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτινών X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) είναι τεχνική για χαρακτηρισμό επιφανειών. Χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η χημική σύσταση στην επιφάνεια των κόκκων τιτανίας, το σθένος και το περιβάλλον των στοιχείων Ti, O, N, S, C και οι δεσμοί στους οποίους συμμετέχουν.

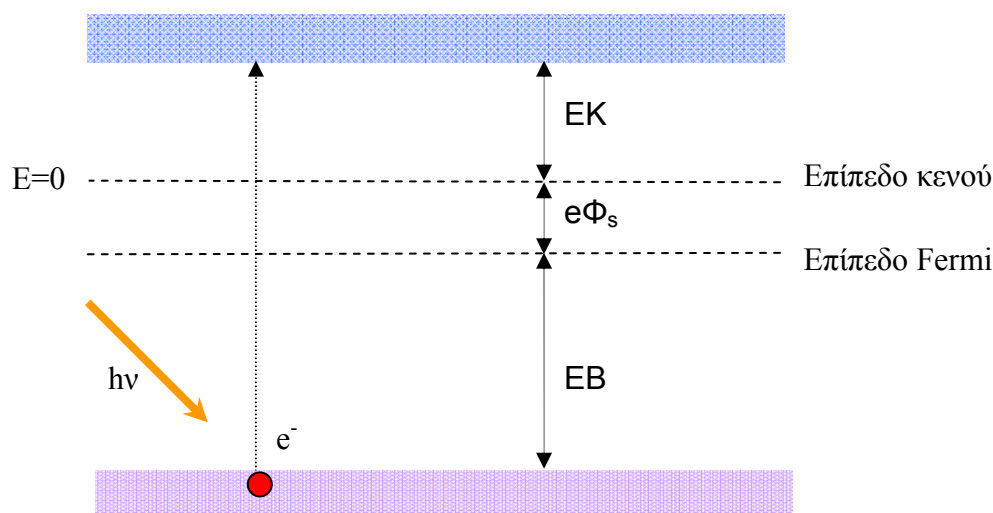
Η τεχνική XPS στηρίζεται σε ανίχνευση ηλεκτρονίων που προέρχονται από άμεση φωτοεκπομπή από το στερεό. Όταν τα άτομα ενός στερεού διεγερθούν από δέσμη φωτονίων (συνήθως υπεριώδη ακτινοβολία ή ακτίνες X) τότε από τις ενεργειακές στάθμες των ατόμων εκπέμπονται ηλεκτρόνια που ονομάζονται φωτοηλεκτρόνια [294]. Στην πράξη χρησιμοποιείται μονοχρωματική πηγή φωτονίων και μετريέται ο αριθμός των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας. Η κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων εξαρτάται από την ενέργεια σύνδεσής τους (EB) μέσα στο στερεό. Η ενέργεια $h\nu$ του προσπίπτοντος φωτονίου απορροφάται από ένα και μόνο ηλεκτρόνιο. Κατά την εκπομπή του ηλεκτρονίου αυτού τα υπόλοιπα τροχιακά παραμένουν «παγωμένα» (Θεώρημα Koopman). Έτσι η ενέργεια σύνδεσης του εκπεμπομένου ηλεκτρονίου μπορεί να θεωρηθεί ίση με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ του τροχιακού στο οποίο βρίσκεται αρχικά το ηλεκτρόνιο και του επιπέδου Fermi. Από το Σχήμα 4.1 φαίνεται ότι αν EK είναι η κινητική ενέργεια του εκπεμπομένου φωτοηλεκτρονίου, τότε η μετρούμενη ενέργεια σύνδεσης (EB), με αναφορά το επίπεδο Fermi, θα δίνεται από την σχέση:

$$EB = h\nu - (e\Phi_s + EK) \quad (4.12)$$

όπου το $e\Phi_s$ είναι το έργο εξόδου του στερεού.

Ανάλογα με την ενέργεια της δέσμης των φωτονίων οι φασματοσκοπίες που στηρίζονται στην φωτοεκπομπή διαχωρίζονται σε Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) και Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδη ακτινοβολία (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS). Στη φασματοσκοπία XPS χρησιμοποιούνται ακτίνες με ενέργειες μεταξύ 1000 – 1500eV και τα φωτοηλεκτρόνια προέρχονται από εσωτερικές στάθμες των ατόμων. Στη φασματοσκοπία UPS η διεγείρουσα δέσμη έχει ενέργεια μικρότερη από 100eV και

ανιχνεύονται ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του στερεού. Το βάθος ανάλυσης της XPS είναι μερικές δεκάδες Angstrom, ενώ της UPS είναι περίπου 10Å.



Σχήμα 4.1. Το φαινόμενο της φωτοεκπομπής.

Στη φασματοσκοπία XPS χρησιμοποιείται πηγή ακτίνων-X που παράγει ισχυρή, σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία, η οποία προσπίπτει στο δείγμα και προκαλεί την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Αυτά συλλέγονται από αναλυτή που τα διαχωρίζει ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και στη συνέχεια τα εστιάζει σε ανιχνευτή, που παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της έντασης της δέσμης των ηλεκτρονίων. Το σήμα αυτό μεταφράζεται σε γραφική μορφή, είτε αναλογικά μέσω μετρητή παλμών, είτε ψηφιακά μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Το φάσμα XPS δίνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας, η της ενέργεια σύνδεσής τους μέσα στο άτομο. Ο αριθμός των ηλεκτρονιακών σταθμών, καθώς και οι ενέργειες σύνδεσης των ηλεκτρονίων, είναι χαρακτηριστικές για τα άτομα κάθε στοιχείου. Για αυτό οι ενεργειακές θέσεις των κορυφών στο φάσμα XPS μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ποιοτική ανάλυση μιας στερεάς επιφάνειας. Παράλληλα, το ύψος ή το εμβαδόν των κορυφών δίδουν ποσοτικές πληροφορίες.

Οι μετρήσεις XPS πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση συστήματος ESCALAB 200-X (VG Scientific, UK) με μονοχρωματική διέγερση MgKα ($h\nu=1253,6\text{eV}$) και εξουδετερωτή

φόρτισης (charge neutralizer). Για κάθε δείγμα λήφθηκαν φάσματα ευρείας σάρωσης (wide scan) καθώς επίσης και φάσματα επιλεγμένων περιοχών. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι περιοχές του Ti2p, O1s, N1s, S2p και C1s δεδομένου ότι αυτά είναι τα στοιχεία τα οποία συνθέτουν τις σκόρες. Για την βαθμονόμηση όλων των ενεργειών σύνδεσης (binding energy - BE) χρησιμοποιήθηκε η κορυφή του τυχαίου (σποραδικού) άνθρακα C1s στους 484,5eV. Με βάση την ένταση των κορυφών προσδιορίστηκε η ποσότητα των στοιχείων σε κάθε δείγμα.

Οι σκόρες για την ανάλυση διαμορφώθηκαν σε συμπιεσμένα δισκία (διάμετρος 7mm) με εφαρμογή πίεσεως $\sim 100\text{kg/cm}^2$. Πριν την μέτρηση, εισήχθησαν σε θάλαμο υπερυψηλού κενού και παρέμειναν στους 150°C και βασική πίεση στην περιοχή των 10^{-10} mbar για 12 ώρες. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χωρίς προεργασία των δειγμάτων και μετά από ιοντοβολή με Ar^+ (2keV) σε κενό $9 \cdot 10^{-5}\text{Pa}$ για 45min για καθαρισμό και απομάκρυνση του επιφανειακού άνθρακα.

4.6. Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Η φασματοσκοπία απορρόφησης βασίζεται στη μέτρηση της εξασθένησης της δέσμης φωτός αφού διαπεράσει ένα υλικό ή μετά από την αντανάκλαση του φωτός από μια επιφάνεια του υλικού. Οι μετρήσεις απορρόφησης μπορούν να πραγματοποιηθούν για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος ή για μια περιοχή όπως η υπεριώδης ή/και του ορατού (UV-Vis). Η ενέργεια της ακτινοβολίας UV-Vis είναι αρκετή ώστε να προκαλέσει διέγερση ηλεκτρονίων, δηλαδή μετάβαση από χαμηλότερα σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Το φαινόμενο, που συνοδεύεται από απορρόφηση φωτονίων, παρατηρείται ως εξασθένηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μετά το πέρασμά της μέσα από το υλικό. Η τεχνική αυτή είναι συμπληρωματική του φθορισμού (fluorescence spectroscopy), όπου καταγράφεται η ενέργεια που απελευθερώνεται από την μετάβαση διεγερμένων ηλεκτρονίων στη αρχική τους θέση [295].

Τα φάσματα UV-Vis που λαμβάνονται έχουν περιορισμένη χρησιμότητα για την ταυτοποίηση ουσιών, όμως χρησιμοποιούνται ευρέως για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους σε διαλύματα με την εφαρμογή του νόμου Beer-Lambert:

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot L \quad (4.13)$$

όπου:

A- μετρούμενη απορρόφηση

I_0 – ένταση του προσπίπτοντος φωτός

I – ένταση του φωτός που έχει περάσει από το δείγμα.

L – οπτική διαδρομή του φωτός μέσα στο δείγμα

c – συγκέντρωση της ουσίας που απορροφά

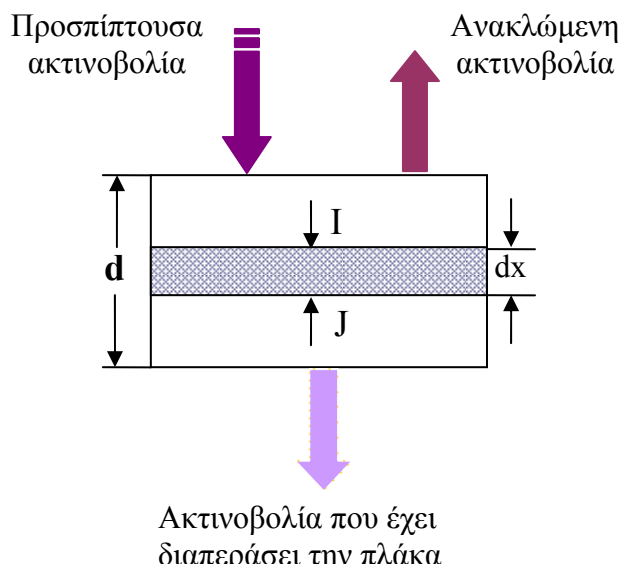
ε – σταθερά μοριακής απορροφητικότητας του διαλύτη.

Επιπλέον, η φασματοσκοπία UV-Vis χρησιμοποιείται για μελέτη οπτικών ή ηλεκτρονικών ιδιοτήτων υμενίων και κόνεων. Τα UV-Vis φάσματα απορρόφησης (Absorption), διέλευσης (Transmittance) ή ανάκλασης (Reflectance) λαμβάνονται με φασματοφωτόμετρο που αποτελείται κυρίως από πηγή φωτός, μονοχρωμάτορα, δειγματοφορέα και ανιχνευτή. Ως πηγή ακτινοβολίας με μήκος κύματος μεταξύ 180nm - 900nm χρησιμοποιούνται λάμπες εκκένωσης δευτερίου (Deuterium, D₂) και βολφραμίου (Tungsten, W) για την περιοχή του υπεριώδους και ορατού, αντίστοιχα. Ο λόγος $\left(\frac{I}{I_0}\right)$ χαρακτηρίζει την διέλευση (T, %) του φωτός, ενώ η απορρόφηση (A, %) εκτιμάται ως $-\log = \frac{T\%}{100\%}$. Φασματοφωτόμετρο εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκληρώσεις δίνει την δυνατότητα να λαμβάνονται φάσματα διαχεόμενης ανακλαστικότητας (diffuse reflectance) στην περίπτωση που το φως ανακλάται από το υλικό εξίσου προς όλες τις κατευθύνσεις.

Για τον χαρακτηρισμό των κόνεων τιτανίας που συμπεριλαμβάνονται σε αυτή τη μελέτη χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού μοντέλο UV-2100 Shimadzu, εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης και πρότυπη επιφάνεια BaSO₄. Εκτός από τον προσδιορισμό της περιοχής ανάκλασης και απορρόφησης των κόνεων τιτανίας, τα φάσματα διαχεόμενης ανακλαστικότητας αποτέλεσαν βάση για την εκτίμηση του εύρους του ενεργειακού χάσματος των υλικών με την μέθοδο Kubelka-Munk.

Για να περιγράψουν την διαδρομή του φωτός στο εσωτερικό ενός υλικού με ιδιότητες διάχυσης, οι Kubelka και Munk (1931) ανέπτυξαν μοντέλο ροών όπου ένα

ομογενές στρώμα με πάχος d χωρίζεται σε τμήματα απειροελαχίστου πάχους dx [296]. Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζονται σχηματικά οι ροές ακτινοβολίας σε ένα συμπαγές υλικό.



Σχήμα 4.2. Σχηματική παράσταση ροών για συμπαγές υλικό με μέγεθος των κρυσταλλιτών συγκρίσιμο ή μικρότερο από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Οι ροές περιγράφονται με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$-dI = -(S + K) \cdot I \cdot dx + S \cdot J \cdot dx \quad (4.14)$$

$$-dJ = -(S + K) \cdot J \cdot dx + S \cdot I \cdot dx \quad (4.15)$$

όπου:

I - η ένταση του φωτός που μετακινείται στο εσωτερικό του δείγματος προς την μη-φωτιζόμενη επιφάνεια,

J - η ένταση του φωτός που μετακινείται στο εσωτερικό του δείγματος προς την φωτιζόμενη επιφάνεια,

S και **K** - οι λεγόμενοι Kubelka-Munk συντελεστές διάχυσης και απορρόφησης, αντίστοιχα οι οποίοι δεν έχουν άμεση φυσική έννοια και εμφανίζονται για να περιγράψουν τις ποσότητες φωτός που έχουν διαχυθεί ή απορροφηθεί ανά μονάδα μήκος διαδρομής του φωτός στο υλικό [296, 297].

Για ακραία περίπτωση άπειρου πάχους του δείγματος όταν η ανάκλαση δεν εξαρτάται από αυτό, η συνάρτηση Kubelka-Munk για κάθε μήκος κύματος εκφράζεται ως εξής:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (4.16)$$

όπου $R_{\infty} = \frac{R_{\text{δείγματος}}}{R_{\text{πρότυπου}}}$. Επομένως

$$\frac{K}{S} = F(R_{\infty}) \text{ είναι η συνάρτηση Kubelka-Munk} \quad (4.17).$$

Όταν ένα υλικό διαχέει πλήρως ο Kubelka-Munk συντελεστής διάχυσης S θεωρείται αμετάβλητος ως προς το μήκος κύματος, ενώ ο Kubelka-Munk συντελεστής απορρόφησης K γίνεται $2a$ [296]. a είναι ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού και εξαρτάται από R_{∞} . Επίσης, ο συντελεστής a συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα E_g του υλικού με την εξίσωση:

$$a \cdot hv = C_1 (hv - E_g)^m \quad (4.18)$$

όπου:

hv - ενέργεια των φωτονίων,

C_1 - σταθερά αναλογικότητας,

m - συντελεστής ο οποίος έχει διαφορετική τιμή ανάλογα τον τύπο μετάβασης των ηλεκτρονίων στο υλικό. Έτσι, για επιτρεπτή άμεση και έμμεση διάβαση των

ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας το m είναι $\frac{1}{2}$ και 2,

αντίστοιχα, ενώ για απαγορευμένη άμεση και έμμεση διάβαση το m είναι $\frac{3}{2}$ και 3,

αντίστοιχα [298].

Το TiO_2 θεωρείται ημιαγωγός έμμεσης απαγορευμένης ζώνης όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι μεγαλύτερο των 5nm. Επομένως, m παίρνει την τιμή 2 και η εξίσωση (4.18) διαμορφώνεται ως εξής:

$$a \cdot hv = C_1 (hv - E_g)^2 \quad (4.19)$$

ή

$$(a \cdot hv)^{1/2} = C_1 (hv - E_g) \quad (4.20).$$

Στην περίπτωση αυτή, το εύρος του ενεργειακού χάσματος εκτιμάται από την προέκταση έως $hv = 0$ του γραμμικού τμήματος που προκύπτει από την τετραγωνική ρίζα της συνάρτησης $(a \cdot hv)$ έναντι της ενέργειας του φωτονίου (hv). Δηλαδή:

$$[F(R_\infty) E]^{1/2} = F(E) \quad (4.21)$$

όπου:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{είναι η λεγόμενη συνάρτηση Kubelka-Munk,}$$

E - ενέργεια των φωτονίων σε eV.

4.7. Εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του TiO₂

Ο φωτοκαταλύτης TiO₂ σε μορφή σκόνης συμμετέχει σε αρκετές διεργασίες ετερογενούς κατάλυσης τόσο σε υγρή όσο και σε αέρια φάση. Παρασκευάζονται στερεά δείγματα τιτανίας ή υδατικά αιωρήματά στα οποία ο καταλύτης έρχεται σε επαφή με οργανικούς ή και ανόργανους ρύπους. Βασικό μειονέκτημα της ετερογενούς κατάλυσης υγρής φάσεως είναι ο διαχωρισμός του καταλύτη από το διάλυμα, ο οποίος είναι απαραίτητος για την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού των υπό επεξεργασία υδάτων και την ανάκτηση του TiO₂ για την συμμετοχή του σε επόμενους καταλυτικούς κύκλους. Ωστόσο, η κατάλυση αυτή προτιμάται επειδή εξασφαλίζει μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής μεταξύ του καταλύτη και του ρύπου. Οι μέθοδοι εκτίμησης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας που εφαρμόζονται στα εργαστήρια ή σε πιλοτικές μονάδες είναι πάρα πολλοί με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να συγκριθούν τα αποτελέσματά τους [299]. Γίνεται προσπάθεια για προτυποποίηση (standardization) των μεθόδων εκτίμησης δραστηριότητας, χωρίς να παραβλέπεται η ιδιαιτερότητα των διαφόρων ρύπων και η αποτελεσματικότητα ενός μοναδικού καταλύτη στην εξουδετέρωσή τους. Ο μηχανισμός, οι συνθήκες και η δραστηριότητα ενός φωτοκαταλύτη είναι ξεχωριστές, και πολλές φορές μοναδικές για κάθε μια οργανική ουσία.

Για να μελετηθεί η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των παρασκευασμένων υλικών διεξάχθηκαν πειράματα φωτοοξειδωσης αέριων ρύπων και υδατοδιαλυτών ρύπων. Στα

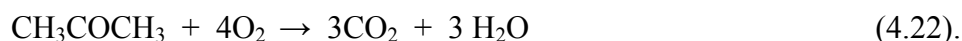
πειράματα αυτά οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια αέριου – στερεού και στην διεπιφάνεια υγρού-στερεού, αντίστοιχα. Ως αέριοι ρύποι χρησιμοποιήθηκαν ακετόνη και οξείδια του αζώτου (NO_x). Ως υδατοδιαλυτούς ρύπους χρησιμοποιήθηκαν το βιοκτόνο mecorprop, dimethylsulfoxide (DMSO) και dichloroacetic acid (DCA). Οι δοκιμές έγιναν υπό υπεριώδη ακτινοβολία (UV-A, «black light») και ακτινοβολία ορατού (visible «white light»).

4.7.1. Φωτοκαταλυτική οξείδωση αέριων ρύπων

4.7.1.1. Οξείδωση ακετόνης έως CO₂

Η ακετόνη (CH₃COCH₃) είναι πολύ διαδεδομένος αέριος ρύπος που προέρχεται από διάφορες βιομηχανικές αλλά και οικιακές χρήσεις. Επιλέχθηκε για να μελετηθεί η δραστικότητα των παρασκευασμένων καταλυτών.

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση της ακετόνης ακολουθεί μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood [21, 69, 73] και εκφράζεται με την αντίδραση:



Η ταχύτητα r της αντίδρασης είναι συνάρτηση της καλυμμένης επιφάνειας θ :

$$r = k\theta = \frac{k \cdot K \cdot c}{(1 + K \cdot c)} \quad (4.23)$$

όπου:

k - σταθερά της αντίδρασης την οποία επηρεάζουν διάφοροι παράγοντες όπως η μάζα του καταλύτη και η ένταση της ακτινοβολίας,

K - σταθερά της προσρόφησης,

c - συγκέντρωση του οργανικού ρύπου.

Λαμβάνοντας υπόψη την χαμηλή αρχική συγκέντρωση της ακετόνης ($c_0 = 400 \text{ppm} = 4,29 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) μπορούμε να αγνοήσουμε την μονάδα $(1 + K \cdot c)$ και η αντίδραση αποκτά φαινόμενη κινητική πρώτης τάξης:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k \cdot K \cdot c = k_a \cdot c \quad (4.24)$$

όπου k_a είναι η φαινόμενη σταθερά της αντίδρασης ψευδο-πρώτης τάξης. Η ολοκληρωμένη μορφή της συνάρτησης $c = f(t)$ είναι:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_a \cdot t \quad (4.25)$$

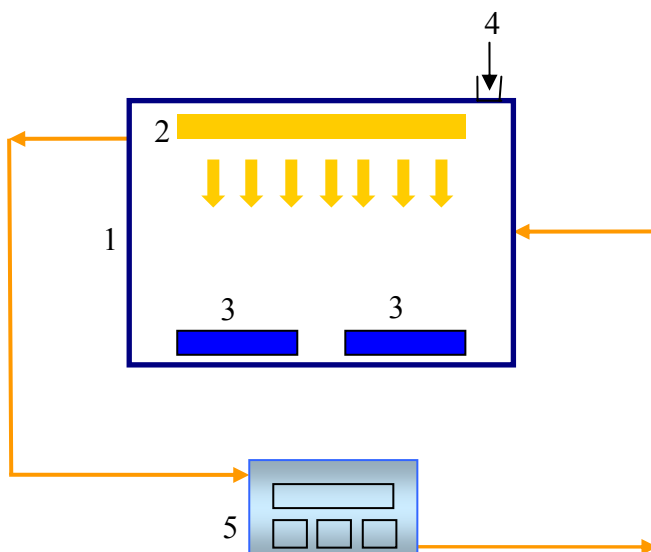
όπου:

C_0 - αρχική συγκέντρωση ακετόνης στον αντιδραστήρα και

C - μετρούμενη συγκέντρωση στην χρονική στιγμή t .

Επομένως, με την εκτίμηση της φαινόμενης σταθερά της αντίδρασης k_a είναι δυνατόν να εκτιμηθεί ποσοτικά η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των κόνεων που συμμετέχουν σ' αυτήν.

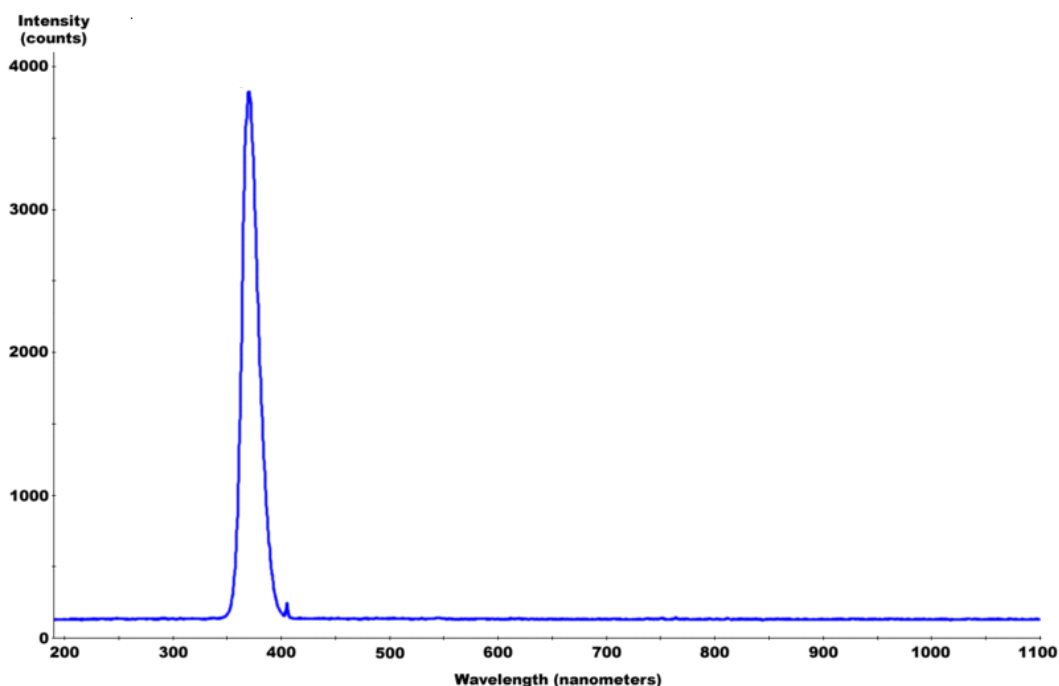
Η σχετική πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3. Είναι απλή και εύχρηστη και αποτελείται από φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα 7000ml συνδεδεμένο με ανιχνευτή Anagas CD95 (Environmental Instruments) για την καταμέτρηση της συγκέντρωσης του CO_2 .



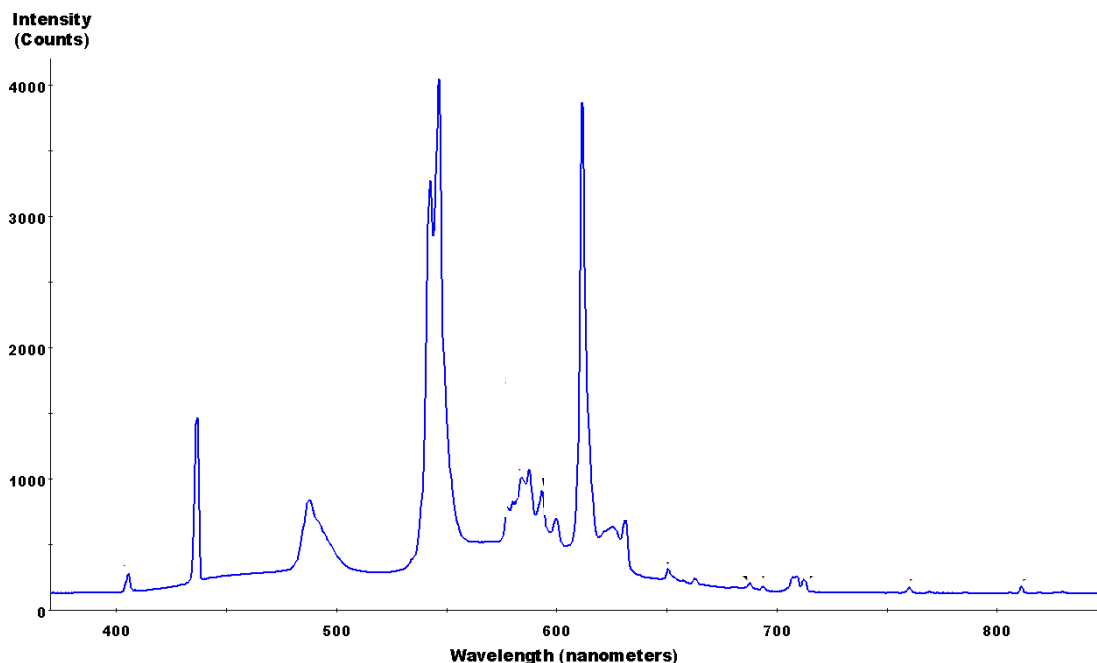
Σχήμα 4.3. Πειραματική διάταξη εκτίμησης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας φωτοευαίσθητων υλικών για διάσπαση ακετόνης: 1 - φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας, 2 - πηγή ακτινοβολίας, 3 - δείγμα φωτοκαταλυτικού υλικού, 4 - παροχή ακετόνης, 5 - μονάδα ανίχνευσης διοξειδίου του άνθρακα.

Για το πείραμα παρασκευάστηκαν υδατικά αιωρήματα τα οποία περιείχαν 0,2g από κάθε σκόνη. Τα αιωρήματα τοποθετήθηκαν σε δισκία Petri με διάμετρο $d = 70\text{mm}$ και ξηράθηκαν στους 90°C για 2 ώρες. Τα δισκία τοποθετήθηκαν στον αντιδραστήρα όταν προηγουμένως έχουν περιέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Η ακετόνη (2ml) εισάγεται στάγδην στο χώρο του αντιδραστήρα και οι ατμοί της φτάνουν σε ισορροπία προσρόφησης-εκρόφησης με τον φωτοκαταλύτη. Μετά την σταθεροποίηση της συγκέντρωσης του CO_2 στο σκοτάδι (~ 400 ppm) η φωτοκαταλυτική αντίδραση ενεργοποιείται με έναρξη της ακτινοβολίας UV(A) ή ορατού.

Για την περιοχή UV-Vis χρησιμοποιήθηκαν τρεις (3) λάμπες 6W, Philips “black light” με εκπομπή ακτινοβολίας μήκους κύματος μεταξύ 400nm - 320nm (ενέργεια φωτονίων μεταξύ 3,10eV- 3,87eV) και κύρια κορυφή στους 365eV. Το φάσμα ακτινοβολίας της λάμπας παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.4. Για την περιοχή του ορατού χρησιμοποιήθηκαν λάμπες “white light” 3x6W, Philips, το φάσμα ακτινοβολίας των οποίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.5. Ο χρόνος ακτινοβολίας για όλα τα δείγματα ήταν 60min. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα καταγράφηκε κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.



Σχήμα 4.4. Φάσμα ακτινοβολίας λάμπας “black light”, Philips.



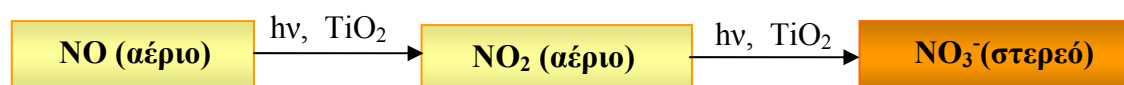
Σχήμα 4.5. Φάσμα ακτινοβολίας λάμπας “white light”, Philips.

4.7.1. 2. Οξείδωση των NO_x

Οι εκπομπές οξειδίων αζώτου στην ατμόσφαιρα επιδρούν άμεσα στο περιβάλλον και στην υγεία των ανθρώπων. Το υποξείδιο του αζώτου (N₂O) είναι σχετικά αδρανές, βρίσκεται σε άφθονες ποσότητες στην ατμόσφαιρα και λόγω της φυσικής του προέλευση δεν θεωρείται ρυπογόνο αέριο [71]. Η ονομασία NO_x αναφέρεται στα δυο από τα πιο δραστικά οξείδια του αζώτου: NO και NO₂. Οι συγκεντρώσεις τους στην ύπαιθρο κυμαίνονται μεταξύ 0,2 – 8 ppm για το NO και 0,1-12 ppm για το NO₂, ενώ στις μεγάλες πόλεις φτάνουν συνολικά έως τα 500 ppm [1, 71]. Η σχετικά υψηλή συγκέντρωση των NO_x στην ατμόσφαιρα των μεγάλων πόλεων είναι μεταξύ των σημαντικότερων ζητημάτων προστασίας του περιβάλλοντος [65]. Τα οξείδια του αζώτου είναι υπεύθυνα για το αστικό νέφος και μαζί με τα οξείδια του θείου συμβάλουν στην πολύ επιβλαβή όξινη βροχή. Η εκπομπή NO_x υπόκειται στους ακριβείς περιβαλλοντικούς κανονισμούς. Εφαρμόζονται

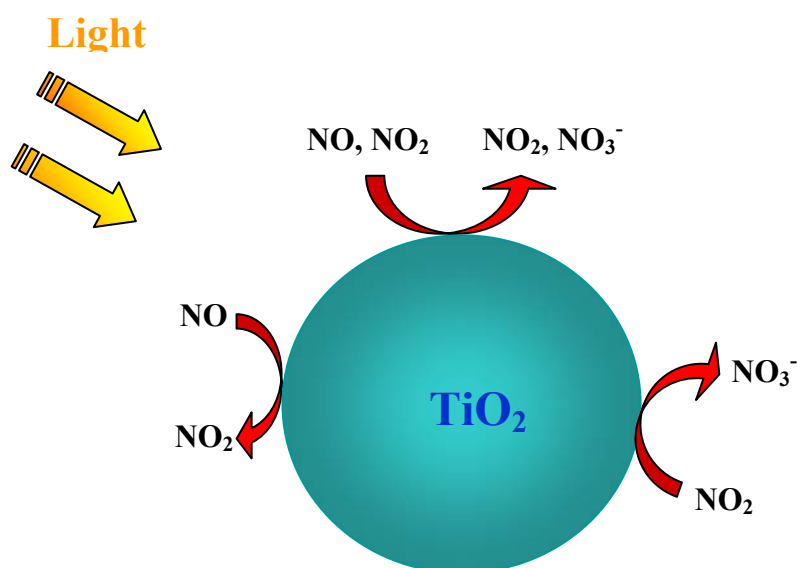
διάφορες τεχνικές καθαρισμού αέρα από NOx όπως: προσρόφιση σε άνθρακα, καταλυτική οξείδωση και η φωτοκαταλυτική οξείδωση [62, 300-303].

Τα NOx (αέρια NO και NO₂) οξειδώνονται δίνοντας στερεά προϊόντα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη με την άμεση απορρόφιση ακτινοβολίας σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία, πίεση, υγρασία). Τα στάδια της φωτοκαταλυτικής μετατροπής του NO και NO₂ είναι τα εξής:



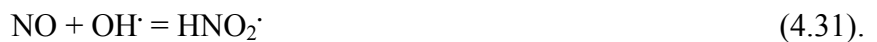
Η διαδικασία αυτή έχει αναπτυχθεί ως πρότυπη μέθοδος (standard method) για την εκτίμηση της δραστηριότητας φωτοκαταλυτικών υλικών διεθνώς [304].

Ο μηχανισμός της οξείδωσης των NOx παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.6. Το NO προσροφάται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και οξειδώνεται δίνοντας NO₂. Το τελευταίο με την σειρά του οξειδώνεται έως στερεό NO₃⁻, το οποίο παραμένει στον καταλύτη ή απομακρύνεται από την επιφάνειά του σε μορφή νιτρικού οξέος ή νιτρικού άλατος.



Σχήμα 4.6. Μηχανισμός οξείδωσης NOx στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη TiO₂.

Οι πιθανές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη TiO_2 είναι [66, 305, 306]:



Η απόδοση του φωτοκαταλυτικού υλικού για καθαρισμό αέρος καθορίζεται από την ποσότητα οξειδίων αζώτου (NO_x) που απομακρύνεται από τον αέρα η οποία (ποσότητα) εκφράζεται με την διαφορά:

$$\text{μείωση } [\text{NO}] - \text{αύξηση } [\text{NO}_2] = \text{σχηματισμός } \text{NO}_3^-$$

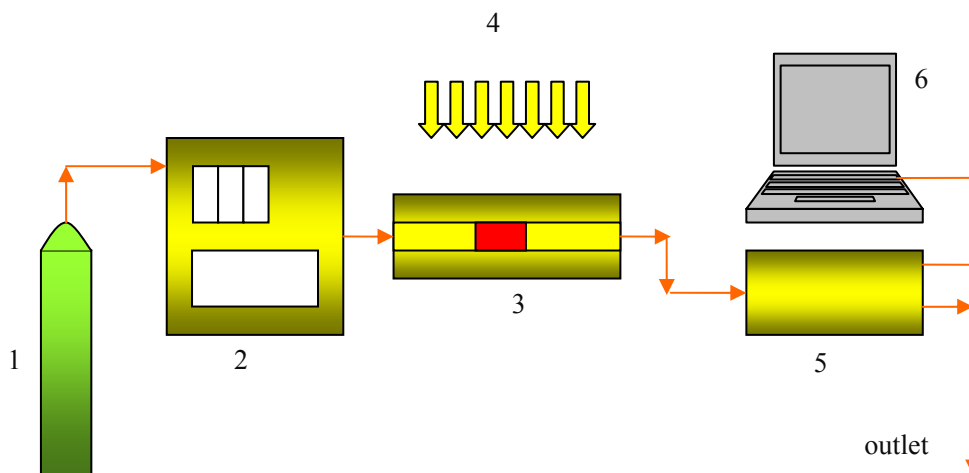
↓

απομάκρυνση NO_x

Ωστόσο, πρέπει υπογραμμιστεί ότι η οξείδωση του NO σε NO_2 είναι επίσης αποτέλεσμα της δραστηριότητας του φωτοκαταλύτη, παρόλο που το NO_2 παραμένει στην αέρια φάση και η συγκέντρωση των NO_x δεν μειώνεται.

Για την παρακολούθηση των συγκεντρώσεων NO , NO_2 και το άθροισμα τους NO_x κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε πειραματική διάταξη που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.7. Πριν την μέτρηση, τα δείγματα τιτανίας με επιφάνεια 25cm^2 παρέμειναν υπό ακτινοβολία UV για 72 ώρες. Ο σκοπός της προκαταρκτικής ακτινοβολίας είναι ο καθαρισμός και η ενεργοποίηση του καταλύτη όπως ορίζει η πρότυπη διαδικασία. Έπειτα, τα δείγματα τοποθετούνται στο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα όπου εισάγεται μίγμα αερίων που περιέχει ~ 1 ppm NO ενώ η συγκέντρωση του NO_2 είναι ~ 0 ppm. Η προσρόφηση και η εκρόφηση των NO_x (NO) στον φωτοκαταλύτη αξιολογείται από τις καμπύλες των συγκεντρώσεών τους στο σκοτάδι. Η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας που εφαρμόζεται είναι $1,0 \text{ mW/cm}^2$ η οποία είναι της τάξεως της έντασης σε εξωτερικό χώρο, ενώ η ένταση της ακτινοβολίας ορατού είναι $2,2 \cdot 10^3 \text{ lux}$ και

είναι συγκρίσιμη με την ένταση που λαμβάνεται σε εξωτερικό χώρο (Ιούνιος μήνας, μεσημέρι, στην περιοχή της νότιας Ευρώπης). Ο χρόνος ακτινοβολίας των δειγμάτων είναι 90 min.



Σχήμα 4.7. Πρότυπη πειραματική διάταξη εκτίμησης φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας φωτοευαίσθητων υλικών για καθαρισμό αέρος από NOx: 1 - μονάδα παροχής αερίου, 2 - μονάδα ελέγχου ροής, 3 - φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας, 4 - πηγή ακτινοβολίας, 5 - μονάδα μέτρησης των συγκεντρώσεων των αερίων, 6 - ΗΥ.

Η φωτοκαταλυτική δραστηρότητα των καταλυτών εκτιμάται ποσοτικά με την φωτονική αποδοτικότητα τους ζ [%] (photonic efficiency) η οποία υπολογίζεται με την εξίσωση:

$$\begin{aligned} \zeta &= \text{αριθμός των μορίων που διασπώνται} / \text{αριθμός των διαθέσιμων φωτονίων} = \\ &= \text{βαθμός διάσπασης} / \text{ροή των φωτονίων στην επιφάνεια} \end{aligned}$$

Η προσπίπτουσα στην επιφάνεια ροή φωτονίων σε $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$I_{\text{hv}} = \frac{I \cdot \lambda}{N \cdot h \cdot c} \quad (4.32)$$

όπου:

I - ένταση της ακτινοβολίας	($I = 1 \text{ mW/cm}^2 = 10 \text{ W/m}^2$),
λ - μήκος κύματος	($\lambda = 350 \cdot 10^{-9} \text{ m}$),
N - αριθμός του Avogadro	($N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),
h - σταθερά του Planck	($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$),
c - ταχύτητα του φωτός	($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$).

Με αντικατάσταση στη σχέση (4.32) έχουμε:

$$I_{\text{hv}} = 2,92 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}).$$

Η επιφάνεια του καταλύτη (S) που ακτινοβολείται στο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα είναι $25 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Επομένως, η προσπίπτουσα στην επιφάνεια αυτή ροή φωτονίων είναι:

$$I_{\text{hv}} \cdot S = (2,92 \cdot 10^{-5}) \cdot (25 \cdot 10^{-4}) = 0,73 \cdot 10^{-7} \text{ mol/s}.$$

Η ταχύτητα ροής του αερίου στην πειραματική διάταξη είναι $0,05 \text{ dm}^3/\text{s}$. Αυτό σημαίνει ότι 480s χρειάζονται για να περάσει 1mol αέριο πάνω από το δείγμα λαμβάνοντας υπόψη ότι 1mol ιδανικού αερίου = 24 dm^3 . Επομένως η συνολική ποσότητα φωτονίων για αυτό το διάστημα είναι:

$$(0,73 \cdot 10^{-7}) \cdot 480 = 35 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

Η φωτονική απόδοση για την διάσπαση του 1mol NO είναι:

$$\begin{aligned} \zeta &= \text{βαθμός διάσπασης} / \text{ροή των φωτονίων στην επιφάνεια} = \\ &= 10^{-6} / 35 \cdot 10^{-6} = 2,86\% \end{aligned}$$

Όταν μετρηθεί μείωση Δ ppm της συγκέντρωσης του NO, τότε η φωτονική απόδοση του φωτοκαταλυτικού υλικού υπολογίζεται με τον τύπο:

$$\zeta_{\Delta} (\%) = \Delta \cdot 2,86 \quad (4.33).$$

Η φωτονική απόδοση των υλικών για τη μείωση της συγκέντρωσης του NO ([NO]), την αύξηση της [NO₂] και την μείωση της [NO_x] υπολογίζεται σε διαφορετικά χρονικά σημεία του πειράματος. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκαν τιμές φωτονικής απόδοσης για:

- την στιγμή της έναρξης της ακτινοβολίας,
- μετά από την σταθεροποίηση των συγκεντρώσεων των αερίων και
- την στιγμή της διακοπής της ακτινοβολίας.

Για την σύγκριση των κόνεων χρησιμοποιήθηκε η τιμή φωτονικής απόδοσης στο τέλος της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.

Με την παραπάνω αλγόριθμο υπολογίστηκε η φωτονική αποδοτικότητα των φωτοκαταλυτών όταν ακτινοβολήθηκαν με φως UV το φάσμα του οποίου ήταν γνωστό (σχεδόν μονοχρωματικό $\lambda = 350 \cdot 10^{-9}$ m). Για την εκτίμηση της δραστηριότητας των κόνεων στο ορατό υπολογίστηκαν οι αλλαγές των συγκεντρώσεων των αερίων σε %, καθώς ήταν γνωστή η ένταση της ακτινοβολίας $2,2 \cdot 10^3$ lux, αλλά όχι το φάσμα της.

4.7.2. Φωτοκαταλυτική διάσπαση υδατοδιαλυτών ρύπων

4.7.2.1. Διάσπαση βιοκτόνου mecorpor

Τα φυτοφάρμακα, μετά την εφαρμογή τους στα φυτά ή στο έδαφος, υφίστανται μια σειρά φυσικών, χημικών και βιολογικών διαδικασιών, ρυπαίνουν το έδαφος και τα νερά και εμφανίζονται σε επικίνδυνες συγκεντρώσεις στα τρόφιμα, το γάλα και τα λιπαρά μέρη του ανθρώπινου σώματος [1]. Στην προσπάθεια μείωσης της συγκέντρωσής τους στο περιβάλλον η φωτοκατάλυση αναδεικνύεται η πλέον κατάλληλη λόγω της αποτελεσματικότητά της στις εξουδετέρωση επικίνδυνων ρύπων σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ppm, ppb). Το βιοκτόνο mecorpor επιλέχθηκε να εξεταστεί για την φωτοκαταλυτική διάσπασή του λόγω της ευρείας χρήσης του. Είναι ένα από τα φυτοφάρμακα που βρίσκονται πιο συχνά στα πόσιμα και όμβρια ύδατα [307, 308].

Για τις ανάγκες του πειράματος, εμπορικό προϊόν mecorpor (“Zupa”) με καθαρότητα 98% υποβλήθηκε σε ανακρυστάλλωση σε διάλυμα νερού-αιθανόλης με αναλογία 1:1v/v. Κατόπιν, παρασκευάστηκε διάλυμα με δισ-απεσταγμένο νερό και συγκέντρωση του mecorpor $2,7 \text{ mmol} / \text{dm}^3$. Πριν την έναρξη της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας τα αιωρήματα που περιείχαν καταλύτη $1 \text{ mg} / \text{cm}^3$ αναδεύθηκαν σε λουτρό υπερήχων (sonication) για 15min με σκοπό την ομογενοποίησή τους και η θερμοκρασία τους σταθεροποιήθηκε στους $40 \pm 0,5^\circ \text{C}$.

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε κυψελίδα (όγκος του δείγματος 20 cm^3 , κατασκευασμένη από γυαλί Pyrex και εξοπλισμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, εξωτερικό ψυκτήρα νερού και παράθυρο από απλό γυαλί στο οποίο επικεντρώνεται η δέσμη φωτός.

Η ακτινοβολήση με UV έγινε με χρήση υψηλής-πίεσεως λαμπτήρα υδραργύρου 125W Philips, HPL-N με μέγιστη εκπομπή στα 366nm με κατάλληλο κοίλο κάτοπτρο. Ως

πηγή ακτινοβολίας ορατού χρησιμοποιήθηκε λάμπα αλογόνου 50W Philips με φίλτρο αποκοπής ακτινοβολίας με $\lambda < 400$ nm. Κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης, τα αιωρήματα βρίσκονταν υπό ανάδευση με σταθερή ταχύτητα και φυσικό για το mecoporop pH $\sim 2,8$, ενώ οι αλλαγές στο pH παρακολουθούνταν με glass electrode (pH-Electrode SenTix 20, WTW) συνδεδεμένος με pH-μετρητή.

Η μελέτη της κινητικής της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του mecoporop πραγματοποιήθηκε με High-Pressure Liquid Chromatography (HPLC). Δείγματα 0,25ml από το διάλυμα υπό παρακολούθηση πάρθηκαν στην αρχή και κατά την διάρκειά της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας σε τακτά χρονικά διαστήματα. Αραιώθηκαν (έως 10ml) με δις-απεσταγμένο νερό, φιλτραρίστηκαν (Millipore, Millex-GV, 0.22 μ m) και εισήχθησαν (20 μ l) στο Agilent Technologies 1100 Series liquid chromatograph. Χρησιμοποιήθηκε κολόνα Eclipse XDB-C18 και ο ανιχνευτής UV-Vis ήταν ρυθμισμένος στα 228nm.

Τα δείγματα για την φασματοφωτομετρική ανάλυση παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως και για την ανάλυση HPLC και τα φάσματα (από 200 έως 400nm) καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο Secomam Anthelie Advanced 2. Η κινητική της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του mecoporop μελετήθηκε στα 228nm.

4.7.2.2. Μετατροπή TOC σε διάλυμα DMSO και DCA

Ολικός οργανικός άνθρακας (total organic carbon) είναι το ποσό του άνθρακα (C) που δεσμεύεται σε μια οργανική ένωση. Χρησιμοποιείται συχνά ως δείκτης ποιότητας του νερού. Προσδιορίζεται με καύση ποσότητας νερού ή διαλύματος, το οποίο εισάγεται σε στήλη με καταλύτη σε υψηλή θερμοκρασία, και καταγράφεται η ποσότητα CO₂ που παράγεται. Ο TOC εκφράζεται σε mg/dm³.

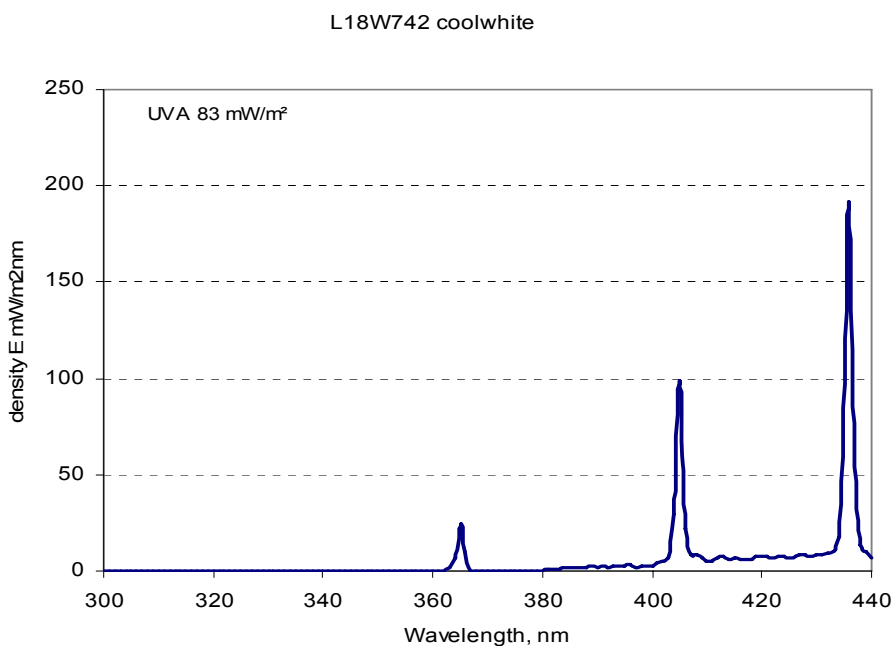
Η φωτοκαταλυτική μεταβολή του TOC σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν τις οργανικές ουσίες Dimethylsulfoxide (DMSO) και Dichloroacetic acid (DCA) ξεχωριστά, μετρήθηκε με σκοπό να εκτιμηθεί η δραστηριότητα των παρασκευασμένων φωτοκαταλυτών σε υγρή φάση.

DMSO: Παρασκευάστηκε αρχικό διάλυμα DMSO σε απεσταγμένο νερό με συγκέντρωση 0,5M. Οι σκόνες τιτανίας τοποθετήθηκαν στους φωτοκαταλυτικούς αντιδραστήρες (χωρητικότητας 250ml) και αναμίχθηκαν με 200ml απεσταγμένο νερό. Η απαιτούμενη ποσότητα από το αρχικό διάλυμα DMSO προστέθηκε στους αντιδραστήρες

έτσι ώστε να επιτευχθεί τελική συγκέντρωση του ρύπου 1mM. Πριν την έναρξη της ακτινοβολίας, τα αιωρήματα αναδεύτηκαν για 30min στο σκοτάδι για ομογενοποίηση. Η συγκέντρωση του καταλύτη 1g/ dm³ επιλέχτηκε μετά από σχετικό προκαταρκτικό πείραμα.

DCA: Αρχικά παρασκευάστηκαν δυο διαλύματα με KNO₃ και DCA με συγκεντρώσεις 10mM και 500mM, αντίστοιχα. Ίσες ποσότητες (200ml) από το διάλυμα KNO₃ τοποθετήθηκαν στους φωτοκαταλυτικούς αντιδραστήρες όπου προστέθηκαν και οι σκόνες τιτανίας. Τα αιωρήματα αναδεύτηκαν για 30min στο σκοτάδι και έπειτα, σε κάθε αντιδραστήρα προστέθηκε η απαιτούμενη ποσότητα από το διάλυμα DCA για να επιτευχθεί συγκέντρωση του ρύπου 1mM. Η συγκέντρωση των καταλυτών 5g/dm³ στο αιώρημα επιλέχθηκε με βάση βιβλιογραφικές αναφορές για το DCA [309, 310].

Για την ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκε λάμπα L18W742 Coolwhite με εκπομπή στην περιοχή του UV(A). Το φάσμα της λάμπας παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8.



Σχήμα 4.8. Φάσμα ακτινοβολίας λάμπας L18W742 coolwhite.

Όλα τα διαλύματα ακτινοβολήθηκαν για 48 ώρες υπό ανάδευση. Δείγματα πάρθηκαν ανά τακτά χρονικά διαστήματα, φυγοκεντρήθηκαν και αναλύθηκαν με μηχανήμα TOC 5000, Shimadzu.

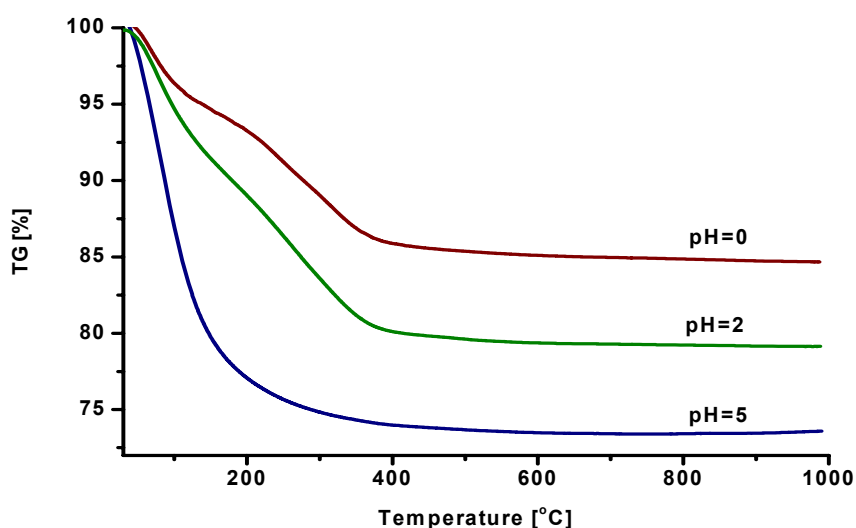
5. Αποτελέσματα και συζήτηση

5.1. Παρασκευή και δομή της τιτανίας

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η επίδραση του pH και της προσθήκης τριαιθυλαμίνης κατά την παρασκευή των στερεών με τη μέθοδο sol-gel. Επίσης μελετάται η διάσπαση σε στερεή φάση των τροποποιητών ουρίας (U), θειουρίας (TH) και θειοκυανικό αμμώνιο (ATC) και η επίδρασή τους στη δομή της τιτανίας. Τέλος, παρουσιάζεται η επίδραση της επεξεργασίας με αέρια αμμωνία στη δομή της τιτανίας.

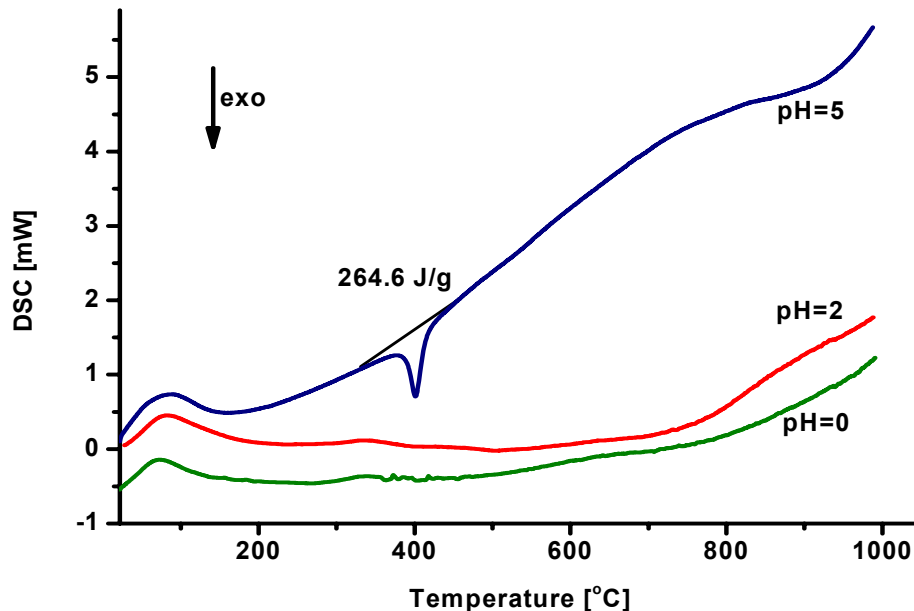
5.1.1. Επίδραση του pH και της παρουσίας της τριαιθυλαμίνης

Οι καμπύλες TG των παρασκευασθέντων ωμών δειγμάτων σε διαφορετικά pH χωρίς μικροπρόσθετα δίνονται στο Σχήμα 5.1.1, από το οποίο παρατηρούμε ότι η ελάττωση του pH έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της συνολικής απώλειας μάζας. Παράλληλα τα στάδια που πραγματοποιείται η απώλεια μάζας διαφοροποιούνται. Η παρασκευή τιτανίας σε pH =5 φαίνεται να γίνεται σε ένα κύριο βήμα, ενώ η ελάττωση του pH έχει σαν αποτέλεσμα την σε δυο κύρια βήματα διάσπαση των ωμών δοκιμίων. Σε όλες τις περιπτώσεις η απώλεια βάρους ολοκληρώνεται στους ~650°C, όμως το κύριο μέρος της διαδικασίας λαμβάνει χώρα πριν τους 400°C. Αυτός ήταν ένας από τους λόγους που η θερμοκρασία 400°C επιλέχτηκε ως θερμοκρασία πύρωσης της γέλης για την παρασκευή καθαρής τιτανίας.



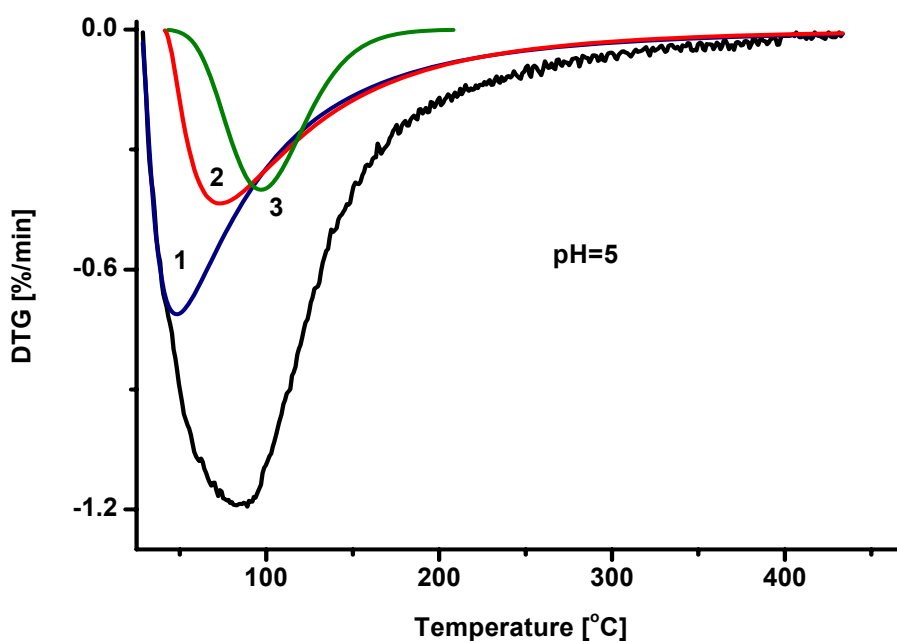
Σχήμα 5.1.1. Καμπύλες TG μη-τροποποιημένης τιτανίας παρασκευασμένη σε διαφορετικά pH. Η τιμή του pH αναγράφεται και αντιστοιχεί στα δείγματα 5-TiO₂, 2-TiO₂ και 0-TiO₂.

Οι αντίστοιχες καμπύλες DSC των ωμών μη-τροποποιημένων δειγμάτων δίνονται στο Σχήμα 5.1.2. Όλες οι καμπύλες στην περιοχή θερμοκρασιών 20-150°C παρουσιάζουν ένα ενδόθερμο στάδιο διάσπασης που οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας και άλλων πτητικών οργανικών ενώσεων. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες το δείγμα 5-TiO₂ (pH=5) εμφανίζει μια χαρακτηριστική ενδόθερμη τάση. Στους ~400°C υπάρχει μια σχετικά οξεία εξώθερμη κορυφή που οφείλεται στην κρυστάλλωση της παραγόμενης άμορφης τιτανίας σε ανατάση. Η ολοκλήρωση της κορυφής έδωσε ενθαλπία μετατροπής ΔH=264,6 J/g. Υποθέτοντας ότι μετά το τέλος της μετατροπής αυτής στο δείγμα υπήρχε μόνο κρυσταλλικός ανατάσης (MB=79,87), τότε η ενθαλπία κρυστάλλωσης του ανατάσης ισούται με 21,13 kJ/mol. Στις καμπύλες DSC με pH<5 δεν εμφανίζεται η κορυφή της κρυστάλλωσης του ανατάσης, πιθανώς λόγω της μειωμένης ποσότητας του άμορφου ανατάσης. Η παραπάνω παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία, όπου σε συνθήκες πήξης της γέλης χαμηλού pH (κάτω των 5) οι τελικές σκόνες έχουν μικτή κρυσταλλική δομή με αναλογία ανατάση/ρουτίλιο να μειώνεται με την μείωση του pH. Εξώθερμη τάση εμφανίζεται στις καμπύλες DSC των δειγμάτων 2-TiO₂ και 0-TiO₂ μετά τους ~750°C.



Σχήμα 5.1.2. Καμπύλες DSC μη-τροποποιημένης τιτανίας παρασκευασμένη σε διαφορετικά pH. Η τιμή του pH 5, 2, και 0 που αναγράφεται αντιπροσωπεύει τα ωμά δείγματα 5-TiO₂, 2-TiO₂ και 0-TiO₂ αντίστοιχα.

Για την ακριβή εύρεση τόσο των βημάτων/σταδίων που λαμβάνει χώρα η οξείδωση των ωμών δειγμάτων, όσο και το ποσοστό αυτής, εξήχθησαν οι αντίστοιχες καμπύλες DTG, στις οποίες έγινε αποσυνέλιξη των επί μέρους κορυφών. Η αποσυνέλιξη για το ωμό δείγμα 5-TiO₂ δίνεται στο Σχήμα 5.1.3 και τα αποτελέσματα στον Πίνακα 5.1.1.



Σχήμα 5.1.3. Αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος 5-TiO₂.

Πίνακας 5.1.1. Αποτελέσματα της αποσυνέλιξης της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος 5-TiO₂

α/α κορυφής	Απώλεια %	Onset °C	T _{max} °C	Endset °C
1	13,36	28	48	134
2	9,69	43	73	181
3	4,54	60	97	148
Σύνολο	27,59			

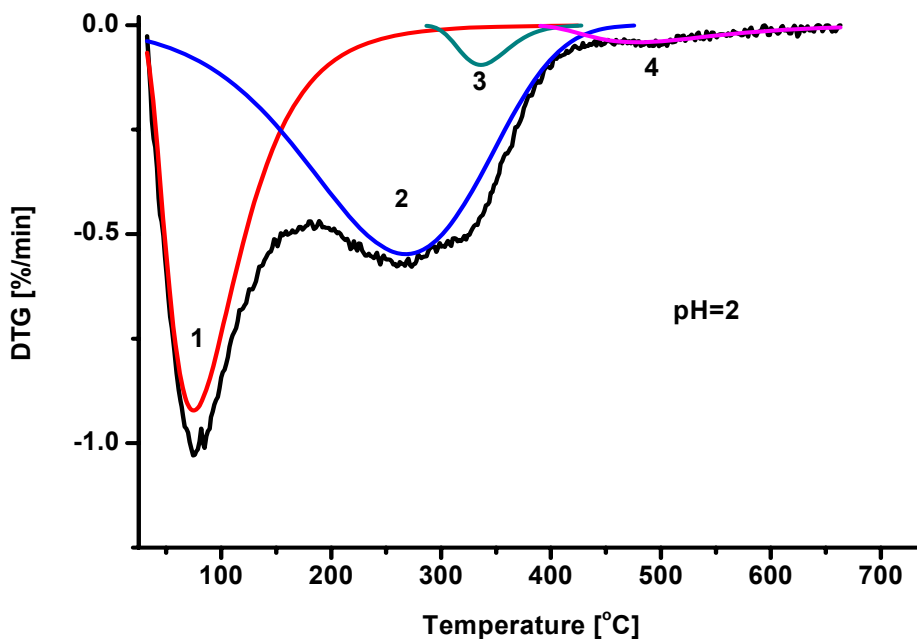
Η αποσυνέλιξη έδειξε ότι η διάσπαση λαμβάνει χώρα σε τρία στάδια. Το πρώτο στάδιο αντιστοιχεί στην απομάκρυνση της υγρασίας και των πτητικών οργανικών ενώσεων,

ενώ τα άλλα δυο στην αφυδροξυλίωση-“πολυμερισμό” (πολυσυμπύκνωση) της πηκτής, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η τελευταία παρατήρηση υποδηλώνει την ύπαρξη δυο διαφορετικών δομικών υδροξυλίων στην πηκτή. Χαρακτηριστικό είναι οι σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες που λαμβάνουν χώρα οι μετατροπές αυτές (Πίνακας 5.1). Η απώλεια μάζας στα δυο αυτά στάδια είναι 14,23%, ενώ της υγρασίας/πτητικών 13,36%. Λαμβάνοντας υπ’ όψη ότι η αφυδροξυλίωση-“πολυμερισμός” λαμβάνει χώρα μέσω της αντίδρασης (5.1), για μηδενικό αρχικά πολυμερισμό ($x = 0$) η θεωρητική απώλεια μάζας θα ήταν 31,09%. Στην παρασκευή του δείγματος 5-TiO₂ η κανονικοποιημένη απώλεια των δυο τελευταίων σταδίων είναι 16,42 % [14,23x100/(100-13,36)=16,42]. Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να υποθέσουμε ότι ο αρχικά “βαθμός πολυμερισμού” είναι: $(16,42/31,09) \times 100 \approx 47\%$.

Τα αποτελέσματα της αποσυνέλιξης της καμπύλης DTG του δείγματος που παρασκευάστηκε σε pH = 2 δίνονται στο Σχήμα 5.1.4 και στον Πίνακα 5.1.2. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το πρώτο βήμα που αντιστοιχεί στην απομάκρυνση της υγρασίας/πτητικών ενώσεων λαμβάνει χώρα περίπου στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών με το δείγμα 5-TiO₂. Αντίθετα η αφυδροξυλίωση-“πολυμερισμός” λαμβάνει χώρα σε δυο αλληλοεπικαλυπτόμενα στάδια και ένα μικρότερο στάδιο σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες. Η απώλεια μάζας είναι μικρότερη ($11,31+0,54+0,64 = 12,49\%$) από την αντίστοιχη διεργασία του δείγματος 5-TiO₂.

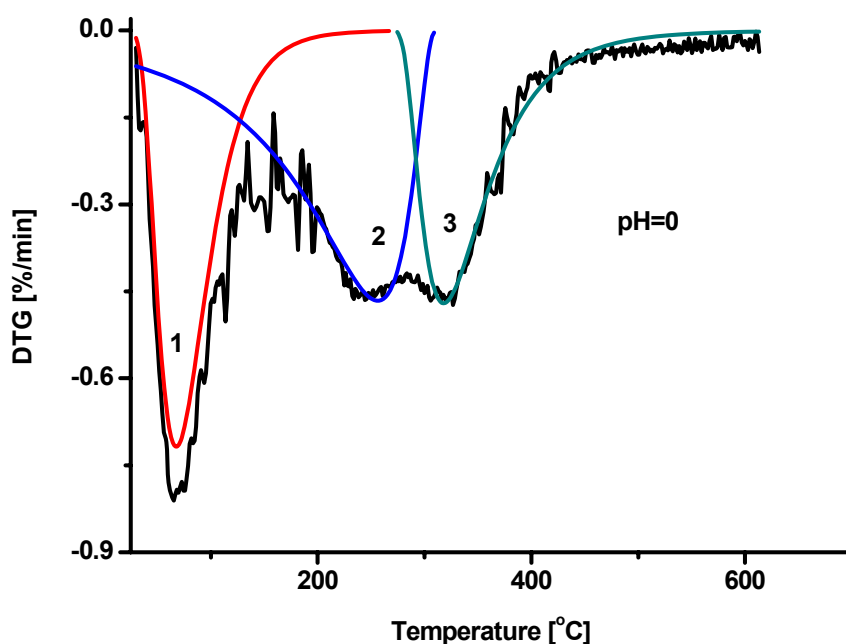


Σχήμα 5.1.4. Αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος 2-TiO₂.

Πίνακας 5.1.2. Αποτελέσματα της αποσυνέλιξης της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος 2-TiO₂

α/α κορυφής	Απώλεια %	Onset °C	T _{max} °C	Endset °C
1	8,31	33	75	166
2	11,31	82	268	408
3	0,54	298	336	387
4	0,64	398	478	634
Σύνολο	20,80			

Ακολουθώντας το ίδιο σκεπτικό με το προηγούμενο δείγμα μπορούμε να υπολογίσουμε τον αρχικό “βαθμό πολυμερισμού” περίπου 56%. Με την ελάττωση του pH στην τιμή μηδέν (Σχήμα 5.1.5, Πίνακας 5.1.3) τα δυο στάδια της αφυδροξυλίωσης-“πολυμερισμού” γίνονται πλέον διακριτά στις ίδιες περίπου περιοχές θερμοκρασιών με αυτό του δείγματος 2-TiO₂, με μικρότερη όμως απώλεια μάζας (7,31+4,10 = 11,41%) και αρχικό “βαθμό πολυμερισμού” περίπου 62%.

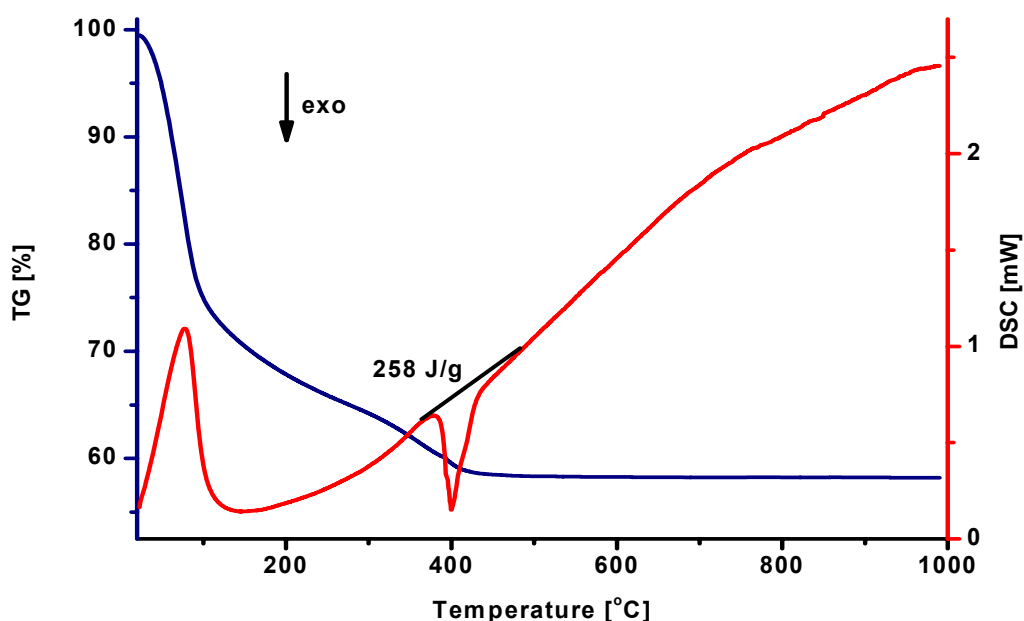


Σχήμα 5.1.5. Αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος 0-TiO₂.

Πίνακας 5.1.3. Αποτελέσματα της αποσυνέλιξης της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος 0-TiO₂

<i>α/α κορυφής</i>	<i>Απώλεια %</i>	<i>Onset °C</i>	<i>T_{max} °C</i>	<i>Endset °C</i>
1	4,53	35	68	130
2	7,31	100	256	306
3	4,10	280	318	406
Σύνολο	15,94			

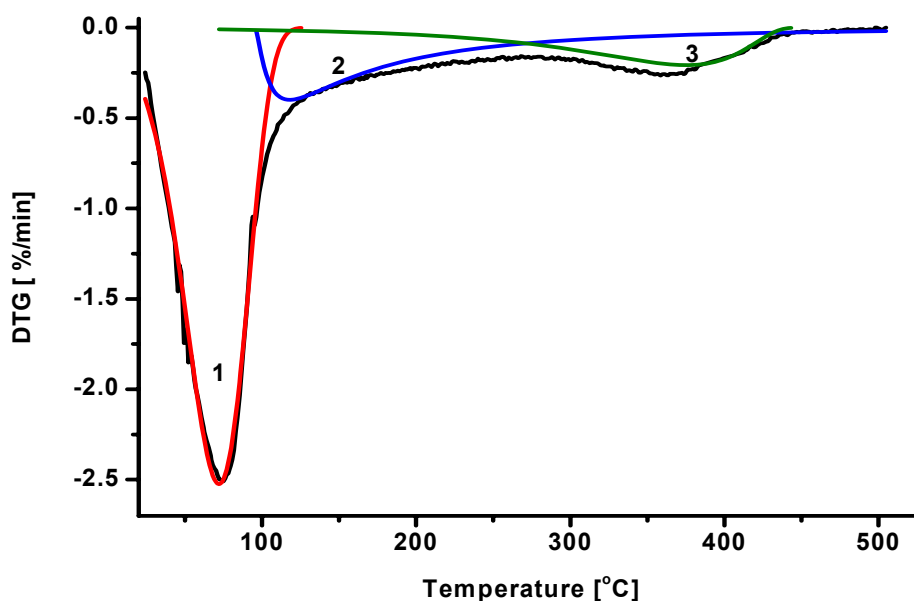
Οι καμπύλες TG και DSC του παρασκευασθέντος ωμού δείγματος σε pH = 5 με προσθήκη TEA δίνεται στο Σχήμα 5.1.6. Η απώλεια μάζας της παρασκευομένης τιτανίας σε pH = 5 με προσθήκη TEA φαίνεται να γίνεται σε δυο κύρια βήματα. Η συνολική απώλεια μάζας είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή χωρίς την παρουσία TEA και ολοκληρώνεται στους ~500°C. Αυτή ήταν η θερμοκρασία που επιλέχτηκε για την πύρωση της γέλης τιτανίας.



Σχήμα 5.1.6. Καμπύλες TG και DSC για τροποποιημένη με TEA τιτανία.

Η καμπύλη DSC στην περιοχή θερμοκρασιών 20-150°C παρουσιάζει ένα ενδόθερμο στάδιο διάσπασης που οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας και άλλων πτητικών οργανικών ενώσεων. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες εμφανίζει μια χαρακτηριστική ενδόθερμη τάση. Στους ~400°C υπάρχει μια σχετικά οξεία εξώθερμη κορυφή που οφείλεται στην κρυστάλλωση του παραγομένου άμορφου ανατάσης. Η ολοκλήρωση της κορυφής έδωσε ενθαλπία μετατροπής $\Delta H=258$ J/g. Υποθέτοντας ομοίως και στο ανωτέρω διάγραμμα ότι στο τέλος της μετατροπής αυτής υπήρχε μόνο κρυσταλλικός ανατάσης (MB=79,87), τότε η ενθαλπία κρυστάλλωσης του ανατάσης, στην περίπτωση της παρουσίας TEA, είναι 20,60 kJ/mol.

Για την ακριβή εύρεση τόσο των βημάτων/σταδίων που λαμβάνει χώρα η διάσπαση των ωμού δείγματος TEA-TiO₂, όσο και το ποσοστό αυτής, έγινε η αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG, η οποία δίνεται στο Σχήμα 5.1.7 και τον Πίνακα 5.1.4. Η αποσυνέλιξη έδειξε ότι η διάσπαση λαμβάνει χώρα σε τρία στάδια. Το πρώτο στάδιο αντιστοιχεί στην απομάκρυνση της υγρασίας και των πτητικών οργανικών ενώσεων, ενώ τα άλλα δυο στην αφυδροξυλίωση -“πολυμερισμού” της πηκτής, σύμφωνα με την αντίδραση 5.1 και την διάσπαση της TEA που προστέθηκε.



Σχήμα 5.1.7. Αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος TEA-TiO₂.

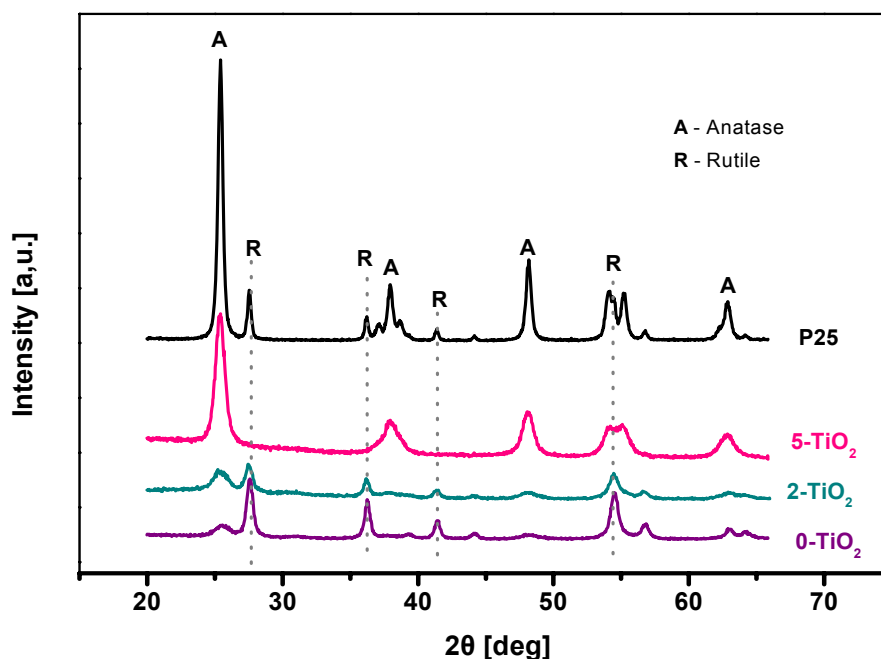
Πίνακας 5.1.4. Αποτελέσματα της αποσυνέλιξης της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος TEA-TiO₂

α/α κορυφής	Απώλεια %	Onset °C	T_{max} °C	Endset °C
1	26,22	25	72	106
2	10,62	96	118	231
3	6,45	218	375	435
Σύνολο	43,29			

Η απώλεια μάζας στα δυο τελευταία στάδια είναι 17,07%, ελαφρά μεγαλύτερη αυτής του δείγματος 5-TiO₂, ενώ της υγρασίας/πτητικών 26,22%, δηλαδή σχεδόν διπλάσιο του αντίστοιχου δείγματος χωρίς TEA (13,36%). Λαμβάνοντας υπ' όψη, αφ' ενός ότι η συνολική απώλεια είναι 43,29% και ότι το απομένον ποσό 56,71% αποτελείται από TiO₂ (MB=79,87) και αφ' ετέρου ότι η TEA (MB=101,1) ήταν 10πλάσια σε mol από ότι το TEOTi, τότε αν όλη η ποσότητα της TEA παρέμενε στο δείγμα στα 56,71g TiO₂, θα πρέπει να ήταν ίση με $(56,71/79,87) \times 10 \times 101,1 = 717,8\text{g}$. Δηλαδή, το μεγαλύτερο ποσοστό της TEA απομακρύνεται με την ξήρανση, λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού αυτής (b.p. = 89,7°C, [311]). Η

απομένουσα ποσότητα TEA θα πρέπει να συνδέεται με χημικούς δεσμούς, αφού η διάσπαση του τρίτου σταδίου λαμβάνει χώρα σε περιοχή θερμοκρασιών αρκετά υψηλότερη σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα 5-TiO₂. Επίσης, θα πρέπει να προσδίδει στην πηκτή υγροσκοπικότητα και έτσι το πρώτο στάδιο, στο οποίο κυρίως απομακρύνεται η υγρασία, διπλασιάζεται σε σχέση με το δείγμα 5-TiO₂. Το υδροχλωρικό άλας της TEA παρουσιάζει υγροσκοπικότητα και διασπάται στους 261°C [312].

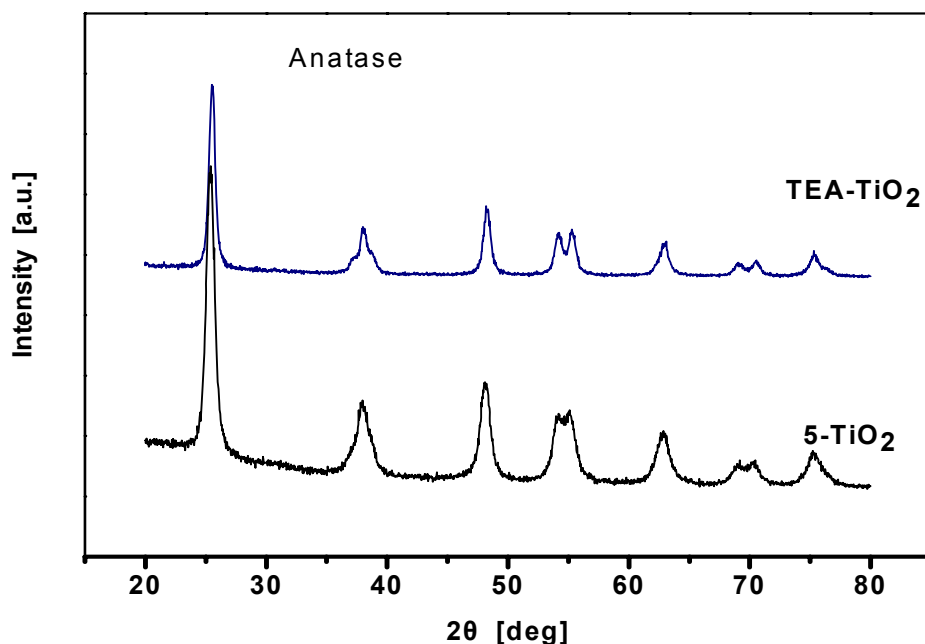
Τα διαγράμματα XRD των ψημένων στους 400°C μη-τροποποιημένων δειγμάτων και της μη-τροποποιημένης εμπορικής τιτανίας P25 δίνονται στο Σχήμα 5.1.8. Το δείγμα που παρασκευάστηκε σε pH = 5 έχει μοναδική φάση αυτή του ανατάση με σχετικά καλή κρυστάλλωση. Με την αύξηση της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων (ελάττωση του pH) ευνοείται ο σχηματισμός διφασικού συστήματος ανατάση/ρουτιλίου, η ποσότητα του ρουτιλίου αυξάνει με την ελάττωση του pH. Διφασική είναι και η σύσταση της εμπορικής P25, όπως αναμένεται και από την βιβλιογραφία [116].



Σχήμα 5.1.8. Διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για μη-τροποποιημένες σκόνες τιτανίας παρασκευασμένες σε διαφορετικό pH και της εμπορικής P25.

Η παρουσία της TEA κατά την παρασκευή της τιτανίας δεν επιφέρει αξιοσημείωτες μεταβολές στην κρυσταλλική δομή αυτής, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.1.9.

Η αναλογία των κρυσταλλικών φάσεων ανατάση/ρουτίλιου και το μέγεθος των κρυσταλλιτών που υπολογίστηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.5. Η συμμετοχή του ρουτίλιου στα παρασκευασμένα σε χαμηλό pH δείγματα (2-TiO_2 και 0-TiO_2) είναι μεγαλύτερη απ' ό τι στο 5-TiO_2 χωρίς όμως να φτάνει 100%. Αυτό αποδίδεται στη σχετικά χαμηλή θερμοκρασία πύρωσης (400°C) που εφαρμόστηκε. Η σύσταση της P25 εμφανίζεται πιο πλούσια σε ανατάση (~87% ανατάση και ~12% ρουτίλιο) απ' ό τι συνήθως αναφέρεται (~75% ανατάση και ~25% ρουτίλιο [4, 116]). Ωστόσο, πρόσφατες αναφορές άλλων εργαστηρίων [51, 313] συμφωνούν με το αποτέλεσμα που αποκομίστηκε. Η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών στο δείγμα TEA-TiO₂ είναι μεγαλύτερη αυτής του δείγματος 5-TiO_2 και σχετίζεται με την αυξημένη θερμοκρασία πύρωσης (500°C) που εφαρμόστηκε για την καύση και απομάκρυνση της TEA.

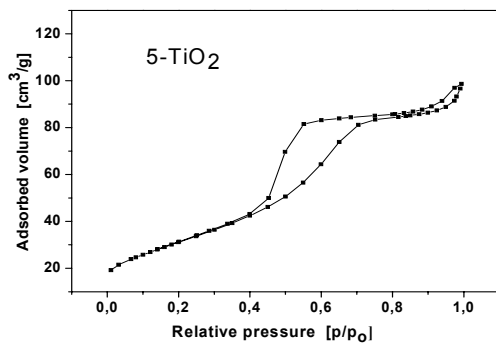


Σχήμα 5.1.9. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για τροποποιημένη με TEA τιτανία (δείγμα TEA-TiO₂) σε σύγκριση με την αντίστοιχη μη-τροποποιημένη (δείγμα 5-TiO₂).

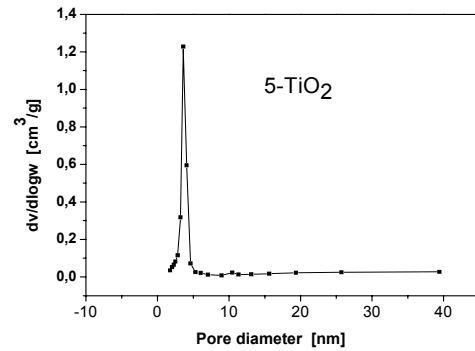
Πίνακας 5.1.5. Μέση διάμετρος (*d*) των κρυσταλλιτών και κρυσταλλική σύσταση (*W*) κόνεων τιτανίας: μη-τροποποιημένη παρασκευασμένη σε διαφορετικό pH (δείγματα 0-TiO₂, 2-TiO₂, 5-TiO₂), εμπορική P25 και τροποποιημένη με TEA (δείγμα TEA-TiO₂)

Δείγμα	0-TiO ₂	2-TiO ₂	5-TiO ₂	P25	TEA-TiO ₂
d [nm]	A : 6,6 R : 20,3	A : 6,8 R : 15,9	A : 9,3 -	A : 19,9 R : 27,2	A : 12,4
W [%]	A : 16,8 R : 83,2	A : 35,1 R : 64,9	A : 100 -	A : 87,3 R : 12,7	A : 100

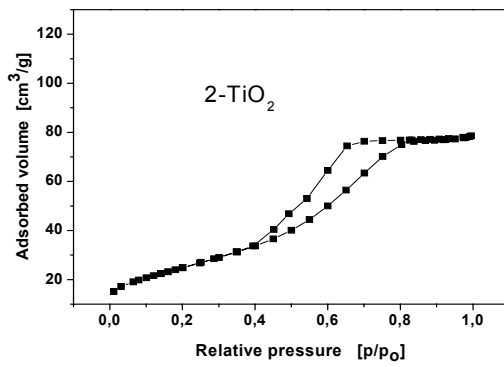
Στο Σχήμα 5.1.10 (α, β) δίνονται η ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου και κατανομής πόρων της πυρωμένης κόνης 5-TiO₂. Παρατηρείται ότι η μορφή των καμπυλών προσρόφησης – εκρόφησης είναι χαρακτηριστική καμπύλη μεσοπορώδους υλικού, εμφανίζουν δε βρόγχο υστέρησης τύπου H2. Η ειδική επιφάνεια για το δείγμα 5-TiO₂ υπολογίστηκε σε 113,7 m²/g ενώ η κατανομή πόρων παρουσιάζει μέγιστο σε διάμετρο ~50 Å (Πίνακας 5.1.6). Η ελάττωση του pH δεν μεταβάλλει την μορφή των καμπυλών προσρόφησης – εκρόφησης, όμως έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση του βρόγχου υστέρησης σε μεγαλύτερη περιοχή σχετικών πιέσεων (Σχήμα 5.1.10 (γ, δ) και (ε, ζ) για τα δείγματα 2-TiO₂ και 0-TiO₂ αντίστοιχα). Η ειδική επιφάνεια ελαττώνεται σημαντικά ενώ η μέγιστη τιμή των πόρων αυξάνει με την ελάττωση του pH.



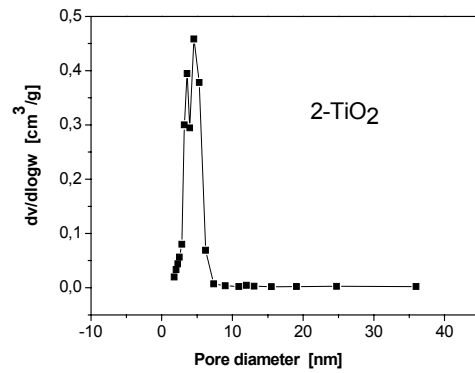
(α)



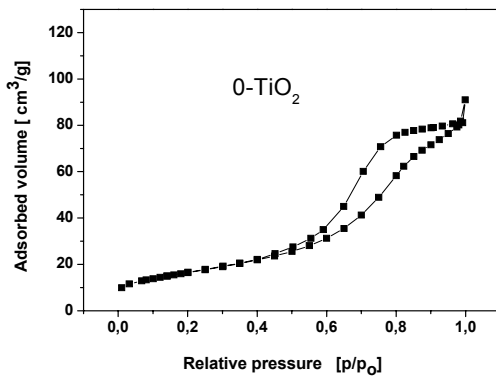
(β)



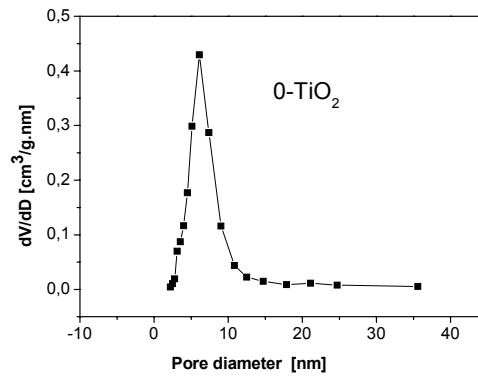
(γ)



(δ)



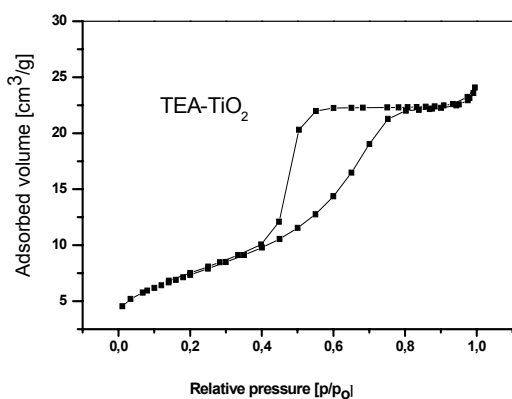
(ε)



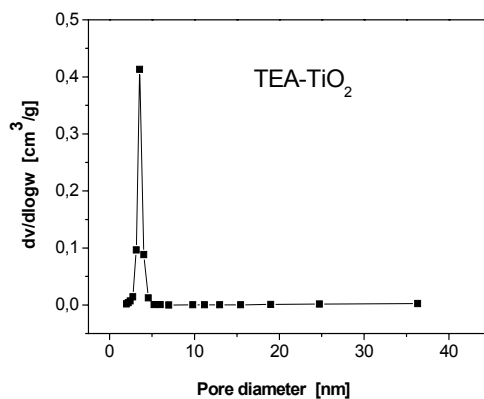
(ζ)

Σχήμα 5.1.10. Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου και κατανομής πόρων για σκόνες μη-τροποποιημένης τιτανίας, δείγματα 5-TiO₂ (α, β), 2-TiO₂ (γ, δ), και 0-TiO (ε, ζ).

Η προσθήκη της TEA έδωσε παρόμοιας μορφής καμπύλης προσρόφησης – εκρόφησης (Σχήμα 5.1.11), όμως η ειδική επιφάνεια ήταν πολύ μικρότερη ($26,6 \text{ m}^2/\text{g}$, Πίνακας 5.1.6) αυτής του 5-TiO₂. Αυτό αποδίδεται στην παρουσία του οργανικού τροποποιητή κατά την διάρκεια της πύρωσης (και κρυστάλλωσης) της τιτανίας. Η καύση των οργανικών αυξάνει τοπικά την θερμοκρασία προκαλώντας πυροσυσσωμάτωση. Το εμπορικό δείγμα τιτανίας P25 εμφανίζεται μη πορώδες (Σχήμα 5.1.12) με μικρή σχετικά ειδική επιφάνεια ($45,5 \text{ m}^2/\text{g}$).

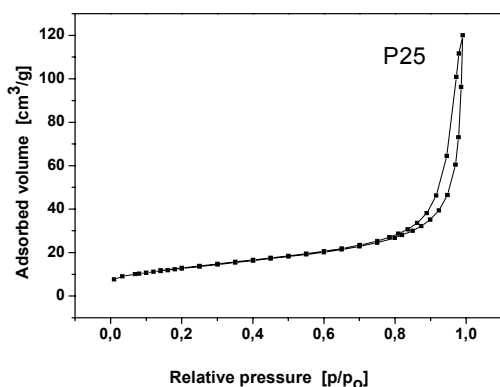


(α)



(β)

Σχήμα 5.1.11. Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου (α) και κατανομής πόρων (β) για σκόνη τιτανίας τροποποιημένη με TEA.

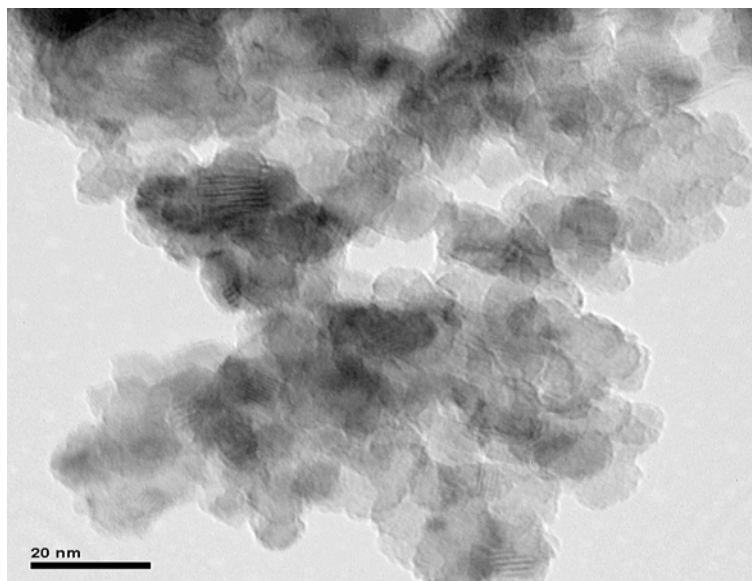


Σχήμα 5.1.12. Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου για σκόνη μη-τροποποιημένης τιτανίας Degussa P25.

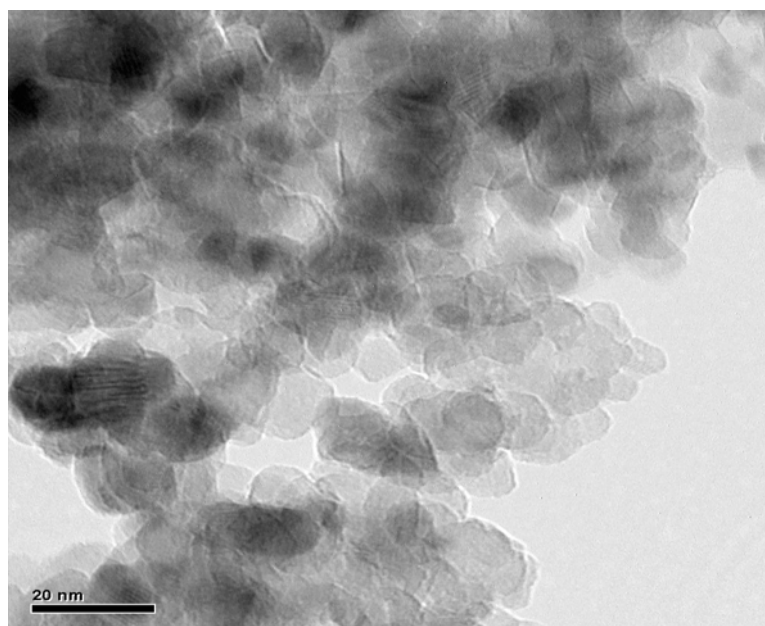
Πίνακας 5.1.6. Ειδική επιφάνεια και διάμετρος πόρων των κόνεων 5-TiO₂, 2-TiO₂, 0-TiO₂, TEA-TiO₂ και του εμπορικού P25

Τροποποιητής	Δείγμα	Ειδική επιφάνεια [m ² /g]	Διάμετρος πόρων [nm]
-	5-TiO ₂	113,7	4,98
-	2-TiO ₂	90,2	5,33
-	0-TiO ₂	59,3	8,27
-	P25	45,5	-
Τριαθυλαμίνη (TEA)	TEA-TiO ₂	26,6	5,33

Μικρογραφίες τιτανίας παρασκευασμένη σε pH = 5 (δείγμα 5-TiO₂) και της εμπορικής τιτανίας (δείγμα P25) παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.1.13 και 5.1.14 αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι τα σωματίδια έχουν ακανόνιστο προς σφαιρικό σχήμα. Για το P25 εμφανίζεται μια τάση σχηματισμού γωνιών. Η μέση διάμετρος των σωματιδίων εκτιμάται μικρότερη των 10nm για την σκόνη 5-TiO₂ και 20 – 30nm για τη P25 που συμφωνούν με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD. Η συσσωμάτωση που καταγράφεται και το μέγεθος των σωματιδίων θεωρούνται υπεύθυνοι για την συμπεριφορά του 5-TiO₂ ως μεσοπορώδες υλικό και του P25 ως μη-πορώδες. Στο Σχήμα 5.1.14 δίνεται επίσης η εικόνα της περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED) της μη-τροποποιημένης τιτανίας P25. Από την δεικτοδότηση της εικόνας αυτής προκύπτει ότι τα σωματίδια αποτελούνται από δύο κρυσταλλικές φάσεις ανατάση και ρουτιλίου όπως άλλωστε είναι γνωστό από την βιβλιογραφία.

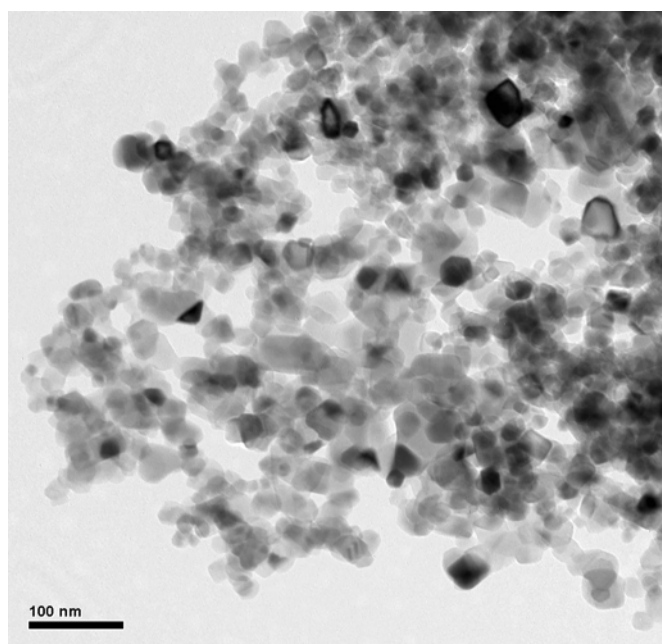


(α)

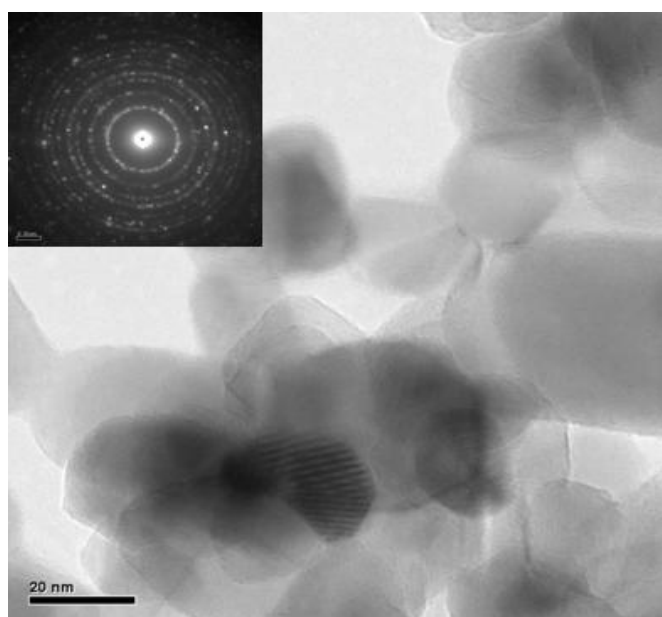


(β)

Σχήμα 5.1.13. Μικρογραφίες φωτεινού πεδίου **(α)** και **(β)** για σκόνη μη-τροποποιημένης τιτανίας παρασκευασμένη με sol-gel σε pH=5 (δείγμα 5-TiO₂).



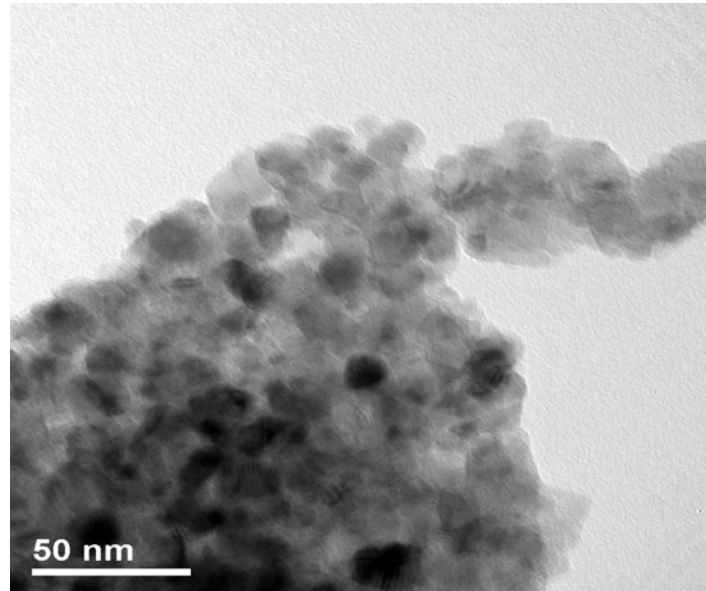
(α)



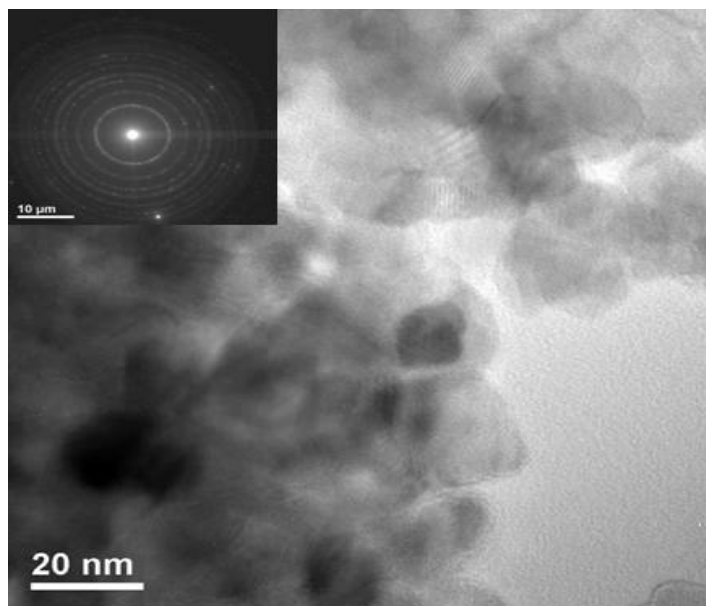
(β)

Σχήμα 5.1.14. Μικρογραφίες φωτεινού πεδίου (α) και (β) και περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED (ένθετο σχήμα) της μη-τροποποιημένης εμπορικής σκόνης τιτανίας P 25.

Στα Σχήματα 5.1.15 και 5.1.16 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες του δείγματος TEA-TiO₂. Παρατηρείται αυξημένο μέγεθος των σωματιδίων σε σύγκριση με το αντίστοιχο μη-τροποποιημένο 5-TiO₂.



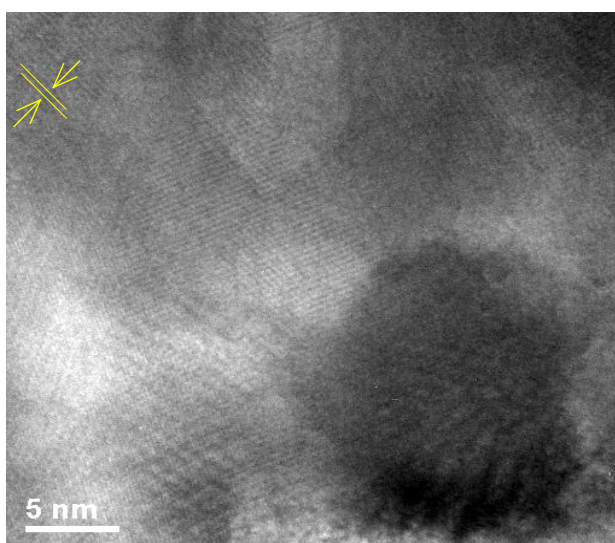
(α)



(β)

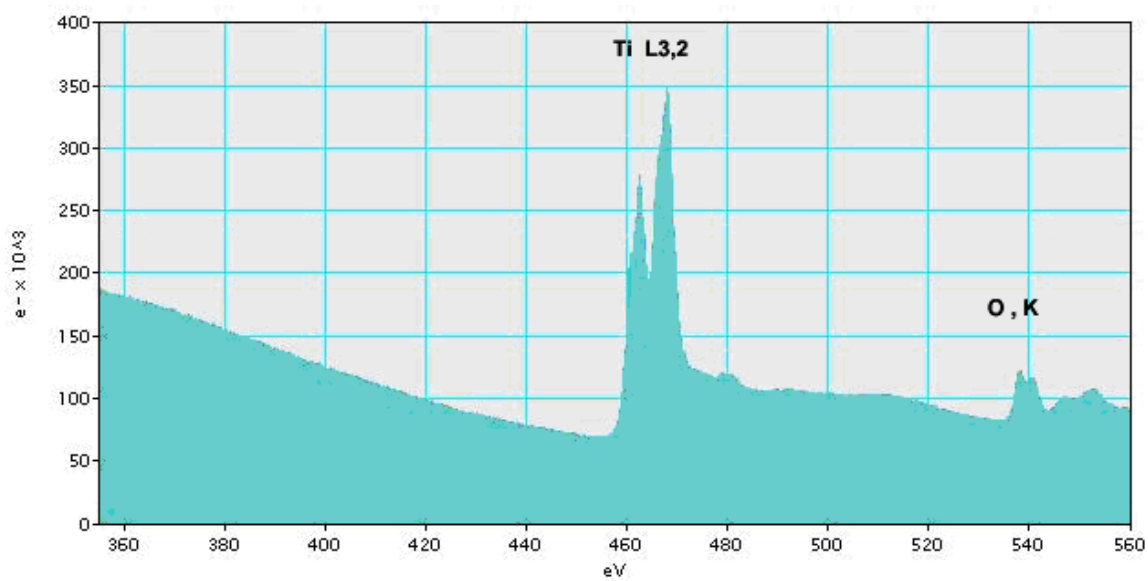
Σχήμα 5.1.15. Μικρογραφίες φωτεινού πεδίου (α) και (β) και περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED στο(ένθετο σχήμα) της τροποποιημένης με TEA τιτανίας (δείγμα TEA-TiO₂).

Από την δεικτοδότηση της εικόνας περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED) στο ένθετο του σχήματος 5.1.15, προκύπτει ότι τα σωματίδια αποτελούνται αποκλειστικά από την κρυσταλλική φάση του ανατάση. Οι αδιάκοπες ομαλές κυκλικές γραμμές στην εικόνα αποτελούν χαρακτηριστικό ίχνος σωματιδίων με μικρότερο μέγεθος σε σύγκριση με τα σωματίδια του μη-τροποποιημένου P25 (Σχήμα 5.1.14(β)). Στο Σχήμα 5.1.16 παρουσιάζεται η εικόνα υψηλής ευκρίνειας της τροποποιημένης με TEA τιτανίας. Διακρίνονται οι κροσσοί συμβολής των {101} επιπέδων ενός σωματιδίου ανατάση που έχουν $d = 0.3\text{nm}$.



Σχήμα 5.1.16. Εικόνα υψηλής ευκρίνειας (High Resolution) TEM για τροποποιημένη με TEA τιτανία (δείγμα TEA-TiO₂).

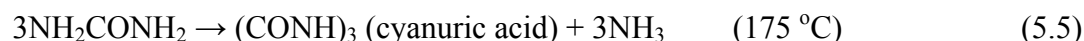
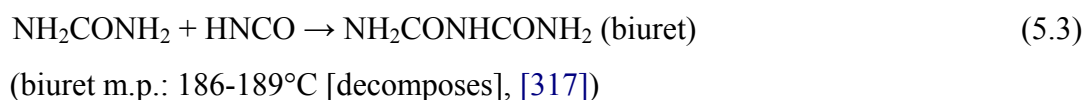
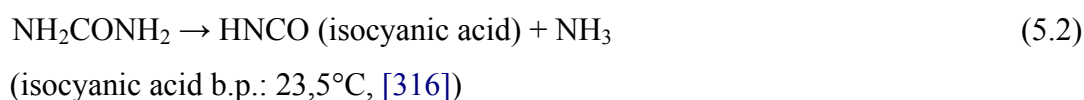
Στο Σχήμα 5.1.17 παρουσιάζεται το φάσμα απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (Electron Energy Loss Spectrum, EELS) του δείγματος TEA-TiO₂. Στο φάσμα διακρίνονται οι κορυφές L3/2 του τιτανίου και η K του οξυγόνου σε ενέργειες ~460 και 532eV αντίστοιχα. Από την ανάλυση του φάσματος δεν διαπιστώνεται παρουσία αζώτου (~400eV) παρόλο που το δείγμα αναμένεται να περιέχει αυτό το στοιχείο.



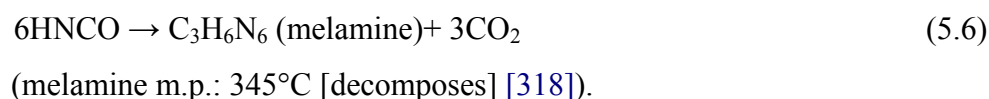
Σχήμα 5.1.17. Φάσμα απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (EELS) για τροποποιημένη με TEA τιτανία (δείγμα TEA-TiO₂).

5.1.2. Τροποποίηση τιτανίας σε στερεά φάση με ουρία

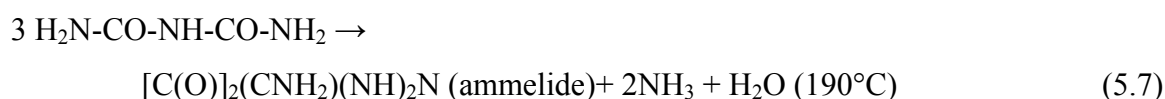
Στο Σχήμα 5.1.18 δίνονται οι καμπύλες TG και DSC της καθαρής ουρίας. Η τήξη της ουρίας λαμβάνει χώρα στους 139 °C με μια οξεία ενδόθερμη κορυφή στην καμπύλη DSC, η ολοκλήρωση της οποίας δίνει ενθαλπία τήξης 223 J/g ή 13,4 kJ/mol (urea m.p.: 132,7-135 °C [314]. Η καμπύλη TG δείχνει ότι η διάσπαση της ουρίας γίνεται σε τρία κύρια βήματα. Από τη βιβλιογραφία [314, 315] είναι γνωστό ότι η ουρία με την θέρμανσή της μπορεί να δώσει της παρακάτω μετατροπές:



Το ισοκυανικό οξύ μπορεί να πολυμερισθεί σε μελαμίνη:



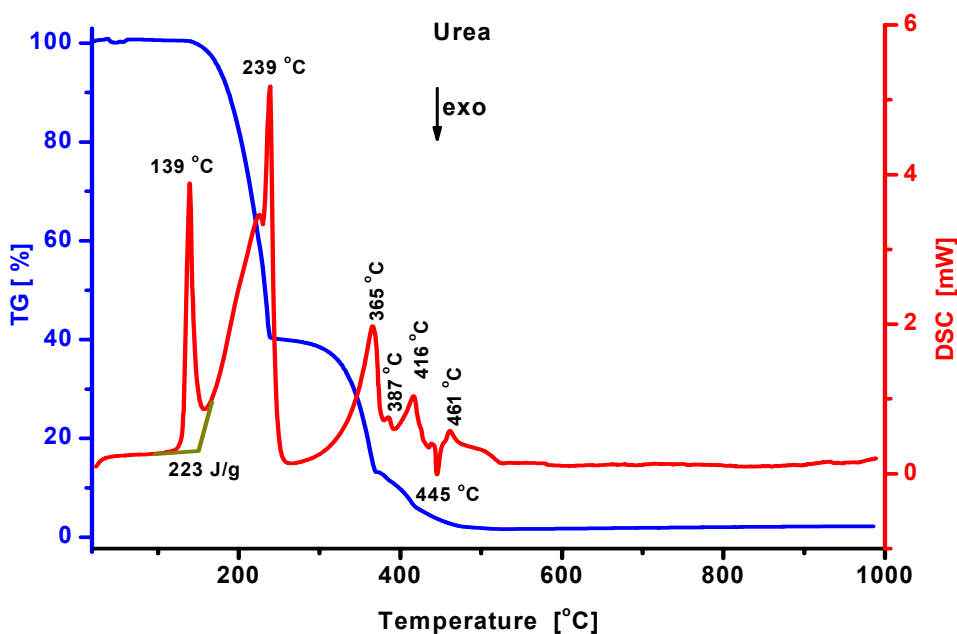
Η αντίδραση 5.2 είναι ενδόθερμη, ενώ η αντίδραση 5.6 είναι εξώθερμη. Η συνολική μετατροπή της ουρίας σε μελαμίνη είναι ενδόθερμη. Ο σχηματισμός της μελαμίνης λαμβάνει χώρα μεταξύ 325-350°C. Επίσης μπορεί να γίνει η παρακάτω μετατροπή:



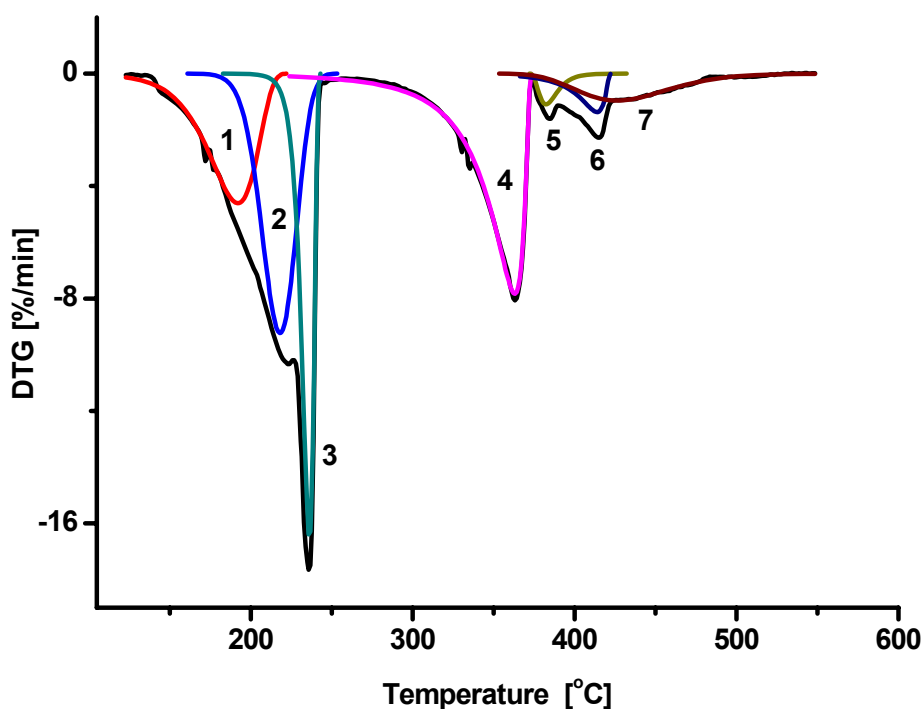
Για την ακριβή εύρεση τόσο των βημάτων/σταδίων που λαμβάνει χώρα η διάσπαση της ουρίας, όσο και το ποσοστό αυτής, εξήχθει η καμπύλη DTG, στην οποία έγινε

αποσυνέλιξη των επί μέρους κορυφών. Η αποσυνέλιξη δίνεται στο Σχήμα 5.1.19 και τα αποτελέσματα στον Πίνακα 5.1.7. Η αποσυνέλιξη έδειξε ότι η διάσπαση του πρώτου βήματος λαμβάνει χώρα σε τρία στάδια. Στα στάδια αυτά σχηματίζονται διαδοχικά biuret, triuret, κυανουρικό οξύ, μελαμίνη και ammelide, σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις, με συνολική απώλεια βάρους ~60 %.

Το δεύτερο βήμα αποτελείται από ένα στάδιο με απώλεια μάζας 27,70% και θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού μετατροπής 363°C. Στο βήμα αυτό θα πρέπει να διασπάται η σχηματιζόμενη μελαμίνη, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [318]. Στην ίδια βιβλιογραφία και στο άρθρο των Lahalih και Absi-Halabi [319] αναφέρεται ότι κατά την παρασκευή της μελαμίνης από ουρία, το στερεό περιέχει περίπου 70% μελαμίνη, 23% οξυτριαζίνες (ammeline, ammelide και κυανουρικό οξύ) και 7 % πολύ-συμπυκνωμένες μορφές. Στο απομένον ~40 % ($99,28-18,36-24,56-16,82=39,54$ %) μετά το πρώτο βήμα στερεό είναι περίπου το 70% ($[27,7/39,54] \times 100=70,06$ %), επιβεβαιώνοντας έτσι την παραπάνω υπόθεση. Το τρίτο βήμα αποτελείται από δυο ενδόθερμα στάδια και ένα τελικό στάδιο, εξώθερμο στην αρχή και ενδόθερμο στη συνέχεια. Στο βήμα αυτό λαμβάνουν χώρα η διάσπαση/καύση των οξυτριαζινών και των πολυσυμπυκνωμένων μορφών.



Σχήμα 5.1.18. Καμπύλες θερμικής συμπεριφοράς του τροποποιητή ουρία (U) .

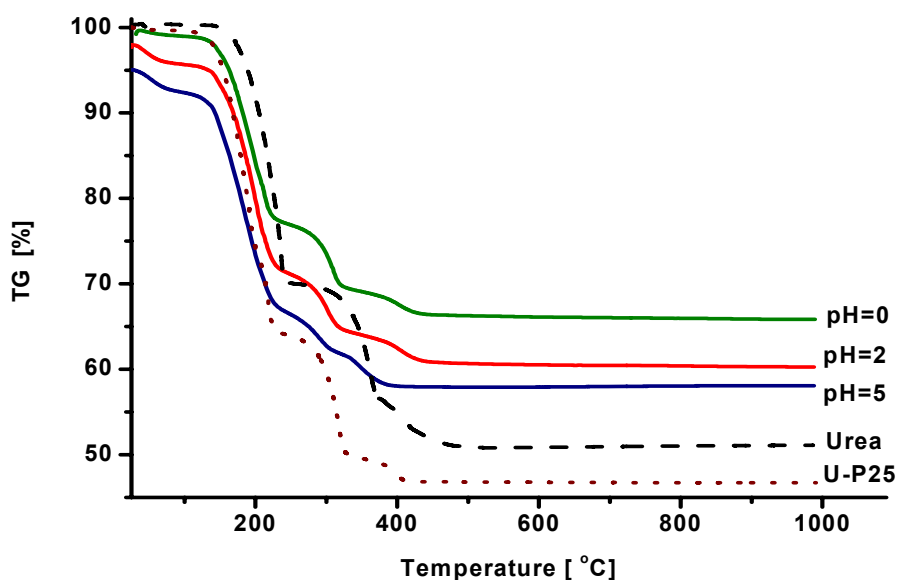


Σχήμα 5.1.19. Αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG της καθαρής ουρίας .

Πίνακας 5.1.7. Αποτελέσματα της αποσυνέλιξης της καμπύλης DTG της καθαρής ουρίας

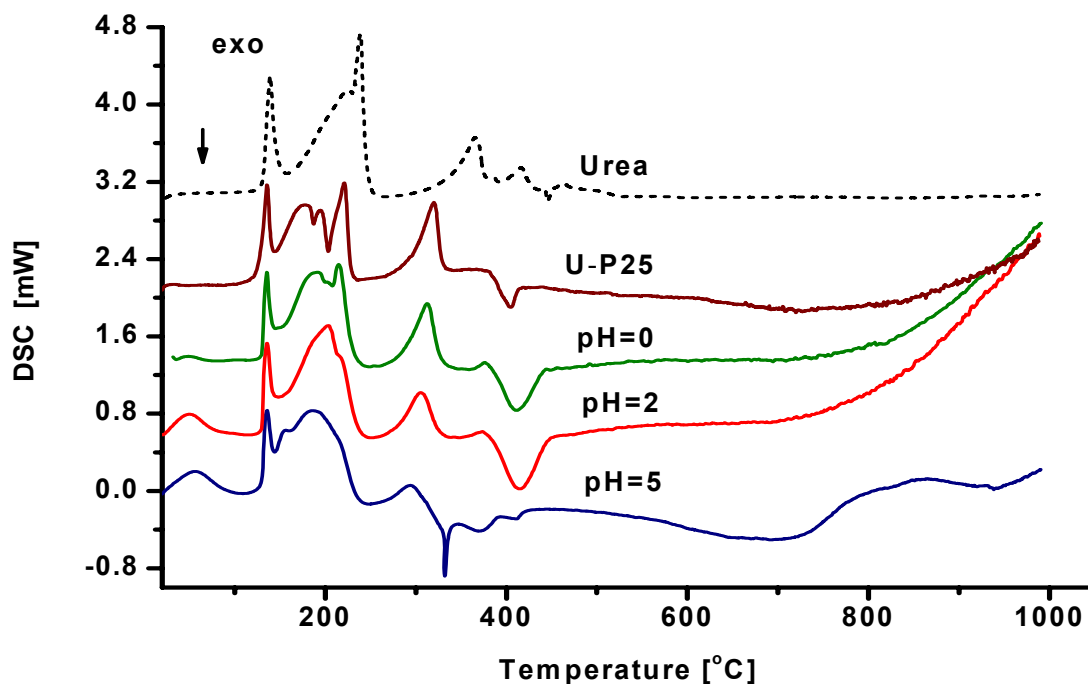
α/α κορυφής	Απώλεια %	Onset °C	T_{max} °C	Endset °C
1	18,36	153	192	214
2	24,56	195	218	238
3	16,82	226	236	241
4	27,70	329	363	372
5	1,64	374	382	397
6	3,39	389	414	422
7	6,81	378	426	491
Σύνολο	99,28			

Στο Σχήμα 5.1.20 δίνονται οι καμπύλες TG των δειγμάτων τιτανίας που κατεργάστηκαν με ουρία, ενώ για σύγκριση δίνεται και της καθαρής ουρίας. Παρατηρείται ότι η μορφή των καμπυλών είναι παρόμοια, όμως η διάσπαση της ουρίας μετατοπίζεται ελαφρά σε περιοχές χαμηλότερων θερμοκρασιών όταν υπάρχει παρουσία τιτανίας.



Σχήμα 5.1.20. Καμπύλες TG τροποποιημένης με ουρία τιτανίας. Η τιμή του pH αναγράφεται και αντιστοιχεί στα δείγματα 5-TiO₂, 2-TiO₂ και 0-TiO₂. Για σύγκριση δίνεται και η αντίστοιχη καμπύλη του δείγματος U-P25 και της ουρίας (στικτή καμπύλη).

Στο Σχήμα 5.1.21 δίνονται οι καμπύλες DSC των δειγμάτων τιτανίας που κατεργάστηκαν με ουρία, ενώ για σύγκριση δίνεται η αντίστοιχη καμπύλη της καθαρής ουρίας. Γενικά οι καμπύλες DSC παρουσιάζουν την ίδια μορφή. Εμφανίζεται στην αρχή η τήξη της ουρίας και τα ενδόθερμα και το τελικό εξώθερμα φαινόμενα που παρατηρούνται στην θερμική διάσπαση της ουρίας. Όμως υπάρχουν διαφοροποιήσεις τόσο στην περιοχή θερμοκρασιών που λαμβάνουν χώρα όσο και στην έντασή τους. Αυτό εν μέρει αναμένεται λόγω της “αραίωσης” της ουρίας από την τιτανία. Η εξώθερμη κορυφή σαφώς είναι εντονότερη, ιδιαίτερα στην τιτανία που παρασκευάστηκε σε συνθήκες pH<5. Μια ενδόθερμη τάση που παρατηρείται μετά τους 700°C είναι παρόμοια με αυτή των αντίστοιχων δειγμάτων χωρίς την παρουσία ουρίας.



Σχήμα 5.1.21. Καμπύλες DSC τροποποιημένης με ουρία τιτανίας (P25 και παρασκευασμένη με *sol-gel*). Η τιμή του pH αναγράφεται και αντιστοιχεί στα δείγματα 5-TiO₂, 2-TiO₂ και 0-TiO₂. Για σύγκριση δίνεται και η αντίστοιχη καμπύλη του δείγματος U-P25 της ουρίας (στικτή καμπύλη).

Η αποσυνέλιξη των κορυφών των καμπυλών DTG της θερμικής διάσπασης της ουρίας για τα δείγματα U-5-TiO₂, U-2-TiO₂, U-0-TiO₂ και U-P25 δίνονται στα Σχήματα 5.1.22, 5.1.23, 5.1.24 και 5.1.25, καθώς και στους Πίνακες 5.1.8, 5.1.9, 5.1.10 και 5.1.11, αντίστοιχα. Στους ανωτέρω Πίνακες εκτός από την πειραματική απώλεια μάζας των σταδίων υπολογίστηκε και η κανονικοποιημένη απώλεια μάζας αυτών με βάση την διάσπαση της ουρίας στο δείγμα, δηλαδή:

$$(\% \text{ κανονικ. απώλεια σταδίου}) = \frac{(\% \text{ πειρ. απώλεια σταδίου})}{(\% \text{ συνολική απώλεια - υγρασία})} \times 100 \quad (5.8)$$

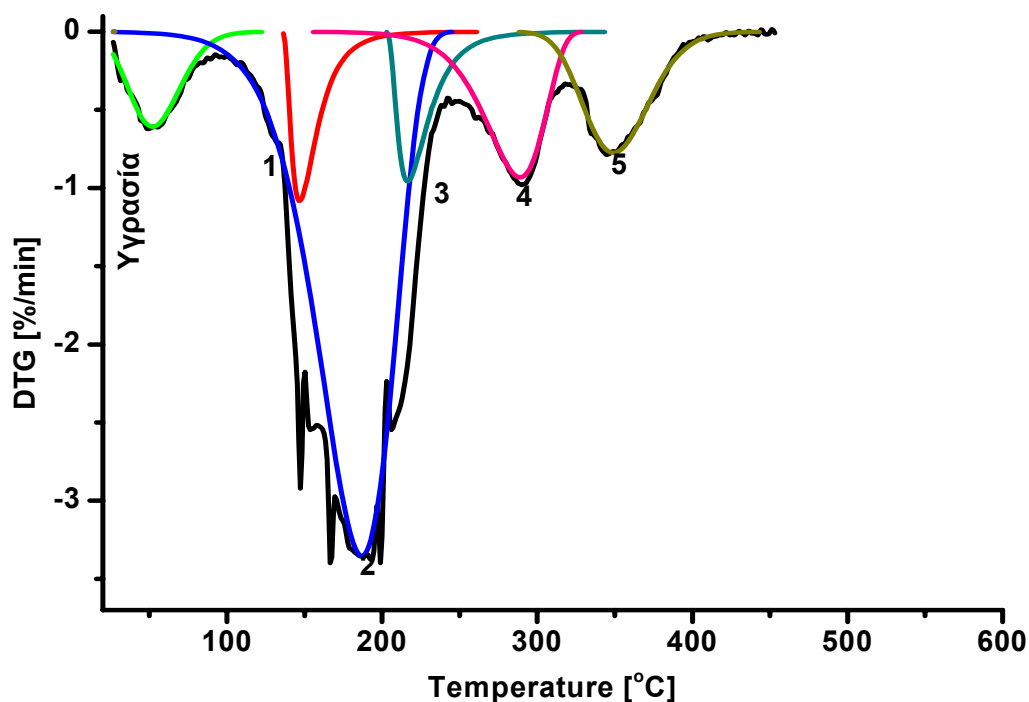
Σε όλα τα διαγράμματα παρατηρείται η ύπαρξη υγρασίας η οποία απομακρύνεται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Τα στάδια στο πρώτο βήμα διαφοροποιούνται τόσο στη μορφή των

καμπυλών της αποσυνελιξης, όσο και στην απώλεια μάζας. Ιδιαίτερα στα δείγματα U-2-TiO₂ και U-0-TiO₂ το πρώτο στάδιο φαίνεται να λαμβάνει χώρα σε πολύ υψηλότερες περιοχές θερμοκρασιών (onset-endset), αν και η μέγιστη θερμοκρασία του κυρίως σταδίου, για όλα τα δείγματα, γενικά εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Σχήμα 5.1.26) σε σχέση με αυτό της ουρίας. Η συνολική απώλεια μάζας του πρώτου βήματος είναι σημαντικά μεγαλύτερη (Σχήμα 5.1.27) σε σχέση αυτή της ουρίας. Στο εμπορικό δείγμα P25 εμφανίζεται μια επιπλέον κορυφή.

Το δεύτερο βήμα λαμβάνει χώρα σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η μέγιστη θερμοκρασία αυξάνει σταδιακά με την ελάττωση του pH (Σχήμα 5.1.26). Την ίδια συμπεριφορά παρατηρούμε και για την απώλεια μάζας του δεύτερου βήματος (Σχήμα 5.1.27). Σύμφωνα με τα ευρήματα από τη μελέτη της διάσπασης της ουρίας, η παρουσία της τιτανίας δρα καταλυτικά στη διάσπαση της ουρίας και τη μετατροπή της σε μελαμίνη, αυξάνοντας το ποσοστό της ουρίας που διασπάται και ελαττώνοντας το παραγόμενο ποσό της μελαμίνης. Λαμβάνοντας υπ' όψη ότι στο δεύτερο βήμα λαμβάνει χώρα η διάσπαση της μελαμίνης, υπολογίσθηκε το ποσοστό της μελαμίνης στο υπόλειμμα του πρώτου βήματος (Σχήμα 5.1.27) από τη σχέση:

$$(\% \text{ μελαμίνη}) = \frac{(\% \text{ απώλεια } 2^{\text{ου}} \text{ βήματος})}{(\% \text{ απώλεια } 2^{\text{ου}} + \% \text{ απώλεια } 3^{\text{ου}} \text{ βήματος})} \times 100 \quad (5.9)$$

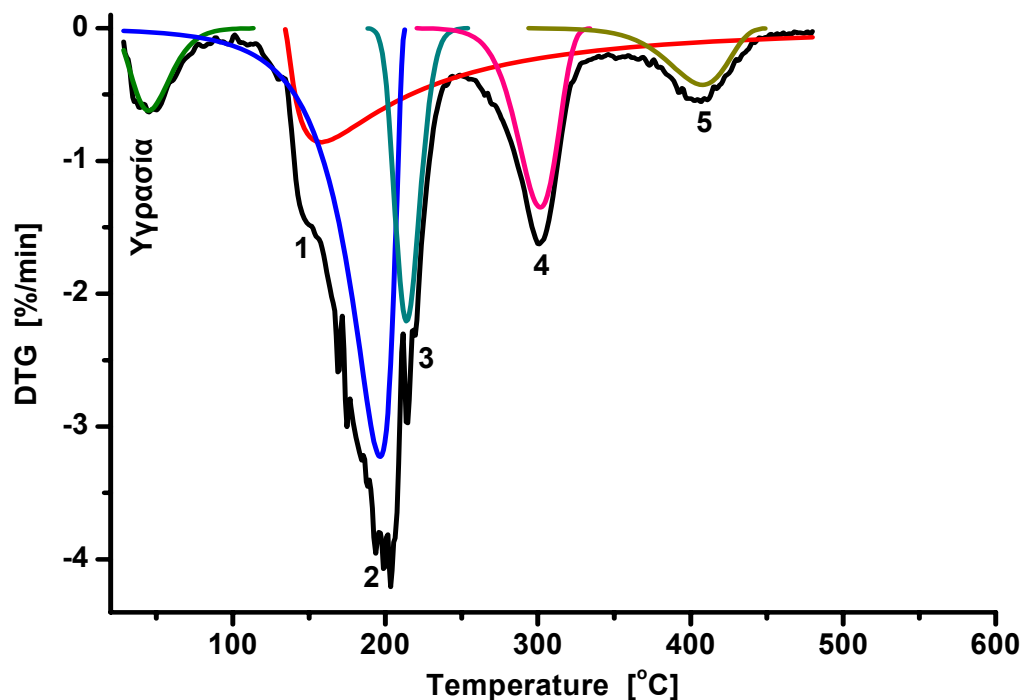
Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι στο δείγμα U-5-TiO₂ το ποσοστό της μελαμίνης είναι σημαντικά μικρότερο σε σχέση με την καθαρή ουρία, στα δείγματα U-2-TiO₂ και U-0-TiO₂ είναι περίπου ίδιο με αυτό της καθαρής ουρίας, ενώ του εμπορικού P25 είναι μεγαλύτερο.



Σχήμα 5.1.22. Αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος U-5-TiO₂.

Πίνακας 5.1.8. Αποτελέσματα της αποσυνέλιξης της καμπύλης DTG του U-5-TiO₂

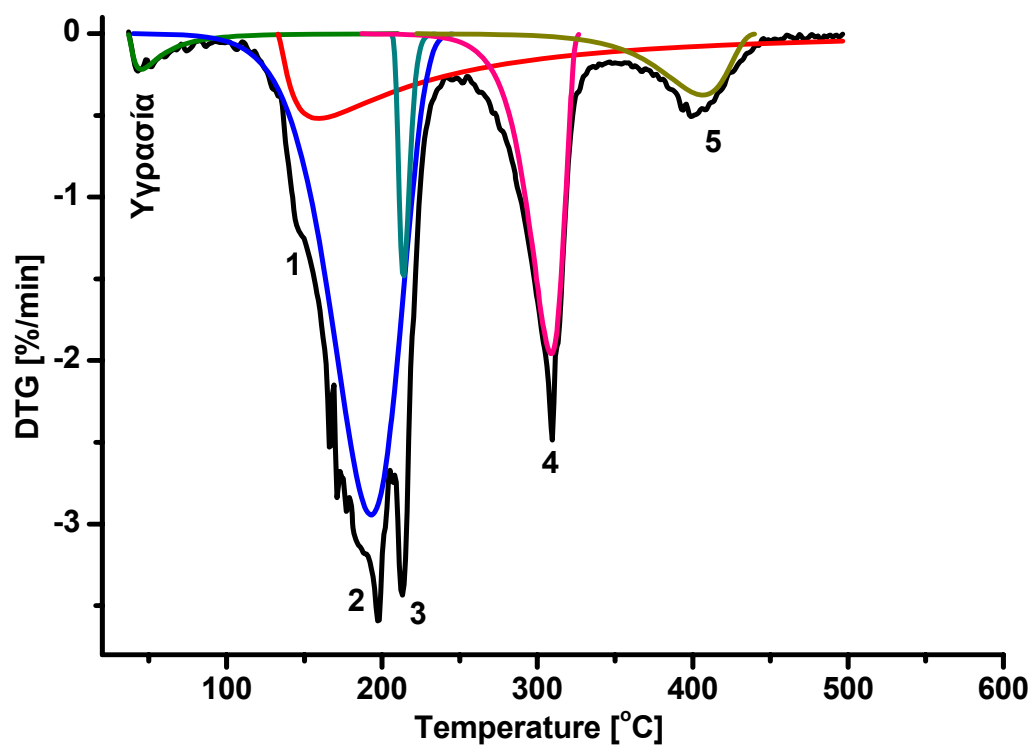
α/α κορυφής	Απώλεια%		Onset °C	T _{max} °C	Endset °C
	Πειραματική	Κανονικοποιημένη			
Υγρασία	2,50	-	22	52	87
1	2,54	7,30	137	147	171
2	20,94	60,16	128	187	225
3	2,67	7,67	205	216	249
4	4,60	13,21	242	289	318
5	4,06	11,66	311	349	394
Σύνολο	34,81	100,00			



Σχήμα 5.1.23. Αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος U-2-TiO₂.

Πίνακας 5.1.9. Αποτελέσματα της αποσυνέλιξης της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος U-2-TiO₂

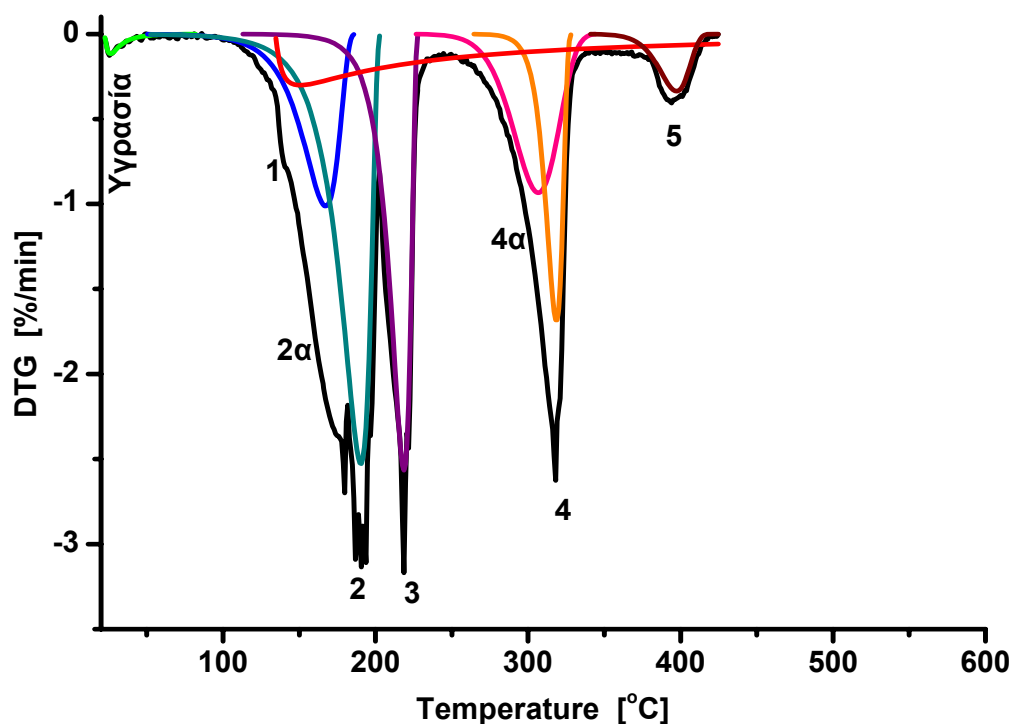
α/α κορυφής	Απώλεια%		Onset °C	T _{max} °C	Endset °C
	Πειραματική	Κανονικοποιημένη			
Υγρασία	1,96	-	24	45	74
1	12,41	33,15	135	158	280
2	13,82	36,91	153	196	211
3	4,54	12,13	199	214	232
4	4,55	12,15	270	302	323
5	2,12	5,66	361	408	438
Σύνολο	37,44	100,00			



Σχήμα 5.1.24. Αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος U-0-TiO₂.

Πίνακας 5.1.10. Αποτελέσματα της αποσυνέλιξης της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος U-0-TiO₂

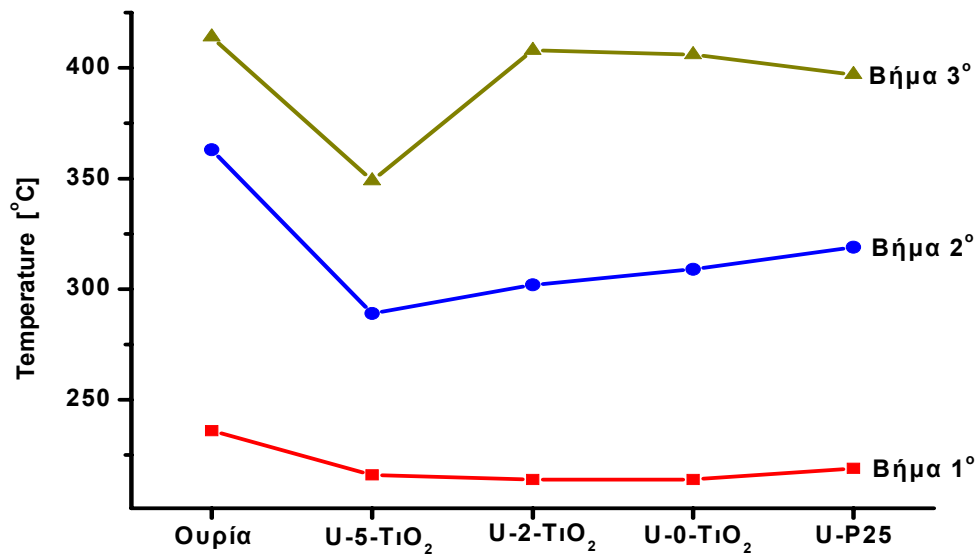
α/α κορυφής	Απώλεια%		Onset °C	T _{max} °C	Endset °C
	Πειραματική	Κανονικοποιημένη			
Υγρασία	0,67	-	37	45	74
1	8,37	24,50	133	159	295
2	16,50	48,29	141	193	228
3	1,28	3,75	208	214	223
4	5,84	17,09	279	309	323
5	2,18	6,38	348	406	434
Σύνολο	34,17	100,00			



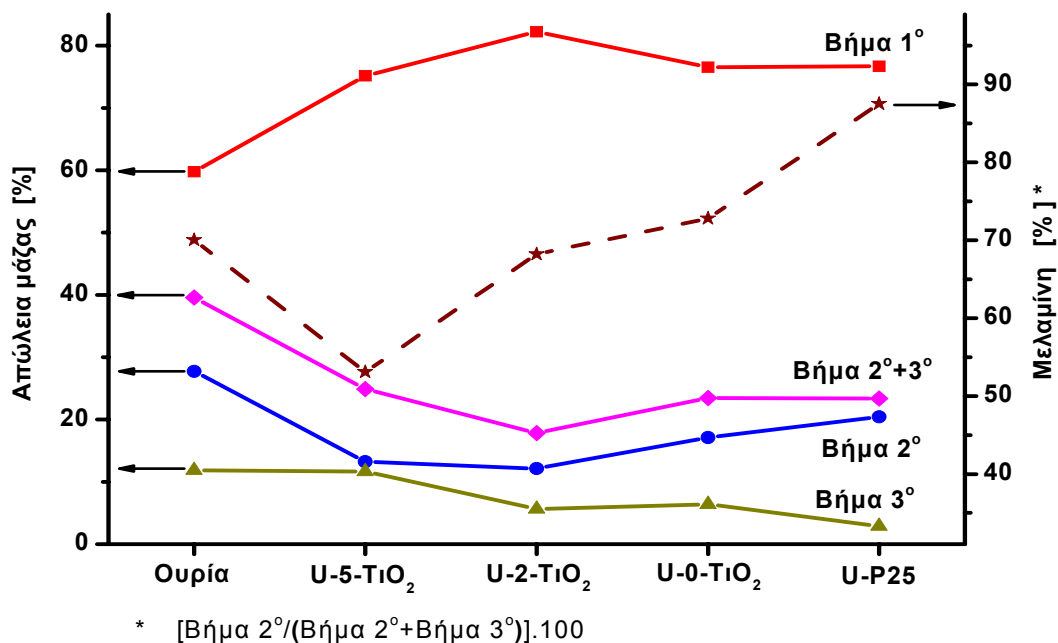
Σχήμα 5.1.25. Αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος U-P25.

Πίνακας 5.1.11. Αποτελέσματα της αποσυνέλιξης της καμπύλης DTG του ωμού δείγματος U-P25

α/α κορυφής	Απώλεια%		Onset °C	T _{max} °C	Endset °C
	Πειραματική	Κανονικοποιημένη			
Υγρασία	0,32	-	22	26	40
1	14,27	24,17	134	150	286
2α	6,64	11,25	135	167	183
2	14,46	24,49	161	190	201
3	9,89	16,75	199	219	226
4α	7,03	11,91	273	307	331
4	5,03	8,52	304	319	326
5	1,72	2,91	373	397	412
Σύνολο	59,04	100,00			

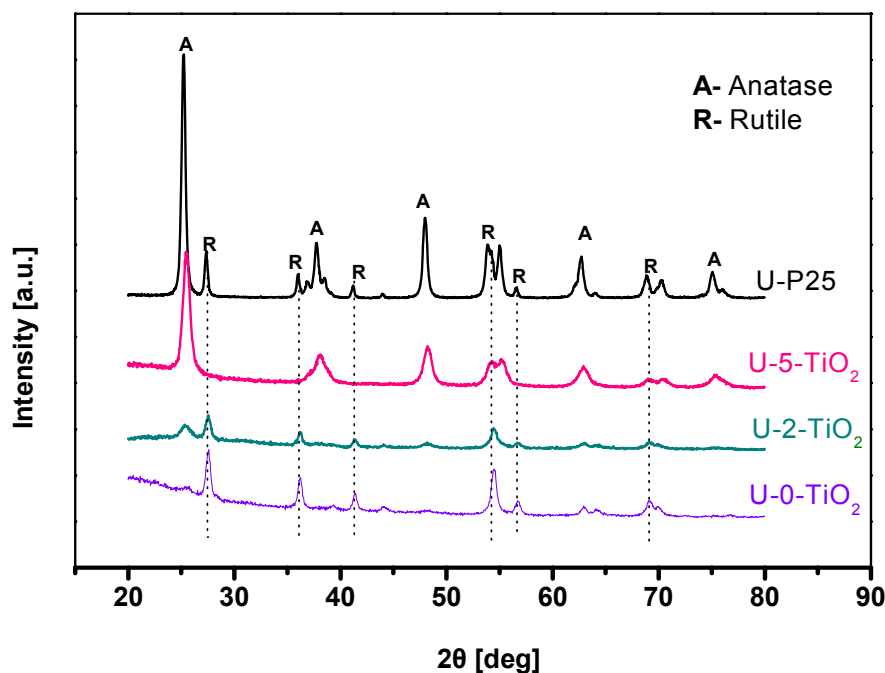


Σχήμα 5.1.26. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες των βημάτων για τα δείγματα Ουρία, U-5-TiO₂, U-2-TiO₂, U-0-TiO₂ και U-P25.



Σχήμα 5.1.27. Απώλειες μάζας των βημάτων για τα δείγματα Ουρία, U-5-TiO₂, U-2-TiO₂, U-0-TiO₂ και U-P25.

Τα διαγράμματα XRD των τροποποιημένων με ουρία δειγμάτων δίνονται στο Σχήμα 5.1.28 από το οποίο παρατηρούμε ότι τα διαγράμματα είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα των μη-τροποποιημένων δειγμάτων. Η επιπλέον επεξεργασία με ουρία στους 450°C δεν μεταβάλλει την κρυσταλλική φάση της τιτανίας. Το δείγμα που παρασκευάστηκε σε pH=5 και τροποποιήθηκε με ουρία έχει μοναδική φάση αυτή του ανατάση με σχετικά καλή κρυστάλλωση. Με την ελάττωση του pH ευνοείται ο σχηματισμός διαφασικού συστήματος ανατάση/ρουτιλίου και αυξάνεται η ποσότητα του ρουτιλίου. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των φάσεων από τα διαγράμματα XRD όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.2 (εξισώσεις 4.4, 4.5 και 4.6) δίνονται στον Πίνακα 5.1.12. Η διαφοροποίηση αυτή του δείγματος U-5-TiO₂ σε σχέση με τα δείγματα U-2-TiO₂ και U-0-TiO₂ φαίνεται να έχει συσχέτιση με τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης και ιδιαίτερα με την παραγωγή της μελαμίνης.



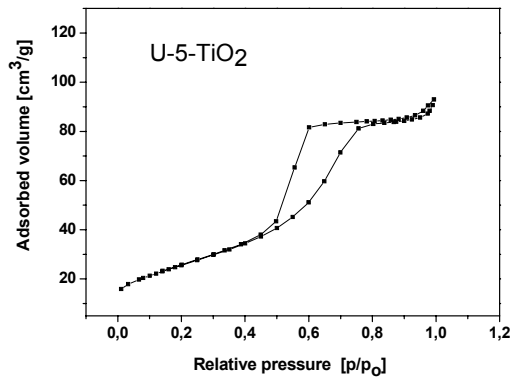
Σχήμα 5.1.28. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για σκόνες τιτανίας παρασκευασμένες σε διαφορετικό pH μετά την τροποποίησή τους με ουρία.

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών, υπολογισμένο με την εξίσωση Scherrer (εξίσωση 4.3), τόσο για τον ανατάση όσο και για το ρουτίλιο σε όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, είναι μικρότερο από αυτό του εμπορικού P25.

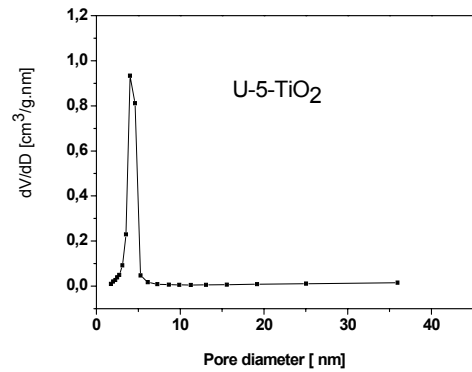
Πίνακας 5.1.12. Μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών και κρυσταλλική σύσταση των τροποποιημένων με ουρία κόνεων U-0-TiO₂, U-2-TiO₂, U-5-TiO₂, U-P25 και των μη-τροποποιημένων 5-TiO₂, και P25

Δείγμα	U-0-TiO ₂	U-2-TiO ₂	U-5-TiO ₂	U-P25	5-TiO ₂	P25
d [nm]	A : 11 R : 19	A : 8 R : 18	A : 12	A : 18,9 R : 27,9	A : 9,3	A : 19,9 R : 27,2
W [%]	A : 12 R : 88	A : 34 R : 66	A : 100	A : 88 R : 12	A : 100	A : 87,3 R : 12,7

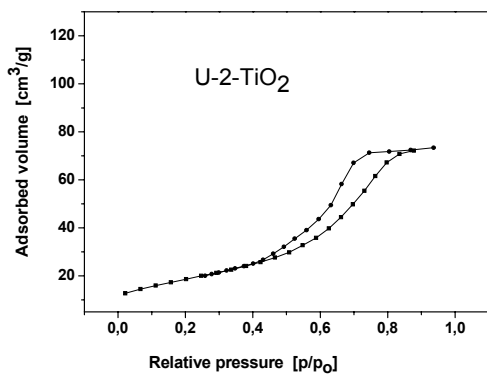
Στο Σχήμα 5.1.29 δίνονται η ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου και κατανομή πόρων των τροποποιημένων κόνεων U-5-TiO₂, U-2-TiO₂, και U-0-TiO₂. Παρατηρείται ότι η μορφές τους είναι αυτών των χαρακτηριστικών καμπυλών του μεσοπορώδους υλικού και εμφανίζουν βρόγχο υστέρησης τύπου H₂. Γενικά, τα τροποποιημένα δείγματα με ουρία έχουν ειδική επιφάνεια μικρότερη των αντιστοίχων χωρίς τροποποίηση (Πίνακας 5.1.13). Επίσης, όπως και στα μη-τροποποιημένα δείγματα, στις τροποποιημένες με ουρία σκόνες η ελάττωση του pH δεν μεταβάλλει την μορφή των καμπυλών προσρόφησης – εκρόφησης, όμως έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση του βρόγχου υστέρησης σε περιοχή μεγαλύτερων σχετικών πιέσεων. Η ειδική επιφάνεια ελαττώνεται με την ελάττωση του pH. Για τιμές pH<5 η κατανομή των πόρων γίνεται δικορυφική (bimodal) με διάμετρο πόρων ελαφρά μεγαλύτερη των αντιστοίχων διαμέτρων χωρίς τροποποιητή. Η τροποποίηση της εμπορικής P25 με ουρία (Σχήμα 5.1.30) δεν μεταβάλλει την μορφή των καμπυλών προσρόφησης-εκρόφησης ενώ η ειδική επιφάνεια (44,4m²/g) μειώνεται ελάχιστα λόγω συσσωμάτωσης.



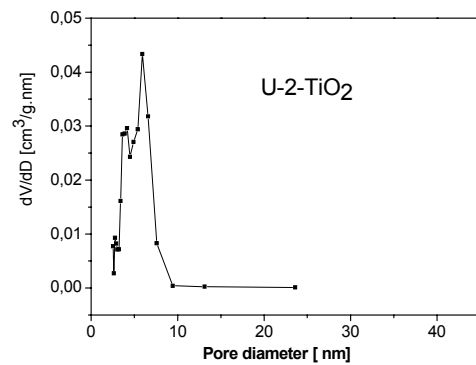
(α)



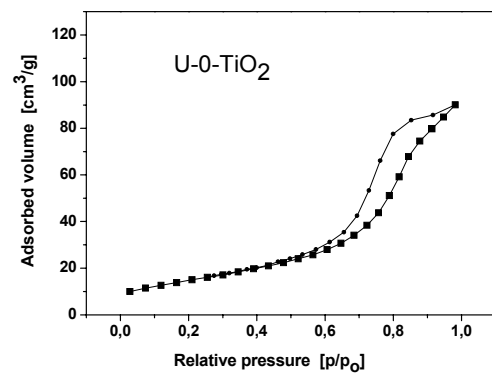
(β)



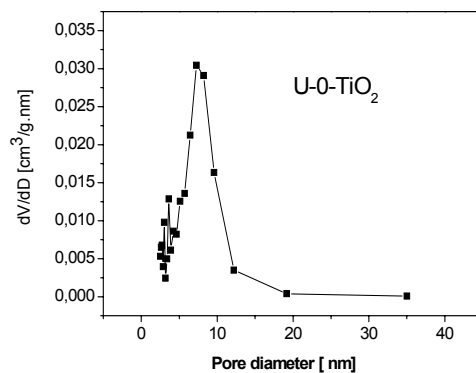
(γ)



(δ)

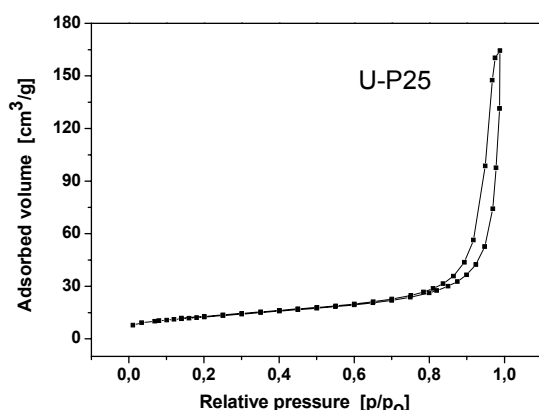


(ε)



(ζ)

Σχήμα 5.1.29. Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου και κατανομή πόρων για τροποποιημένες με οξεία σκόνες τιτανίας, δείγματα U-5-TiO₂ (α, β), U-2-TiO₂ (γ, δ) και U-0-TiO₂ (ε, ζ).



Σχήμα 5.1.30. Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου για σκόνη τιτανίας Degussa P25 τροποποιημένη με ουρία, δείγμα U-P25.

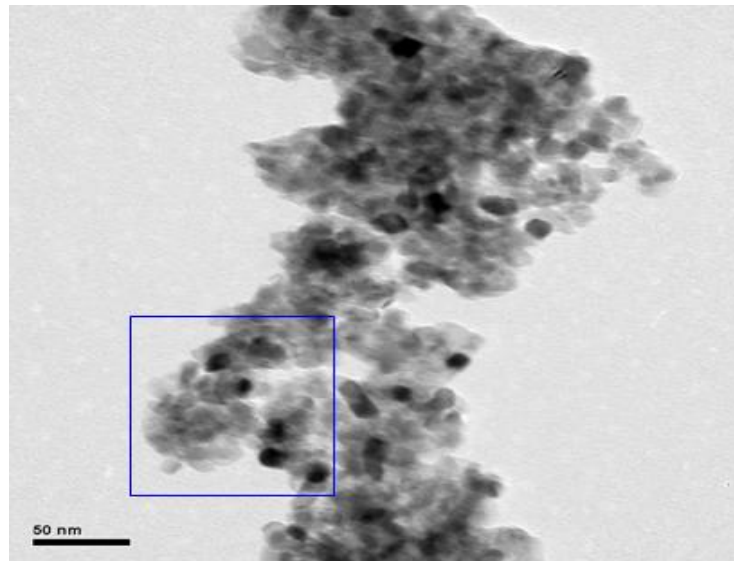
Πίνακας 5.1.13. Ειδική επιφάνεια και διάμετρος πόρων των τροποποιημένων με ουρία κόνεων

Δείγμα	Ειδική επιφάνεια [m ² /g]	Διάμετρος πόρων [nm]
U-5-TiO ₂	93,0	5,80
U-2-TiO ₂	66,8	3,6 - 6,6
U-0-TiO ₂	54,0	5,5 - 9,58
U-P25	44,4	-

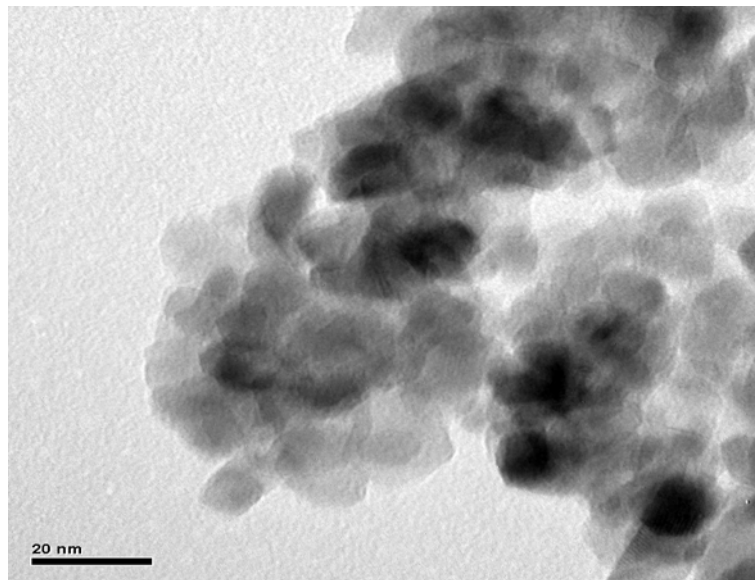
Μικρογραφίες τιτανίας τροποποιημένη με ουρία (δείγματα U-5-TiO₂ και U-P25) παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.1.31 και 5.1.32. Παρατηρείται μικρή αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μη-τροποποιημένα δείγματα 5-TiO₂ και P25, η οποία οφείλεται στην επιπλέον πύρωση (450°C για 1 ώρα) της κρυσταλλωμένης τιτανίας για την ενσωμάτωση αζώτου.

Το φάσμα απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (EELS) του δείγματος U-5-TiO₂ παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1.33. Όπως και στην περίπτωση του TEA-TiO₂, έτσι και για τα δείγματα U-5-TiO₂ και U-P25, σήμα αζώτου δεν καταγράφηκε με την μέθοδο EELS. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην αστάθεια των δειγμάτων στην παρατεταμένη ακτινοβολία ηλεκτρονίων (περίπου 3-5 λεπτά) που απαιτεί η μέθοδος. Είναι πιθανό το άζωτο που

περιέχουν τα δείγματα μετά την τροποποίηση να απομακρύνεται κατά την ακτινοβολία με την δέσμη ηλεκτρονίων. Οι Μικρογραφίες του δείγματος U-P25 πριν και μετά την ανάλυση EELS, που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1.34 (α) και (β) αντίστοιχα, δείχνουν ότι η επιφάνεια των σωματιδίων έχει υποστεί αλλαγές, καθώς στην δεύτερη μικρογραφία τα σωματίδια εμφανίζονται με πιο ασαφή όρια. Αντίστοιχη μετατροπή δεν παρατηρήθηκε για μη-τροποποιημένη τιτανία P25.

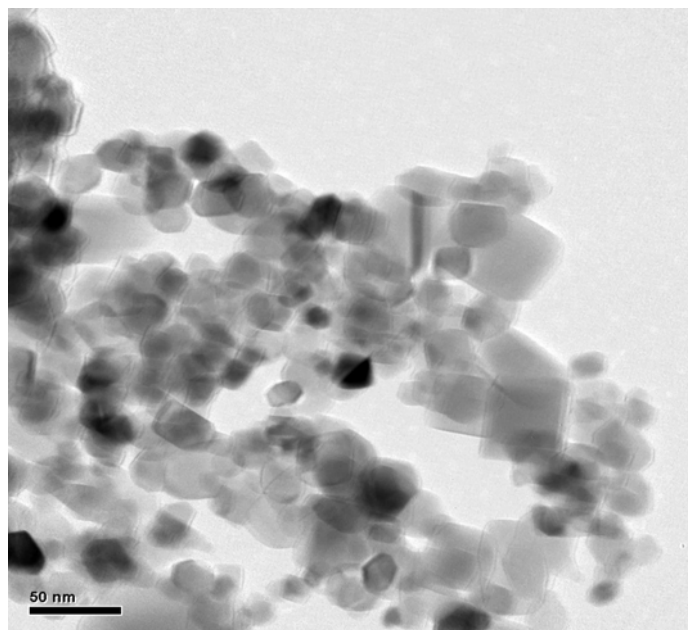


(α)

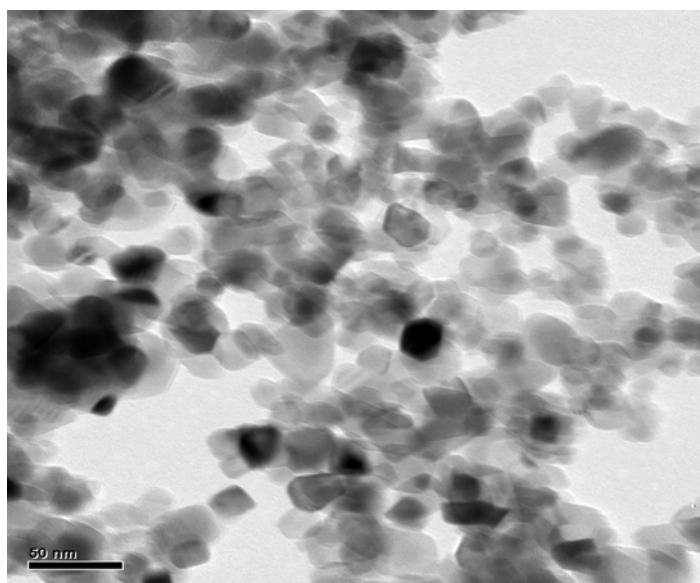


(β)

Σχήμα 5.1.31. Μικρογραφίες φωτεινού πεδίου (α) και (β) για σκόνη τιτανίας τροποποιημένη με ουρία (δείγμα U-5-TiO₂).

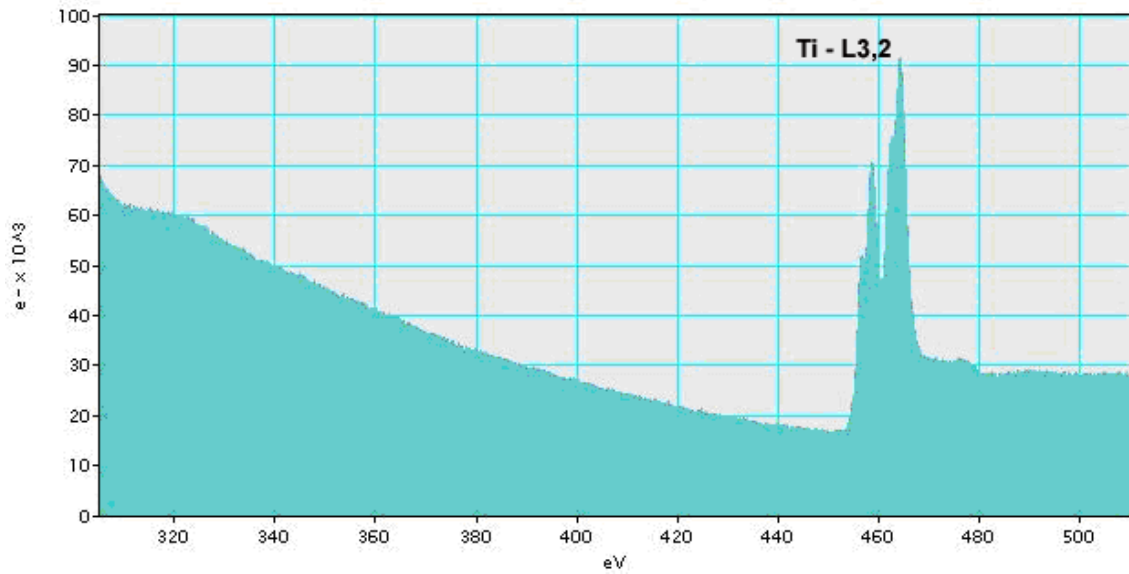


(α)

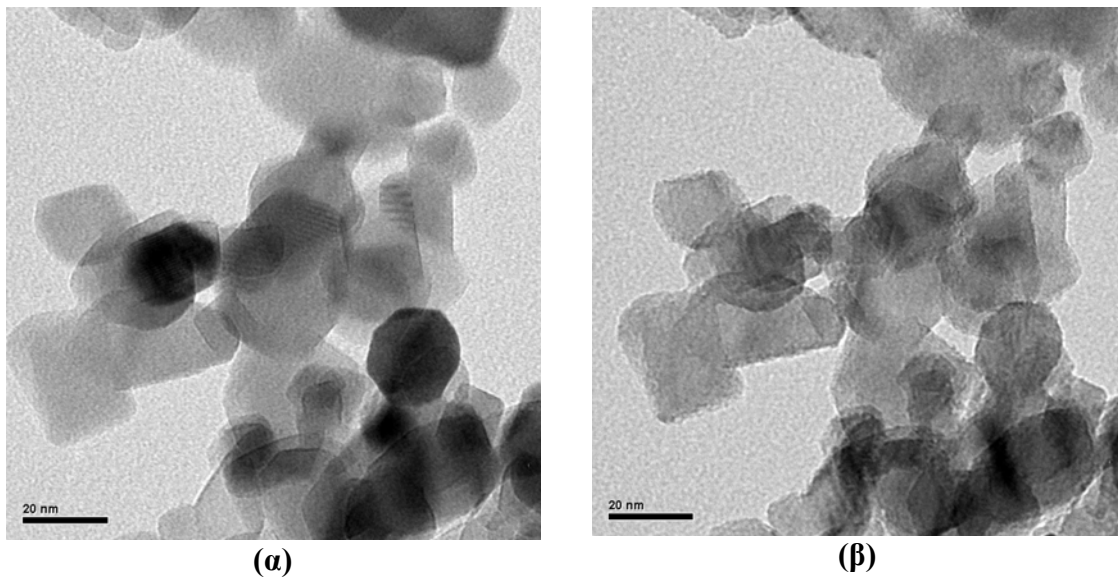


(β)

Σχήμα 5.1.32. Μικρογραφίες φωτεινού πεδίου (α) και (β) για σκόνη τιτανίας τροποποιημένη με ουρία (δείγμα U-P25).



Σχήμα 5.1.33. Φάσμα απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (EELS) για σκόνη τιτανίας τροποποιημένη με ουρία (δείγμα U-5-TiO₂).



Σχήμα 5.1.34. Μικρογραφίες φωτεινού πεδίου πριν (α) και μετά (β) από ακτινοβολία για σκόνη τιτανίας τροποποιημένη με ουρία (δείγμα U-P25).

5.1.3. Τροποποίηση τιτανίας σε στερεά φάση με θειουρία και θειοκυανικό αμμώνιο

Στο Σχήμα 5.1.35 δίνονται οι καμπύλες TG και DSC της καθαρής θειουρίας (TH) και του αρχικού μίγματος θειουρίας-5-TiO₂. Η τήξη της θειουρίας λαμβάνει χώρα στους 184°C με μια οξεία ενδόθερμη κορυφή στην καμπύλη DSC (m.p.: 182°C, [320]), η ολοκλήρωση της οποίας δίνει ενθαλπία τήξης 201 J/g ή 15,3 kJ/mol. Άλλοι ερευνητές υπολόγισαν την ενθαλπία τήξης 6,8 και 12,6 kJ/mol [321].

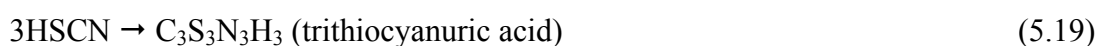
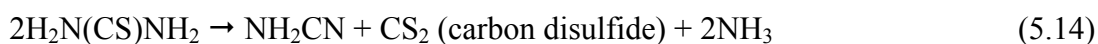
Η καμπύλη TG δείχνει ότι η διάσπαση της θειουρίας γίνεται σε τρία κύρια βήματα. Από τη βιβλιογραφία [320] είναι γνωστό ότι η θειουρία έχει δυο ταυτομερείς μορφές την “θειονική” και την “θειολική” (αντίδραση 5.10), εκ των οποίων η πρώτη είναι η επικρατέστερη.



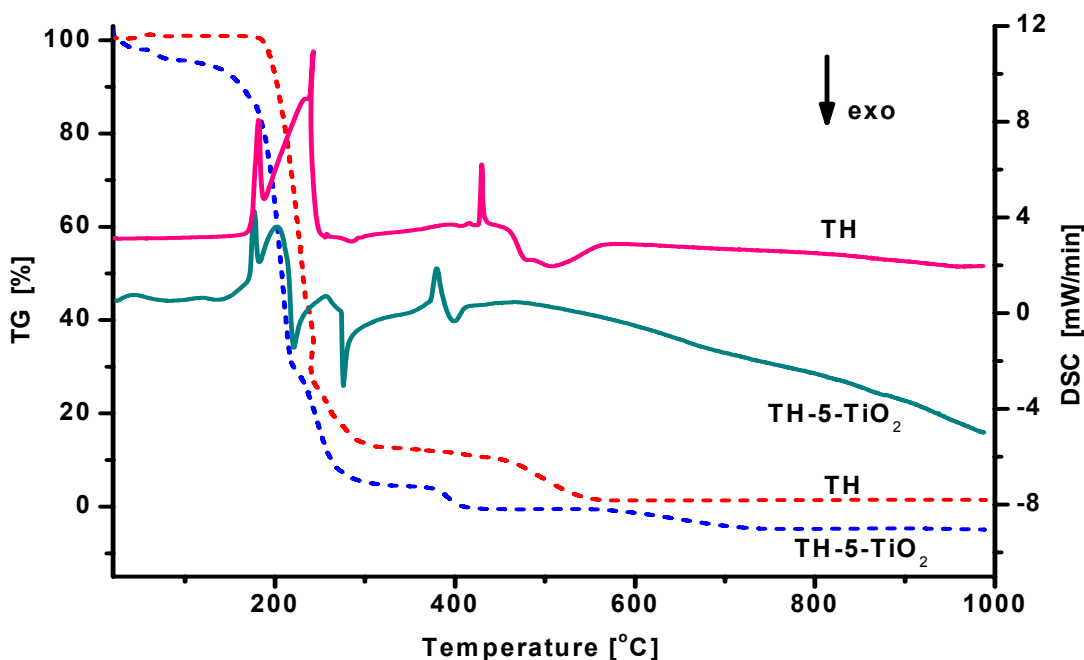
Επίσης είναι γνωστό [321] ότι η θειουρία στην περιοχή θερμοκρασιών 171-188 °C, μπορεί να μετατραπεί στην ισομερή της μορφή θειοκυανιούχο αμμώνιο:



Το θειοκυανιούχο αμμώνιο έχει σημείο τήξης 149,6°C [322], όμως στην περιοχή αυτή δεν εμφανίζεται κορυφή επιβεβαιώνοντας έτσι την καθαρότητα του αντιδραστηρίου σε θειουρία. Μετά την τήξη της, η θειουρία, μπορεί να διασπασθεί και να δώσει γουανιδίνη, μελαμίνη, συμπυκνωμένες μορφές, αμμωνία, υδρόθειο και διθειάνθρακα:



Παρουσία οξυγόνου, μπορεί να οξειδωθεί διαδοχικά σε θειοφαινύλιο, σουλφονικά οξέα και τέλος θειϊκά ιόντα.



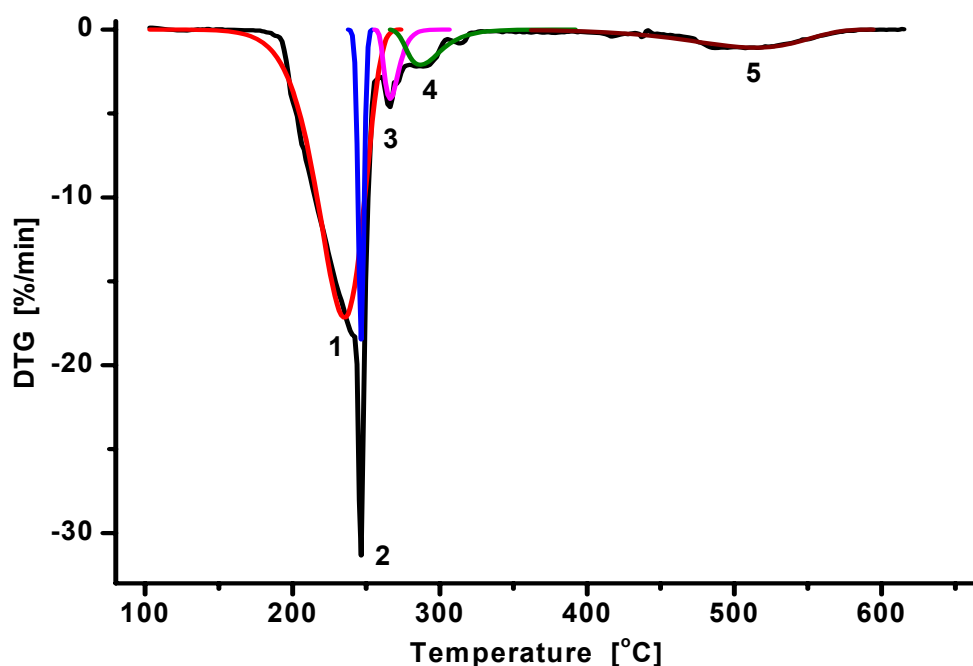
Σχήμα 5.1.35. Καμπύλες TG και DSC της καθαρής θειουρίας (TH) και της τροποποιημένης με θειουρία τιτανίας (TH-5-TiO₂).

Για την ακριβή εύρεση τόσο των βημάτων/σταδίων που λαμβάνει χώρα η διάσπαση της θειουρίας, όσο και το ποσοστό αυτής, εξήχθει η καμπύλη DTG, στην οποία έγινε αποσυνέλιξη των επί μέρους κορυφών. Η αποσυνέλιξη δίνεται στο Σχήμα 5.1.36 και τα αποτελέσματα στον Πίνακα 5.1.14. Η αποσυνέλιξη έδειξε ότι η διάσπαση του πρώτου βήματος λαμβάνει χώρα σε δυο ενδόθερμα στάδια με συνολική απώλεια βάρους 77,6%. Σε αντίστοιχη εργασία οι Wang και συνεργάτες τους [321], έδειξαν ότι η διάσπαση της θειουρίας σε ατμόσφαιρα αζώτου λαμβάνει χώρα σε δυο βήματα. Στα στάδια αυτά σχηματίζονται μελαμίνη, θειοκυανουρικό οξύ, και διάφορες οξειδωμένες μορφές.

Το δεύτερο βήμα αποτελείται από επίσης δυο ενδόθερμα στάδια με απώλεια μάζας 11,4 % και θερμοκρασίες 260 και 320°C. Στο βήμα αυτό θα πρέπει να διασπάται η σχηματιζόμενη μελαμίνη και το θειοκυανουρικό οξύ, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [321].

Το τρίτο βήμα αποτελείται από ένα στάδιο σε περιοχή θερμοκρασιών 420-575°C. Κατά την έναρξη της απώλειας παρουσιάζεται μια έντονη οξεία ενδόθερμη κορυφή στην

καμπύλη DSC, η οποία πρέπει να οφείλεται σε τήξη, ενώ η κυρίως απώλεια συνοδεύεται από εξώθερμο φαινόμενο που μπορεί να οφείλεται σε καύση ή και οξείδωση θειωδών ιόντων σε θειικά.

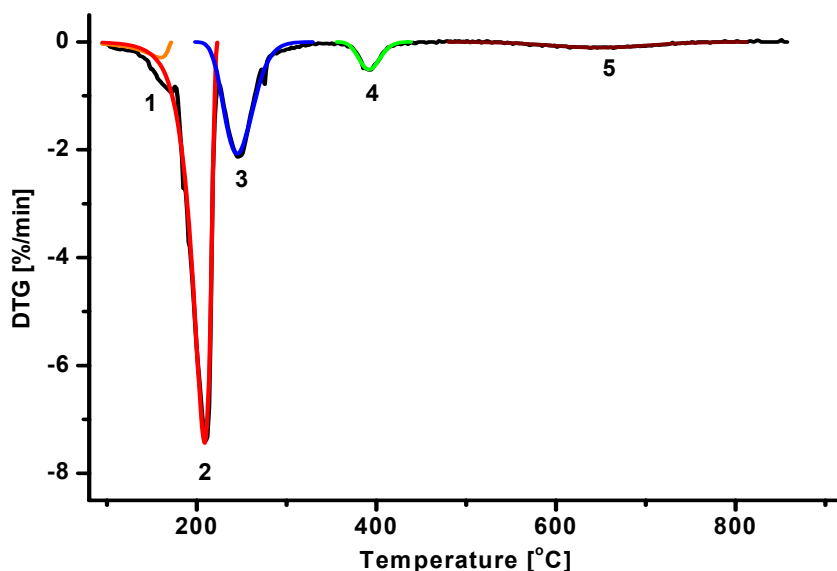


Σχήμα 5.1.36. Αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG της καθαρής θειουρίας.

Πίνακας 5.1.14. Αποτελέσματα της αποσυνέλιξης της καμπύλης DTG της καθαρής θειουρίας

α/α κορυφής	Απώλεια %	Onset °C	T _{max} °C	Endset °C
1	68,45	197	235	260
2	9,18	243	247	251
3	5,12	259	266	278
4	6,26	271	287	316
5	10,70	419	514	572
Σύνολο	99,71			

Η θερμική διάσπαση του μίγματος TiO₂-θειουρίας έχει αρκετές διαφορές με αυτή της καθαρής θειουρίας (Σχήμα 5.1.37 και Πίνακας 5.1.15).



Σχήμα 5.1.37. Αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG του δείγματος TH-5-TiO₂.

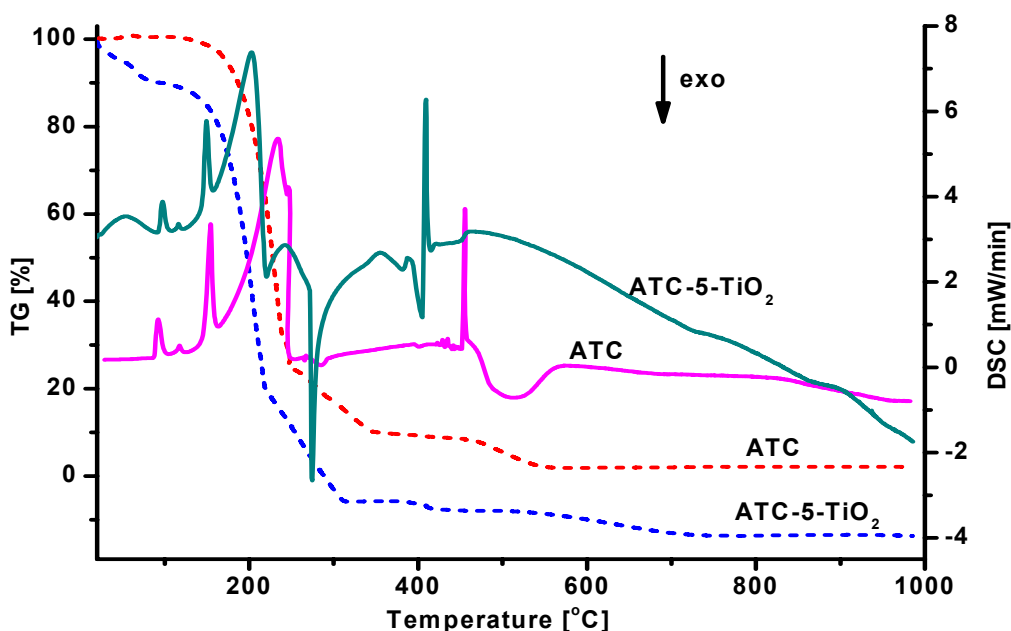
Πίνακας 5.1.15. Αποτελέσματα της αποσυνέλιξης της καμπύλης DTG της τροποποιημένης με θειουρία τιτανίας

α/α κορυφής	Απώλεια%		Onset °C	T _{max} °C	Endset °C
	Πειραματική	Κανονικοποιημένη			
1	1,27	3,78	117	159	171
2	20,98	62,50	180	208	221
3	8,36	24,90	217	245	280
4	1,49	4,44	370	392	416
5	1,47	4,38	538	647	756
Σύνολο	33,57	100,00			

Σε χαμηλές θερμοκρασίες (μέχρι 94°C), εμφανίζεται μια μικρή απώλεια βάρους (~1,5%) που οφείλεται στην υγρασία. Επίσης υπάρχει η κορυφή της τήξης της θειουρίας στους 177°C, η ολοκλήρωση της οποίας έδωσε ενθαλπία τήξης 7,0 kJ/mol. Το πρώτο βήμα αποτελείται από δυο στάδια σε χαμηλότερες περιοχές θερμοκρασιών και με μικρότερη συνολική απώλεια

βάρους ~66,3%, σε σχέση με την καθαρή θειουρία. Το δεύτερο βήμα αποτελείται από ένα στάδιο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και με απώλεια βάρους σχεδόν πενταπλάσια από το αντίστοιχο της θειουρίας (24,90%). Επίσης στους ~276°C παρατηρείται μια οξεία εξώθερμη κορυφή στην καμπύλη DSC, η οποία δεν υπάρχει στην αντίστοιχη του καθαρού τροποποιητή. Το τρίτο βήμα εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, από το αντίστοιχο της θειουρίας, και με περίπου την μισή απώλεια βάρους από την καθαρή θειουρία. Τέλος, σε υψηλότερη περιοχή θερμοκρασιών (~540-750°C) εμφανίζεται ένα νέο βήμα με απώλεια βάρους 4,38%. Οι διαφορές αυτές στην θερμική διάσπαση του μίγματος TiO₂-θειουρίας σε σχέση με τον καθαρό τροποποιητή αποδίδονται στη συμμετοχή της τιτανίας στο μηχανισμό διάσπασης της θειουρίας που πιθανόν να οδηγήσει στην τροποποίησή της.

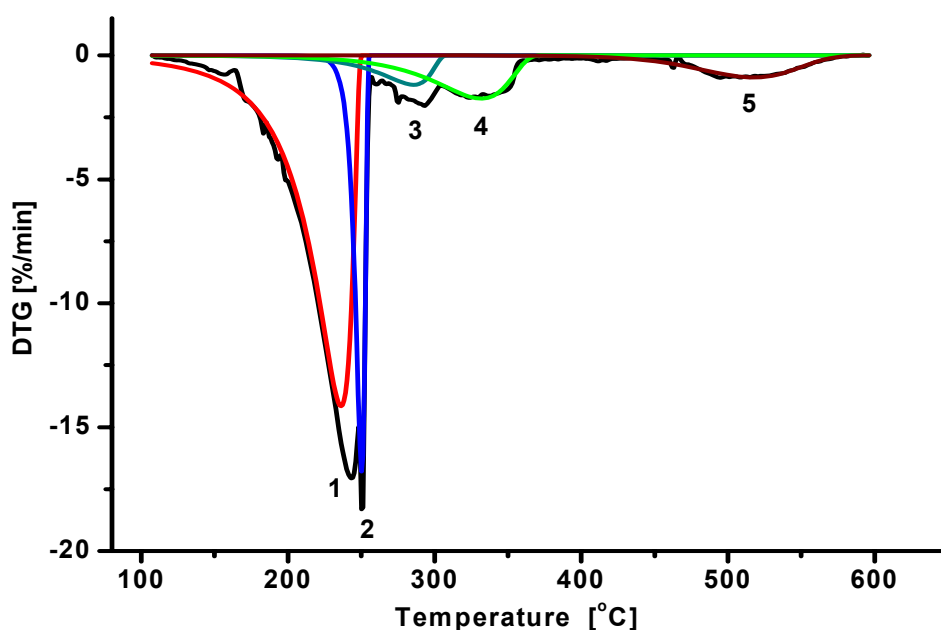
Στο Σχήμα 5.1.38 δίνονται οι καμπύλες TG και DSC του καθαρού θειοκυανικού αμμωνίου και του αρχικού μίγματος θειοκυανικού αμμωνίου -5-TiO₂. Η τήξη του καθαρού θειοκυανικού αμμωνίου λαμβάνει χώρα στους 154°C με μια οξεία ενδόθερμη κορυφή στην καμπύλη DSC (m.p.: 149,5°C, [322]), η ολοκλήρωση της οποίας δίνει ενθαλπία τήξης 145,9J/g ή 11,1kJ/mol. Πριν την τήξη του θειοκυανικού αμμωνίου, υπάρχουν δυο μικρές ενδόθερμες κορυφές (92,4 και 117°C), οι οποίες δεν συνοδεύονται από απώλεια βάρους και που μπορούν να αποδοθούν σε μετατροπές φάσεων.



Σχήμα 5.1.38. Καμπύλες TG και DSC του θειοκυανικού αμμωνίου και της τροποποιημένης με θειοκυανικό αμμώνιο τιτανίας.

Η καμπύλη TG δείχνει ότι η διάσπαση του θειοκυανικού αμμωνίου γίνεται σε τρία κύρια βήματα. Από τη βιβλιογραφία [322] είναι γνωστό ότι το θειοκυανικό αμμώνιο υπάρχει σε ισορροπία με την θειουρία (αντίδραση 5.11), σε θερμοκρασία δε 150°C αποτελείται από μίγμα που περιέχει 30,3% θειουρία. Σύμφωνα με τα παραπάνω, αναμένεται η θερμική συμπεριφορά του θειοκυανικού αμμωνίου να είναι παρόμοια με της θειουρίας και να λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις 5.12 - 5.19, καθώς επίσης και οι μηχανισμοί που προαναφέρθηκαν για τη διάσπαση της θειουρίας.

Για την ακριβή εύρεση τόσο των βημάτων/σταδίων που λαμβάνει χώρα η διάσπαση του θειοκυανικού αμμωνίου, όσο και το ποσοστό αυτής, εξήχθη η καμπύλη DTG, στην οποία έγινε αποσυνέλιξη των επί μέρους κορυφών. Η αποσυνέλιξη δίνεται στο Σχήμα 5.1.39 και τα αποτελέσματα στον Πίνακα 5.1.16.



Σχήμα 5.1.39. Αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG του καθαρού θειοκυανικού αμμωνίου.

Η αποσυνέλιξη έδειξε ότι η διάσπαση του πρώτου βήματος λαμβάνει χώρα σε δυο ενδόθερμα στάδια με συνολική απώλεια βάρους 73,6%. Σε σύγκριση με το αντίστοιχο βήμα της διάσπασης της καθαρής θειουρίας, η περιοχή θερμοκρασιών που λαμβάνει χώρα είναι σχεδόν η ίδια και η απώλεια βάρους κατά τι μικρότερη (βλέπε Πίνακα 5.1.14). Το δεύτερο βήμα αποτελείται από επίσης δυο ενδόθερμα στάδια με απώλεια μάζας 11,4% (11,38% το

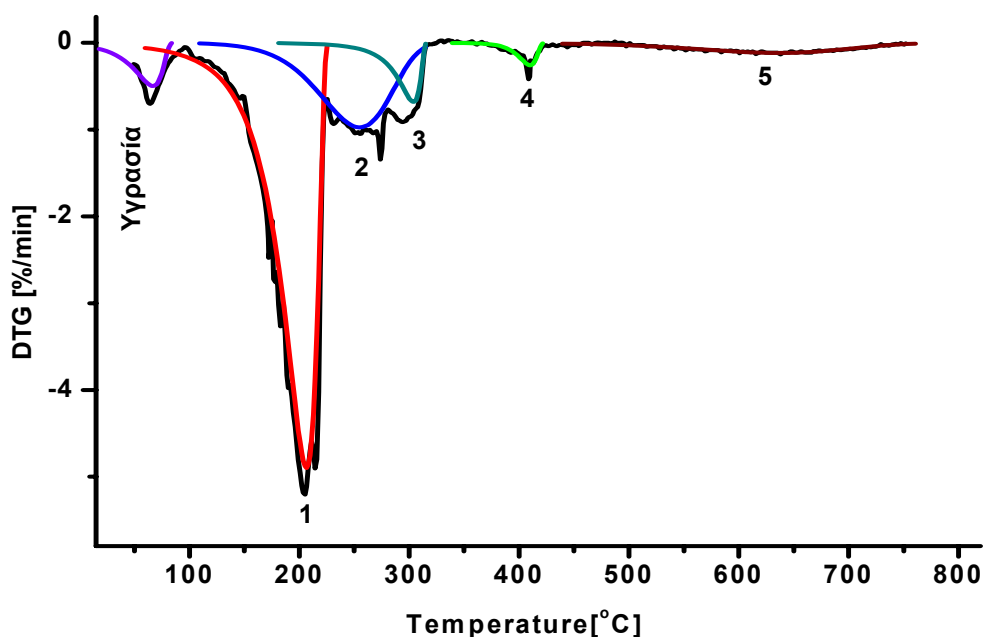
αντίστοιχο βήμα της διάσπασης της θειουρίας) και θερμοκρασίες περίπου 260 με 320°C. Στο βήμα αυτό θα πρέπει να διασπάται η σχηματιζόμενη μελαμίνη και το θειοκυανουρικό οξύ, που σχηματίστηκαν στο προηγούμενο βήμα. Το τρίτο βήμα αποτελείται από ένα στάδιο σε περιοχή θερμοκρασιών 420-570°C. Κατά την έναρξη της απώλειας παρουσιάζεται για το θειοκυανικό αμμώνιο, μια έντονη οξεία ενδόθερμη κορυφή στην καμπύλη DSC, η οποία πρέπει να οφείλεται σε τήξη, ενώ η κυρίως απώλεια συνοδεύεται από εξώθερμο φαινόμενο που μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα καύσης ή και οξειδωσης.

Πίνακας 5.1.16. Αποτελέσματα της αποσυνέλιξης της καμπύλης DTG του καθαρού θειοκυανικού αμμωνίου

α/α κορυφής	Απώλεια %	Onset °C	T_{max} °C	Endset °C
1	58,18	194	236	249
2	15,44	241	250	255
3	5,97	235	286	305
4	12,14	262	332	364
5	7,59	438	517	572
Σύνολο	99,28			

Η θερμική διάσπαση του μίγματος TiO₂-θειοκυανικού αμμωνίου (Σχήμα 5.1.40 και Πίνακας 5.1.17) έχει αρκετές διαφορές τόσο με αυτή του καθαρού θειοκυανικού αμμωνίου όσο και της αντίστοιχης διάσπασης θειουρίας- TiO₂. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, εμφανίζεται μια μικρή απώλεια βάρους (~1,9%) που οφείλεται στην υγρασία. Επίσης υπάρχει η κορυφή της τήξης του θειοκυανικού αμμωνίου στους 149,5°C, η ολοκλήρωση της οποίας έδωσε ενθαλπία τήξης 7,8 kJ/mol. Το πρώτο βήμα αποτελείται από ένα στάδιο σε χαμηλότερες περιοχές θερμοκρασιών, σε σχέση με το καθαρό θειοκυανικό αμμώνιο, με συνολική απώλεια βάρους ~64,2%. Το δεύτερο βήμα αποτελείται από δυο στάδια σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, με απώλεια βάρους ~28,4%). Επίσης στους ~276°C παρατηρείται μια οξεία εξώθερμη κορυφή στην καμπύλη DSC, η οποία δεν υπάρχει στην αντίστοιχη του καθαρού τροποποιητή. Το τρίτο βήμα εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, από το αντίστοιχο του θειοκυανικού αμμωνίου, και με περίπου ένα τρίτο (1/3) απώλεια. Τέλος, σε υψηλότερη

περιοχή θερμοκρασιών (~480-750°C) εμφανίζεται ένα νέο βήμα με απώλεια βάρους 5,7%. Οι διαφορές στην θερμική διάσπαση του μίγματος TiO₂-θειοκυανικού αμμωνίου σε σχέση με το μίγμα TiO₂-θειουρίας δείχνει ότι οι δυο μηχανισμοί διάσπασης έχουν κάποιες διαφορές που ελπίζουμε ότι θα οδηγήσει σε διαφορετική τροποποίηση της τιτανίας.

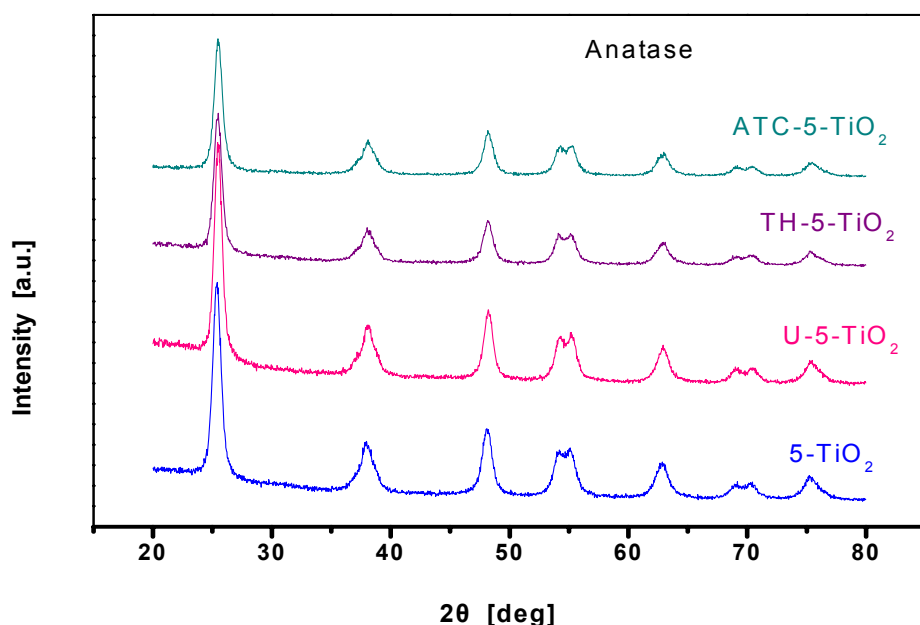


Σχήμα 5.1.40. Αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG της τροποποιημένης με θειοκυανιούχο αμμώνιο τιτανίας.

Πίνακας 5.1.17. Αποτελέσματα της αποσυνέλιξης της καμπύλης DTG της τροποποιημένης με θειοκυανιούχο αμμώνιο τιτανίας

α/α κορυφής	Απώλεια%		Onset °C	T _{max} °C	Endset °C
	Πειραματική	Κανονικοποιημένη			
Υγρασία	1,89		28	67	82
1	23,04	64,25	159	204	223
2	8,08	22,53	179	255	309
3	2,12	5,91	273	304	314
4	0,59	1,65	387	410	420
5	2,03	5,66	479	636	754
Σύνολο	59,04	100,00			

Τα διαγράμματα XRD των ψημένων στους 450°C τροποποιημένων δειγμάτων με θειουρία και θειοκυανικό αμμώνιο δίνονται στο Σχήμα 5.1.41. Παρατηρείται ότι τα διαγράμματα είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα τόσο της μη-τροποποιημένης τιτανίας, όσο και της τροποποιημένης με ουρία, δηλαδή αποτελούνται μόνο από τη φάση του ανατάση. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών δίνεται στον Πίνακα 5.1.18, από το οποίο παρατηρούμε ότι από 9,3 nm που ήταν το μέγεθος πριν τη διαδικασία τροποποίησης, οι κρυσταλλίτες μετά την τροποποίηση γίνονται ~10 nm. Η μικρή αυτή αύξηση μπορεί να οφείλεται είτε στην εκ νέου διαδικασία πύρωσης στους 450°C, είτε μπορεί να εμπίπτει στα όρια του σφάλματος της μεθόδου υπολογισμού.

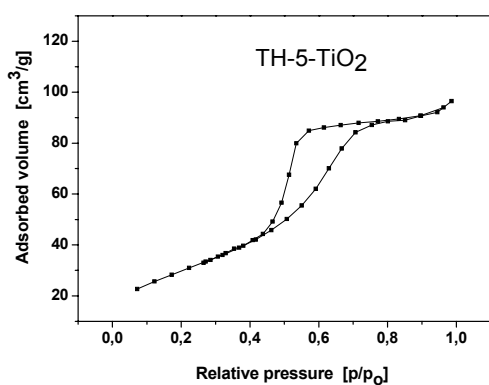


Σχήμα 5.1.41. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για σκόρες τιτανίας τροποποιημένες από στερεά φάση με ουρία (U-5-TiO₂), θειουρία (TH-5-TiO₂), κυανούχο αμμώνιο (ATC-5-TiO₂) και το αντίστοιχο μη-τροποποιημένο δείγμα (5-TiO₂).

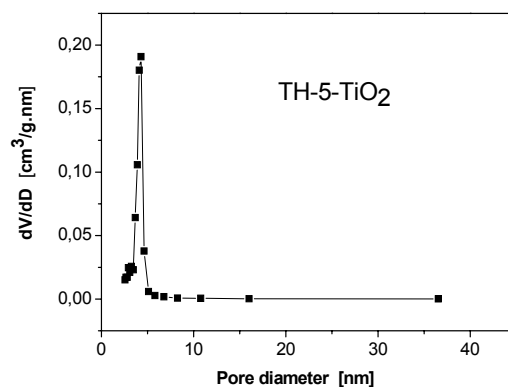
Πίνακας 5.1.18. Μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών των κόνεων 5-TiO₂, TH-5-TiO₂ και ATC-5-TiO₂

Δείγμα	5-TiO ₂	TH-5-TiO ₂	ATC-5-TiO ₂
d [nm]	9,3	9,7	9,8

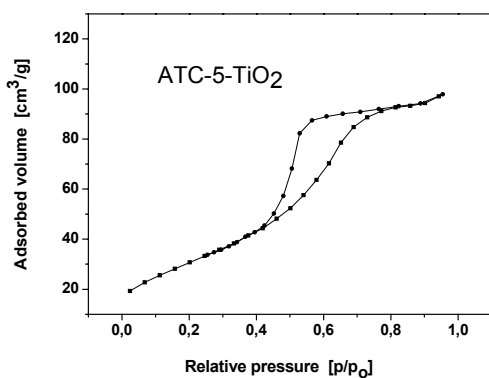
Στο Σχήμα 5.1.42 δίνονται η ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου και κατανομής πόρων των πυρωμένων κόνεων TH-5-TiO₂ και ATC-5-TiO₂. Παρατηρείται ότι η μορφή τους είναι των χαρακτηριστικών καμπυλών του μεσοπορώδους υλικού και εμφανίζουν βρόγχο υστέρησης τύπου H2. Στον Πίνακα 5.1.19 δίνονται τα αποτελέσματα, όσον αφορά την ειδική επιφάνεια και το μέγεθος πόρων. Σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της μη-τροποποιημένης τιτανίας (5-TiO₂), η τροποποίηση, τόσο με θειουρία όσο και με θειοκυανικό αμμώνιο δεν μεταβάλλει την ειδική επιφάνεια της τιτανίας, ενώ φαίνεται να ελαττώνει ελαφρά το μέγεθος των πόρων, πιθανώς λόγω επίδρασης του τροποποιητή στην συσσωμάτωση των σωματιδίων.



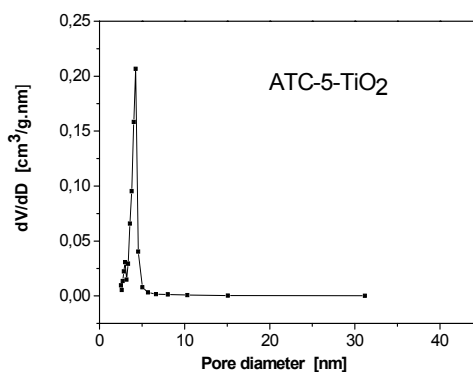
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 5.1.42. Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου και κατανομής πόρων για σκόνη τιτανίας τροποποιημένη με θειουρία (α, β) και κυανιούχο αμμώνιο (γ, δ).

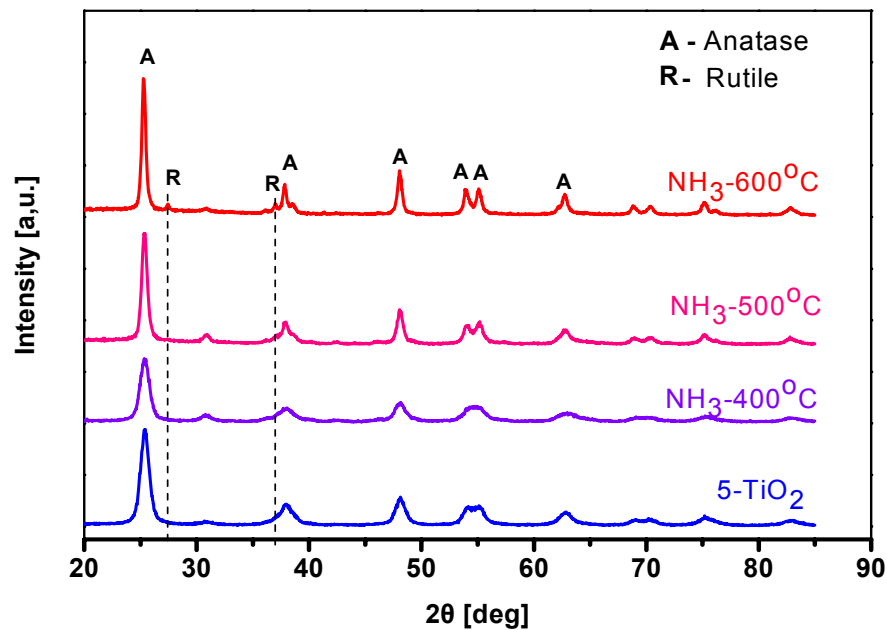
Πίνακας 5.1.19. Ειδική επιφάνεια και διάμετρος πόρων των κόνεων 5-TiO₂, TH-5-TiO₂ και ATC-5-TiO₂

Τροποποιητής	Δείγμα	Ειδική επιφάνεια [m ² /g]	Διάμετρος πόρων [nm]
-	5-TiO ₂	113,7	4,98
TH	TH-5-TiO ₂	110,7	4,31
ATC	ATC-5-TiO ₂	115,8	4,24

Συμπερασματικά μπορούνε να πούμε, ότι η μέθοδος τροποποίησης της τιτανίας σε στερεά φάση με τροποποιητές θειουρία ή θειοκυανικό αμμώνιο δεν επιφέρει σημαντικές μεταβολές στην δομή αυτής.

5.1.4. Τροποποίηση τιτανίας από αέρια φάση με NH₃

Στο Σχήμα 5.1.43 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X των κόνεων αρχικής και επεξεργασμένης με NH₃ τιτανίας. Σε όλα τα δείγματα καταγράφεται TiO₂ σε μορφή ανατάση. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι κορυφές των διαγραμμάτων γίνονται στενότερες και η έντασή τους αυξάνεται, γεγονός που δείχνει ότι αυξάνει η κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Για το δείγμα πυρωμένο στους 600°C παρατηρούνται οι κορυφές στους $2\theta = 27,45$ και $36,98\text{deg}$ της κρυσταλλικής φάσης του ρουτιλίου το οποίο αρχίζει να σχηματίζεται στην θερμοκρασία αυτή. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών της επεξεργασμένης με αμμωνία τιτανίας, σε σχέση με την αρχική (Πίνακας 5.1.20), αυξάνεται μετά τους 500°C, ενώ στους 600°C υπερδιπλασιάζεται.

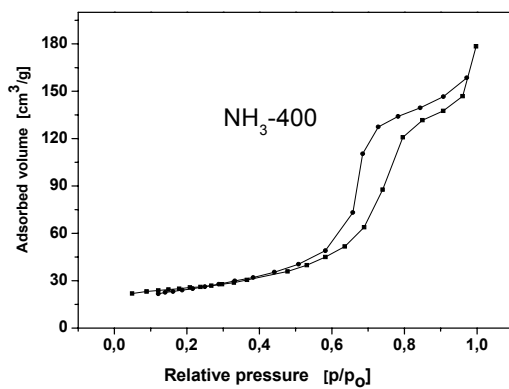


Σχήμα 5.1.43. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για σκόνες τιτανίας: α) αρχική τιτανία 5-TiO₂ και επεξεργασμένες σε ροή NH₃ στους 400°C, 500°C και 600°C.

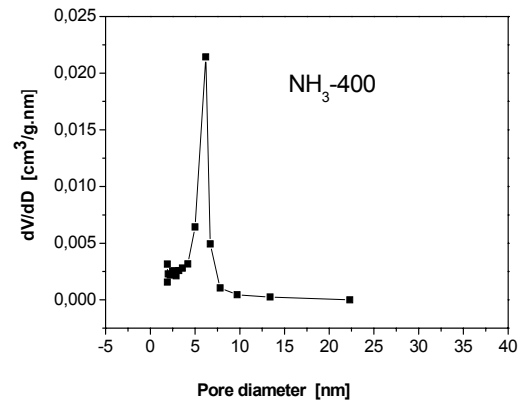
Πίνακας 5.1.20. Μέγεθος των κρυσταλλιτών τιτανίας μετά από θερμική επεξεργασία σε ροή NH₃

Δείγμα	5-TiO ₂	NH ₃ -400	NH ₃ -500	NH ₃ -600
Μέση διάμετρος d [nm]	9,3	9,4	11,9	19,7

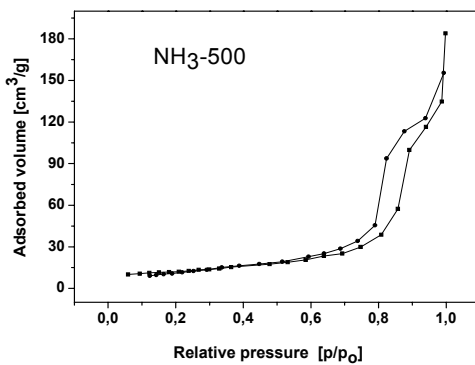
Στο Σχήμα 5.1.44 παρουσιάζονται η ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου των τροποποιημένων με αμμωνία κόνεων. Διαπιστώνεται ότι είναι χαρακτηριστικές καμπύλες μεσοπορώδους υλικού και εμφανίζουν βρόγχο υστέρησης τύπου H2. Η ειδική επιφάνεια για τα δείγματα που τροποποιήθηκαν με αμμωνία ελαττώνεται σημαντικά όσο αυξάνει η θερμοκρασία (Πίνακας 5.1.21), όπως αναμένεται.



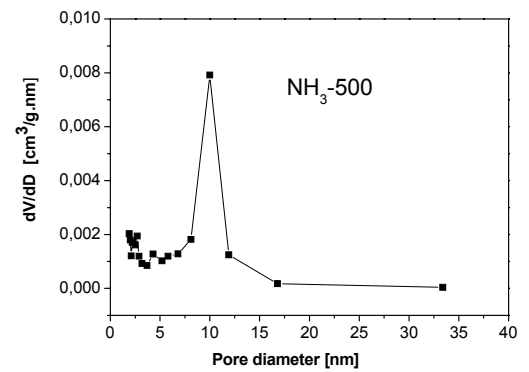
(α)



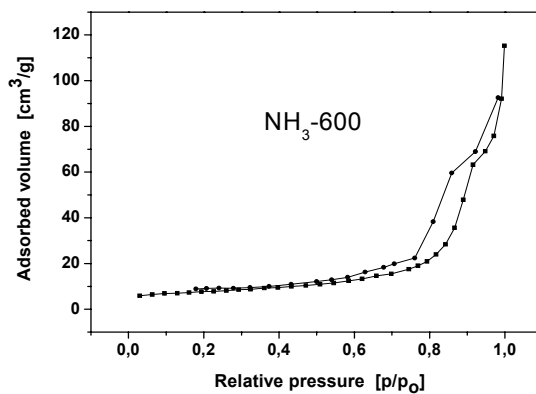
(β)



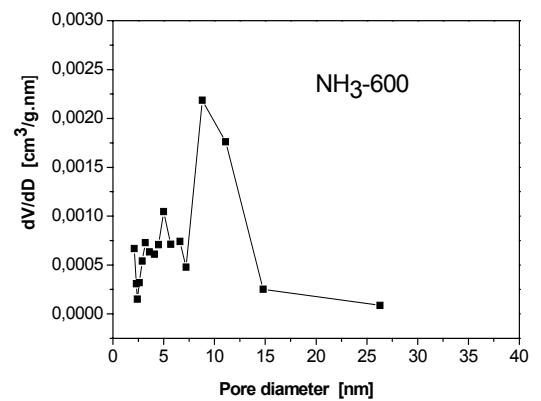
(γ)



(δ)



(ε)



(ζ)

Σχήμα 5.1.44. Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου και κατανομής πόρων για σκόνη τιτανίας θερμικά επεξεργασμένη σε ατμόσφαιρα NH_3 στους 400°C (α, β), 500°C (γ, δ) και 600°C (ε, ζ).

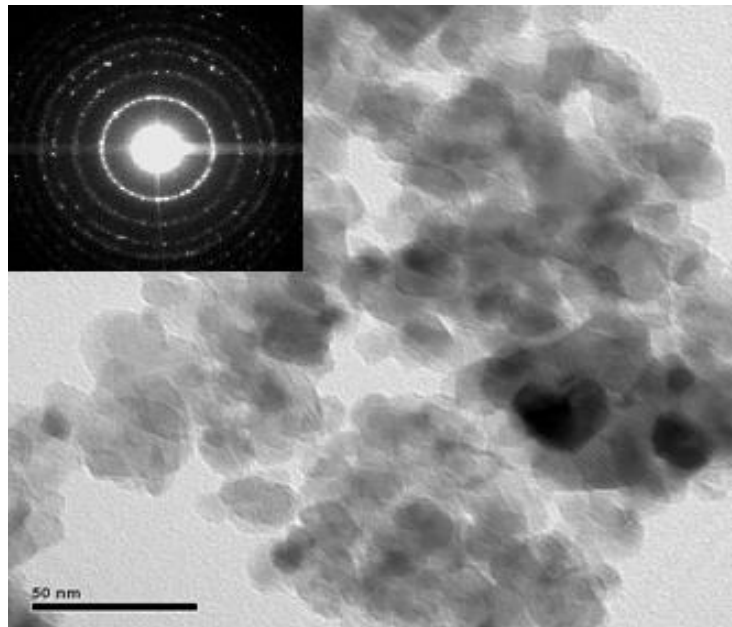
Χαρακτηριστικό είναι ότι ακόμη και στους 400°C, η ειδική επιφάνεια της τιτανίας ελαττώνεται κατά περίπου 30m²/g, ενώ στους 600°C αυτή είναι μόλις 26m²/g. Το μέγεθος των πόρων αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης. Σε θερμοκρασίες 500 και 600°C το μέγεθος των πόρων υπερδιπλασιάζεται σε σχέση με την αρχική μη-τροποποιημένη τιτανία. Χαρακτηριστική είναι επίσης η πολυκορυφική κατανομή της κατανομής των πόρων σε θερμοκρασία πύρωσης 600°C. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν μια διεργασία πυροσυσσωμάτωσης που λαμβάνει χώρα με την αύξηση της θερμοκρασίας την οποία ενισχύει η παρουσία της αμμωνίας στην αέριο φάση.

Πίνακας 5.1.21. Ειδική επιφάνεια και διάμετρος πόρων τιτανίας μετά από θερμική επεξεργασία σε ροή NH₃

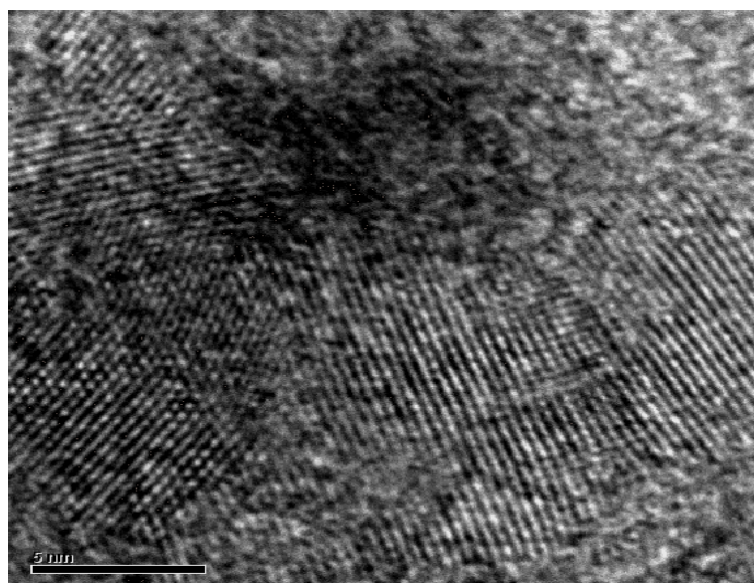
Δείγμα	Ειδική επιφάνεια [m ² /g]	Διάμετρος πόρων [nm]
5-TiO ₂	113,7	4,98
NH ₃ -400	86,5	6,2
NH ₃ -500	42,1	10,0
NH ₃ -600	26,2	8,8 – 11,0

Στο Σχήμα 5.1.45 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες τιτανίας επεξεργασμένη σε ροή αμμωνίας στους 400°C (δείγμα NH₃-400). Παρατηρείται ότι το δείγμα αποτελείται από σωματίδια περίπου σφαιρικού σχήματος. Στο ένθετο του σχήματος 5.1.45(α) δίνεται η περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED), η δεικτοδότηση της οποίας αποδεικνύει την ύπαρξη ανατάση στη δομή των κρυσταλλιτών. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται η εικόνα υψηλής ευκρίνειας (High Resolution) μετά από επιλογή περιοχής του δείγματος. Στην εικόνα διακρίνονται οι κροσσοί συμβολής των επιπέδων {101} σε 4 νανοκρυσταλλίτες TiO₂. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών που διακρίνονται εκτιμάται ~9nm που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD. Στο Σχήμα 5.1.46 παρουσιάζεται το φάσμα απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων όπου φαίνονται οι κορυφές Ti - L_{3,2} και O - K σε

ενέργειες στα ~460 και ~532 eV αντίστοιχα. Παρουσία αζώτου (N) για το δείγμα αυτό δεν καταγράφηκε (απουσιάζει η χαρακτηριστική κορυφή στα ~400eV).

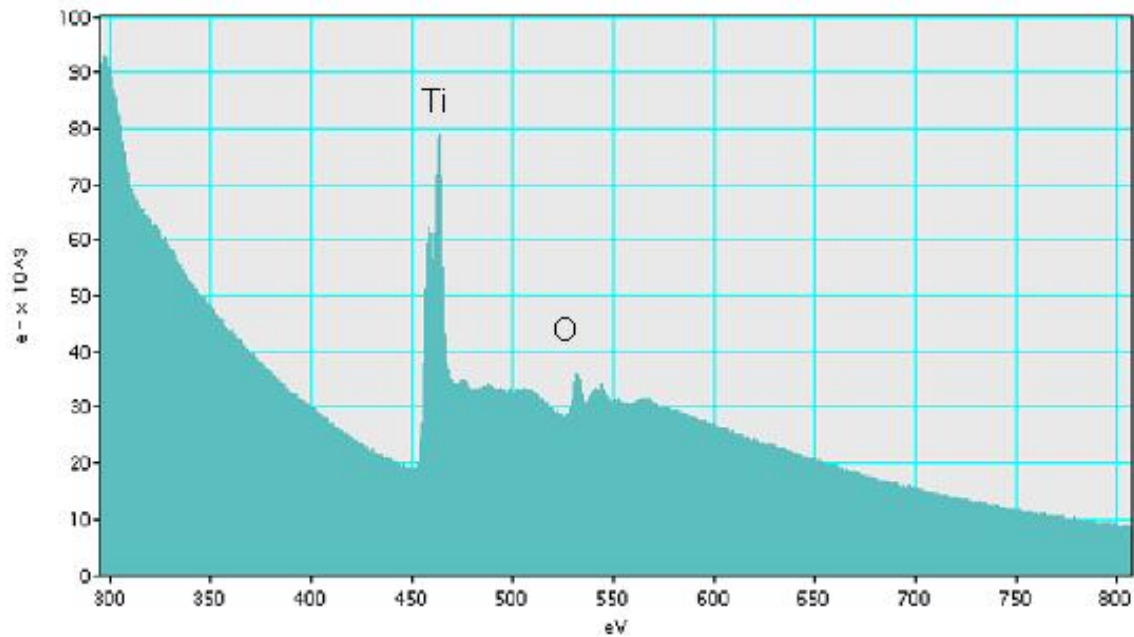


(α)



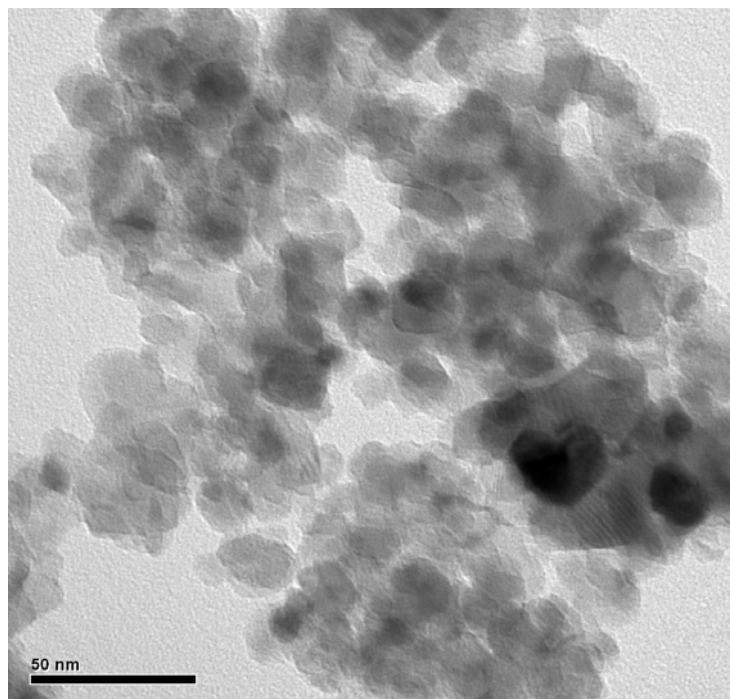
(β)

Σχήμα 5.1.45. Μικροφωτογραφία φωτεινού πεδίου και περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED (ένθετο σχήμα) (α) και εικόνα υψηλής ευκρίνειας (High Resolution) TEM (β) για σκόνη τιτανίας τροποποιημένη σε ατμόσφαιρα αμμωνίας στους 400°C (δείγμα NH₃-400).

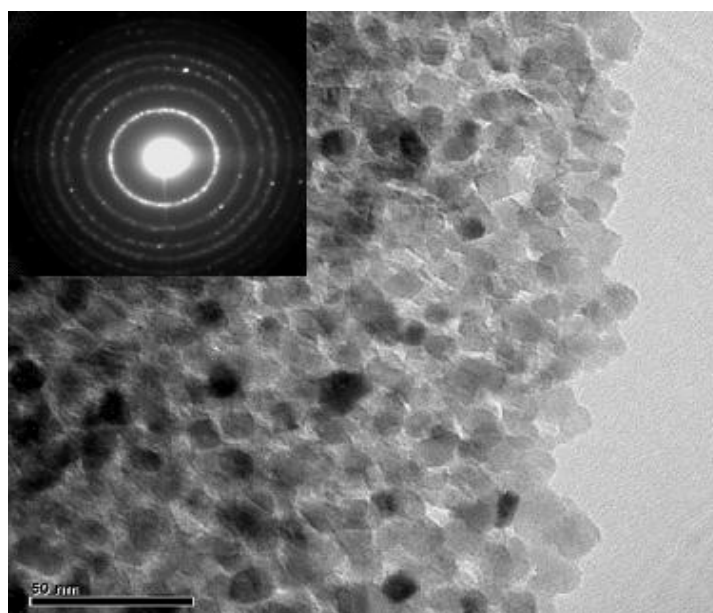


Σχήμα 5.1.46. Φάσμα απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (EELS) για σκόνη τιτανίας τροποποιημένη σε ατμόσφαιρα αμμωνίας στους 400°C (δείγμα NH₃-400).

Στο Σχήμα 5.1.47 παρουσιάζεται το μικρογράφημα φωτεινού πεδίου και η περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής τιτανίας θερμικά επεξεργασμένη στην ίδια ατμόσφαιρα (NH₃) στους 500°C (δείγμα NH₃-500). Η μορφή και το μέγεθος των σωματιδίων, όπως και η κρυσταλλική φάση της τιτανίας, φαίνεται να παραμένουν σταθεροί με την αύξηση της θερμοκρασίας από 400 στους 500°C. Το φάσμα απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (Σχήμα 5.1.48) δείχνει την παρουσία τιτανίου (Ti) και οξυγόνου (O), ενώ άζωτο (N) δεν ανιχνεύτηκε και σε αυτό το δείγμα.

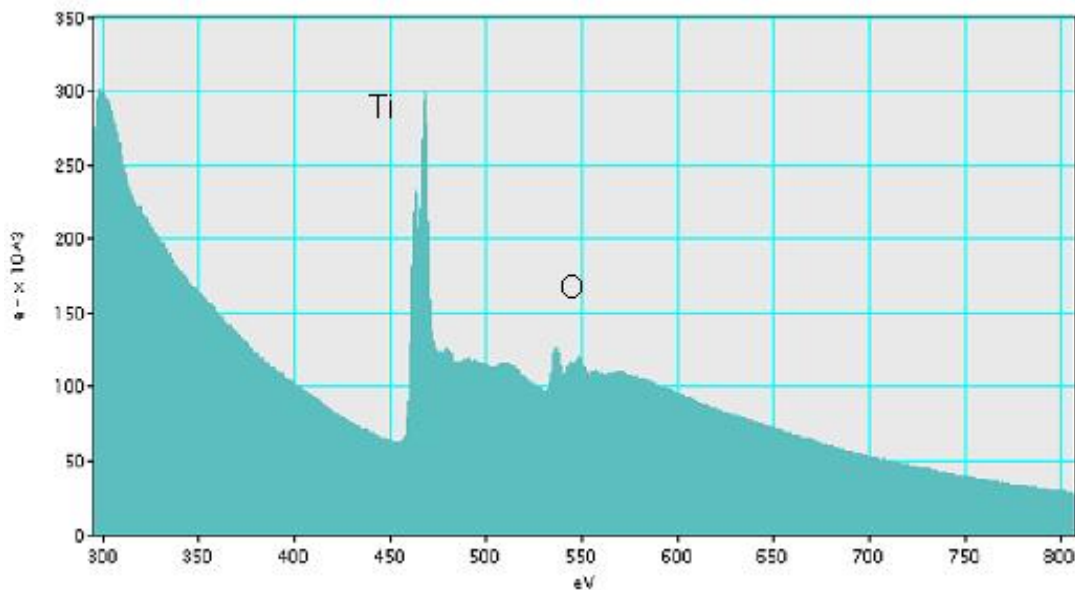


(α)



(β)

Σχήμα 5.1.47. Μικρογραφίες φωτεινού πεδίου (α), (β) και περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (ένθετο σχήμα) για σκόνη τιτανίας τροποποιημένη σε ατμόσφαιρα αμμωνίας στους 500°C (δείγμα NH₃-500).

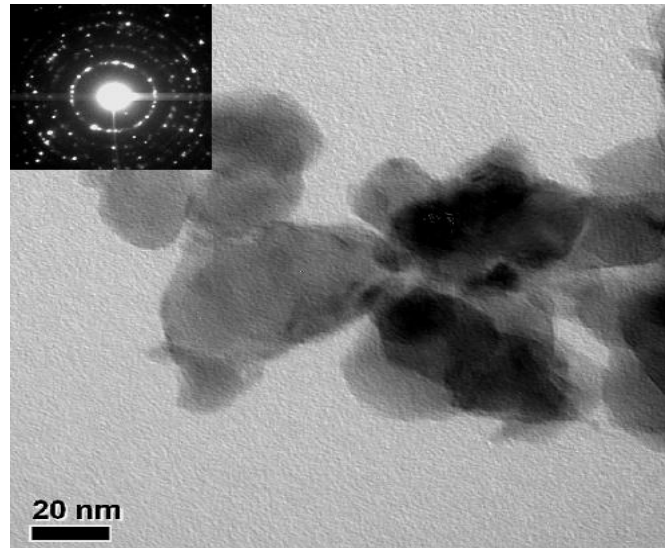


Σχήμα 5.1.48. Φάσμα απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (EELS) για σκόνη τιτανίας τροποποιημένη σε ατμόσφαιρα αμμωνίας στους 500°C (δείγμα NH₃-500).

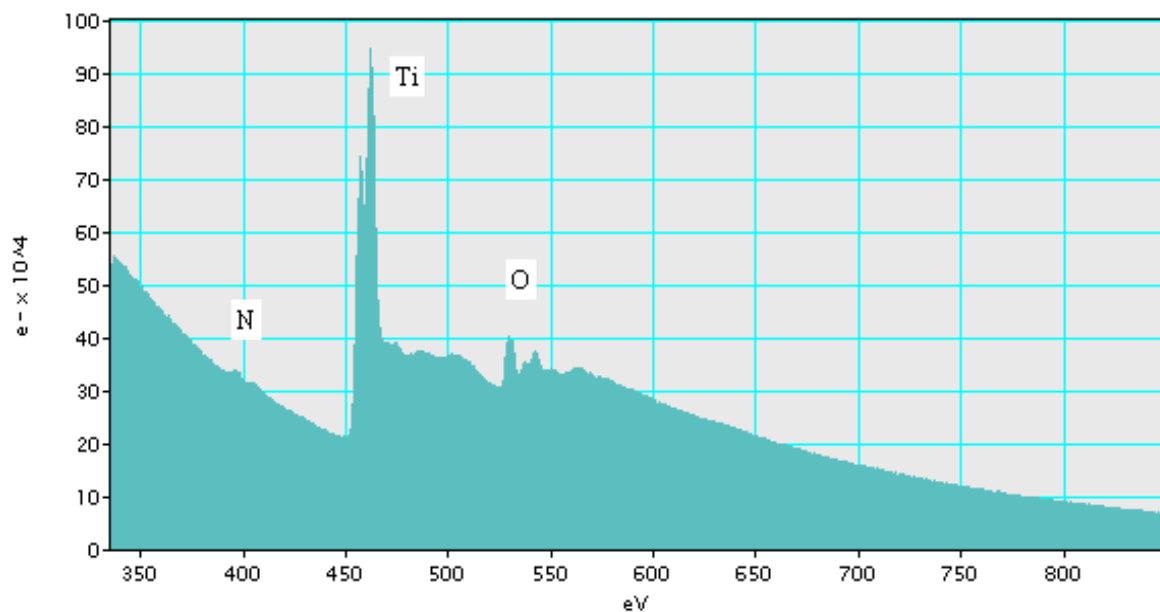
Στο Σχήμα 5.1.49 παρουσιάζεται το μικρογράφημα φωτεινού πεδίου και η εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής του δείγματος NH₃-600. Το μέγεθος των σωματιδίων φαίνεται αυξημένο (~20nm) σε σύγκριση με αυτό των δειγμάτων NH₃-400 και NH₃-500. Η δεικτοδότηση της SAED αποδεικνύει την συνύπαρξη των φάσεων ανατάση και ρουτιλίου στο δείγμα. Το φάσμα της απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (EELS), που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1.50, έδειξε παρουσία αζώτου (N) με ευδιάκριτη κορυφή στα 400eV. Για την εύρεση της κατανομής του αζώτου χρησιμοποιήθηκαν μέθοδοι ηλεκτρονικής μικροσκοπίας ενεργειακού φίλτρου (EFTEM). Οι εικόνες 5.1.51 (α) και (β) παρουσιάζουν την κατανομή των αζώτου (N) και οξυγόνου (O) στα νανοσωματίδια της εικόνας φωτεινού πεδίου 5.1.49. Συγκρίνοντας τις εικόνες 5.1.51.(α) και 5.1.512 (β) είναι εμφανής η ομοιογενής κατανομή των στοιχείων στην μάζα των νανοσωματιδίων.

Πρέπει να τονιστεί ότι τόσο το μέγεθος των σωματιδίων όσο και η κρυσταλλικές φάσεις που καταγράφηκαν στα δείγματα τιτανίας τροποποιημένης με αμμωνία με την ηλεκτρονική μικροσκοπία TEM βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ανάλυσης περίθλασης ακτινών X για αυτά. Οι θερμοκρασίες νίτρωσης 400 και 500°C δεν είναι αρκετά υψηλές έτσι ώστε το άζωτο να ενσωματωθεί και να παραμένει στη δομή της τιτανίας.

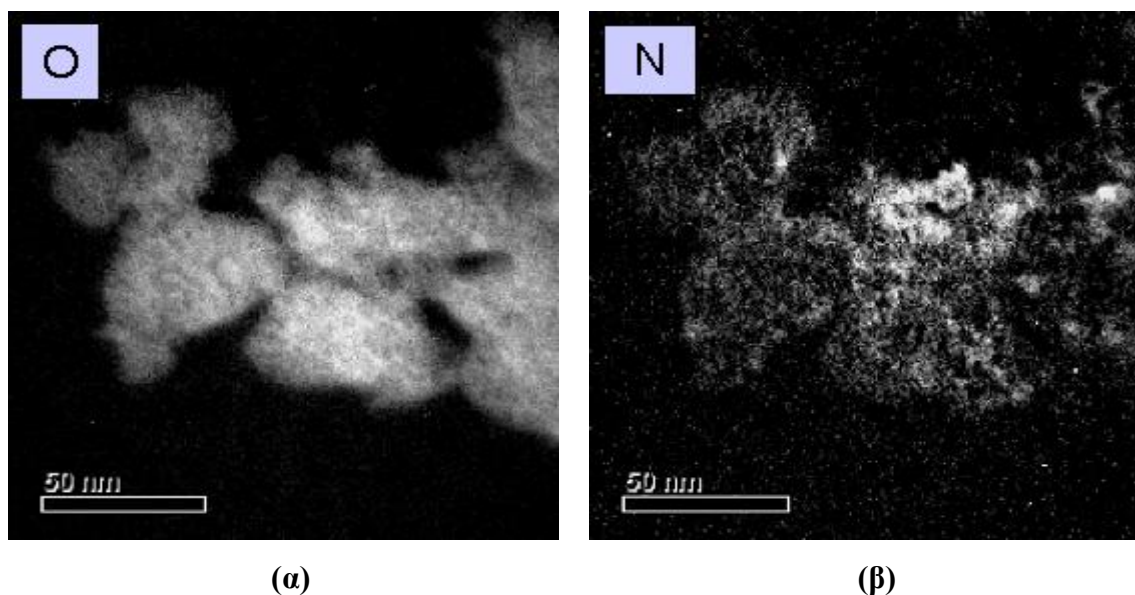
Αντιθέτως, η επεξεργασία στους 600°C έχει ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό της τιτανίας με αυτό το στοιχείο με παράλληλη αύξηση (διπλασιασμό) του μεγέθους των σωματιδίων και σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας.



Σχήμα 5.1.49. Μικρογραφία φωτεινού πεδίου και περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (ένθετο σχήμα) για σκόνη τιτανίας τροποποιημένη σε ατμόσφαιρα αμμωνίας στους 600°C (NH₃-600).



Σχήμα 5.1.50. Φάσμα απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (EELS) για σκόνη τιτανίας τροποποιημένη σε ατμόσφαιρα αμμωνίας στους 600°C (NH₃-600).



(α) **(β)**
Σχήμα 5.1.51. Χαρτογράφηση οξυγόνου (α) και αζώτου (β) με EFTEM σε σκόνη τιτανίας τροποποιημένη σε ατμόσφαιρα αμμωνίας στους 600°C (NH₃-600).

5.2. Επιφανειακός χαρακτηρισμός της τιτανίας

Στο υποκεφάλαιο αυτό θα μελετηθούν τα επιφανειακά χαρακτηριστικά της τροποποιημένης τιτανίας, θα γίνει στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (XPS) και θα καταγραφεί η απορρόφηση UV-Vis, που επηρεάζει την φωτοκαταλυτική δράση του φωτοκαταλύτη.

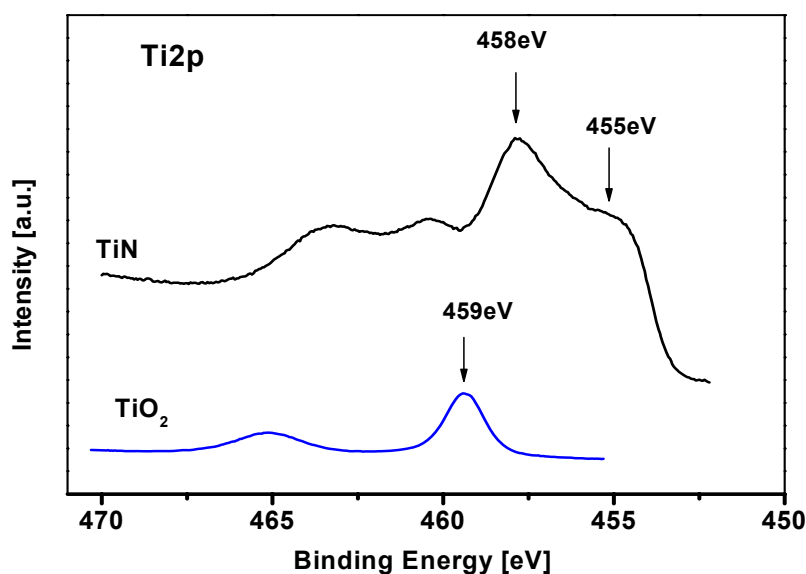
5.2.1. Στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (XPS)

Η σύσταση της επιφάνειας των σωματιδίων τιτανίας μελετήθηκε με την φασματοσκοπία XPS. Μετρήθηκαν οι ενέργειες σύνδεσης (binding energies) των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια των σωματιδίων και προσδιορίστηκε η χημική σύστασή της.

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές μελέτες με δεδομένα από ανάλυση XPS τόσο για την καθαρή όσο και για τροποποιημένη τιτανία και συγκεκριμένα για τιτανία με μικροπρόσθετα αζώτου [323, 324], θείου [213, 325, 326], άνθρακα [43, 213], κ.α.. Για την τροποποιημένη με άζωτο τιτανία διαπιστώνεται η ύπαρξη των δεσμών Ti-N και Ti-O και προτείνεται ο σχηματισμός ομάδας O-Ti-N κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ντοπαρίσματος. Στην ομάδα αυτή αποδίδεται η σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας της τιτανίας με μικροπρόσθετα αζώτου που εκφράζεται με τον τύπο $TiO_{2-x}N_x$. Πρόσφατες αναφορές προτείνουν διαφορετικό τύπο $TiO_{2-x}N_y$ [268, 290] λόγω των διαφορετικών θέσεων που καταλαμβάνουν τα άτομα αζώτου στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 .

Για την μελέτη των τροποποιημένων με μικροπρόσθετα ανιόντων φωτοκαταλυτών στην παρούσα εργασία ακολουθήθηκε η παρακάτω μεθοδολογία. Αρχικά φάσματα XPS πρότυπων ενώσεων όπως TiN, και TiS_2 καταγράφηκαν πριν και μετά από θερμική επεξεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Ακολούθως τα φάσματα αυτά συγκρίθηκαν με τα φάσματα της τροποποιημένης και μη τροποποιημένης τιτανίας. Η σύσταση των κόνεων, η ιοντική κατάσταση (σθένος) και οι δεσμοί στους οποίους συμμετέχουν τα στοιχεία, από τα οποία αποτελούνται οι σκόρες, προσδιορίζονται μέσω της καταγραφής των ενεργειών σύνδεσης των ηλεκτρονίων Ti2p, O1s, N1s, S2p και C1s. Σημαντικές αλλαγές μετά από ντοπαρίσμα του TiO_2 με άζωτο, θείο και άνθρακα έχουν παρατηρηθεί στα φάσματα XPS των περιοχών του Ti, O, N, S και C, οι οποίες συνοψίζονται παρακάτω.

Στο Σχήμα 5.2.1 παρουσιάζονται τα φάσματα XPS που μετρηθήκαν για την περιοχή **Ti2p** για την αρχική μη-τροποποιημένη τιτανία (δείγμα 5-TiO₂) και το TiN. Η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων Ti2p καταγράφεται κατά την σάρωση της περιοχής κοντά στα 460eV. Παρατηρείται ότι η τυπική κορυφή του Ti2p^{3/2} στο καθαρό TiO₂ βρίσκεται στην περιοχή 458,5 – 459,7eV, ενώ η τυπική κορυφή του Ti2p στο κρύσταλλο TiN βρίσκεται στα 455,1eV. Η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων Ti2p στο TiO₂ (δεσμός Ti-O) είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων στον TiN (δεσμός Ti-N) και παρατηρείται τάση μείωσης της ενέργειας σύνδεσης των ηλεκτρονίων με την μείωση του σθένους του τιτανίου από Ti⁴⁺ σε Ti³⁺ ή Ti²⁺. Έτσι, η τροποποίηση της τιτανίας η οποία συνοδεύεται με αναγωγή του τιτανίου, όπως είναι η ενσωμάτωση αζώτου στο πλέγμα του TiO₂ ή η δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου, αναμένεται να μεταβάλει την ενέργεια σύνδεσης προς τις χαμηλότερες τιμές. Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με την βιβλιογραφία [324].



Σχήμα 5.2.1. Φάσματα XPS για την περιοχή Ti2p για μη-τροποποιημένη τιτανία (δείγμα 5-TiO₂) και TiN (Aldrich 99,95%).

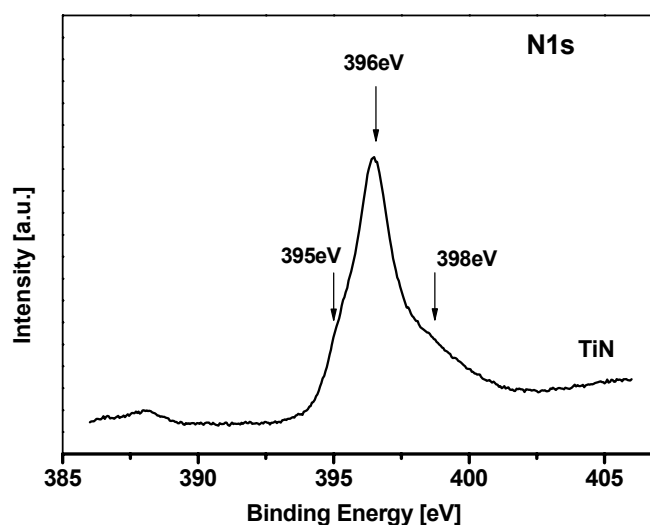
Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [323, 324], τα φάσματα XPS για την περιοχή του **O1s** παρουσιάζουν επίσης αλλαγές μετά από την ενσωμάτωση αζώτου η σημαντικότερη από τις οποίες είναι η ύπαρξη ενός πρόσθετος σήματος στις υψηλότερες τιμές ενέργειας σύνδεσης. Η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων O1s για την καθαρή τιτανία (δεσμός O-Ti) βρίσκεται στα 530eV και η ενέργεια σύνδεσης O1s για το NO και NO₂ είναι 533,5eV. Όταν το άτομο του οξυγόνου βρίσκεται σε περιβάλλον αζώτου η ενέργεια σύνδεσης μετακινείται προς τις υψηλότερες τιμές. Έτσι, μια κορυφή στα ~532eV, η οποία λείπει από ένα χαρακτηριστικό φάσμα του TiO₂ και παρουσιάζεται μετά από ενσωμάτωση αζώτου, θεωρείται ένδειξη ότι το άτομο του οξυγόνου βρίσκεται σε περιβάλλον αζώτου.

Από την βιβλιογραφία προκύπτει, ότι η κορυφή της ενέργειας σύνδεσης του **N1s** ηλεκτρόνιο σε τιτανία με μικροπρόσθετα αζώτου ποικίλει από περίπτωση σε περίπτωση [35, 43, 204, 240, 323, 324]. Οι καταγεγραμμένες κορυφές που αποδίδονται στην ενέργεια σύνδεσης του N1s ηλεκτρόνιο κυμαίνονται μεταξύ 396 και 408eV. Η θέση της κορυφής εξαρτάται από θετικό φορτίο του αζώτου και μετακινείται προς τις υψηλές ενέργειες με την αύξησή του. Έτσι, το N1s ηλεκτρόνιο στο NaNO₃ όπου το τυπικό φορτίο είναι αρνητικό (σθένος N⁵⁻) έχει ενέργεια σύνδεσης 408eV, ενώ στην αμμωνία (NH₃) όπου το τυπικό φορτίο είναι λιγότερο αρνητικό (σθένος N³⁻) η ενέργεια σύνδεσης έχει τιμή 398.8 eV.

Στο Σχήμα 5.2.2 παρουσιάζεται το φάσμα XPS που μετρήθηκε για την περιοχή του N1s για σκόνη TiN. Παρατηρείται ότι η κύρια κορυφή N1s στο νιτρίδιο του τιτανίου TiN εμφανίζεται στα 396eV. Όταν άτομα οξυγόνου από την αρχική O-Ti-O δομή του TiO₂ αντικαθίστανται από άτομα αζώτου, η πυκνότητα ηλεκτρονίων γύρω από το N μειώνεται, έναντι αυτής στο κρύσταλλο TiN λόγω της μεγαλύτερης ηλεκτοαρνητικότητας του ατόμου του O. Η τοπική πυκνότητα ηλεκτρονίων γύρω από το N είναι χαμηλότερη και τα άτομα αζώτου είναι περισσότερο-θετικά φορτισμένα. Κατά συνέπεια, ο δεσμός Ti-N στην ομάδα N-Ti-N διαφέρει από τον δεσμό Ti-N στην ομάδα O-Ti-N και η ενέργεια σύνδεσης N1s σε περιβάλλον O-Ti-N είναι υψηλότερη (~400eV, ~401eV, ~402eV) από αυτή σε περιβάλλον N-Ti-N (~396eV).

Δεδομένου ότι το άζωτο στη τιτανία βρίσκεται σε διαφορετικές καταστάσεις (~396eV, ~400eV, ~401eV, ~402eV), ο προσδιορισμός της κατάστασης αζώτου που είναι υπεύθυνη για την ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δράση στο ορατό, αποτελεί αντικείμενο έντονης επιστημονικής έρευνας. Θεωρητικά έχει προβλεφθεί και επιβεβαιώθηκε πειραματικά

ότι το άζωτο σε θέση οξυγόνου προκαλεί την ενισχυμένη δράση του TiO_2 [36]. Η αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση συνδέεται με την ένταση της κορυφής N1s στα 396 eV. Αναφέρεται συνάρτηση της έντασης της κορυφής N1s στα 396 eV με την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Αν και η αναλογία σήματος N1s/θορύβου είναι συνήθως χαμηλή, παρατηρείται γραμμική αύξηση της απόκρισης του φωτοκαταλύτη στην ακτινοβολία ορατού με την αύξηση της έντασης της κορυφής 396 eV [163].

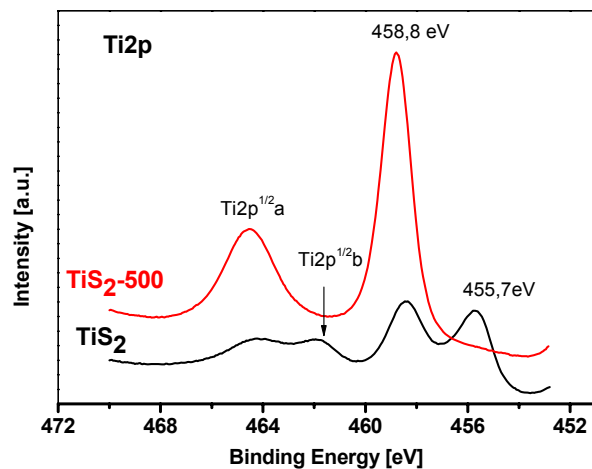


Σχήμα 5.2.2. Φάσμα XPS για την περιοχή N1s για σκόνη TiN (Cerac 99,5%).

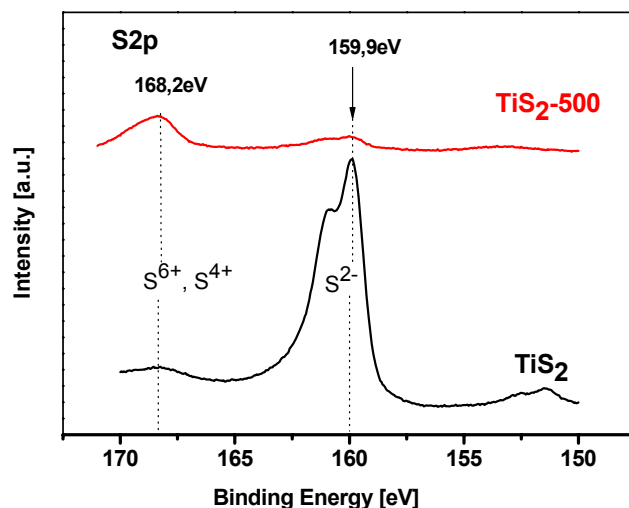
Πρέπει να σημειωθεί ότι το σήμα N1s στα 396 eV δεν παρατηρείται σε όλους τους δραστικούς σε ορατό φως φωτοκαταλύτες τιτανίας. Σήμα αζώτου στα ~400 και μεγαλύτερα eV σε ντοπαρισμένο με άζωτο TiO_2 έχει καταγραφεί όταν το σήμα στα 396 eV είναι απολύτως απόν [223, 324]. Επιπλέον, στην περίπτωση της νίτρωσης του TiO_2 με αμμωνία (NH_3) από αέρια φάση στις υψηλές θερμοκρασίες, η φωτοκαταλυτική δράση συνδέεται με την κορυφή αζώτου στα 399.6 eV, παρόλο που το σήμα στα 396 eV ανιχνεύεται επίσης. Η ενισχυμένη δραστηριότητα του καταλύτη αποδίδεται στη ενσωμάτωση αζώτου μέσα στο διάκενο του πλέγματος [261]. Είναι προφανές ότι η κατάσταση και το περιβάλλον του αζώτου στην τιτανία βρίσκεται υπό διερεύνηση και συζήτηση.

Οι πληροφορίες για την ενέργεια σύνδεσης των **S2p** ηλεκτρονίων σε τιτανία ντοπαρισμένη ταυτόχρονα με S και N είναι ελάχιστες στην βιβλιογραφία [325, 326]. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις XPS και για καθαρό σουλφίδιο του τιτανίου όπως παρελήφθη (Aldrich) (δείγμα TiS_2) και μετά από πύρωση στους 500°C σε αέρα για 3 ώρες (δείγμα TiS_2 -500). Ο σκοπός ήταν η αντικατάσταση του S με O και διερεύνηση της μεταβολής των φασμάτων. Στο Σχήμα 5.2.3 παρουσιάζονται τα φάσματα για τις περιοχές Ti2p και S2p των δειγμάτων TiS_2 και TiS_2 -500 πριν και μετά την θερμική επεξεργασία. Από την ανάλυση των φασμάτων προκύπτει ότι στο TiS_2 το Ti και το S βρίσκονται σε δυο καταστάσεις, οι οποίες είναι 458,7eV και 455,7eV για το Ti, και 168,2eV και 159,9eV για το S. Μετά από την θερμική επεξεργασία παρατηρείται μείωση της συμμετοχής του Ti2p(b) με την χαμηλότερη ενέργεια σύνδεσης και αύξηση του Ti2p(a) με ενέργεια σύνδεσης παρόμοια με αυτή στο TiO_2 . Το φαινόμενο αποδίδεται στον εμπλουτισμό του δείγματος με οξυγόνο κατά την διάρκεια της πύρωσης. Ενδεχομένως, δημιουργούνται ομάδες TiSO ή στρώμα TiO_2 στην επιφάνεια των σωματιδίων TiS_2 σαν αποτέλεσμα οξείδωσης. Η μεταβολή της ενέργειας σύνδεσης του S2p από 160eV στο δείγμα TiS_2 προς τις υψηλότερες τιμές μετά από την οξείδωση (δείγμα TiS_2 -500), δείχνει ότι σε περιβάλλον οξυγόνου όπως στο TiO_2 , η κορυφή του S2p αναμένεται να βρίσκεται στην περιοχή των 168eV.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων **C1s** καταγράφεται κατά την σάρωση της περιοχής των ~285eV όταν ο άνθρακας βρίσκεται δεσμευμένος σε οργανικές ουσίες [43]. Στην καθαρή τιτανία, σε αυτή την περιοχή καταγράφονται οι προσμίξεις άνθρακα από το περιβάλλον. Η ενέργεια σύνδεσης του C1s σε περιβάλλον τιτανίου (δεσμός C-Ti) έχει προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας καθαρό TiC και η τιμή της είναι 281,8eV [327]. Η αντικατάσταση του οξυγόνου στο TiO_2 από άνθρακα οδηγεί στην αύξηση της ενέργειας σύνδεσης C1s, καθώς στο περιβάλλον του υπάρχει περισσότερο ηλεκτροαρνητικό άτομο του οξυγόνου (ομάδα O-Ti-C). Έτσι, ο δεσμός Ti-C στο TiO_2 εντοπίζεται στην περιοχή ~283eV [43].



(α)



(β)

Σχήμα 5.2.3. Φάσματα XPS του σουλφιδίου του τιτανίου TiS_2 (Aldrich, 99,95%) για την περιοχή: (α) $\text{Ti}2p$, και (β) $\text{S}2p$ όπου παρουσιάζεται και το αντίστοιχο φάσμα μετά από πύρωση στους 500°C .

Τα παραπάνω δεδομένα αποτελούν τη βάση κατανόησης και αξιοποίησης των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν στην παρούσα μελέτη, καθώς οι ουσίες που επιλέχθηκαν για την τροποποίηση του TiO_2 περιέχουν τα στοιχεία N, S και C.

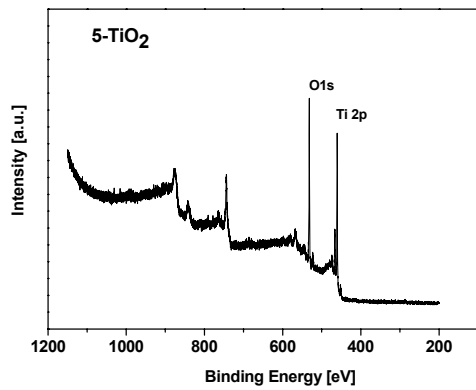
Για τον προσδιορισμό του σθένους, το περιβάλλον και η ποσότητα των στοιχείων Ti, O, N, S και C στα παρασκευασμένα δείγματα τροποποιημένης και μη τιτανίας εξετάστηκαν λεπτομερώς οι εξής περιοχές του φάσματος XPS:

- Η περιοχή Ti 2p κοντά στα 460 eV
- Η περιοχή O 1s κοντά στα 530eV
- Η περιοχή N1s κοντά στα 400eV
- Η περιοχή του θείου S 2p κοντά στα 170eV
- Η περιοχή του άνθρακα C1s κοντά στα 285eV

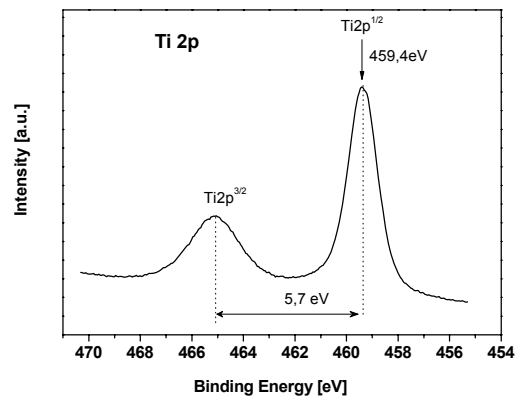
και τα αποτελέσματα δίδονται παρακάτω. Πρέπει να τονιστεί ότι η ακριβή τοποθεσία των κορυφών προσδιορίστηκε μετά από βαθμονόμηση σύμφωνα με την κορυφή του άνθρακα C1s.

Στο Σχήμα 5.2.4. παρουσιάζονται τα φάσματα XPS που καταγράφηκαν για το δείγμα μη-ντοπαρισμένης τιτανίας 5-TiO₂. Όπως φαίνεται από το φάσμα ευρείας σάρωσης τα κύρια στοιχεία που ανιχνεύθηκαν στο δείγμα είναι το τιτάνιο (Ti) και το οξυγόνο (O). Το φάσμα από την περιοχή του τιτανίου αποτελείται από δυο συμμετρικές κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στις ενέργειες σύνδεσης του Ti 2p^{3/2} και Ti 2p^{1/2}. Η θέση τους και η απόσταση ~5,7eV μεταξύ τους είναι χαρακτηριστική για τιτάνιο σε μορφή οξειδίου [267, 328]. Επιπλέον, το φάσμα από την περιοχή του οξυγόνου με κορυφή στα 531,25eV και η απόσταση ~71,8eV μεταξύ των κορυφών Ti 2p^{3/2} και O1s δηλώνουν την ύπαρξη του δεσμού Ti-O στο δείγμα. Για την μη-τροποποιημένη τιτανία 5-TiO₂ η ποσοτική αναλογία O/Ti (Πίνακας 5.2.1) είναι μεγαλύτερη από την στοιχειομετρική, δηλαδή υπάρχει περίσσια οξυγόνου στην επιφάνεια. Η αναλογία είναι χαρακτηριστική για τα περισσότερα μεταλλικά οξείδια και συγκεκριμένα για τον ημιαγωγό TiO₂ [123].

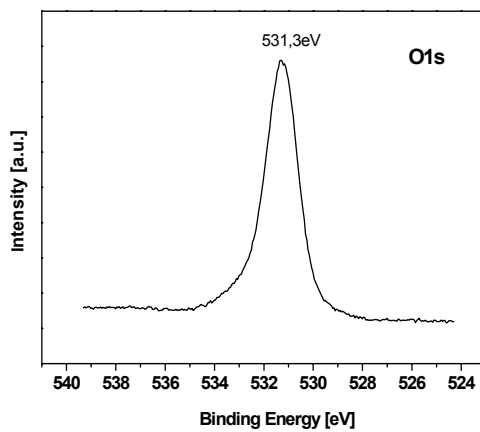
Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και στις περιοχές του αζώτου (N), του θείου (S) και του άνθρακα (C) για όλα τα δείγματα. Για την μη-τροποποιημένη τιτανία 5-TiO₂ στην περιοχή του αζώτου N1s μεταξύ 390eV - 410eV καταγράφηκε θορυβώδες σήμα με επίκεντρο στα 400,21eV.



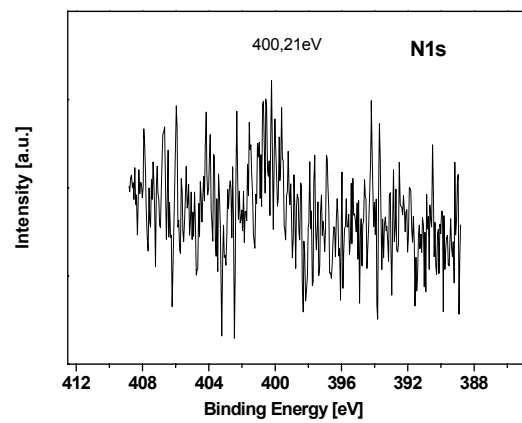
(α)



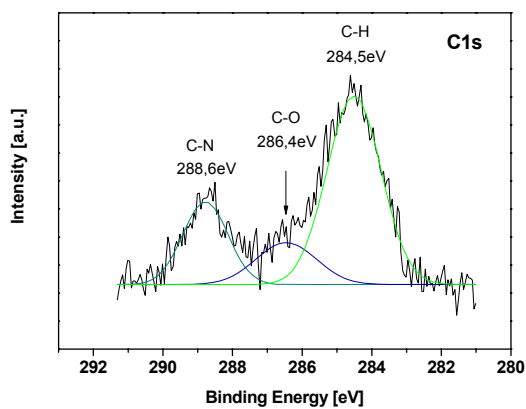
(β)



(γ)



(δ)



(ε)

Σχήμα 5.2.4. Φάσμα XPS ευρείας σάρωσης (α) και φάσματα της περιοχής Ti2p (β), O1s (γ), N1s (δ), C1s (ε) για την μη-τροποποιημένη τιτανία 5-TiO₂.

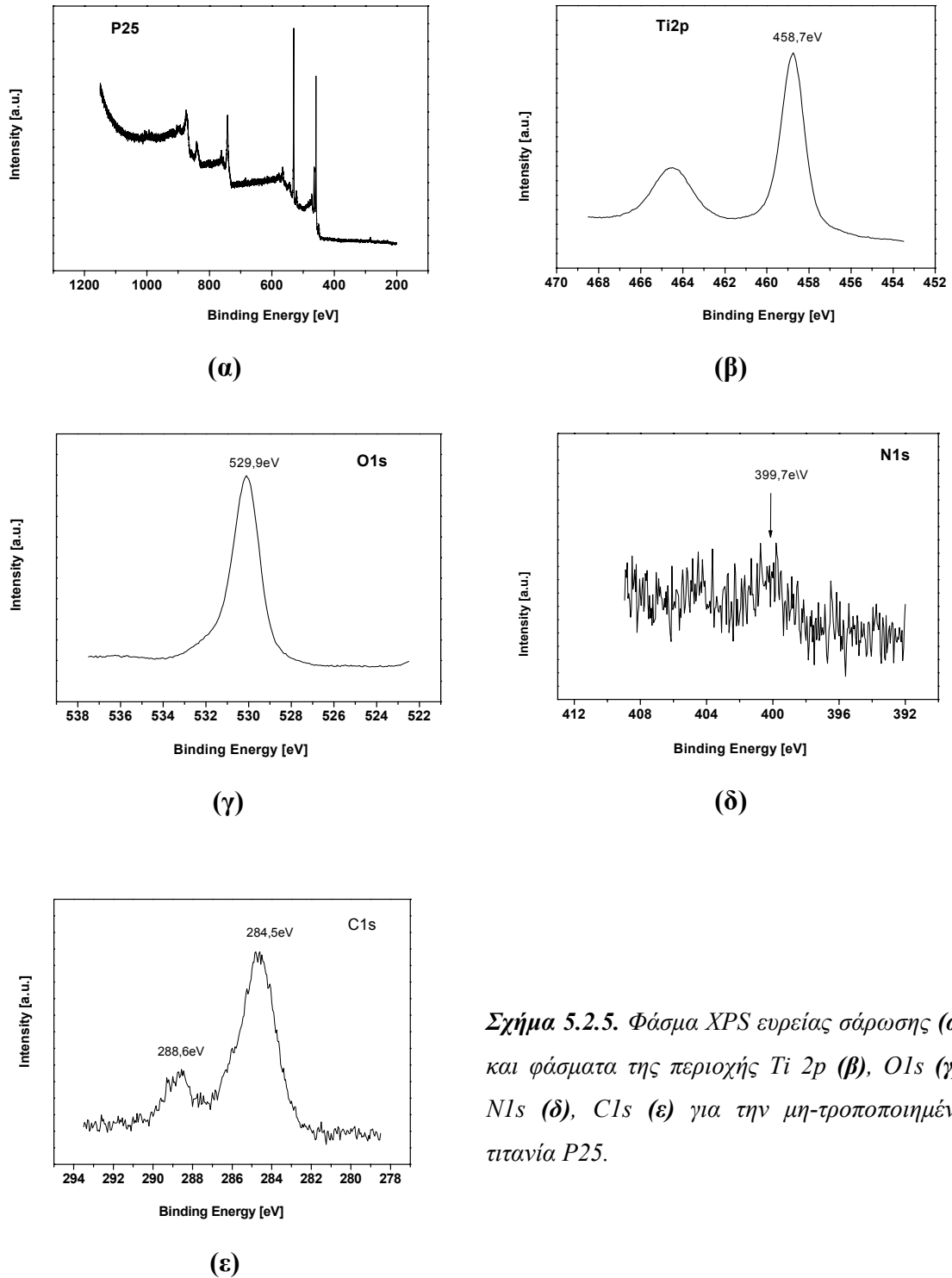
Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.2.1 η συγκέντρωση του αζώτου στο δείγμα είναι 0,239 at.% και θεωρείται πρόσμιξη από το περιβάλλον λόγω της θέσης της κορυφής του. Η μελέτη στην περιοχή του θείου S2p μεταξύ 150eV - 175eV έδειξε ότι το δείγμα 5-TiO₂ δεν περιέχει αυτό το στοιχείο. Καταγράφηκε δε άνθρακας 2,861 at.% παρόλο που πραγματοποιήθηκε καθαρισμός με ιοντοβολή αργού (Ar⁺) πριν την μέτρηση. Η κορυφή στα 284,5eV αποδίδεται σε προσμίξεις οργανικών (δεσμός C-H) που προέρχονται από τον απαρχητή τιτανίου και το περιβάλλον. Οργανικές πρόσμιξης θεωρούνται επίσης και οι κορυφές στα 286,4eV και 288,6eV οι οποίες αποδίδονται στους δεσμούς C-O και C-N αντίστοιχα [43].

Πίνακας 5.2.1. Παράμετροι των κορυφών και συγκέντρωση των στοιχείων Ti, O, N, S στο δείγμα μη-τροποποιημένης τιτανίας 5-TiO₂

Κορυφή	Κέντρο κορυφής όπως μετρήθηκε [eV]	Κέντρο κορυφής βαθμονομημένο με C1s [eV]	Εμβαδόν της κορυφής [a.u.]	Συγκέντρωση στοιχείων [at.%]
O 1s	533,45	531,25	6032,987	62,756
Ti 2p^{3/2}	461,55	459,36	5664,071	30,900
N 1s	402,40	400,21	15,917	0,239
S 2p	-	-	-	-
C 1s	286,69	284,5	120,706	2,861

Στο Σχήμα 5.2.5 παρουσιάζονται τα φάσματα XPS της μη-τροποποιημένης τιτανίας P25. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του Ti και του O στο δείγμα P25 είναι αρκετά συμμετρικές, υποδηλώνοντας μοναδική ιοντική κατάσταση Ti⁴⁺ και O²⁻. Τα ιόντα σχηματίζουν δεσμούς Ti-O που ολοκληρώνουν το πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου. Η ποσοτική αναλογία O/Ti (Πίνακας 5.2.2) είναι μεγαλύτερη του 2. Το δείγμα περιέχει προσροφημένο μοριακό άζωτο γ-N₂ σε ποσότητα 0,372 at.% η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με υπάρχουσες αναφορές για άζωτο σε P25 λιγότερο από 1at.% [35]. Η ποσότητα του άνθρακα στο δείγμα αυτό είναι σχεδόν διπλάσια (5,03 at.%) σε σύγκριση με την

παρασκευασμένη με την sol-gel τιτανία. Παρόλα αυτά η P25 δεν θεωρείται ντοπαρισμένη με άνθρακα καθώς η χαρακτηριστική για τον δεσμό Ti-C εκπομπή στα 281,8eV [327] δεν ανιχνεύτηκε.



Σχήμα 5.2.5. Φάσμα XPS ευρείας σάρωσης (α) και φάσματα της περιοχής Ti 2p (β), O 1s (γ), N 1s (δ), C 1s (ε) για την μη-τροποποιημένη τιτανία P25.

Πίνακας 5.2.2. Παράμετροι των κορυφών και συγκέντρωση των στοιχείων Ti, O, N, S στο δείγμα P25

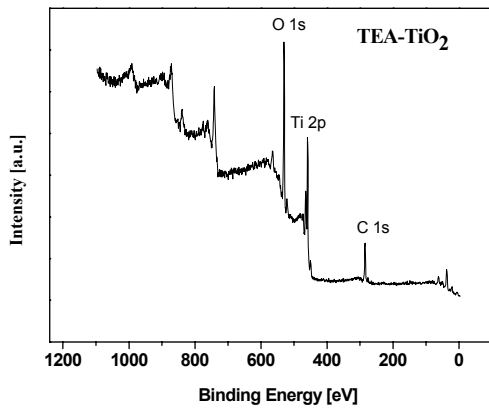
Κορυφή	Κέντρο κορυφής όπως μετρήθηκε [eV]	Κέντρο κορυφής βαθμονομημένο με C1s [eV]	Εμβαδόν της κορυφής [a.u.]	Συγκέντρωση στοιχείου [at.%]
O 1s	530,10	529,99	14295,065	62,397
Ti 2p^{3/2}	458,75	458,65	12306,896	28,188
N 1s	399,80	399,7	58,862	0,372
S 2p	-	-	-	-
C 1s	284,60	284,5	511,446	5,093

Τα φάσματα XPS της εμπορικής τιτανίας P25 δείχνουν ότι η σύστασή της είναι παρόμοια με την παρασκευασμένη με την μέθοδο sol-gel σκόνη 5-TiO₂, όμως σε ότι αφορά τις ενέργειες σύνδεσης των ηλεκτρονίων, παρατηρείται μια μετατόπιση των κορυφών της καθαρής τιτανίας P25, προς τις μικρότερες ενέργειες σε σύγκριση με την 5-TiO₂. Ενδεικτικά, η κορυφή του οξυγόνου O1s στο P25 βρίσκεται στα 529,99eV, ενώ στο αντίστοιχο δείγμα 5-TiO₂ η κορυφή εντοπίζεται στα 531,25eV. Στο φάσμα του τιτανίου Ti2p^{3/2} η μετατόπιση είναι μικρότερη και η κορυφή βρίσκεται στα ~458eV για το δείγμα P25 και στα ~459eV για το δείγμα 5-TiO₂. Το φαινόμενο της μετατόπισης των ενεργειών σύνδεσης των ηλεκτρονίων συνδέεται με τις διαφορετικούς μεθόδους παρασκευής των αρχικών κόνων τιτανίας. Το συμπέρασμα αυτό είναι σε συμφωνία με την ανακοίνωση [241] όπου ισχυρίζεται ότι η μέθοδος και οι συνθήκες παρασκευής, όπως η συγκέντρωση του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα και η θερμοκρασία πύρωσης κατά την διάρκεια της σύνθεσης, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τα φάσματα XPS και ιδιαίτερα του N1s.

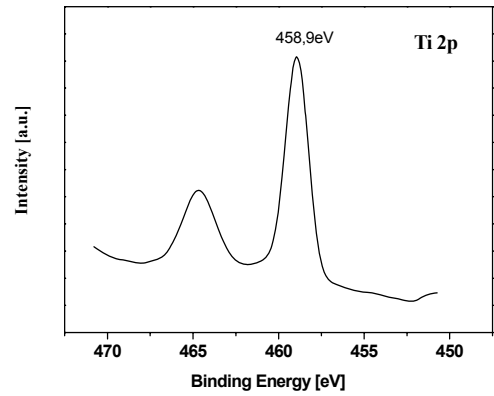
Στο Σχήμα 5.2.6 παρουσιάζονται τα φάσματα XPS της τροποποιημένης με TEA τιτανίας. Από την ανάλυση των φασμάτων διαπιστώνεται ότι η προσθήκη της TEA στο αρχικό διάλυμα έχει επιφέρει αλλαγές στη σύσταση της τελικής σκόνης του φωτοκαταλύτη. Η τροποποίηση έχει ως αποτέλεσμα των εμπλουτισμό του δείγματος με άζωτο, αλλαγή της αναλογίας οξυγόνο προς μέταλλο και συγκράτηση μεγάλης ποσότητας άνθρακα σε σύγκριση με το αντίστοιχο μη-τροποποιημένο δείγμα 5-TiO₂. Συγκεκριμένα, καταγράφηκε

ισχυρότερο σήμα αζώτου (Σχήμα 5.2.6(δ)) με επίκεντρο 400,72eV. Η ποσότητά του υπολογίστηκε 0,609ατ.% (Πίνακας 5.2.3) και είναι υπερδιπλάσια της ποσότητας του αζώτου στο μη-τροποποιημένο δείγμα. Το άζωτο αυτό βρίσκεται σε ενδόθετη (interstitial) θέση στο πλέγμα τιτανίας με μορφή μορίου N₂ το οποίο στην βιβλιογραφία αναφέρεται ως χημικά προσροφημένο γ-N₂ [201]. Το φάσμα του οξυγόνου εμφανίζεται λιγότερο συμμετρικό λόγω της παρουσίας του αζώτου στο περιβάλλον του. Εκτός από την χαρακτηριστική κορυφή O-Ti στα 530,2eV παρατηρείται και μια δεύτερη στα 531,6eV. Η κορυφή αυτή αποδίδεται σε άζωτο συνδεδεμένο στην δομική ομάδα Ti-O-N [329]. Επιπλέον, η ποσότητα του O έναντι του Ti (Πίνακας 5.5.3) είναι μειωμένη και ο λόγος τους 1,85 είναι μικρότερος ακόμα και από τον στοιχειομετρικό. Στο δείγμα αυτό καταγράφηκε μεγάλη ποσότητα άνθρακα ~23% το κύριο μέρος του οποίου είναι σε οργανική μορφή. Η κορυφές στα 284,5eV, 286,7eV και 288,6eV αποδίδονται στους δεσμούς C-H, C-O και C-N αντίστοιχα [43]. Παρόλο που η πύρωση αυτού του δείγματος έγινε σε υψηλότερη κατά 100°C θερμοκρασία σε σύγκριση με την μη-τροποποιημένη τιτανία και κατά 50°C σε σύγκριση με τα τροποποιημένα από στερεά φάση δείγματα, η ποσότητα των οργανικών υπολοίπων είναι εξαιρετικά μεγάλη.

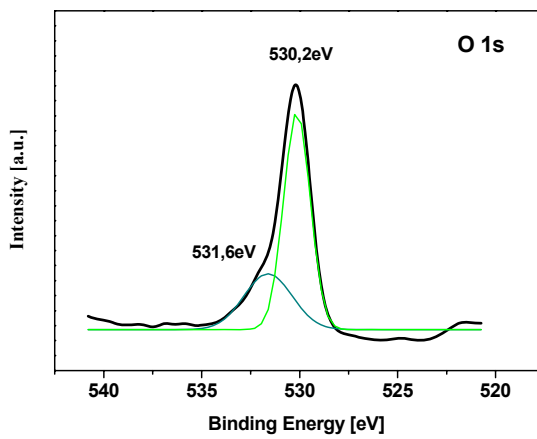
Η προσθήκη του TEA στο αρχικό διάλυμα φαίνεται να δυσκολεύει την απομάκρυνση του άνθρακα από τη πηκτή κατά την διάρκεια της πύρωσης. Επιπλέον, άτομα άνθρακα καταλαμβάνουν θέσεις οξυγόνου στο πλέγμα του TiO₂ και δημιουργούνται δεσμοί Ti-C. Στο Σχήμα 5.2.6(ε) παρουσιάζεται η αποσυνέλιξη του φάσματος C1s όπου παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή Ti-C στα 281,6eV. Κατά συνέπεια το δείγμα TEA-TiO₂ θεωρείται επίσης ντοπαρισμένο και με μικροποσότητες άνθρακα.



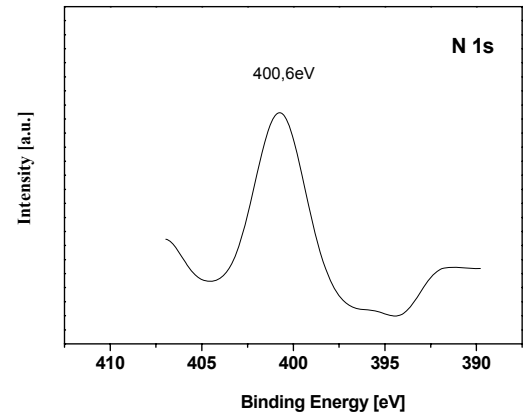
(α)



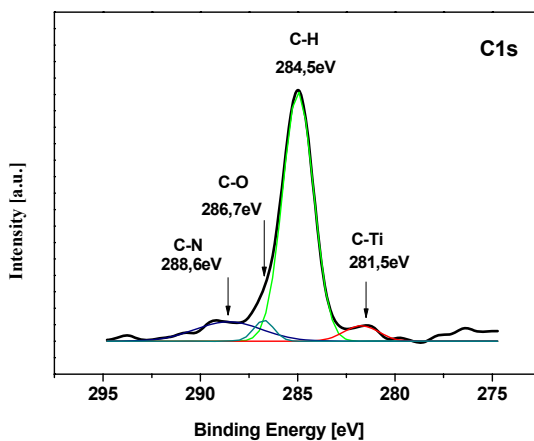
(β)



(γ)



(δ)



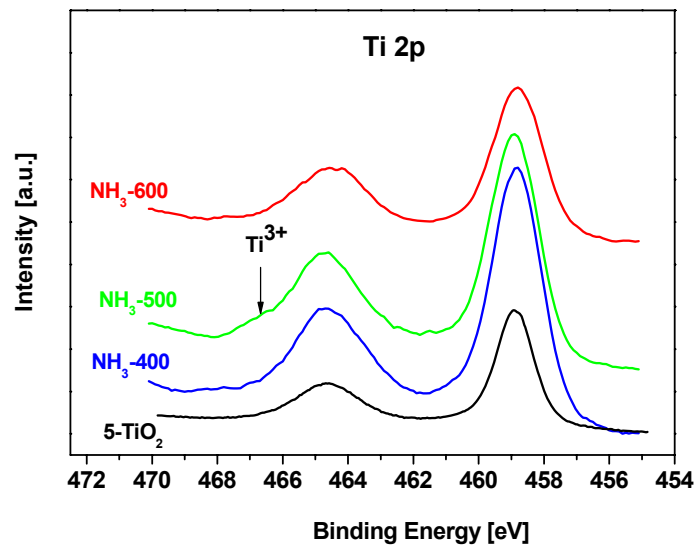
(ε)

Σχήμα 5.2.6. Φάσμα XPS ευρείας σάρωσης (α) και φάσματα της περιοχής Ti 2p (β), O1s (γ), N1s (δ), C1s (ε) για την τροποποιημένη με TEA TiO₂.

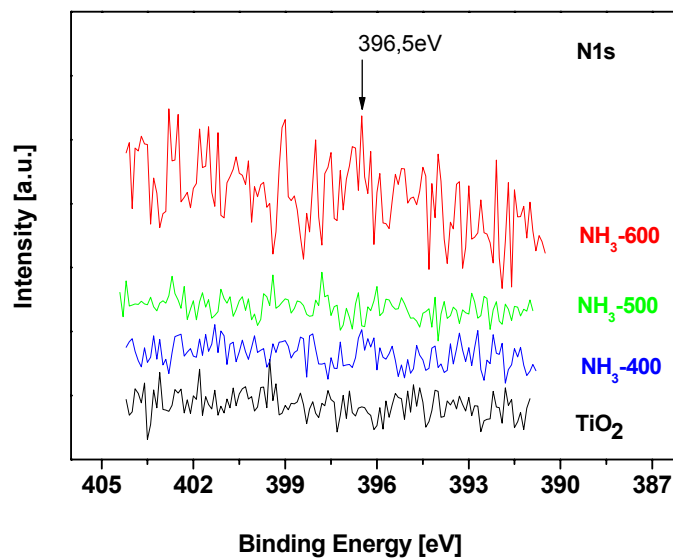
Πίνακας 5.2.3. Παράμετροι των κορυφών και συγκέντρωση των στοιχείων Ti, O, N, S και C στο δείγμα TEA-TiO₂

Κορυφή	Κέντρο κορυφής όπως μετρήθηκε [eV]	Κέντρο κορυφής βαθμονομημένο με C1s [eV]	Εμβαδόν της κορυφής [a.u.]	Συγκέντρωση στοιχείου [at.%]
O 1s	530,28	530,22	35417,313	49,555
Ti 2p^{3/2}	458,99	458,96	36432,180	26,750
N 1s	400,62	400,72	300,953	0,609
S 2p	-	-	-	-
C 1s	285,11	285,00	7232,009	23,086

Στα Σχήματα 5.2.7 και 5.2.8 παρουσιάζονται τα φάσματα XPS τιτανίας επεξεργασμένης σε ατμόσφαιρα αμμωνίας (NH₃) σε διαφορετικές θερμοκρασίες για τις περιοχές Ti2p και N1s αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι μετά την θερμική επεξεργασία σε ατμόσφαιρα αμμωνίας η σύσταση της τιτανίας δεν υπέστη σημαντικές αλλαγές. Όλα τα δείγματα αποτελούνται από Ti⁴⁺ και O²⁻ σε σχεδόν στοιχειομετρική αναλογία. Τα φάσματα XPS για το O1s και τον C1s για τα τροποποιημένα στους 400, 500 και 600°C παρέμειναν όπως και στην αρχική τιτανία.. Διαφοροποιήθηκαν ελαφρώς τα φάσματα του Ti και του N που παρουσιάζονται συγκριτικά. Για το δείγμα NH₃-500 παρατηρείται εκπομπή στα ~467eV στην περιοχή του Ti2p^{1/2}, η οποία απουσιάζει από όλα τα σχετικά δείγματα. Το φαινόμενο αυτό συνδέεται με την μερική μετατροπή του Ti⁴⁺ σε Ti³⁺ και αποτελεί ένδειξη για την δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του οξειδίου κατά την διάρκεια θέρμανσης σε αναγωγική ατμόσφαιρα [267]. Το ασθενές σήμα αζώτου, που καταγράφεται μόνο για το δείγμα NH₃-600 (Σχήμα 5.2.8), είναι επικεντρωμένο στα 396,5eV. Η ενέργεια σύνδεσης αντιστοιχεί σε ατομικό άζωτο β-N το οποίο βρίσκεται σε θέσεις οξυγόνου στο πλέγμα του TiO₂ και όχι σαν μόριο N₂ στα διάκενα του πλέγματος.

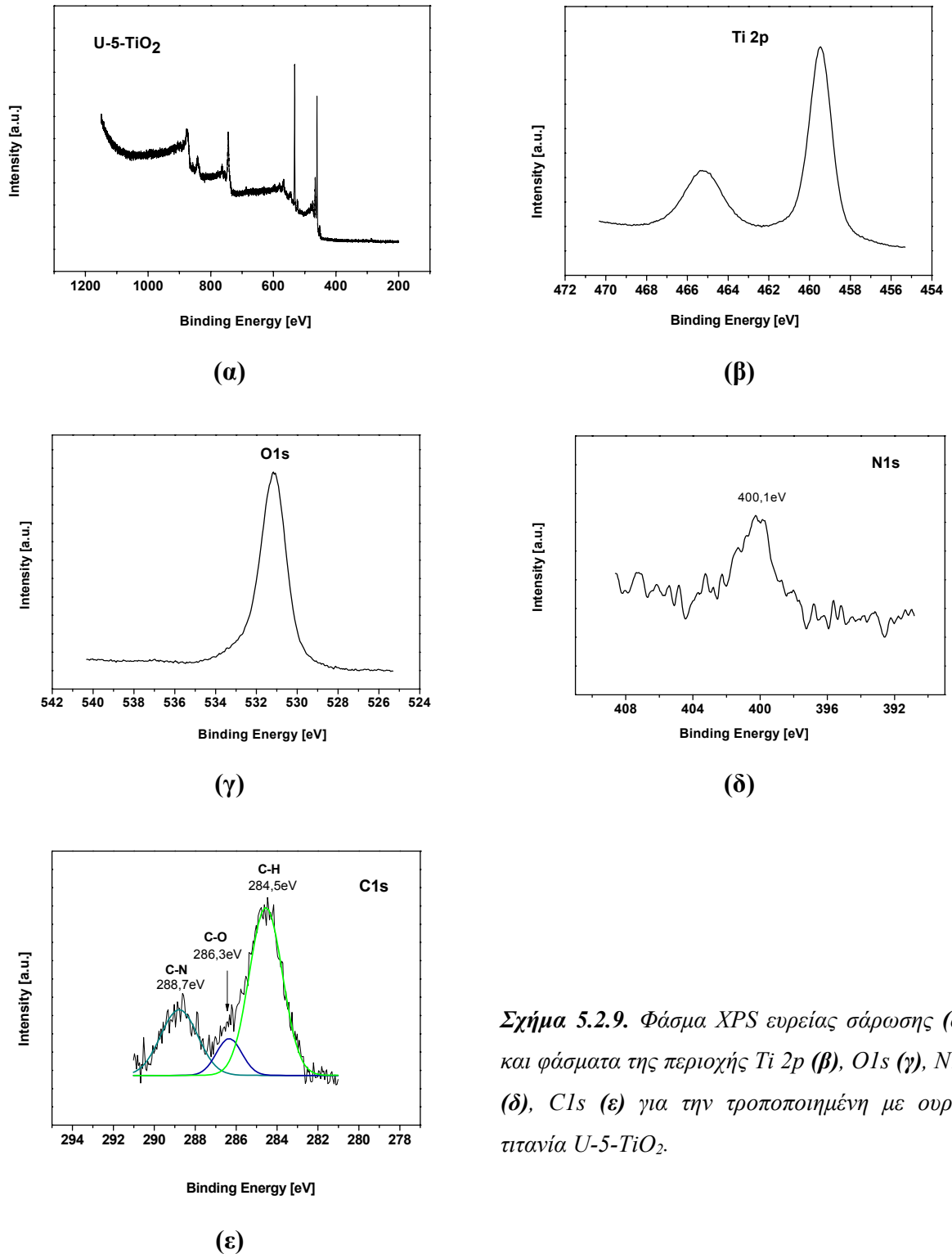


Σχήμα 5.2.7. Φάσματα XPS τιτανίας τροποποιημένη σε ατμόσφαιρα NH₃ στους 400, 500 και 600°C σε σύγκριση με την μη-τροποποιημένη 5-TiO₂ για την περιοχή Ti2p.



Σχήμα 5.2.8. Φάσματα XPS τιτανίας τροποποιημένη σε ατμόσφαιρα NH₃ στους 400, 500 και 600°C σε σύγκριση με την μη-τροποποιημένη 5-TiO₂ για την περιοχή N1s.

Στο Σχήμα 5.2.9 και στον Πίνακα 5.2.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το τροποποιημένο με ουρία ((NH₂)₂CO) δείγμα U-5-TiO₂.



Σχήμα 5.2.9. Φάσμα XPS ευρείας σάρωσης (α) και φάσματα της περιοχής Ti 2p (β), O 1s (γ), N 1s (δ), C 1s (ε) για την τροποποιημένη με ουρία τιτανία U-5-TiO₂.

Πίνακας 5.2.4. Παράμετροι των κορυφών και συγκέντρωση του Ti, O, N, S και C στο δείγμα U-5-TiO₂

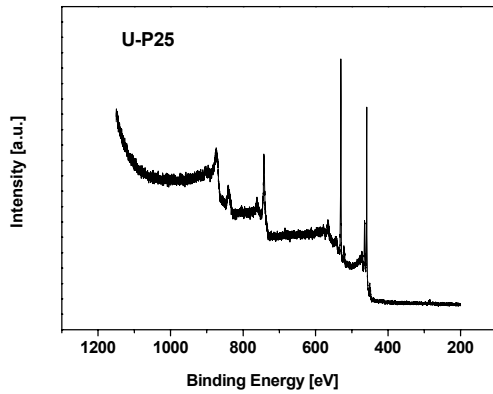
Κορυφή	Κέντρο κορυφής όπως μετρήθηκε [eV]	Κέντρο κορυφής βαθμονομημένο με C1s [eV]	Εμβαδόν της κορυφής [a.u.]	Τελική συγκέντρωση στοιχείου [at.%]
O 1s	533,30	531,15	8467,876	62,995
Ti 2p^{3/2}	461,65	459,47	7778,712	30,353
N 1s	402,5	400,12	44,284	0,476
S 2p	170,20	168,02	9,317	0,069
C 1s	286,69	284,5	174,278	2,954

Σε ότι αφορά τα κύρια στοιχεία Ti και O η εικόνα που καταγράφηκε δείχνει ότι η επιπλέον θερμική επεξεργασία δεν επιφέρει αλλαγές στο δεσμό Ti-O και την αναλογία μεταξύ τους. Αυτό διαπιστώνεται από την διατήρηση της συμμετρίας των καμπύλων του O και του Ti (ειδικά της Ti2p^{1/2}), αλλά και από την διατήρηση των ενεργειών σύνδεσης των ηλεκτρονίων. Η ποσότητα του αζώτου στο τροποποιημένο δείγμα U-5-TiO₂ εμφανίζεται διπλασιασμένη (0,476at.%) σε σύγκριση με το μη-ντοπαρισμένο δείγμα 5-TiO₂. Αυτό σημαίνει ότι η συγκεκριμένη θερμική επεξεργασία έχει ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό της τιτανίας με άζωτο. Η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων N1s εντοπίζεται στα ~400 eV και αποδίδεται στο χημικά προσροφημένο μοριακό άζωτο γ-N₂. Έχουν ανακοινωθεί στην βιβλιογραφία [163, 266] φαινόμενα μείωσης της ποσότητας του χημικά προσροφημένο μοριακό N₂ έως εξαφάνιση αυτής της μορφής αζώτου με την εφαρμογή θερμικής επεξεργασίας πάνω από 600 – 650°C. Η θερμοκρασία πύρωσης 450°C που εφαρμόστηκε για την τροποποίηση με ουρία είναι αρκετά χαμηλή ώστε να αποφευχθεί η απώλεια του μοριακού αζώτου από την επιφάνεια των κόκκων λόγω εκρόφησης και να διατηρηθεί μικρό μέσο μέγεθος σωματιδίων και μεγάλη ειδική επιφάνεια.

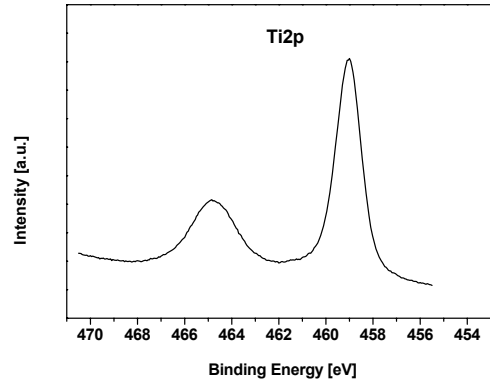
Το φάσμα του άνθρακα C1s του δείγματος U-5-TiO₂ (Σχήμα 5.2.9(ε)) είναι όμοιο με την μη-τροποποιημένη τιτανία 5-TiO₂ και δείχνει παρουσία οργανικών προσμίξεων που προέρχονται κυρίως από τον απαραίτητο Ti, καθώς η μορφή της καμπύλης διατηρείται και η

αύξηση της ποσότητας του άνθρακα μετά την τροποποίηση είναι πολύ μικρή. Αυτό επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης που δείχνουν ότι ο τροποποιητής ουρία διασπάται και απομακρύνεται σε μεγάλο βαθμό από το δείγμα κατά την διάρκεια της τροποποίησης.

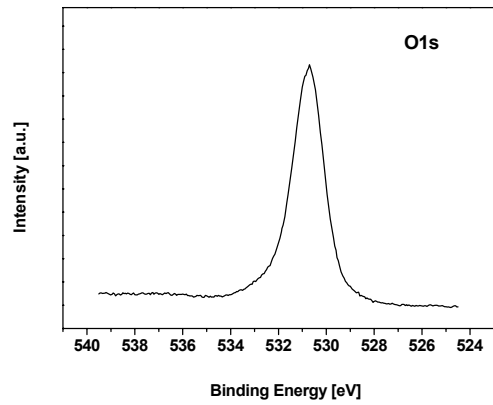
Στο Σχήμα 5.2.10 και Πίνακα 5.2.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης της τροποποιημένης με ουρία τιτανία P25 (δείγμα U-P25). Η επεξεργασία φαίνεται να μην επηρεάζει την αναλογία Ti/O η οποία διατηρείται λίγο μεγαλύτερη του 2. Η ποσότητα του άνθρακα μειώνεται σημαντικά από 5% στο P25 σε 3% στην τροποποιημένη μορφή της και η ποσότητα του αζώτου αυξάνεται κατά 70%. Η ενέργεια σύνδεσης του αζώτου στα ~400eV αντιστοιχεί στο μοριακό γ -N₂ χημικά προσροφημένο σε ενδόθετες (interstitial) θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος στην επιφάνεια των σωματιδίων. Αντίστοιχα, η αύξηση της ποσότητας του αζώτου στο δείγμα U-5-TiO₂ σε σύγκριση με το παρασκευασμένο με sol-gel 5-TiO₂ είναι ~99%. Συνεπώς, η ενσωμάτωση του αζώτου πραγματοποιείται ευκολότερα στη συνθετιμένη με sol-gel τιτανία απ' ό τι στη P25. Το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με τις διαπιστώσεις της βιβλιογραφίας [35] ότι η ενσωμάτωση αζώτου δυσχεραίνεται σε μια καλά κρυσταλλωμένη σε υψηλές θερμοκρασίες επιφάνεια. Οι μικρότεροι κρυσταλλίτες του 5-TiO₂ (~9nm) φαίνεται να λαμβάνουν το άζωτο ευκολότερα από τους μεγαλύτερους του P25 (~20nm). Επίσης, οι τάσεις στην επιφάνεια και οι ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος που είναι χαρακτηριστικές για το συνθετιμένο σε χαμηλή θερμοκρασία πλέγμα TiO₂ φαίνεται να διευκολύνουν την ενσωμάτωση του αζώτου σε αυτό.



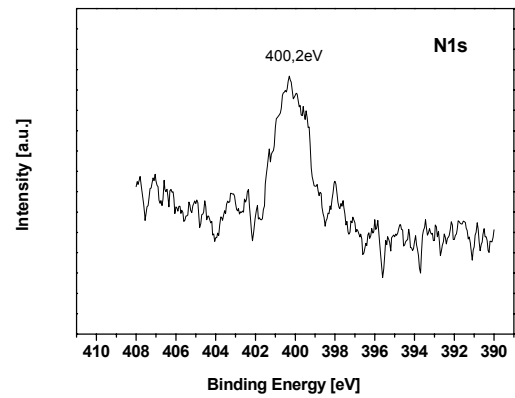
(α)



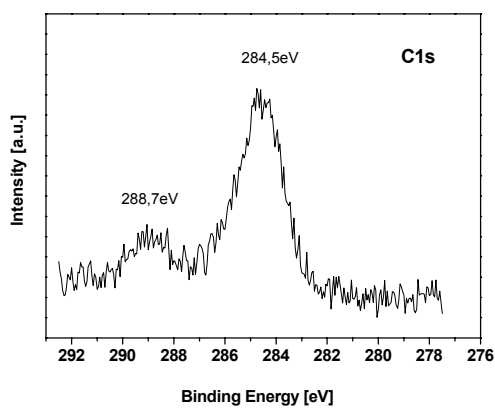
(β)



(γ)



(δ)



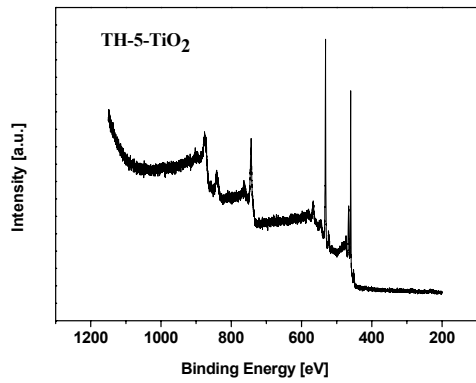
(ε)

Σχήμα 5.2.10. Φάσμα XPS ευρείας σάρωσης (α) και φάσματα της περιοχής Ti 2p (β), O1s (γ), N1s (δ), C1s (ε) για την τροποποιημένη με ουρία τιτανία U-P25.

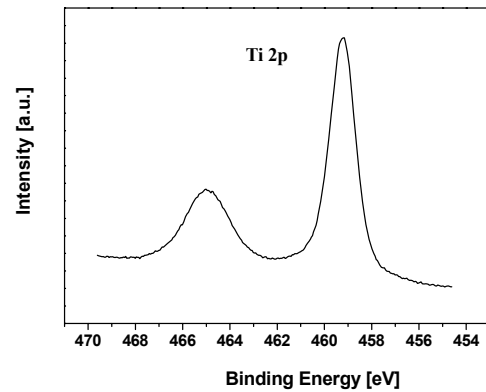
Πίνακας 5.2.5. Παράμετροι των κορυφών και συγκέντρωση του Ti, O, N, S και C στη τροποποιημένη με ουρία τιτανία P25 (δείγμα U-P25)

Κορυφή	Κέντρο κορυφής όπως μετρήθηκε [eV]	Κέντρο κορυφής βαθμονομημένο με C1s [eV]	Εμβαδόν της κορυφής [a.u.]	Συγκέντρωση στοιχείου [at.%]
O 1s	533,70	530,7	8293,116	63,634
Ti 2p^{3/2}	459,00	458,97	7297,128	29,373
N 1s	400,2	400,17	57,08	0,633
S 2p	170,85	170,82	2,859	0,022
C 1s	284,53	284,5	178,93	3,13

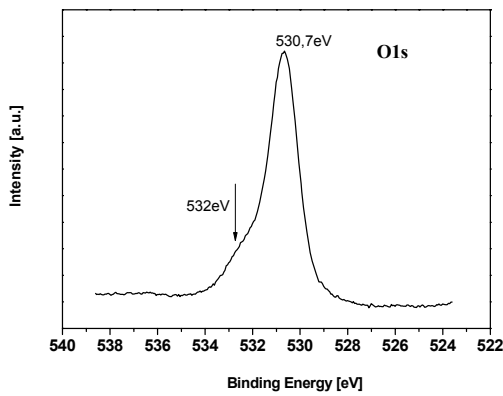
Η τροποποίηση της τιτανίας 5-TiO₂ με θειουρία έχει ως αποτέλεσμα την παράλληλη ενσωμάτωση αζώτου και θείου στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στο Σχήμα 5.2.11 παρουσιάζονται τα φάσματα XPS τιτανίας τροποποιημένης με θειουρία. Τα φάσματα XPS για το δείγμα TH-5-TiO₂ και η ποσοτική επεξεργασία τους (Πίνακας 5.2.6) δείχνουν παρουσία χημικά προσροφημένου αζώτου σε ενδιάμεσες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος (ενέργειες σύνδεσης 400,1eV και 402,4eV) σε ποσότητα έως 1,176at.%. Καταγράφηκε επίσης και θείο σε δυο ιοντικές καταστάσεις με ενέργειες σύνδεσης στα 168,1eV και 169,3eV και συνολική ποσότητα στο δείγμα 1,913at.%. Το ζεύγος κορυφών συνδέεται με εξασθενή (168,1eV) και τετρασθενή (169,3eV) θείο. Αντίστοιχες καταστάσεις του θείου αλλά με μικρότερες ενέργειες σύνδεσης, έχουν καταγραφεί από άλλες ερευνητικές ομάδες (168eV και 167eV, αντίστοιχα) [33]. Η μετατόπιση αυτή αποδίδεται στη διαφορά των μεθόδων εισαγωγής του θείου στην τιτανία. Το N και το S που καταγράφηκαν στο τροποποιημένο δείγμα θεωρούνται στοιχεία σε θέσεις προσθήκης και δεν μπορούν να θεωρηθούν υπόλοιπα από την θειουρία, καθώς επέρχεται μεταβολή της ιοντικής τους κατάσταση από N³⁻ και S²⁻ στην θειουρία σε N⁰ και S⁶⁺ και S⁴⁺ στη τροποποιημένη τιτανία. Η αναλογία O/Ti μετά την τροποποίηση διατηρείται λίγο μεγαλύτερη του 2. Η ποσότητα του άνθρακα είναι επίσης σχεδόν αμετάβλητη: 2,915at.% στην τροποποιημένη τιτανίας έναντι 2,861at.% στη μη-τροποποιημένη.



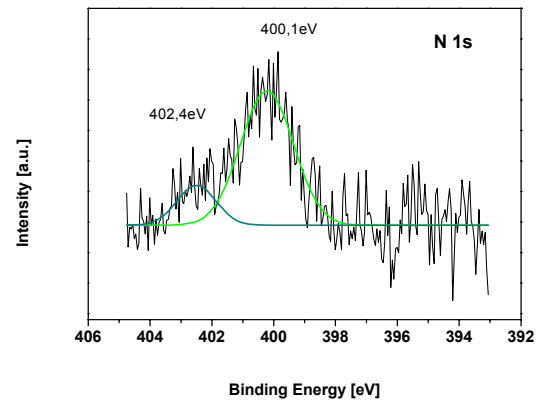
(α)



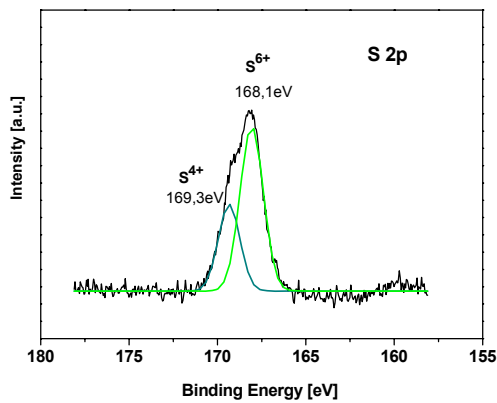
(β)



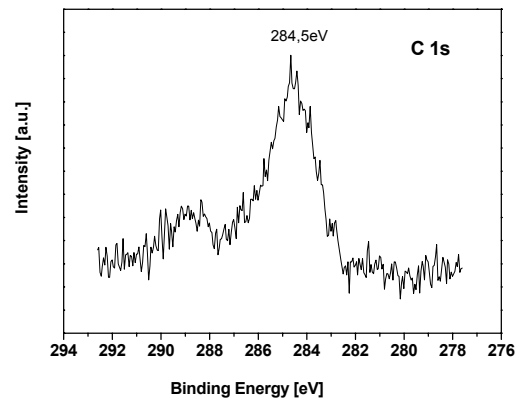
(γ)



(δ)



(ε)



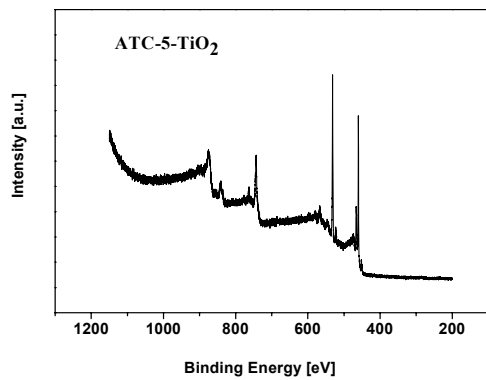
(ζ)

Σχήμα 5.2.11. Φάσμα XPS ευρείας σάρωσης (α) και φάσματα της περιοχής Ti 2p (β), O 1s (γ), N 1s (δ), S 2p (ε), C 1s (ζ) για την τροποποιημένη με θειουρία τιτανία (δείγμα TH-TiO₂).

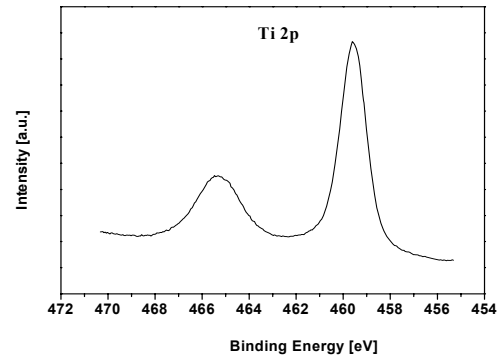
Πίνακας 5.2.6. Παράμετροι των κορυφών και συγκέντρωση του Ti, O, N, S και C στο δείγμα TH-5-TiO₂

Κορυφή	Κέντρο κορυφής όπως μετρήθηκε [eV]	Κέντρο κορυφής βαθμονομημένο με C1s [eV]	Εμβαδόν της κορυφής [a.u.]	Συγκέντρωση στοιχείου [at.%]
O 1s	532,57	530,68	7504,147	58,717
Ti 2p^{3/2}	461,10	459,21	6774,952	27,810
N 1s	401,75	399,86	103,994	1,176
S 2p	169,95	168,06	245,290	1,913
C 1s	286,39	284,50	163,422	2,915

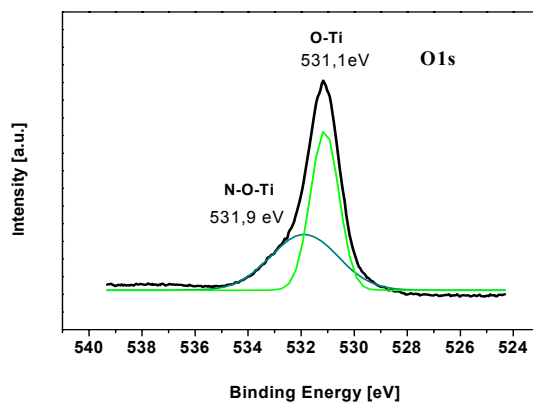
Στο Σχήμα 5.2.12 παρουσιάζονται τα φάσματα XPS τιτανίας τροποποιημένης με θειοκυανικό αμμώνιο (ATC). Από την ανάλυση των φασμάτων διαπιστώνεται ότι τροποποίηση του 5-TiO₂ με ATC έχει επίσης ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό της τιτανίας με N και S (Πίνακας 5.2.7). Παρατηρείται επίσης ότι στο φάσμα του N1s η κορυφή στα 402eV είναι λιγότερο διακριτή απ' ό τι στο δείγμα TH-5-TiO₂ χωρίς ωστόσο να αλλάζει η κατάσταση του N ως μόριο σε ενδόθετες θέσεις του πλέγματος. Η αναλογία S⁶⁺ προς S⁴⁺ ενισχύεται στο δείγμα ATC-5-TiO₂ όπως παρατηρείται από τις εντάσεις των αντίστοιχων κορυφών τους. Η ποσότητα του N και του S στο δείγμα ATC-5-TiO₂ είναι μειωμένη σε σύγκριση με την ποσότητα των στοιχείων στο δείγμα TH-5-TiO₂ κατά 33% για το N και 44% για το S. Αυτό το εύρημα αποδίδεται στη διαφορετική μοριακή δομή των τροποποιητών καθώς έχουν την ίδια χημική σύσταση (CH₄N₂S), μοριακό βάρος (76,1g), και χρησιμοποιήθηκαν σε ίδια αναλογία βάρους προς την μη-τροποποιημένη τιτανία (0,5) και σε ίδια θερμοκρασία πύρωσης (450°C). Καθώς ο τροποποιητής ATC περιέχει κυάνο-ομάδα (NH₄-S-C≡N) είναι δυνατόν υπόλοιπα κυανιούχων να εντοπιστούν στο τροποποιημένο δείγμα ATC-5-TiO₂. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [330] άνθρακας σε μορφή C≡N (κυάνο-ομάδα) εμφανίζει ενέργεια σύνδεσης μεταξύ 287,1eV έως 287,4eV. Ανάλογη κορυφή δεν φαίνεται να συμμετέχει στο φάσμα του C1s του δείγματος ATC-5-TiO₂ που υποδηλώνει την πλήρη απομάκρυνση της ομάδας από την τιτανία.



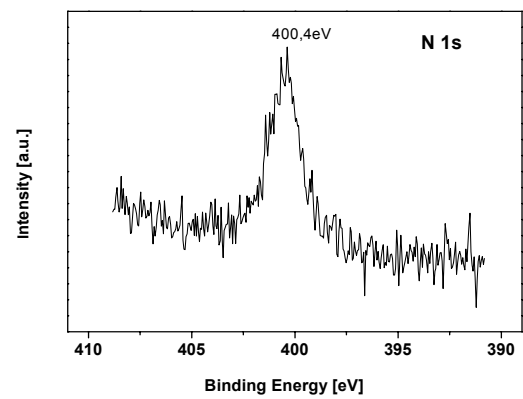
(α)



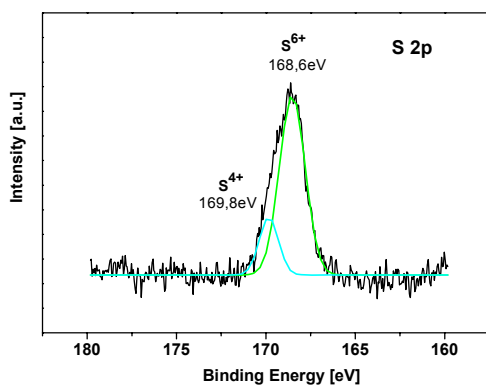
(β)



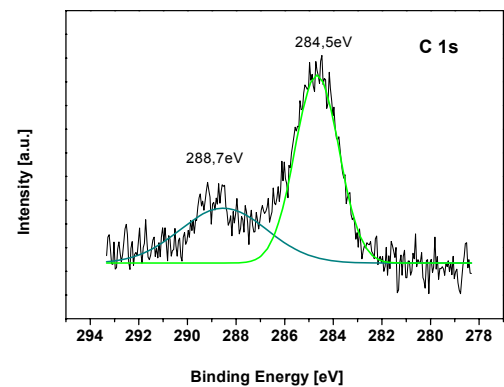
(γ)



(δ)



(ε)



(ζ)

Σχήμα 5.2.12. Φάσμα XPS ευρείας σάρωσης (α) και φάσματα XPS της περιοχής (β) Ti 2p, (γ) O 1s, (δ) N 1s, (ε) C 1s για την τροποποιημένη με κυανιούχο αμμώνιο τιτανία (δείγμα ATC-TiO₂).

Πίνακας 5.2.7. Παράμετροι των κορυφών και συγκέντρωση του Ti, O, N, S και C στο δείγμα ATC-5-TiO₂

Κορυφή	Κέντρο κορυφής όπως μετρήθηκε [eV]	Κέντρο κορυφής βαθμονομημένο με C1s [eV]	Εμβαδόν της κορυφής [a.u.]	Συγκέντρωση στοιχείου [at.%]
O 1s	532,34	531,16	9846,105	63,975
Ti 2p^{3/2}	460,75	459,57	8003,457	27,279
N 1s	401,60	400,42	84,171	0,791
S 2p	169,80	168,62	164,731	1,067
C 1s	285,68	284,5	156,684	2,320

Συνοψίζοντας, η δραστηριότητα της τιτανίας υπό ακτινοβολία ορατού συνδέεται άμεσα με την παρουσία πρόσθετων στοιχείων N, S, F, C κ.α. στο πλέγμα του TiO₂ είτε ως άτομα που αντικαθιστούν Ti ή O, είτε ενσωματωμένα στα κενά του πλέγματος. Στη παρούσα μελέτη το άζωτο εντοπίστηκε ξεχωριστά σε ενδιάμεσες θέσεις (interstitial), αλλά και σε θέσεις αντικατάστασης οξυγόνου (substitutional). Και με τους τρεις τρόπους ντοπαρίσματος που εφαρμόστηκαν, δηλαδή εισαγωγή του αζώτου στην υγρή φάση πριν την κρυστάλλωση, από αέρια φάση μετά την κρυστάλλωση και από στερεά φάση μετά την κρυστάλλωση, παρατηρείται μια τάση του αζώτου να λαμβάνει ενδιάμεσες θέσεις στο πλέγμα TiO₂. Αντικατάσταση του οξυγόνου με άζωτο, και μάλιστα σε μικρό ποσοστό, επιτεύχθηκε μόνο στην περίπτωση θερμικής επεξεργασίας με αμμωνία σε υψηλή θερμοκρασία (600°C). Η εισαγωγή του τροποποιητή TEA στο αρχικό διάλυμα, έχει ως αποτέλεσμα την ενσωμάτωση και του άνθρακα σε θέση οξυγόνου. Μεγαλύτερη ποσότητα αζώτου και θείου εισήχθη στην τιτανία με την χρήση θειουρίας ως τροποποιητή.

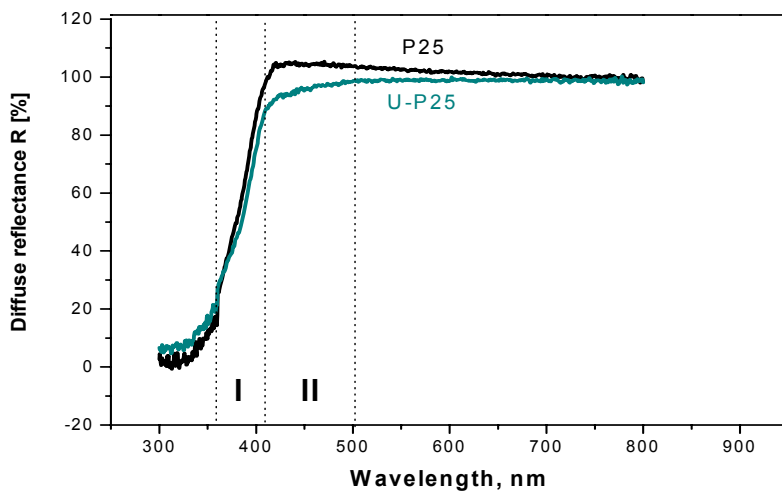
Παρόλο που με την τεχνική XPS είναι δυνατόν να καταγραφούν και αναγνωριστούν οι ενέργειες σύνδεσης και η κατάσταση των στοιχείων στο πλέγμα της τιτανίας, προς το παρόν δεν υπάρχει σαφής απάντηση στο ερώτημα ποια από τις καταστάσεις συμβάλει στην φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στο ορατό. Έτσι, οι φωτοκαταλύτες ορατού φωτός μελετώνται διεξοδικά και με άλλες τεχνικές, όπως Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Electronic Paramagnetic Resonance (EPR), κ.λπ [39, 226,241,247, 259, 260].

5.2.2. Απορρόφηση UV-Vis ακτινοβολίας

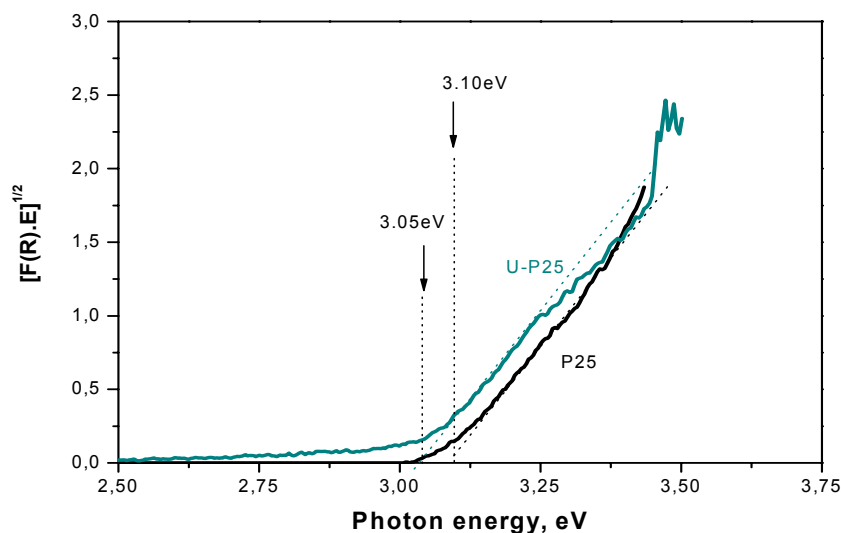
Οι σκόνες τιτανίας μελετήθηκαν με φασματοσκοπία UV-Vis έτσι ώστε να προσδιοριστούν οι περιοχές ανάκλασης και απορρόφησης ακτινοβολίας στο φάσμα UV-Vis. Τα δεδομένα που αποκομίστηκαν χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος (E_g) των κόνεων με την εφαρμογή της συνάρτησης Kubelka-Munk όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.6 (εξίσωση 4.21).

Στα Σχήματα 5.2.13(α) και (β) δίνονται τα φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας καθώς και οι τιμές του ενεργειακού χάσματος της μη-τροποποιημένης και της τροποποιημένης με ουρία σκόνης P25. Η καταγεγραμμένη απορρόφηση του φάσματος της μη-τροποποιημένης τιτανίας, αλλά και η υπολογισθείσα τιμή του ενεργειακού χάσματος $E_g = 3,1\text{eV}$ συμπίπτουν με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας [331]. Η σύγκριση των φασμάτων UV-Vis για την μη-τροποποιημένη P25 και την αντίστοιχη τροποποιημένη με ουρία (δείγμα U-P25) δείχνουν ότι υπάρχει μεταβολή της απορρόφησης μετά την τροποποίηση. Παρατηρείται αλλαγή της κλήσης του γραμμικού τμήματος απορρόφησης (ζώνη I του σχήματος), το οποίο μειώνει το εύρος του ενεργειακού χάσματος στο δείγμα με μικροπρόσθετα αζώτου. Επιπλέον, για το ίδιο δείγμα παρατηρείται μια πρόσθετη απορρόφηση στην περιοχή του εγγύς ορατού (ζώνη II) η οποία δεν καταγράφηκε για το μη-τροποποιημένο δείγμα και αποδίδεται σε υπόλοιπα άνθρακα. Η τροποποίηση της τιτανίας με ουρία οδηγεί σε ελαφρά μείωση του ενεργειακού χάσματος.

Στο Σχήμα 5.2.14 παρουσιάζονται τα φάσματα των σκονών τιτανίας παρασκευασμένων με sol-gel σε $\text{pH} = 5$, $\text{pH} = 2$ και $\text{pH} = 0$ πριν και μετά την τροποποίησή τους με ουρία. Τα φάσματα δείχνουν ότι η ένταση της ανακλαστικότητας για το δείγμα 5-TiO₂ είναι μεγαλύτερη από αυτή των δειγμάτων 2-TiO₂ και 0-TiO₂. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στην μη πλήρη απομάκρυνση των οργανικών που προέρχονται από το αλκοξείδιο του τιτανίου. Η προσθήκη του όξινου καταλύτη HNO₃ συντελεί στην ταχεία υδρόλυση και πολυσυμπύκνωση του αλκοξειδίου του τιτανίου που οδηγεί στην γρήγορη ανάπτυξη τρισδιάστατου πλέγματος στο χώρο. Έτσι ανυδρόλυτες οργανικές ομάδες εγκλωβίζονται στην αναπτυσσόμενη δομή. Η πλήρης καύση και η απομάκρυνσή τους μεταφέρεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπως διαπιστώνεται και με στα διαγράμματα DSC και TG (Σχήματα 5.1.4 και 5.1.5). Η καύση των οργανικών σε υψηλότερες θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα να παραμείνουν κάποια οργανικά υπόλοιπα τα οποία μειώνουν την ανακλαστικότητα στο ορατό μέρος του φάσματος.



(α)

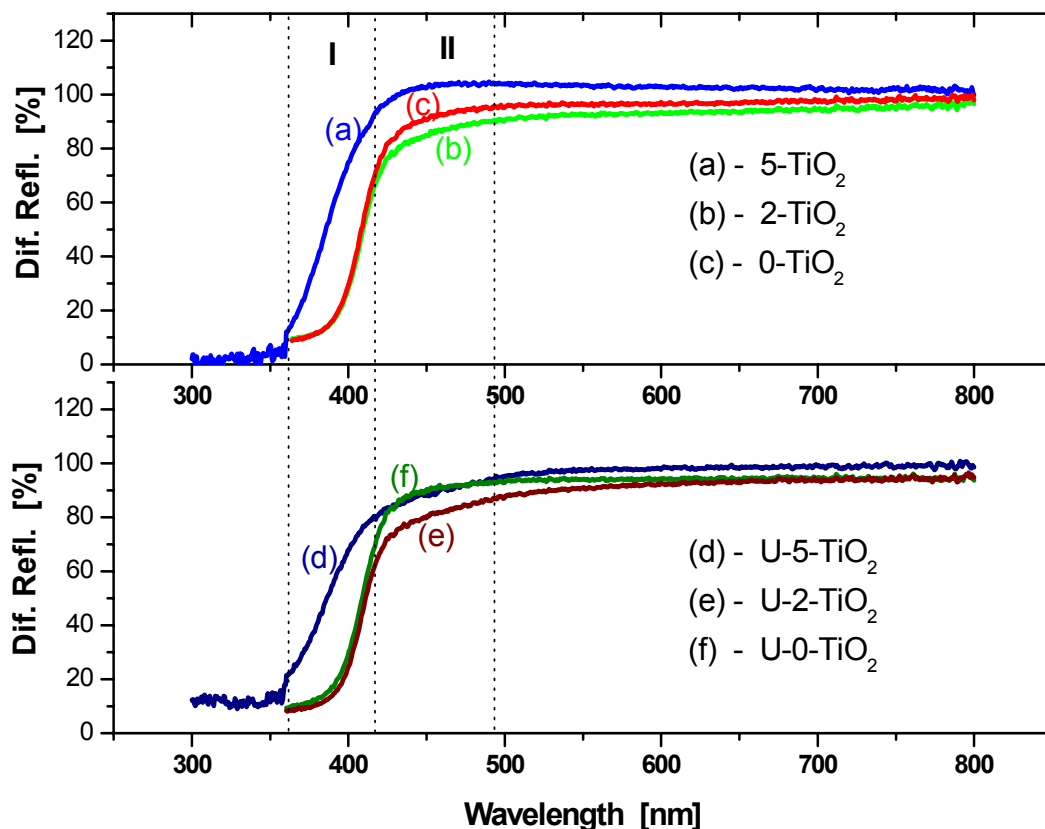


(β)

Σχήμα 5.2.13. Φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας (α) και προσδιορισμός ενεργειακού χάσματος με την συνάρτηση Kubelka-Munk (β) για την μη-τροποποιημένη σκόνη P25 και την αντίστοιχη τροποποιημένη με ουρία (δείγμα U-P25).

Παρατηρείται επίσης ότι η τιτανία χωρίς προσθήκη του όξινου καταλύτη (δείγμα 5-TiO₂) που περιέχει μόνο ανατάση εμφανίζει κύρια απορρόφηση στην περιοχή του UV (~385nm στην μέση της κύριας απορρόφησης). Η τιτανία παρασκευασμένη με προσθήκη

HNO₃ (δείγματα 2-TiO₂ και 0-TiO₂), που αποτελείται από μίγμα ανατάση και ρουτίλιου, εμφανίζει κύρια απορρόφηση μετατοπισμένη προς τα μεγαλύτερα μήκη κύματος (~410nm). Καθώς ο ανατάσης απορροφά ακτινοβολία με μικρότερο μήκος κύματος από το ρουτίλιο λόγω του ευρύτερου ενεργειακού χάσματος του [4, 121], είναι αναμενόμενο ότι μίγμα ανατάση-ρουτίλιου θα εμφανίζει μετατόπιση της απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας UV-Vis είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης XRD τα οποία έδειξαν ότι το δείγμα 5-TiO₂ αποτελείται αποκλειστικά από ανατάση και τα δείγματα 2-TiO₂ και 0-TiO₂ περιέχουν ρουτίλιου σε ποσοστό 65% και 83%, αντίστοιχα (Πίνακας 5.1.5).

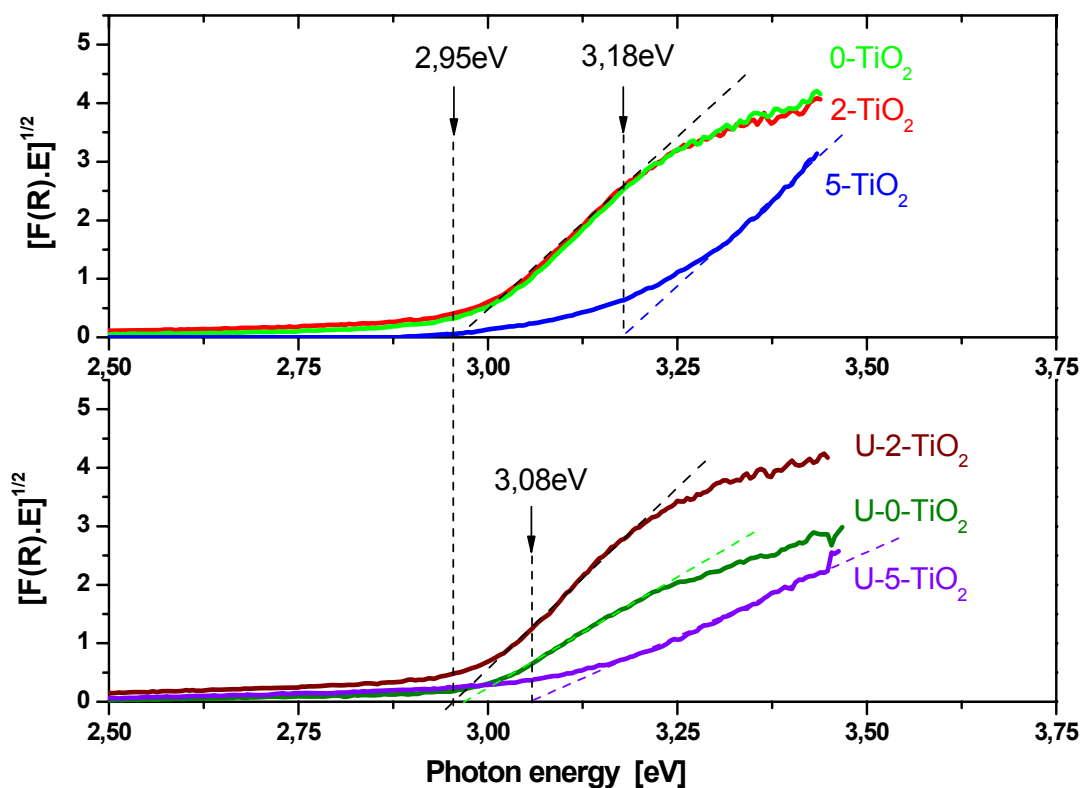


Σχήμα 5.2.14. Φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας για δείγματα μη-τροποποιημένης τιτανίας παρασκευασμένα σε διαφορετικό pH (πάνω) και τα αντίστοιχα τροποποιημένα με ουρία δείγματα (κάτω).

Όπως και στην περίπτωση τροποποίησης του P25 με ουρία, η ανακλαστικότητα των τροποποιημένων με ουρία δειγμάτων (U-5-TiO₂, U-2-TiO₂ και U-0-TiO₂) εμφανίζεται μειωμένη σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μη-τροποποιημένα. Η διαφοροποίηση καταγράφεται τόσο ως προς την περιοχή, όσο και ως προς την ένταση της απορρόφησης. Η κύρια απορρόφηση (τμήμα I) για τα τροποποιημένα δείγματα δεν μετατοπίζεται. Ωστόσο, για το δείγμα 5-TiO₂, που αποτελείται από ανατάση 100%, μετά την τροποποίηση αλλάζει η κλίση και διευρύνεται η περιοχή της κύριας απορρόφησης. Αυτή η αλλαγή επηρεάζει και το υπολογιζόμενο εύρος του ενεργειακού χάσματος, καθώς η συνάρτηση Kubelka-Munk βασίζεται στο συγκεκριμένο γραμμικό τμήμα του φάσματος διάχυτης ανακλαστικότητας.

Τα φάσματα διαφοροποιούνται και ως προς το τμήμα αμέσως πριν την κύρια απορρόφηση (τμήμα II) στην περιοχή του ορατού. Για τα τροποποιημένα δείγματα καταγράφηκε αυξημένη απορρόφηση στην περιοχή 410nm < λ < 500nm, ενώ οι μη-τροποποιημένες σκόνες είναι περισσότερο ανακλαστικές για αυτά τα μήκη κύματος. Εξαιρείται το δείγμα με μεγάλο ποσοστό ρουτιλίου (U-0-TiO₂) η ανακλαστικότητα του οποίου δεν μεταβάλλεται σε σύγκριση με το μη-τροποποιημένο 0-TiO₂. Από τα άλλα δυο δείγματα, μεγαλύτερη απορρόφηση ορατού μετά από τροποποίηση καταγράφηκε για το δείγμα με περισσότερο ανατάση (U-5-TiO₂). Είναι πιθανόν η διεύρυνση της απορρόφησης να σχετίζεται με το ποσοστό του ανατάση στην τιτανία, δηλαδή η μείωση του ανατάση και αύξηση του ποσοστού του ρουτιλίου να μειώνουν την δυνατότητα αύξησης της απορρόφησης στο ορατό με την εφαρμοσμένη διαδικασία εμπλουτισμού με άζωτο.

Στο Σχήμα 5.2.15 παρουσιάζεται ο προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος E_g μη-τροποποιημένων και τροποποιημένων κόνεων με την χρήση της συνάρτησης Kubelka-Munk. Για το δείγμα 5-TiO₂ το ενεργειακό χάσμα έχει τιμή 3,18eV που είναι χαρακτηριστική για τον ανατάση, και για τα δείγματα 2-TiO₂ και 0-TiO₂ είναι 2,95eV. Η τροποποιημένη με ουρία τιτανία (U-5-TiO₂) που αποτελείται από ανατάση μετά την τροποποίηση εμφανίζει μείωση του ενεργειακού χάσματος στα 3.08eV. Για τα δείγματα που περιέχουν ρουτίλιο (0-TiO₂ και 2-TiO₂) η τιμή του ενεργειακού χάσματος παραμένει αμετάβλητη μετά την τροποποίηση με ουρία.

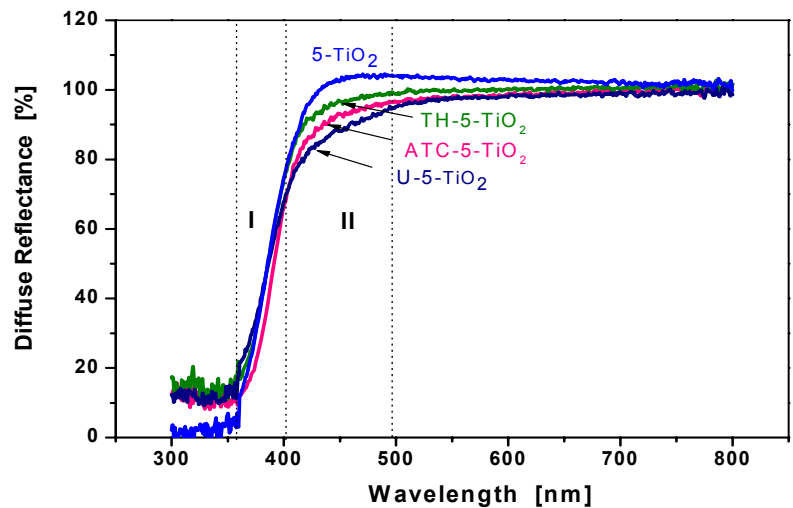


Σχήμα 5.2.15. Προσδιορισμός ενεργειακού χάσματος με την συνάρτηση Kubelka-Munk για δείγματα μη-τροποποιημένης τιτανίας παρασκευασμένα σε διαφορετικό pH και τα αντίστοιχα τροποποιημένα με ουρία δείγματα.

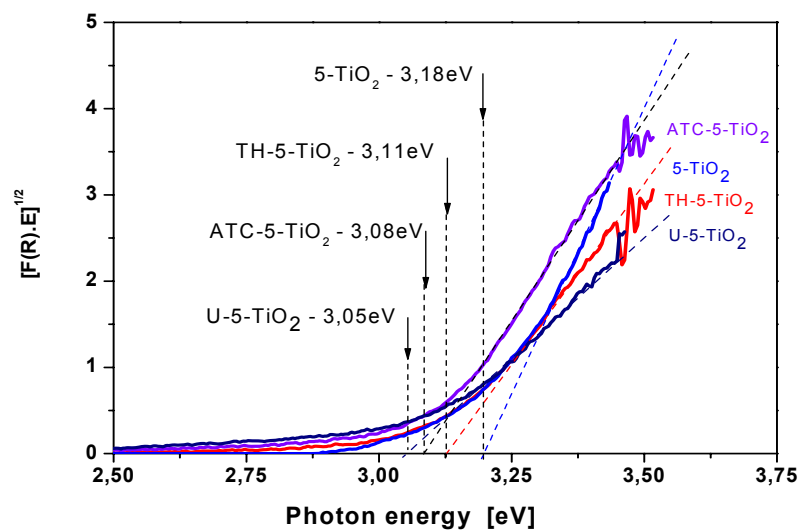
Η εμφάνιση απορρόφησης στην περιοχή του ορατού αποδίδεται στην παρουσία αζώτου, του οποίου η ποσότητα και η θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα ενισχύουν την απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού και επηρεάζουν το ενεργειακό χάσμα του φωτοκαταλύτη. Παρόμοια αποτελέσματα στην βιβλιογραφία συνδέονται με επιφανειακά συνδεδεμένα στοιχεία ντοπαρίσματος, όπως F, C και N σε ενδιάμεσες θέσεις (interstitial sites) του κρυσταλλικού πλέγματος [115, 177, 201].

Το γεγονός ότι η ένταση της ανακλαστικότητας του P25, καθώς επίσης και του δείγματος 5-TiO₂, υπερβαίνει το 100% αποδίδεται στο ότι οι σκόνες αυτές είναι πιο ανακλαστικές από το δείγμα αναφοράς BaSO₄ με βάση το οποίο έχει βαθμονομηθεί το φασματόμετρο UV-Vis.

Στο σχήμα 5.2.16 παρουσιάζονται τα φάσματα ανακλαστικότητας των φωτοκαταλυτών τροποποιημένων με θειουρία και θειοκυανικό αμμώνιο.



(α)



(β)

Σχήμα 5.2.16. Φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας (α) και προσδιορισμός ενεργειακού χάσματος (β) για τιτανία τροποποιημένη με θειουρία (TH-5-TiO₂) και θειοκυανικό αμμώνιο (ATC-5-TiO₂) σε σύγκριση με την μη-τροποποιημένη (5-TiO₂) από την οποία προέρχονται.

Διαπιστώνεται ότι η επεξεργασία του δείγματος 5-TiO₂ με TH και ATC για εμπλουτισμό με άζωτο και θείο επιφέρει μικρότερες αλλαγές στο φάσμα διαχεομένης ανακλαστικότητας απ' ό,τι η επεξεργασία με ουρία. Η απορρόφηση ακτινοβολίας με μήκος κύματος μεγαλύτερο των 400nm για το δείγμα TH-5-TiO₂ είναι αμετάβλητη ως προς το αρχικό 5-TiO₂, ενώ για το δείγμα ATC-5-TiO₂ αυξάνεται σε σχέση με το αρχικό δείγμα, αλλά μειώνεται σε σχέση με το τροποποιημένο με ουρία δείγμα U-5-TiO₂. Η κύρια απορρόφηση εμφανίζεται ελαφρώς μετατοπισμένη από αυτή του ανατάση για το δείγμα ATC-5-TiO₂, ενώ για το δείγμα TH-5-TiO₂ αλλάζει μόνο η κλίση της. Αυτές οι αλλαγές εκφράζονται και μέσω του εύρους του ενεργειακού χάσματος το οποίο είναι μειωμένο σε σχέση με το αρχικό δείγμα τιτανίας (Πίνακας 5.2.8).

Πρέπει να τονιστεί ότι η μείωση του ενεργειακού χάσματος στα δείγματα που μελετήθηκαν δεν εμφανίζεται ευθέως ανάλογη της ποσότητας των στοιχείων ντοπαρίσματος N και S σε αυτά. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XPS η ποσότητα των στοιχείων στο δείγμα TH-5-TiO₂ είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι στο δείγμα ATC-5-TiO₂ (Πίνακες 5.2.7 και 5.2.8). Επιπλέον η απορρόφηση στην ζώνη II μειώνεται με την αύξηση του N και του S. Εάν λάβουμε υπόψη την ποσότητα μονό του αζώτου στα δείγματα TH-5-TiO₂, ATC-5-TiO₂, U-5-TiO₂ και U-P25, προκύπτει ότι το ενεργειακό χάσμα E_g στενεύει με την μείωση της ποσότητας αζώτου όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.2.9. Φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις αζώτου και θείου στα δείγματα που παρασκευάστηκαν είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις ευνοϊκές για την επίτευξη μέγιστης απορρόφησης στο ορατό.

Πίνακας 5.2.8. Συγκέντρωση αζώτου και ενεργειακό χάσμα δειγμάτων με μικροπρόσθετα N και S

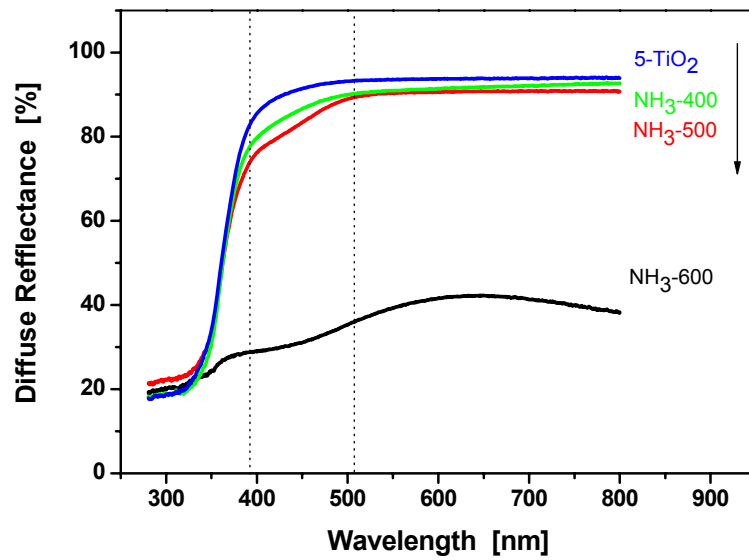
Δείγμα	TH-5-TiO ₂	ATC-5-TiO ₂	U-P25	U-5-TiO ₂
N, at. %	1,176	0,791	0,633	0,476
S, at. %	1,913	1,067	0,022	0.069
E _g , eV	3,11 ^β	3,08 ^β	3,05 ^α	3,08 ^β

^α το ενεργειακό χάσμα του P25 ήταν 3,10eV πριν την προσθήκη αζώτου

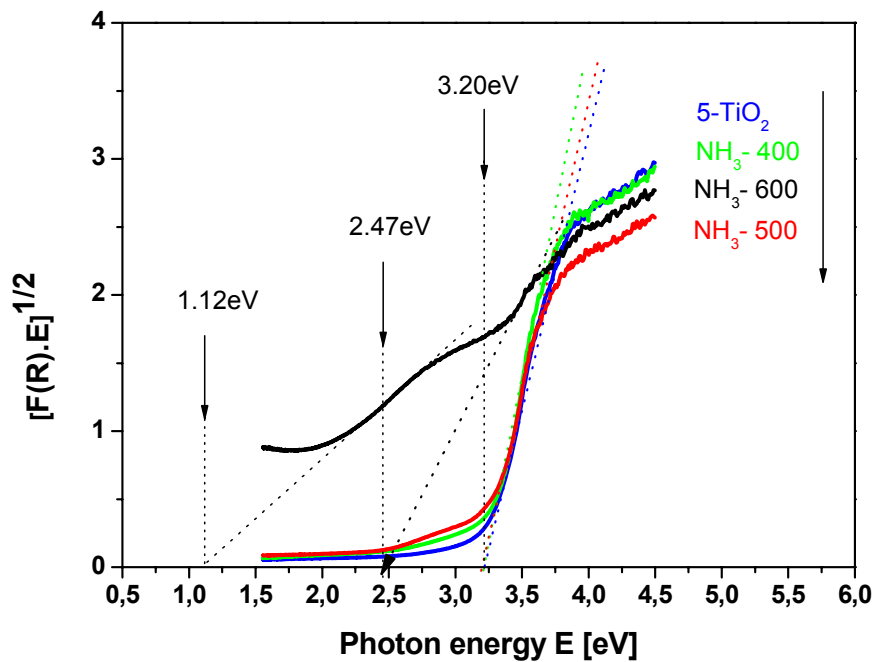
^β το ενεργειακό χάσμα του 5-TiO₂ ήταν 3,18eV πριν την προσθήκη αζώτου.

Στο Σχήμα 5.2.17 παρουσιάζονται τα φάσματα ανακλαστικότητας για σειρά δειγμάτων θερμικά επεξεργασμένων με αέριο αμμωνία. Διαπιστώνεται αύξηση της απορρόφησης στο ορατό με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης. Η κύρια απορρόφηση της τιτανίας και το ενεργειακό χάσμα δεν μεταβάλλονται για τις σκόνες επεξεργασμένες στους 400 και 500°C. Παρατηρείται μείωση της ανακλαστικότητας στην περιοχή του ορατού για μήκος κύματος μεταξύ 400nm και 500nm. Αυτό το φαινόμενο δεν μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία αζώτου στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό της τιτανίας όπως στα υπόλοιπα τροποποιημένα δείγματα, καθώς η στοιχειακή ανάλυση XPS δεν κατέγραψε παρουσία αζώτου, αλλά αποδίδεται στην ύπαρξη δομικών ατελειών πιθανότατα δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου στα συγκεκριμένα δείγματα. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές για έναρξη της απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος η οποία οφείλεται στη ύπαρξη ατελειών στην κρυσταλλική δομή της τιτανίας [239-242]. Οι ατέλειες παίζουν το ρόλο του πρόσθετου στοιχείου προσφέροντας επιπλέον ενεργειακές στάθμες λίγο χαμηλότερα από τη ζώνη σθένους του TiO_2 . Ως εκ τούτου, η αρχή (onset) της απορρόφησης μετατοπίζεται προς τα μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Καθώς η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε αναγωγική ατμόσφαιρα, άτομα οξυγόνου απομακρύνθηκαν από το κρυσταλλικό πλέγμα της τιτανίας αφήνοντας κενές θέσεις. Στις χαμηλές θερμοκρασίες 400 και 500°C οι κενές θέσεις οξυγόνου δεν έχουν καταλειφθεί από άτομα αζώτου και για αυτό άζωτο δεν ανιχνεύτηκε σε αυτά τα δείγματα. Το δείγμα επεξεργασμένο στους 600°C περιέχει ίχνη αζώτου και εμφανίζει έντονη απορρόφηση στο ορατό. Το εύρος του ενεργειακού χάσματος μειώνεται δραματικά υποδηλώνοντας ιδιότητες αγωγμού υλικού. Επιπλέον, το φάσμα τείνει να εμφανίσει και δεύτερο «βήμα» απορρόφησης. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί στην βιβλιογραφία [43].



(α)



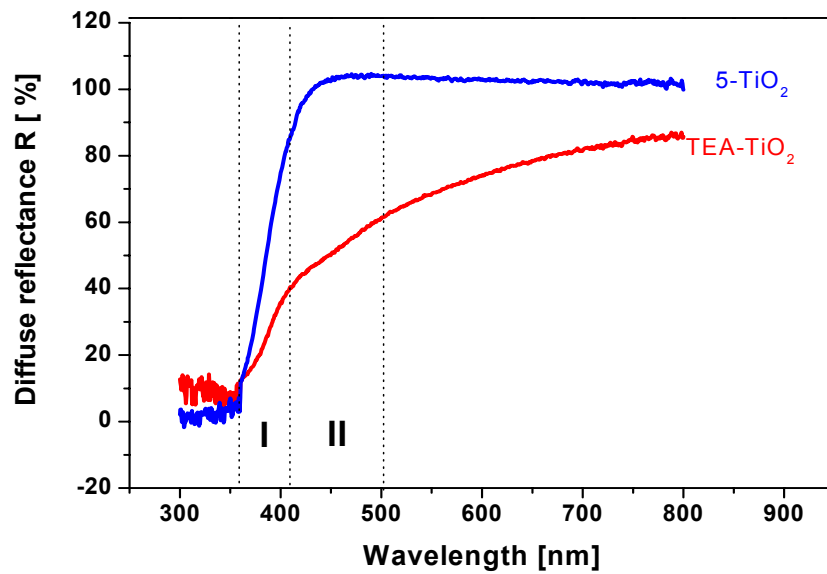
(β)

Σχήμα 5.2.17. Φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας (α) και προσδιορισμός ενεργειακού χάσματος (β) για τροποποιημένη με NH_3 (NH_3 -400, NH_3 -500, NH_3 -600)) τιτανία σε σύγκριση με την μη-τροποποιημένη (5-TiO_2) από την οποία προέρχονται.

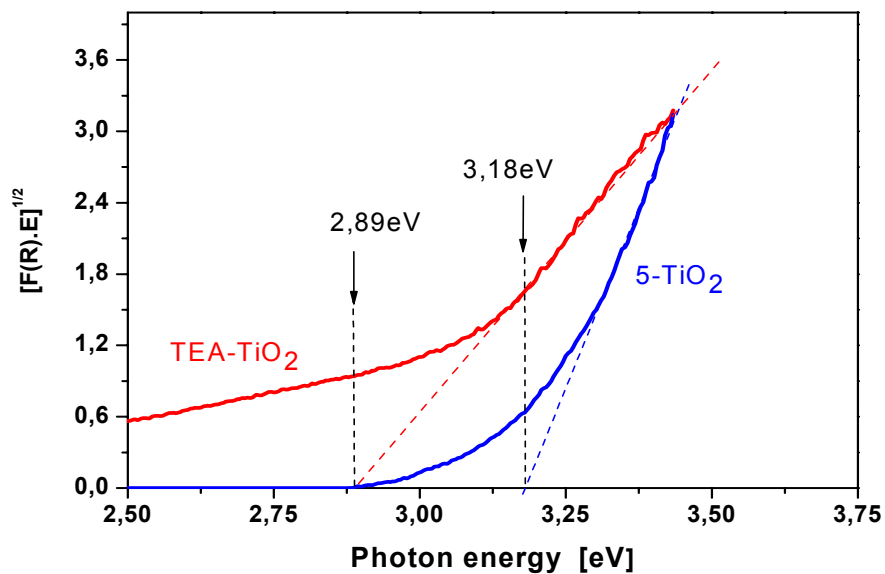
Στο Σχήμα 5.2.18 δίδεται το φάσμα διαχεόμενης ανακλαστικότητας της τροποποιημένης με TEA τιτανία (δείγμα TEA-TiO₂) μαζί με το φάσμα του δείγματος παρασκευασμένο στις ίδιες συνθήκες και αναλογία αλκοξειδίου/νερού, χωρίς όμως προσθήκη TEA (δείγμα 5-TiO₂). Παρατηρείται ότι το δείγμα TEA-TiO₂ παρουσιάζει μεγαλύτερη απορρόφηση στην περιοχή του ορατού σε σύγκριση τόσο με το μη-τροποποιημένο δείγμα όσο με τα υπόλοιπα τροποποιημένα δείγματα. Παρόλο που το ποσοστό του αζώτου σε αυτό δείγμα τιτανίας (0,609 at.%) είναι συγκρίσιμο με αυτό στα δείγματα ATC-TiO₂ (0,791 at.%) και U-P25 (0,633 at.%) η συμπεριφορά του υπό ακτινοβολία UV-Vis (300nm - 800nm) είναι πολύ διαφορετική. Το ενεργειακό χάσμα του εμφανίζεται αρκετά μειωμένο σε σύγκριση με την αντίστοιχη μη-τροποποιημένη τιτανία (δείγμα 5-TiO₂), αλλά και σε σύγκριση με τα ATC-TiO₂ και U-P25.

Επίσης, η ανακλαστικότητα στα μεγάλα μήκη κύματος ($\lambda > 500\text{nm}$) είναι αρκετά μειωμένη. Το γεγονός αυτό πιθανώς να οφείλεται και στην παρουσία υπολοίπων από τον οργανικό απαρχητή TEA, οι οποίες παραμένουν στην τιτανία ακόμα και μετά από την θερμική επεξεργασία για την κρυστάλλωση του TiO₂. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα XPS η ποσότητα του άνθρακα στο δείγμα αυτό είναι εξαιρετικά μεγάλη 23at.%, όταν στα υπόλοιπα δείγματα η ποσότητά του είναι το μέγιστο ~5at.% (δείγμα P25). Τα ενεργειακά χάσματα όλων των δειγμάτων που μελετήθηκαν παρουσιάζονται συγκριτικά στον Πίνακα 5.2.9.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι απ' όλους τους τρόπους εισαγωγής στοιχείων N και S που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας, μεγαλύτερη μείωση του ενεργειακού χάσματος της τιτανίας επιτεύχθηκε με την επεξεργασία των κόνεων σε ατμόσφαιρα αμμωνίας σε θερμοκρασία 600°C ($E_g = 2,47\text{eV}$). Ωστόσο, το φάσμα απορρόφησης δεν διατηρεί την χαρακτηριστική για το ημιαγωγό μορφή και ενδέχεται το υλικό να συμπεριφέρεται σαν αγωγίμο. Φάσμα, παρόμοιο με αυτό της καθαρής τιτανίας και ταυτόχρονα με μετατοπισμένη κύρια απορρόφηση (μειωμένο ενεργειακό χάσμα) και αυξημένη απορρόφηση σε όλη την περιοχή του ορατού, επιτυγχάνεται μέσω της εισαγωγής του τροποποιητή TEA στην υγρή φάση πριν την κρυστάλλωση. Με τον τρόπο αυτό το χάσμα μειώνεται από 3,18eV ως 2,89eV.



(α)



(β)

Σχήμα 5.2.18. Φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας (α) και προσδιορισμός ενεργειακού χάσματος με την μέθοδο Kubelka-Munk (β) για τροποποιημένη με TEA τιτανία (δείγμα TEA-TiO₂) σε σύγκριση με την μη-τροποποιημένη 5-TiO₂ από την οποία προέρχεται.

Πίνακας 5.2.9. Εύρος του ενεργειακού χάσματος των δειγμάτων τιτανίας

Τροποποίηση	Τροποποιητής	Δείγμα	Ενεργειακό χάσμα [eV]
Μη-τροποποιημένη TiO ₂	-	0-TiO ₂	2,96
	-	2-TiO ₂	2,96
	-	5-TiO ₂	3,18
	-	P25	3,10
Στην υγρή φάση	Τριαθυλαμίνη (TEA)	TEA-TiO ₂	2,89
Από αέρια φάση	Αμμωνία (NH ₃)	400°C	3,20
		500°C	3,20
		600°C	2,47
Από στερεά φάση	Ουρία (U)	U-0-TiO ₂	2,95
		U-2-TiO ₂	2,95
		U-5-TiO ₂	3,08
		U-P25	3,05
	Θειουρία (TH)	TH-5-TiO ₂	3,11
	Θειοκυανικό αμμώνιο (ATC)	ATC-5-TiO ₂	3,08

Η τροποποίηση με ουρία επιφέρει μείωση του ενεργειακού χάσματος μόνο για τα δείγματα με μεγαλύτερο ποσοστό ανατάση όπως 5-TiO₂ και P25. Στα δείγματα πλούσια σε ρουτίλιο (0-TiO₂ και 2-TiO₂) η απορρόφηση παραμένει αμετάβλητη.

5.3. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα της τιτανίας

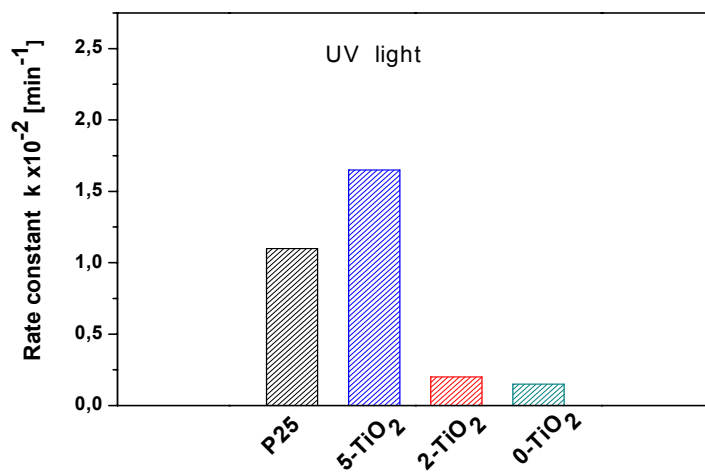
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των παρασκευασθέντων νανοδομημένων υλικών για την διάσπαση αέριων και υγρών ρύπων. Αποφασίστηκε να δοκιμασθεί φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών σε ακτινοβολία υπεριώδους (UV) και ορατού (Vis) για ρύπους που συχνά συναντιούνται στην ατμόσφαιρα στο εσωτερικό και εξωτερικό αέρα των κτιρίων αλλά σε επιφανειακά νερά ή υδατικά απόβλητα.

5.3.1. Φωτοκαταλυτική οξείδωση αέριων ρύπων

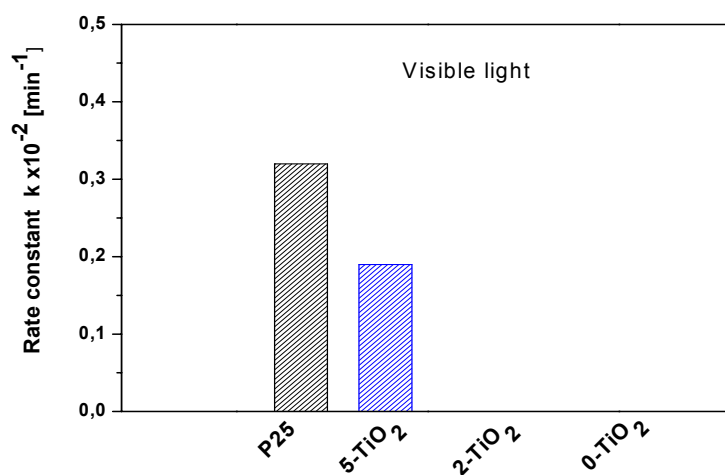
Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές οξείδωσης δυο αέριων ρύπων: των οξειδίων του αζώτου ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) που είναι ένα συχνό αέριο ρύπο εξωτερικού χώρου των πόλεων, και της ακετόνης (acetone) που αποτελεί έναν συχνό ρύπο εσωτερικών χώρων.

5.3.1.1. Οξείδωση ακετόνης

Στο Σχήμα 5.3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας στη οξείδωση της ακετόνης των κόνεων μη-τροποποιημένης τιτανίας, παρασκευασμένη με sol-gel σε διαφορετικό pH. Διαπιστώνεται ότι πιο δραστικό υπό ακτινοβολία UV (Σχήμα 5.3.1 (α)) είναι το δείγμα 5-TiO₂ το οποίο αποτελείται από ανατάση 100%. Τα δείγματα μικτής φάσεως ανατάση-ρουτίλιου 2-TiO₂ και 0-TiO₂, που παρασκευάστηκαν με την ίδια μέθοδο (pH = 2 και 0 αντίστοιχα), παρουσίασαν πολύ μικρότερη δραστηριότητα από το δείγμα 5-TiO₂, αλλά και από την σκόνη P25 η οποία αποτελείται επίσης από δυο φάσεις - ανατάση και ρουτίλιο. Όταν ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία η P25 είναι λιγότερο δραστική από την 5-TiO₂. Τα αποτελέσματα αυτά συνδέονται με την ποσότητα της φάσης του ανατάση στα δείγματα, για τον οποίο (ανατάση) είναι γνωστό ότι ενεργοποιείται με ακτινοβολία στην περιοχή του UV (μήκος κύματος μικρότερο των 388nm). Έτσι, τα δείγματα με μειωμένη ποσότητα ανατάση P25, 2-TiO₂ και 0-TiO₂ εμφανίζονται λιγότερο δραστικά από το δείγμα 5-TiO₂ (100% ανατάση) όταν ακτινοβολούνται με UV.



(α)



(β)

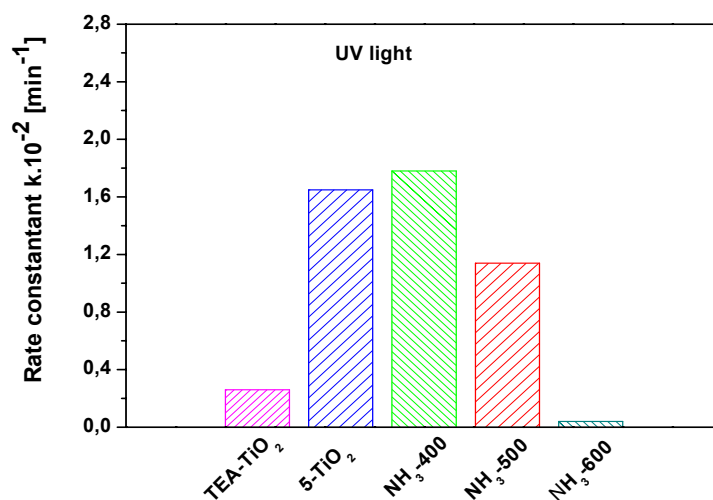
Σχήμα 5.3.1. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μη-τροποποιημένων κόνεων τιτανίας στην αντίδραση οξείδωση ακετόνης υπό υπεριώδη ακτινοβολία (α) και ακτινοβολία ορατού (β).

Αντιθέτως, όταν τα δείγματα μη-τροποποιημένης τιτανίας υποβλήθηκαν σε ακτινοβολία ορατού (Σχήμα 5.3.1 (β)) περισσότερο δραστήρια εμφανίζεται η P25. Το δείγμα 5-TiO₂ παρουσιάζει μικρότερη κατά ~40% δραστηριότητα σε σύγκριση με την P25, ενώ τα δείγματα 2-TiO₂ και 0-TiO₂ δεν έδειξαν καμία φωτοκαταλυτική δραστηριότητα για την συγκεκριμένη αντίδραση. Τα ευρήματα αυτά συνδέονται με την παρουσία αλλά και την ποσότητα της φάσης του ρουτιλίου. Μια σειρά δημοσιευμάτων [116, 121, 122] δείχνουν ότι

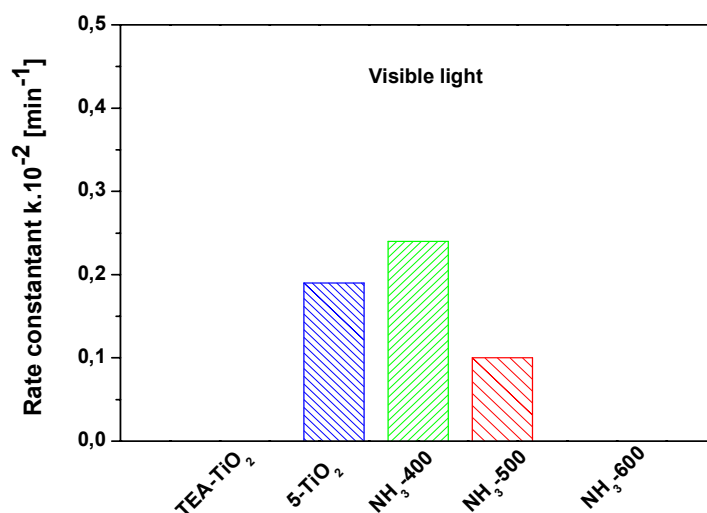
η παρουσία του ρουτιλίου βελτιώνει την δραστικότητα στο ορατό απορροφώντας ακτινοβολία με μεγαλύτερα μήκη κύματος και τροφοδοτώντας τον ανατάση με φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια (βλ. Σχήμα 2.14). Ωστόσο, η αυξημένη ποσότητά του οδηγεί στην δραστική μείωση της δραστικότητας της τιτανίας καθώς η φωτοκαταλυτικά ενεργή φάση του ανατάση αντικαθίσταται από την φωτοκαταλυτικά ανενεργή φάση του ρουτιλίου [332].

Ο παράγοντας κρυσταλλική φάση είναι σημαντικός αλλά δεν είναι ο μόνος που προσδιορίζει την φωτοκαταλυτική δραστικότητα της τιτανίας. Όπως και για κάθε καταλυτική διεργασία, η ειδική επιφάνεια επίσης επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του καταλύτη [70, 72, 73, 91]. Για τα δείγματα μη-τροποποιημένης τιτανίας τα αποτελέσματα από την ανάλυση BET δείχνουν καθαρά ότι η συμπεριφορά τους υπό ακτινοβολία UV και ορατού συνδέεται περισσότερο με την κρυσταλλική δομή τους και λιγότερο με την ειδική επιφάνειά τους. Παρόλο που το P25 έχει μικρότερη ειδική επιφάνεια ($ssa = 45,5 \text{ m}^2/\text{g}$) απ' όλα τα μη-τροποποιημένα δείγματα, η δραστικότητά του τόσο στο UV όσο και στο ορατό είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των δειγμάτων 2-TiO₂ ($ssa = 90,2 \text{ m}^2/\text{g}$) και 0-TiO₂ ($ssa = 59,3 \text{ m}^2/\text{g}$). Επίσης, το γεγονός ότι το δείγμα 5-TiO₂, που έχει πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια ($ssa = 113,7 \text{ m}^2/\text{g}$), υπερτερεί στο UV αλλά υστερεί στο ορατό την P25, ενισχύει το συμπέρασμα ότι ο ρόλος του ρουτιλίου είναι σημαντικός εντός κάποιων ορίων. Η ποσότητά του είναι καθοριστική για την ευαισθητοποίηση της τιτανίας στο UV και στο ορατό μέρος του φάσματος [332]. Παρόμοια συμπεριφορά καθαρού ανατάση και P25 υπό ακτινοβολία UV και ορατού έχει καταγραφεί και στο [333].

Στο Σχήμα 5.3.2(α) και (β) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας στην διάσπαση ακετόνης για τιτανία με μικροπρόσθετα αζώτου και συγκεκριμένα της τιτανίας τροποποιημένης με TEA (δείγμα TEA-TiO₂) και αέριος αμμωνία (δείγματα NH₃-400, NH₃-500 και NH₃-600), σε ακτινοβολία υπεριώδους (α) και ορατού φωτός (β). Δίδεται επίσης και η σταθερά της αντίδρασης της μη-τροποποιημένης τιτανίας δείγμα 5-TiO₂ με την οποία συγκρίνονται τα τροποποιημένα δείγματα καθώς αποτελεί την αρχική σκόνη παρασκευής τους. Παρατηρείται ότι η προσθήκη του τροποποιητή TEA στην υγρή φάση μειώνει σημαντικά την δραστικότητα της τιτανίας στο UV, ενώ στο ορατό η δραστικότητα είναι μηδενική παρόλο που το δείγμα αυτό έδειξε αυξημένη απορρόφηση ακτινοβολίας με μεγαλύτερο μήκος κύματος (βλ. Σχήμα 5.2.20) και μικρότερο ενεργειακό χάσμα ($E_g = 2,89 \text{ eV}$) από την αντίστοιχη μη-τροποποιημένη τιτανία ($E_g = 3,18 \text{ eV}$).



(α)



(β)

Σχήμα 5.3.2. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα κόνεων τιτανίας τροποποιημένες με TEA (δείγμα TEA-TiO₂) και NH₃ (δείγματα NH₃-400, NH₃-500, NH₃-600) στην αντίδραση διάσπαση ακετόνης υπό: (α) υπεριώδη ακτινοβολία και (β) ακτινοβολία ορατού. Δίδεται και η δραστηριότητα της αντίστοιχης μη-τροποποιημένης τιτανίας (δείγμα 5-TiO₂).

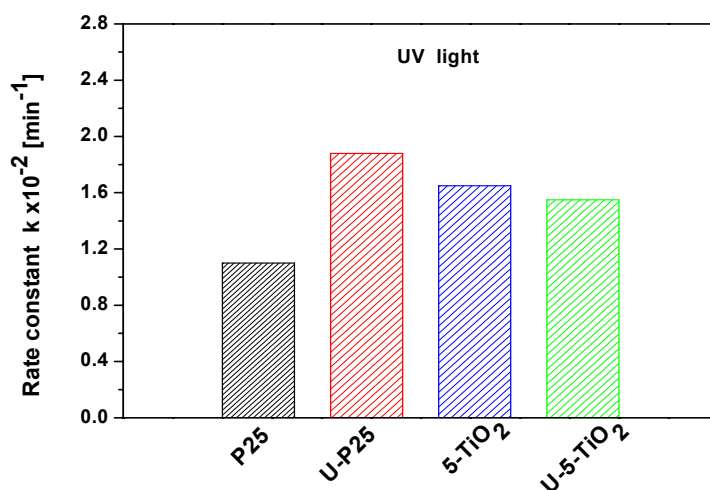
Για την τροποποιημένη με NH₃ τιτανία φαίνεται να έχει επιτευχθεί ενίσχυση της δραστηριότητας στην περιοχή του UV αλλά και του ορατού μόνο για το δείγμα NH₃-400, ενώ

τα δείγματα NH₃-500 και NH₃-600 είναι λιγότερο δραστικά από την αρχική σκόνη 5-TiO₂ όταν εξετάζονται και με τα δύο είδη ακτινοβολίας. Δεδομένου ότι όλα τα δείγματα αποτελούνται από ανατάση 100% και η ενισχυμένη απορρόφηση του TEA-TiO₂ στο ορατό δεν επιφέρει καμία φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ορατή ακτινοβολία, η εξήγηση των αποτελεσμάτων στρέφεται προς τον παράγοντα ειδική επιφάνεια.

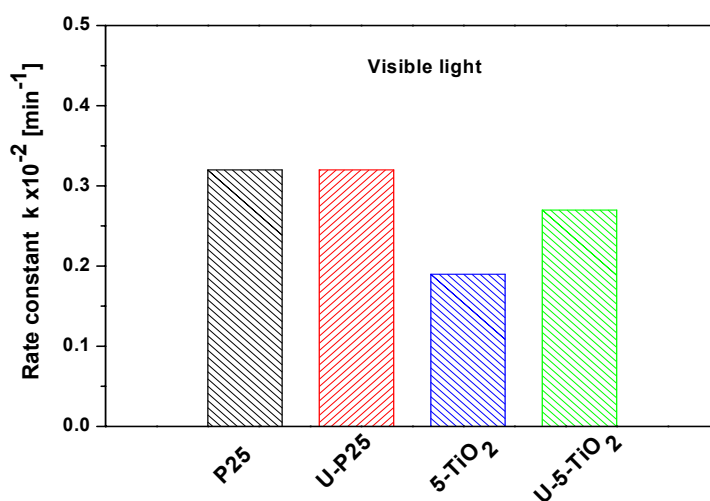
Η τροποποίηση και στις δυο περιπτώσεις (από υγρή ή αέρια φάση) οδηγεί στη μείωση της ειδικής επιφάνειας, ιδιαίτερα για το δείγμα TEA-TiO₂ (ssa = 26,6 m²/g) αλλά και για τα δείγματα NH₃-400 (ssa = 86,5 m²/g), NH₃-500 (ssa = 42,1 m²/g) και NH₃-600 (ssa = 26,2 m²/g). Η μείωση της ειδικής επιφάνειας καθορίζει την μείωση της δραστηριότητας στο UV και στο ορατό. Εξαιρείται το δείγμα NH₃-400 το οποίο παρόλο που έχει μικρότερη επιφάνεια από το αρχικό 5-TiO₂ (ssa = 113,7 m²/g) είναι πιο δραστικό στο UV και στο ορατό. Καθώς στο δείγμα NH₃-400 δεν καταγράφηκε παρουσία αζώτου (σύμφωνα με τα αποτελέσματα XPS) η ενίσχυση της δραστηριότητάς του σε σύγκριση με το 5-TiO₂ αποδίδεται στην δημιουργία δομικών ατελειών, κενών θέσεων οξυγόνου, στο πλέγμα του TiO₂. Αντίστοιχα δεδομένα στην βιβλιογραφία [163, 266, 267] δείχνουν ότι η αναγωγική ατμόσφαιρα της αμμωνίας συμβάλει όχι μόνο στην ενσωμάτωση ατόμων αζώτου στο πλέγμα TiO₂ αλλά και στην δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου σε αυτό. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η φωτοκαταλυτική δράση των κόνεων μειώνεται και γίνεται σχεδόν μηδενική στους 600°C παρόλο που το δείγμα αυτό περιέχει ίχνη αζώτου σύμφωνα με τα αποτελέσματα XPS (Σχήμα 5.2.8). Η καταστροφική για την φωτοκαταλυτική δράση επίδραση αυτής της επεξεργασίας αποδίδεται στην συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών και μείωση της ειδικής επιφάνειας του υλικού στις υψηλότερες θερμοκρασίες όπου επιχειρήθηκε η προσθήκη αζώτου.

Στο Σχήμα 5.3.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα δραστηριότητας των τροποποιημένων με ουρία δειγμάτων σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μη-τροποποιημένα. Διαπιστώνεται ότι η τροποποίηση με ουρία έχει επιφέρει αύξηση 71 % της δραστηριότητας του P25 στο UV διατηρώντας την ίδια δραστηριότητα στο ορατό. Για το δείγμα U-5-TiO₂ η μεταβολή της δραστηριότητας είναι αντίθετα μειωμένη κατά 6 % στο UV και αυξημένη κατά 42 % στο ορατό σε σύγκριση με το αντίστοιχο μη-τροποποιημένο δείγμα. Η σημαντική αύξηση της δραστηριότητας του U-P25 στο UV αντί για το ορατό ήταν απρόσμενη. Η τροποποίηση για ενσωμάτωση αζώτου είχε ως στόχο την ενίσχυση της δραστηριότητας στο ορατό και όχι στο UV. Επιπλέον, η αύξηση που καταγράφηκε είναι τόσο μεγάλη ώστε η

δραστηκότητα του δείγματος U-P25 ξεπερνάει αυτή του 5-TiO₂, που καθώς αποτελείται από 100 % ανατάση θα περίμενε κανείς να είναι πιο δραστικό στο UV από την τιτανία μικτής φάσεως.



(α)



(β)

Σχήμα 5.3.3. Φωτοκαταλυτική δραστηκότητα τροποποιημένων με ουρία κόνεων τιτανίας στην αντίδραση διάσπαση ακετόνης υπό: (α) υπεριώδη (UV) ακτινοβολία και (β) ακτινοβολία ορατού (visible). Δίδεται και η δραστηκότητα της αντίστοιχης μη-τροποποιημένης τιτανίας (δείγμα P25).

Το γεγονός ότι το τροποποιημένο δείγμα U-5-TiO₂ έδειξε μεγαλύτερη δραστηριότητα στο ορατό από το μη-τροποποιημένο 5-TiO₂ μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη απορρόφηση του πρώτου στην περιοχή του ορατού (Σχήμα 5.3.3 (β)) για μήκη κύματος λ>400nm). Ωστόσο, παρόλο που η απορρόφηση αυτή είναι μεγαλύτερη από την απορρόφηση του U-P25 και P25 στην ίδια περιοχή, η φωτοκαταλυτική του δράση στο ορατό είναι μικρότερη από την δράση U-P25 και P25. Το φαινόμενο αυτό δεν μπορεί να αποδοθεί στην ειδική επιφάνεια, καθώς το λιγότερο δραστικό 5-TiO₂ έχει την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (~113m²/g), έναντι ~45 m²/g για τα U-P25 και P25. Τα δείγματα U-2-TiO₂ και U-0-TiO₂ έδειξαν μηδενική δραστηριότητα στην διάσπαση της ακετόνης με ακτινοβολία ορατού και για αυτό δεν παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3.3.

Η δραστηριότητα των τροποποιημένων με TH και ATC κόνεων όπως και του μη-τροποποιημένου δείγματος από το οποίο προέρχονται, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3.4. Παρατηρείται ότι η τροποποίηση με τους συγκεκριμένους απαρχητές αζώτου και θείου δεν επιφέρει βελτίωση της δραστηριότητας του 5-TiO₂ για την διάσπαση της ακετόνης στο ορατό αλλά ούτε και στο UV. Παρόλο που στα τροποποιημένα δείγματα

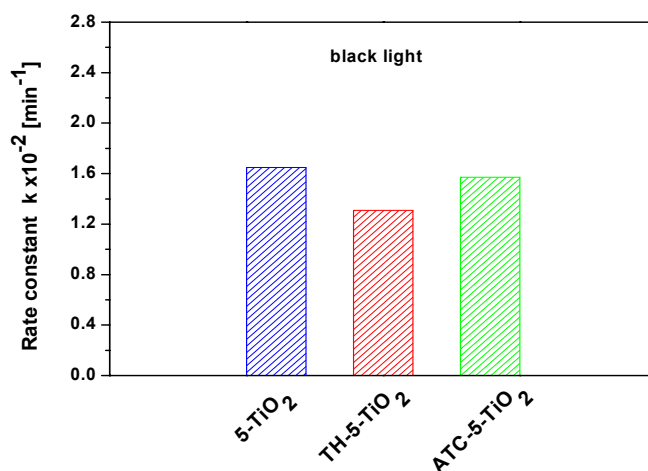
- η κρυσταλλική φάση διατηρήθηκε,
- η ειδική επιφάνεια παρέμεινε υψηλή,
- η απορρόφηση παρέμεινε αμετάβλητη (για το δείγμα TH-5-TiO₂) ή βελτιώθηκε (η κύρια απορρόφηση μετατοπίστηκε ελαφρά της προς το ορατό για το δείγμα ATC-5-TiO₂),

η δραστηριότητα στο ορατό και των δυο δειγμάτων μειώθηκε. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην αυξημένη ποσότητα των στοιχείων αζώτου (N) και θείου (S) που καταγράφηκαν με την ανάλυση XPS. Συγκεκριμένα:

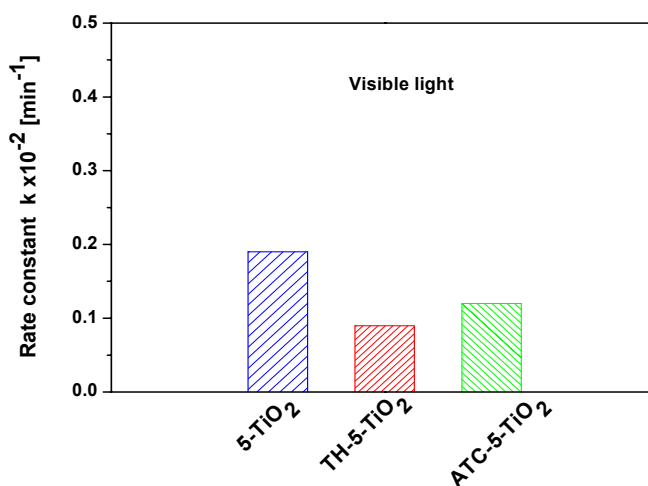
- η ποσότητα του αζώτου στο TH-5-TiO₂ είναι 2,5 φορές μεγαλύτερη από ότι στο δείγμα τροποποιημένο με ουρία (U-5-TiO₂), και στο δείγμα ATC-5-TiO₂ ~2 φορές μεγαλύτερη.
- η ποσότητα του θείου είναι ~2 at.% στο TH-5-TiO₂ και ~1 at.% στο δείγμα ATC-5-TiO₂.

Εκτιμάται ότι τα άτομα του N και του S, που είναι επιφανειακά συνδεδεμένα με το TiO₂, λειτουργούν ως κέντρα αλληλο-εξουδετέρωσης φορτίων, μειώνουν σημαντικά το χρόνο ζωής τους, και αποτρέπουν την εμπλοκή τους στο σχηματισμό ενεργών ομάδων που με την σειρά τους συμμετέχουν στις αντιδράσεις διάσπασης των ρύπων. Έτσι, μεταξύ των

δειγμάτων ATC-5-TiO₂ και TH-5-TiO₂ το πρώτο, όπου η ποσότητες αζώτου και θείου είναι μικρότερες, εμφανίζεται πιο δραστικό τόσο στο UV όσο και στο ορατό φως. Γενικά, εκτιμάται ότι η προσθήκη του θείου (S) δεν ευνοεί την φωτοκαταλυτική δραστικότητα του TiO₂.



(α)



(β)

Σχήμα 5.3.4. Φωτοκαταλυτική δραστικότητα τροποποιημένων με θειουρία και κυανιούχο αμμώνιο κόνεων τιτανίας (δείγματα TH-5-TiO₂ και ATC-5-TiO₂ αντίστοιχα) στην αντίδραση οξείδωσης ακετόνης υπό: (α) υπεριώδη ακτινοβολία και (β) ακτινοβολία ορατού. Συγκριτικά δίδεται και η δραστικότητα της μη-τροποποιημένης τιτανίας (δείγμα 5-TiO₂).

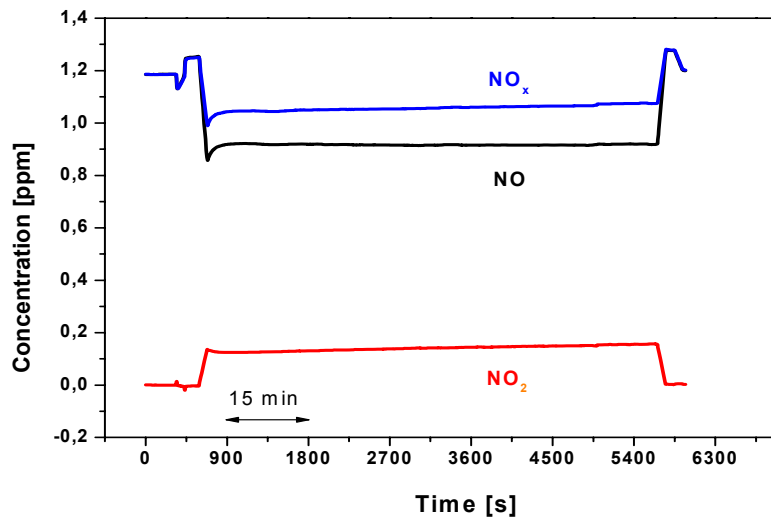
Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι η δραστηριότητα της τιτανίας στο ορατό ή στο UV είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων όπως κρυσταλλική δομή, ειδική επιφάνεια, φάσμα απορρόφησης, κ.α. οι οποίοι δρουν ταυτόχρονα κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία. Οι βέλτιστες τιμές, με τις οποίες εκφράζεται κάθε ένας από αυτούς, κυμαίνονται σε αυστηρά πλαίσια και καθορίζουν τον βαθμό επιρροής του κάθε παράγοντα στην φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των κόνεων.

5.3.1.2. Οξείδωση των NO_x

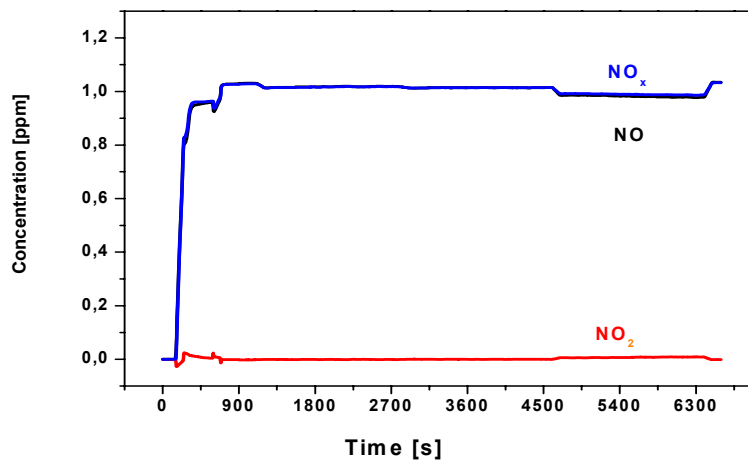
Στα Σχήματα 5.3.5 έως 5.3.10 παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις των αερίων NO, NO₂ και NO_x για τις μη-τροποποιημένες και τροποποιημένες από στερεά φάση σκόνες τιτανίας υπό ακτινοβολία UV και ορατού. Αρχικά για όλα τα δείγματα παρατηρείται μια απότομη μείωση της συγκέντρωσης του NO (και κατ' επέκταση των NO_x) στο σκοτάδι, που αποδίδεται στην απορρόφηση των αερίων από τις σκόνες. Κατόπιν παρατηρείται επαναφορά της συγκέντρωσης λόγω κορεσμού, σταθεροποίησή της στο ~1 ppm, και απότομη μείωση της συγκέντρωσης NO με αύξηση της συγκέντρωσης NO₂, διαδοχικά για όλα τα δείγματα. Με την έναρξη της ακτινοβολίας οι καμπύλες είναι διαφορετικές ως προς το σχήμα τους φανερώνοντας διαφορετική φωτοκαταλυτική συμπεριφορά. Γενικά, ξεχωρίζουν δυο ειδών καμπύλες συγκέντρωσης των NO_x στην αέρια φάση πάνω από τον καταλύτη, που υποδηλώνουν αντιδράσεις οξείδωσης με διαφορετική κινητική. Στις αντιδράσεις αυτές:

- οι μεταβολές της συγκέντρωσης λαμβάνουν χώρα αμέσως μετά την έναρξη της ακτινοβολίας και διατηρούνται μέχρι το τέλος του πειράματος. Σε αυτή τη κατηγορία κατατάσσονται οι μη-τροποποιημένες σκόνες 5-TiO₂ και η εμπορική P25 υπό ακτινοβολία UV. Η τελευταία εμφανίζει την μεγαλύτερη σταθερότητα στην φωτοκαταλυτική διεργασία οξείδωσης των οξειδίων του αζώτου με σταθερό ρυθμό όσο ακτινοβολείται. Επιπλέον, για το δείγμα P25 απουσιάζει το τμήμα της αρχικής «βουτιάς» NO (NO_x) που καταγράφεται για τα υπόλοιπα δείγματα.
- οι συγκεντρώσεις των αερίων υπό παρακολούθηση μεταβάλλονται συνεχώς και δεν προσδιορίζεται χρονική στιγμή σταθεροποίησής τους. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι τροποποιημένες σκόνες U-5-TiO₂, U-P25 και TH-5-TiO₂. Οι αντιδράσεις οξείδωσης

δείχνουν να εξασθενούν καθ' όλη την διάρκεια της ακτινοβολίας. Οι μεταβολές είναι πιο έντονες στην αρχή της ακτινοβολίας και έπειτα τείνουν να ελαττώνονται υποδηλώνοντας τάση κορεσμού.

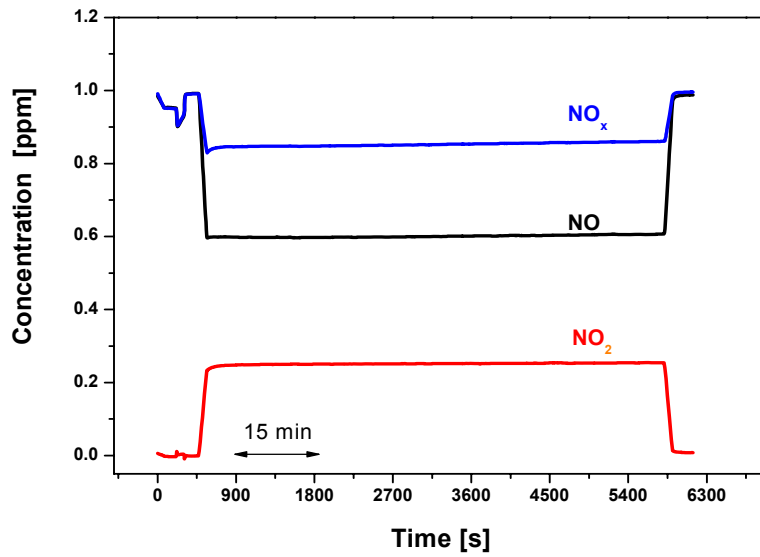


(α)

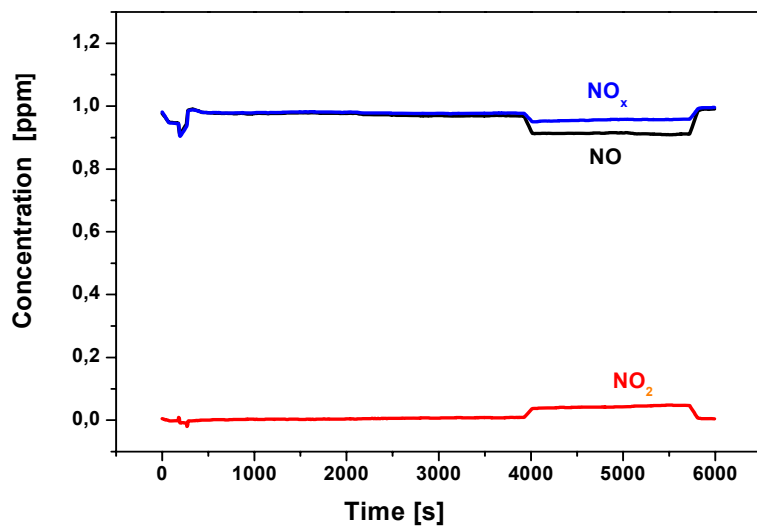


(β)

Σχήμα 5.3.5. Μεταβολή της συγκέντρωσης των NO_x στην αέρια φάση πάνω από φωτοκαταλύτη μη-τροποποιημένης τιτανίας (δείγμα 5-TiO₂) που ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία (α) και ακτινοβολία ορατού (β).

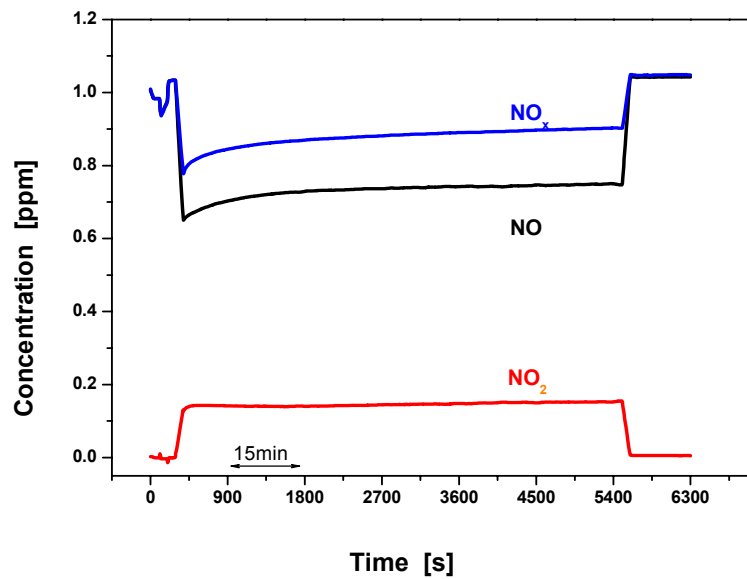


(α)

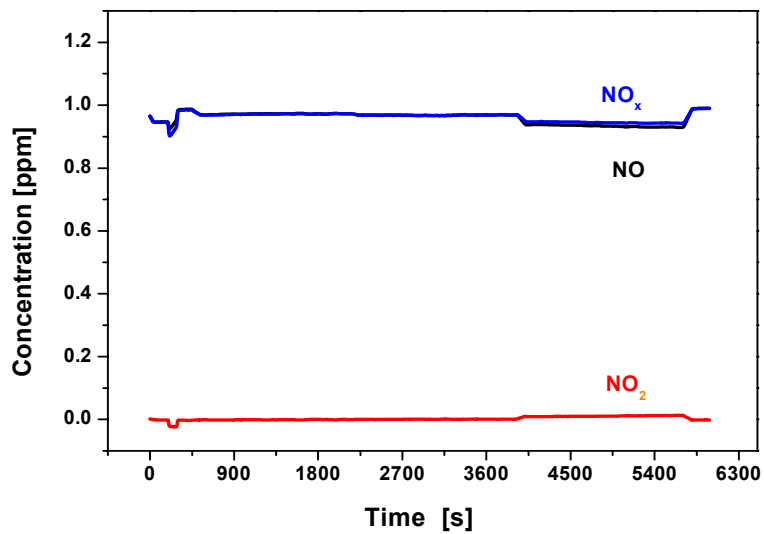


(β)

Σχήμα 5.3.6. Μεταβολή της συγκέντρωσης των NO_x στην αέρια φάση πάνω από φωτοκαταλύτη μη-τροποποιημένης τιτανίας (δείγμα P25) που ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία (α) και ακτινοβολία ορατού (β).

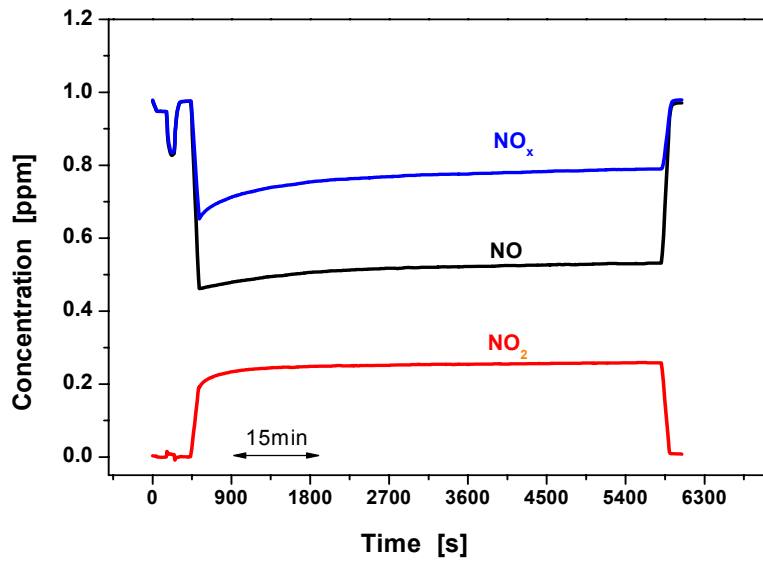


(α)

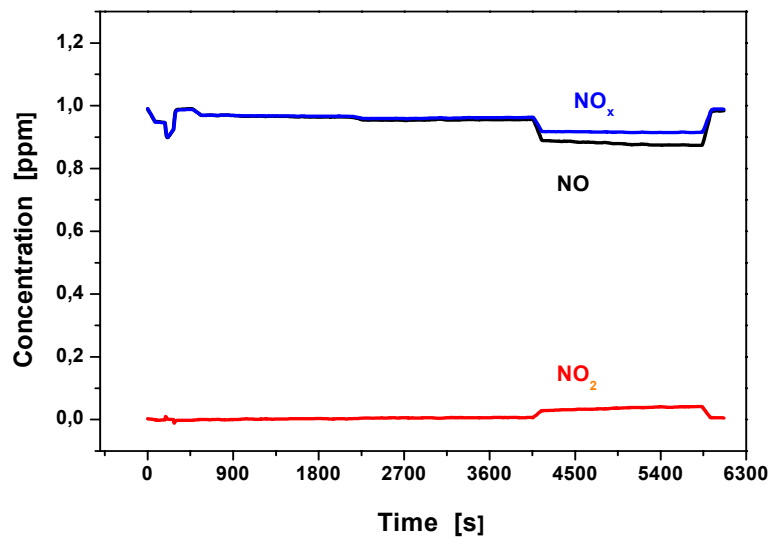


(β)

Σχήμα 5.3.7. Μεταβολή της συγκέντρωσης των NO_x στην αέρια φάση πάνω από τροποποιημένη με ουρία σκόνη τιτανίας (δείγμα U-5-TiO₂) που ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία (α) και ακτινοβολία ορατού (β).

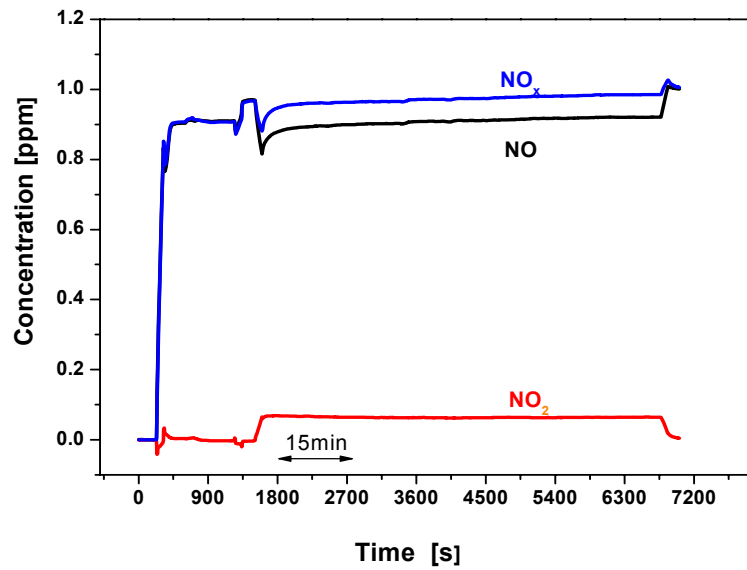


(α)

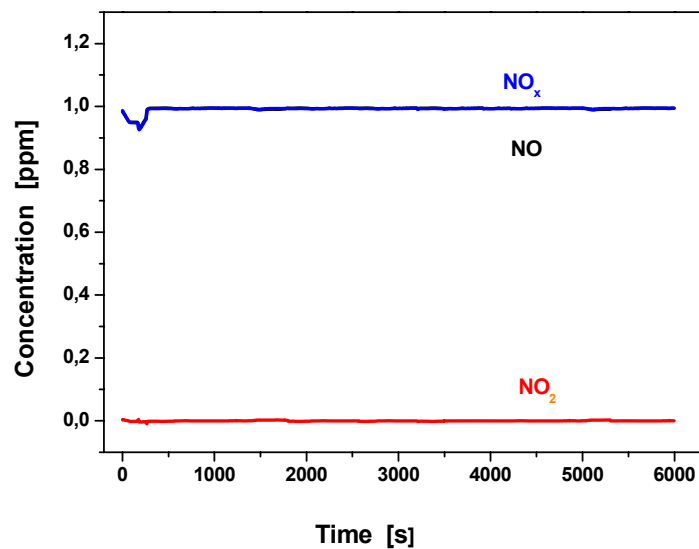


(β)

Σχήμα 5.3.8. Μεταβολή της συγκέντρωσης των NO_x στην αέρια φάση πάνω από τροποποιημένη με ουρία P25 (δείγμα U-P25) που ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία (α) και ακτινοβολία ορατού (β).

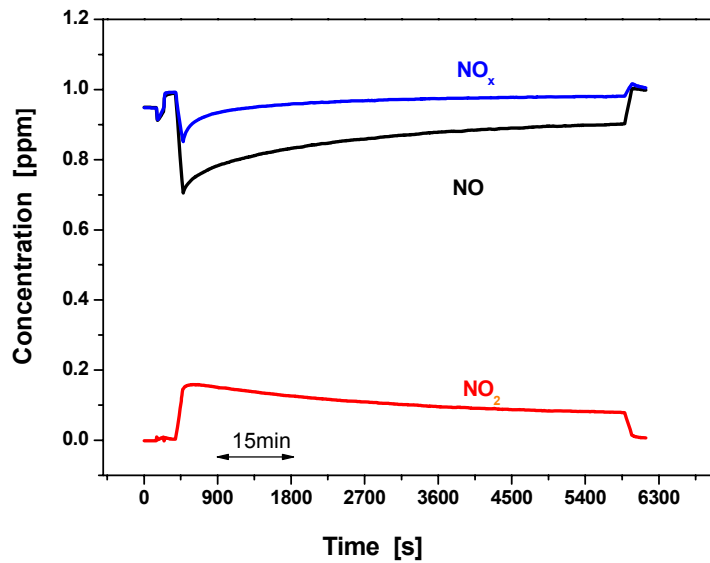


(α)

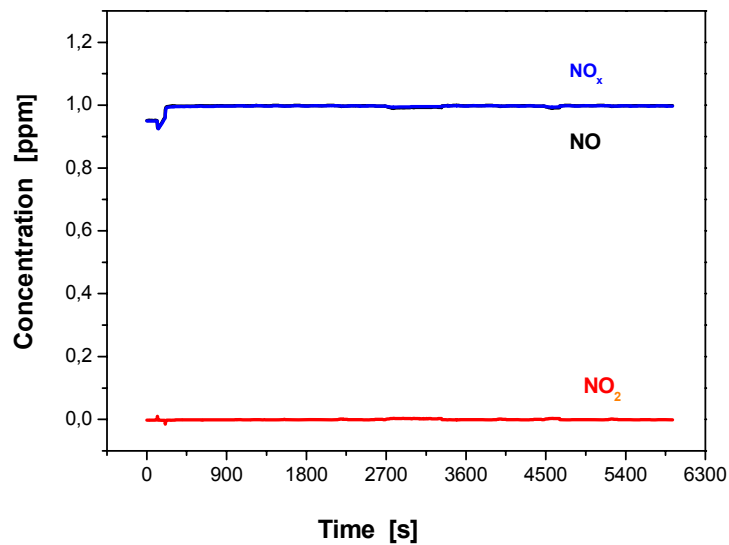


(β)

Σχήμα 5.3.9. Μεταβολή της συγκέντρωσης των NO_x στην αέρια φάση πάνω από τροποποιημένη με θειουρία σκόνη τιτανίας (δείγμα TH-5-TiO₂) που ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία (α) και ακτινοβολία ορατού (β).



(α)



(β)

Σχήμα 5.3.10. Μεταβολή της συγκέντρωσης των NO_x στην αέρια φάση πάνω από τροποποιημένη με ATC σκόνη τιτανίας (δείγμα ATC-5-TiO₂) που ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία (α) και ακτινοβολία ορατού (β).

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των κόνεων όταν ακτινοβολούνται με UV εκτιμάται ποσοτικά με την φωτονική αποδοτικότητα (photonic efficiency) ζ όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.7.1.2. Οι υπολογισμένες τιμές ζ για κάθε δείγμα στην αρχή της ακτινοβολίας, μετά από σταθεροποίηση των συγκεντρώσεων και στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.1.

Πίνακας 5.3.1. Φωτονική αποδοτικότητα ζ των κόνεων υπό ακτινοβολία UV

Δείγμα	Αέριο	ζ αρχή [%]	ζ μετά σταθεροποίηση [%]	ζ τέλος [%]
5-TiO₂	NO _x	0,748	0,590	0,580
	NO	1,116	0,958	1,032
	NO ₂	0,400	0,370	0,444
U-5-TiO₂	NO _x	0,748	0,534	0,400
	NO	1,116	0,884	0,854
	NO ₂	0,402	0,402	0,432
P25	NO _x	0,472	0,412	0,386
	NO	1,130	1,130	1,096
	NO ₂	0,710	0,710	0,710
U-P25	NO _x	0,922	0,610	0,542
	NO	1,482	1,316	1,260
	NO ₂	0,544	0,710	0,716
TH-5-TiO₂	NO _x	0,240	0,026	0,120
	NO	0,446	0,222	0,232
	NO ₂	0,198	0,198	0,180
ATC-5-TiO₂	NO _x	0,402	-	0,060
	NO	0,528	-	0,292
	NO ₂	0,446	-	0,214

Στην παρούσα εργασία, για την τελική σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των κόνεων υπό ακτινοβολία UV επιλέχθηκαν οι τιμές φωτονικής αποδοτικότητας στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Διαπιστώνεται ότι για όλα τα δείγματα η φωτονική αποδοτικότητα είναι μεγαλύτερη κατά τα πρώτα 1-2 λεπτά του φωτισμού. Στη συνέχεια, μειώνεται και τείνει να σταθεροποιηθεί μέχρι το τέλος του πειράματος. Πιθανή αιτία για τις αυξημένες αρχικές τιμές φωτονικής αποδοτικότητας θεωρείται η απορρόφηση φωτός από το καταλύτη και η δημιουργία ενεργών κέντρων μικρής διάρκειας, τα οποία παύουν να λειτουργούν μετά την παραμονή του υλικού σε συνθήκες ακτινοβολίας. Άλλη πιθανή αιτία μπορεί να είναι η αυξημένη αρχική συγκέντρωση του NO στην επιφάνεια του καταλύτη λόγω της προσρόφησης του αερίου στο σκοτάδι. Είναι δυνατόν η διερεύνηση του φαινομένου να δώσει επιπλέον πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες (προσρόφηση, συγγένεια, έλξη προς ουσίες από το περιβάλλον, κ.α.) του φωτοκαταλύτη, καθώς επίσης και για την διεργασία της φωτοκαταλύσης, δηλαδή αν λαμβάνει χώρα μόνο στην επιφάνεια του καταλυτικού στρώματος ή και κοντινά εσωτερικά στρώματα συμμετέχουν στην ανταλλαγή φορτίων.

Για την σύγκριση της δραστηριότητας υπό ακτινοβολία ορατού επιλέχθηκε η χρονική στιγμή της διακοπής της ακτινοβολίας και επιστροφή στο σκοτάδι. Τα ποσοστά (%) αύξησης και μείωσης της συγκέντρωσης του NO₂, του NO, και του αθροίσματός τους (NO_x) αντίστοιχα, δίνονται στον Πίνακα 5.3.2. Υπενθυμίζεται ότι οι τιμές των NO_x που παρουσιάζονται αποτελούν την ποσοστιαία απομάκρυνση των NO_x από τον αέρα σε μορφή νιτρικών ιόντων (NO₃⁻).

Πίνακας 5.3.2. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των κόνεων υπό ακτινοβολία ορατού

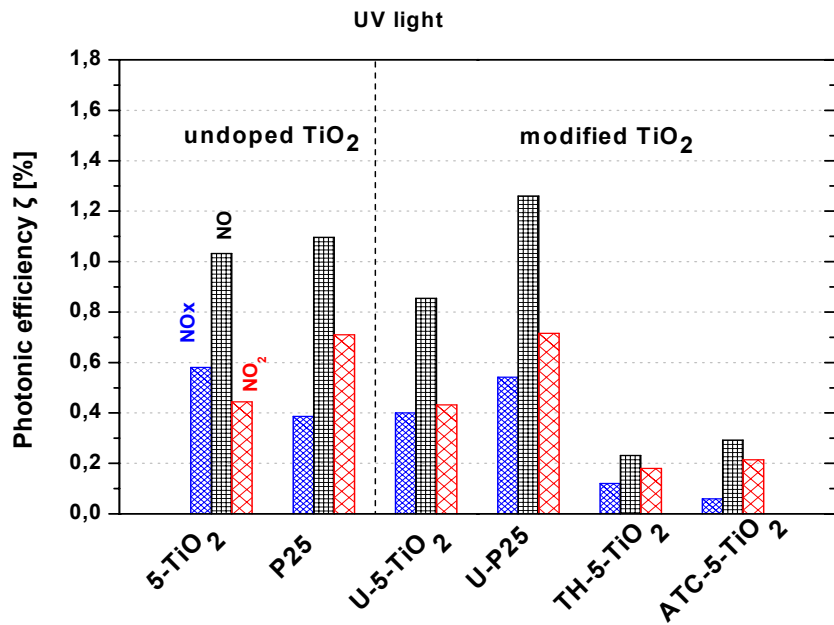
Δείγμα Αέριο	Μεταβολή της συγκέντρωσης των αερίων NO, NO ₂ και NO _x , %					
	5-TiO ₂	U-5-TiO ₂	P25	U-P25	TH-5-TiO ₂	ATC-5-TiO ₂
Μείωση [NO _x]	4,61	4,71	3,34	7,42	0,4	-
Μείωση [NO]	5,68	6,14	8,02	10,97	0,23	-
Αύξηση [NO ₂]	0,44	0,43	0,71	3,63	0,12	-

Συγκριτικά η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων υπό ακτινοβολία UV και ορατού στο Σχήμα 5.3.11. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι για την απομάκρυνση των NOx από τον αέρα και την μετατροπή τους σε NO₃⁻, όλες οι σκόνες είναι πολύ πιο δραστικές στην ακτινοβολία UV απ' ό τι στο ορατό για τις δεδομένες συνθήκες του πειράματος (χρόνος και ένταση ακτινοβολίας). Παρατηρείται επίσης ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ανάλογα με την ακτινοβολία και την τροποποίηση των υλικών. Συγκεκριμένα υπό ακτινοβολία UV ο μεγαλύτερος βαθμός καθαρισμού του αέρα από NOx καταγράφηκε πάνω από το μη-τροποποιημένο δείγμα 5-TiO₂. Η τροποποίησή του με ουρία (δείγμα U-5-TiO₂) έχει επιφέρει μείωση της αποδοτικότητας και για τα τρία αέρια, ενώ η τροποποίηση με TH και ATC (δείγματα TH-5-TiO₂ και ATC-5-TiO₂) εμφανίζεται καταστροφική. Η φωτονική αποδοτικότητα μειώνεται συνεχώς με το χρόνο και για το δείγμα ATC-5-TiO₂ και στο τέλος του πειράματος είναι μόνο 0,060%. Το αποτέλεσμα αυτό συνδέεται με τα φαινόμενα επανασύνδεσης φωτογεννημένων φορτίων λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης αζώτου και θείου.

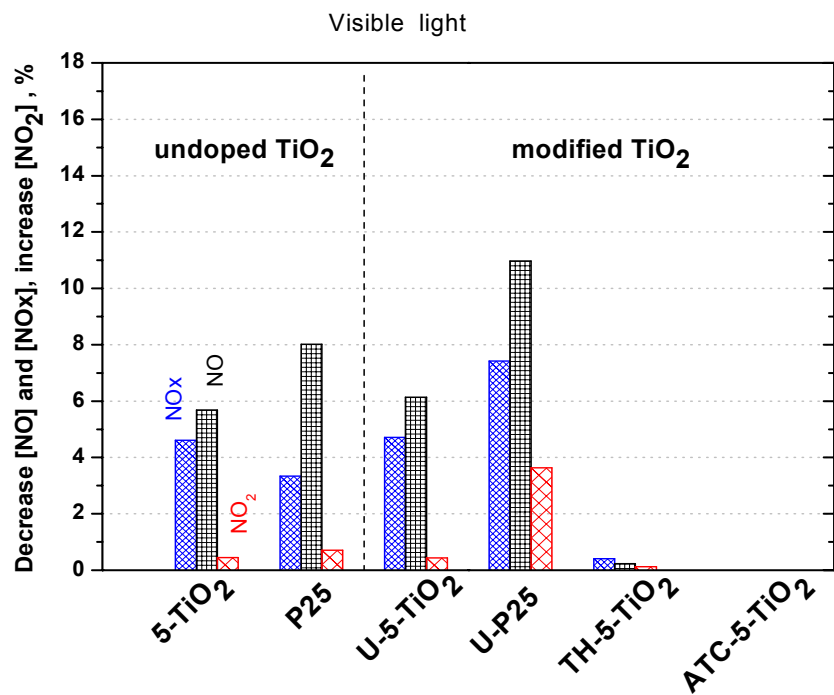
Η δραστηριότητα της μη-τροποποιημένης τιτανίας P25 είναι η μεγαλύτερη σε ότι αφορά το πρώτο στάδιο της απομάκρυνσης NOx, δηλαδή οξείδωση του NO έως NO₂. Η τροποποίηση της με ουρία επιφέρει βελτίωση της δραστηριότητας στην οξείδωση του NO και στην απομάκρυνση των NOx.

Για όλα τα δείγματα (τροποποιημένα και μη) η συγκέντρωση του NO₂ στον αέρα παραμένει υψηλή. Το δεύτερο στάδιο της διαδικασίας απομάκρυνση των NOx, δηλαδή η οξείδωση του NO₂ έως NO₃⁻, εμποδίζεται πιθανόν από την κάλυψη της επιφάνειας με τα στερεά προϊόντα της αντίδρασης (NO₃⁻). Η επιτάχυνση αυτής της αντίδρασης όχι μόνο θα μειώσει την συνολική συγκέντρωση των NOx στον αέρα, αλλά θα αποτρέψει την επιβάρυνση του αέρος με διοξείδιο του αζώτου, το οποίο είναι πιο βλαβερό από το μονοξείδιο [334].

Όταν χρησιμοποιείται ακτινοβολία ορατού, τότε από τις μη-τροποποιημένες σκόνες η 5-TiO₂ είναι η πλέον αποτελεσματική στην απομάκρυνση NOx από τον αέρα, αν και η P25 επιτυγχάνει μεγαλύτερη μείωση του NO. Η τροποποίηση της 5-TiO₂ με ουρία έχει σαν αποτέλεσμα την ελάχιστη ενίσχυση της μετατροπής NO σε NO₂, ενώ η τροποποιημένη P25 (δείγμα U-P25) αυξάνει σημαντικά την δραστηριότητά της για όλα τα στάδια της απομάκρυνσης των NOx. Για ακόμα μια φορά οι τροποποιημένες με TH και ATC σκόνες έδειξαν πολύ χαμηλή (δείγμα TH-5-TiO₂) ή μηδενική (δείγμα ATC-5-TiO₂) δραστηριότητα.



(α)



(β)

Σχήμα 5.3.11. Σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας κόνεων τιτανίας στην οξείδωση των NOx υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού (β).

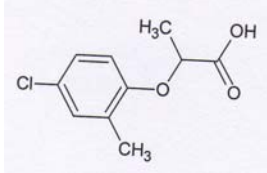
Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει η δραστηριότητα του καταλύτη για οξείδωση των NO_x, επηρεάζεται από τον τρόπο εισαγωγής του αζώτου (ή/και θείου), αλλά και από το είδος του απαρχητή U, TH, ATC. Παρόλο ότι η τροποποίηση από στερεά φάση πραγματοποιήθηκε τηρώντας ίδιες συνθήκες και αναλογίες, φωτοκαταλυτικά ενεργή στο ορατό, αλλά και στο UV, αποδείχτηκε μόνο η τροποποιημένη με ουρία (U) τιτανία. Η επεξεργασία του 5-TiO₂ με TH και ATC έχει ως αποτέλεσμα την δραστική μείωση την δραστηριότητά του στο ορατό και στο UV.

5.3.2. Φωτοκαταλυτική διάσπαση υδατοδιαλυτών ρύπων

5.3.2.1. Διάσπαση του βιοκτόνου mecoprop

Το mecoprop ή methyl-chloro-phenoxy-propionic acid (MCP) υπάρχει ως μείγμα από δύο οπτικά δραστικά ισομερή, το ένα από των οποίων (mecoprop-p) είναι ενεργό παρασιτοκτόνο [335]. Χρησιμοποιείται κυρίως για έλεγχο των ζιζανίων πλατύφυλλων, στα λιπάσματα χορτοταπήτων, αλλά και ως φυτοφάρμακο γενικής χρήσεως ή σε συνδυασμό με άλλα ζιζανιοκτόνα όπως το 2,4-D, dicamba, και 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA). Μερικές από τις ιδιότητες του mecoprop δίνονται στον Πίνακα 5.3.3.

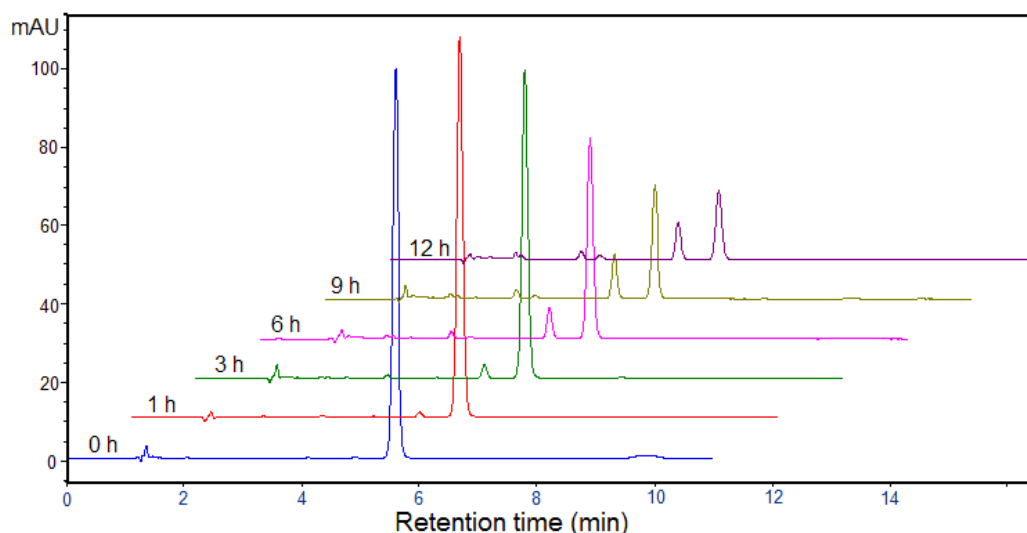
Πίνακας 5.3.3. Ιδιότητες του mecoprop (2-(4-chloro-2-methyl phenoxy) propionic acid)

Δομικός τύπος	Μοριακός τύπος	Μοριακό βάρος [g/mol]	Θερμοκρασία τήξης [°C]	Θερμοκρασία βρασμού [°C]	Διαλυτότητα
	C ₁₀ H ₁₀ ClO ₃	213,5	~95°C	Διασπάται πριν βρασμού	Μεγάλη σε νερό και οργανικούς διαλύτες

Το mecoprop έχει όξινο χαρακτήρα και είναι ιδιαίτερα σταθερό στη θερμότητα, υδρόλυση, αναγωγή και οξείδωση. Ερεθίζει το δέρμα και τα μάτια, προκαλεί ερυθρότητα, οίδημα και θολή όραση. Η δόση LD50 (που σκοτώνει τα μισά των πειραματόζωων), με εφαρμογή από το στόμα είναι 930 -1210 mg/kg για τους αρουραίους και 650 mg/kg για τα

ποντίκια. Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών κατατάσσει το mecorpor στην κατηγορία τοξικότητας III - ελαφρώς τοξικό. Τα διαλύματα των αλάτων του είναι σταθερά για αρκετά χρόνια υπό κανονικές συνθήκες αποθήκευσης [307].

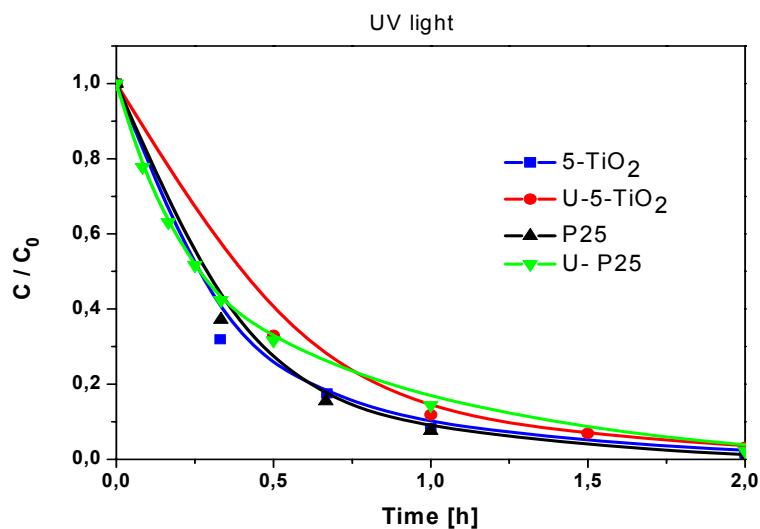
Η διάσπαση του mecorpor υπό ακτινοβολία UV και ορατού μελετήθηκε με την συμμετοχή επιλεγμένων φωτοκαταλυτών μη-τροποποιημένης τιτανίας (5-TiO_2 , P25) και τις αντίστοιχες τροποποιημένες με ουρία σκόνης (U- 5-TiO_2 , U-P25). Στο Σχήμα 5.3.12 απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του mecorpor (2.7 mmol/L , $\lambda = 228\text{ nm}$) καταγεγραμμένη με την τεχνική HPLC παρουσία του φωτοκαταλύτη U- 5-TiO_2 (1.0 mg/cm^3) υπό ακτινοβολία ορατού. Παρατηρείται σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του mecorpor με την πάροδο του χρόνου.



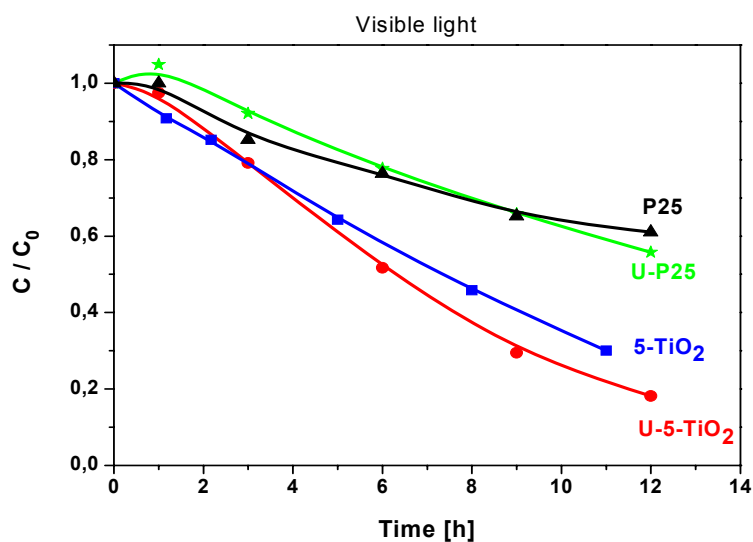
Σχήμα 5.3.12. Μεταβολή της συγκέντρωσης του mecorpor ($2,7\text{mmol/dm}^3$), $\lambda = 228\text{nm}$ καταγεγραμμένη με HPLC παρουσία φωτοκαταλύτη U- 5-TiO_2 ($1,0\text{mg/cm}^3$) υπό ακτινοβολία ορατού.

Η κινητική της διάσπασης του mecorpor υπό ακτινοβολία UV και ορατού σε διαλύματα που περιέχουν τους παραπάνω φωτοκαταλύτες παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3.13. Επιπλέον, η διάσπαση του αρωματικού δακτυλίου του mecorpor καταγράφηκε φασματοφωτομετρικά και τα αποτελέσματα δίδονται στο Σχήμα 5.7.14. Γενικά, παρατηρείται ότι η κλίση της καμπύλης κινητικής που λαμβάνεται με HPLC εμφανίζεται μεγαλύτερη από αυτή που λαμβάνεται φασματοφωτομετρικά. Το αποτέλεσμα αυτό

αποδίδεται στο γεγονός ότι με την HPLC μετρείται η μεταβολή της συγκέντρωσης μόνο της ουσίας mecorpor, ενώ φασματοφωτομετρικά καταγράφεται η συγκέντρωση όλων των αρωματικών δακτυλίων: του ίδιου του mecorpor, αλλά και των προϊόντων της διάσπασης του που περιέχουν αρωματικό δακτύλιο,

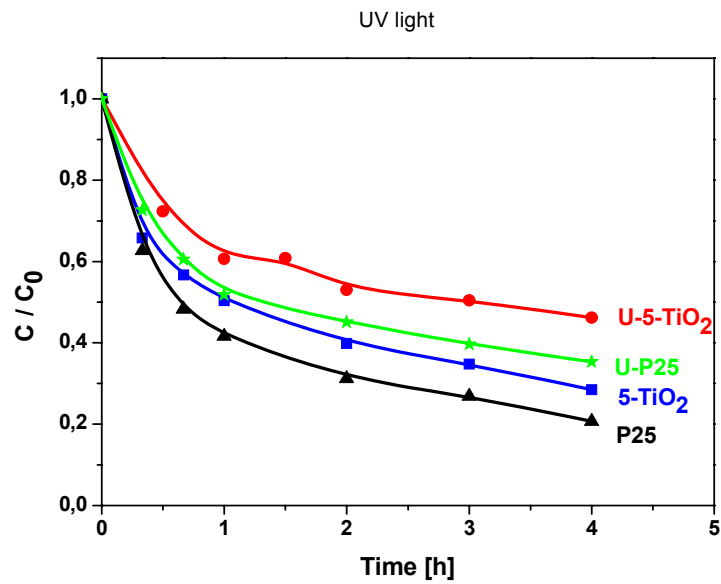


(α)

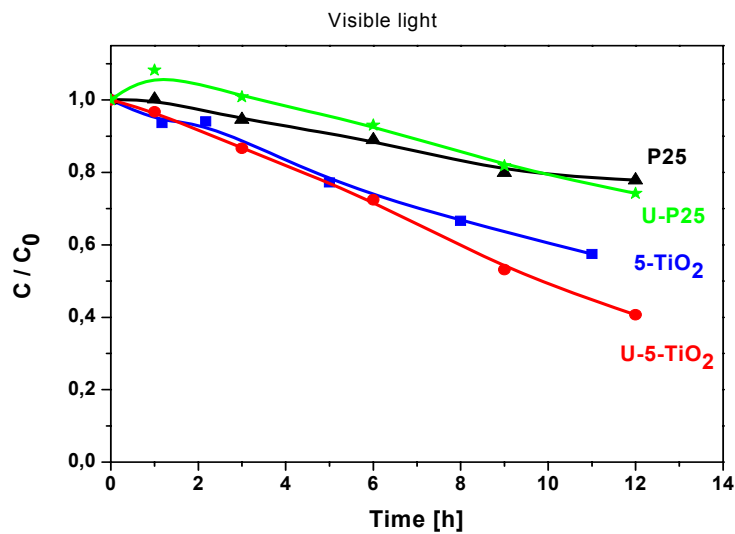


(β)

Σχήμα 5.3.13. Καμπύλες μεταβολής της συγκέντρωσης του mecorpor υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού (β) που καταγράφηκαν με HPLC.



(α)



(β)

Σχήμα 5.3.14. Καμπύλες μεταβολής της συγκέντρωσης του αρωματικού δακτύλου (του mesoρρορ και των προϊόντων της διάσπασής του) υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού (β), που καταγράφηκαν φασματοφωτομετρικά.

Οι καμπύλες διάσπασης που καταγράφηκαν και με τις δυο μεθόδους δείχνουν ότι η δραστηριότητα όλων των κόνεων υπό UV είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ότι υπό ακτινοβολία ορατού. Το αποτέλεσμα αυτό είναι φυσική απόρροια του γεγονότος ότι η τιτανία (τροποποιημένη ή μη) απορροφά κυρίως στην περιοχή του UV και συμφωνεί με αρκετές αναφορές στην βιβλιογραφία [336, 337].

Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του mesoporous υπό ακτινοβολία ορατού [335, 336, 337] έδειξε ότι ο μηχανισμός διάσπασης είναι διαφορετικός από αυτόν με χρήση UV. Συγκεκριμένα μεταξύ του mesoporous και της τιτανίας δημιουργείται ένα ενδιάμεσο επιφανειακό σύμπλοκο το οποίο ενεργοποιείται με ακτινοβολία ορατού και μεσολαβεί στην μεταφορά φορτίων (charge-transfer complex). Έτσι, υπό ακτινοβολία ορατού το σύμπλοκο καταλύτης-mesoporous επίσης απορροφά ενέργεια και η διάσπαση διεξάγεται μέσω αυτού. Αρχικά η δημιουργία του συμπλόκου συνδέθηκε με την φάση του ρουτιλίου [338] και αργότερα αναφέρθηκε ο σχηματισμός του και με τον ανατάση [336, 337] με ενεργοποίηση μεταξύ 400-500nm.

Στην παρούσα εργασία, υπό ακτινοβολία ορατού οι τροποποιημένες σκόνες U-P25 και U-5-TiO₂ είναι πιο δραστικές από τις αντίστοιχες μη-τροποποιημένες P25 και 5-TiO₂. Το εύρημα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της UV-vis φασματοφωτομετρικής ανάλυσης (βλ. Σχήμα 5.2.13 και Σχήμα 5.2.16) τα οποία έδειξαν για αυτά τα δείγματα αυξημένη απορρόφηση ακτινοβολίας από την περιοχή του ορατού (μήκους κύματος μεταξύ 400nm-500nm) και αντίστοιχη μείωση του ενεργειακού χάσματος Eg. Το δείγμα U-P25 εμφανίζεται ελαφρώς δραστικότερο από το P25 για χρόνο ακτινοβολίας μεγαλύτερο των 10 ωρών.

Αντιθέτως, υπό ακτινοβολία UV πιο δραστικές εμφανίζονται οι μη-τροποποιημένες φωτοκαταλύτες σε σύγκριση με τις τροποποιημένες. Παρόμοια αποτελέσματα αποκομίστηκαν και για την οξείδωση αέριων ρύπων NO_x και ακετόνη, όπου η αύξηση της δραστηριότητας στο ορατό συνοδεύεται από μείωση της δραστηριότητας στο UV. Η τάση αυτή συνδέεται αφενός με την απώλεια ειδικής επιφάνειας κατά την διάρκεια της θερμικής τροποποίησης για ενσωμάτωση αζώτου, και αφετέρου με την αυξημένη εξουδετέρωση φωτογεννημένων φορτίων (e⁻ και h⁺) που οφείλεται στις προσμίξεις αζώτου. Είναι γνωστό ότι [70], εκτός από πηγή πρόσθετων σταθμών στο ενεργειακό χάσμα του TiO₂ οι προσμίξεις (μέταλλα και αμέταλλα) λειτουργούν και ως κέντρα εξουδετέρωσης των φορτίων

μειώνοντας το χρόνο ζωής τους και κατά συνέπεια την φωτοκαταλυτική απόδοση του καταλύτη.

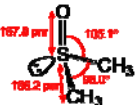
Παρατηρείται επίσης ότι οι συγκεντρώσεις του mesoporop στην αρχή της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας για το δείγμα U-P25 είναι μεγαλύτερες από την αρχική του συγκέντρωση ($\frac{c}{c_0} > 1$). Πιθανή αιτία θεωρείται η εκρόφιση του mesoporop από τον καταλύτη κατά την έναρξη της ακτινοβολίας, όπως αναφέρεται και από άλλους ερευνητές στην βιβλιογραφία [339].

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα από την φωτοκαταλυτική διάσπαση του mesoporop δείχνουν καθαρά ότι η τροποποιημένη τιτανία με μικροπρόσθετα αζώτου (U-5-TiO₂ και U-P25) είναι πιο δραστική υπό ακτινοβολία ορατού σε σύγκριση με την μη τροποποιημένη από την οποία προέρχεται (5-TiO₂ και P25, αντίστοιχα).

5.3.2.2. Μετατροπή TOC σε διάλυμα dimethylsulfoxide (DMSO)

Τα τελευταία χρόνια το DMSO χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο ως διαλύτης οργανικών και ανόργανων ουσιών. Η απελευθέρωση του DMSO στα απόβλητα νερά προκαλεί προβλήματα δυσοσμίας στις πόλεις. Τα βακτηρίδια των νερών αυτών μετατρέπουν το DMSO σε dimethylsulfide (DMS) το οποίο είναι ελαφρώς τοξικό και έχει έντονα δυσάρεστη οσμή [340]. Το DMSO είναι άχρωμο υγρό που αναμιγνύεται εύκολα με πολλούς οργανικούς διαλύτες και το νερό. Μερικές από τις ιδιότητές του δίδονται στον Πίνακα 5.3.4.

Πίνακας 5.3.4. Φυσικές ιδιότητες του DMSO

Δομικός τύπος	Μοριακός τύπος	Μοριακό βάρος [g/mol]	Πυκνότητα [g/cm ³]	Θερμοκρασία βρασμού [°C]	Ιξώδες (20 °C) [cP]	Δείκτης διαθλάσεως
	(CH ₃) ₂ SO	78,13	1,1	189	1,996	1,48

Η διαδικασία διάσπασης του DMSO έχει μελετηθεί και έχουν προσδιοριστεί τα ενδιάμεσα προϊόντα της [340, 341]:

- $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$ – methansulfinic acid
- $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ – methansulfonic acid
- HCHO – formaldehyde
- H_2SO_4 - sulphuric acid

Η οξείδωση του DMSO με ρίζες υδροξυλίου (OH^\bullet) και άλλες οξειδωτικές ουσίες έχουν επιστρατευτεί για τον καθαρισμό απόβλητων υδάτων από διάφορες βιομηχανίες. Έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικές μέθοδοι όπως αποκλειστικά βιολογικός καθαρισμός [342], αντιδράσεις Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) και προηγμένες οξειδωτικές διαδικασίες ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) σε συνδυασμό με ακόλουθο βιολογικό καθαρισμό [343]. Διαδικασίες ηλεκτρικής εκκένωσης (Electrical discharge processes) έχουν εφαρμοστεί επίσης για την διάσπασή του [344]. Όμως, η διάσπασή του μέσω φωτοκατάλυσης με το TiO_2 έχει ερευνηθεί ελάχιστα [345]. Το DMSO είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για πρότυπο ρύπο λόγω των ιδιοτήτων του όπως χημική και θερμική σταθερότητα, υψηλή διαλυτότητα, απορρόφηση ακτινοβολίας μόνο κάτω των 250nm, καθώς επίσης και την στοιχειομετρική του διάσπαση σε γνωστά προϊόντα. Τελευταία επιλέγεται για προσδιορισμό της δραστηριότητας των φωτοκαταλυτικών υλικών [346]. Τα στάδια της φωτοκαταλυτικής διάσπασης μπορούν να παρακολουθηθούν με χρωματογραφία (Ion Chromatography, High-Pressure Liquid Chromatography), ενώ η μετατροπή του DMSO σε ανόργανα προϊόντα (H_2O και CO_2) μπορεί να μελετηθεί με μετρήσεις Total Organic Carbon (TOC).

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από TOC μετρήσεις σε διαλύματα 1mM DMSO και επιλεγμένων καταλυτών με συγκέντρωση $1\text{g}/\text{dm}^3$ κατά την διάρκεια ακτινοβολίας τους με UV(A), παρουσία τροποποιημένων με άζωτο φωτοκαταλυτών.

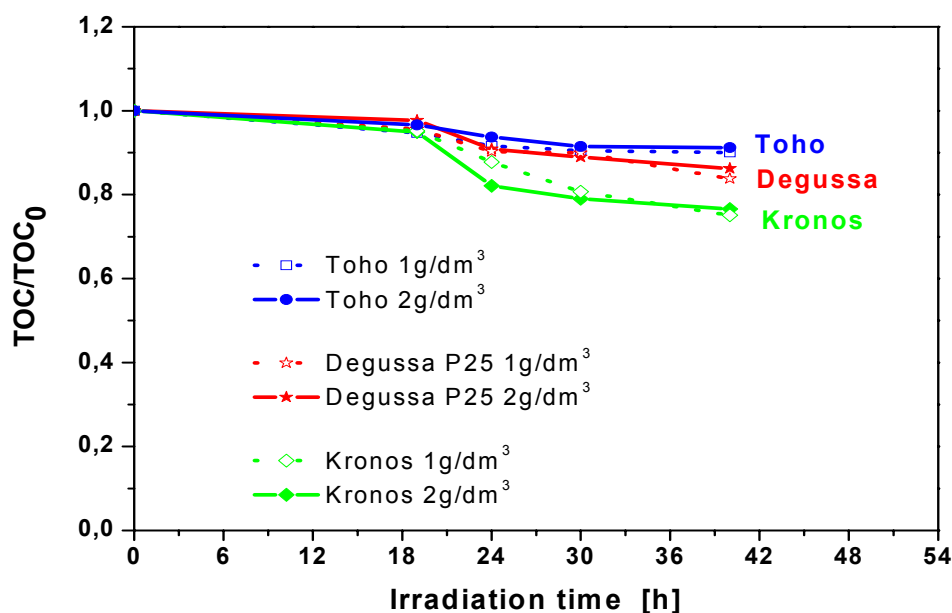
Η αρχική συγκέντρωση του καταλύτη σε 1mM DMSO υδατικό διάλυμα προσδιορίστηκε πειραματικά καθώς δεν υπάρχει αρκετή βιβλιογραφία για την φωτοκαταλυτική διάσπαση παρουσία TiO_2 . Έτσι, γνωστοί εμπορικοί καταλύτες ενεργοί στην περιοχή του UV(A) συγκεκριμένα Toho (με μικροπρόσθετα θείου), Kronos (με μικροπρόσθετα άνθρακα) και Degussa P25 χρησιμοποιήθηκαν σε συγκεντρώσεις $1\text{g}/\text{dm}^3$ και $2\text{g}/\text{dm}^3$ όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 5.3.2.2. Τα αποτελέσματα που αποκομίστηκαν

παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.5 και Σχήμα 5.3.15. Παρατηρείται ότι η μείωση του TOC είναι πολύ μικρή για όλους τους καταλύτες και συγκεντρώσεις που δοκιμάστηκαν. Μεγαλύτερος βαθμός μινεραλοποίησης (~25%) καταγράφηκε για στο διάλυμα που περιείχε καταλύτη Kronos TiO₂ ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την διαδικασία μινεραλοποίησης στα πλαίσια των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν. Για αυτό τον λόγο, συγκέντρωση του καταλύτη 1g/dm³ επιλέχθηκε για να δοκιμαστούν οι παρασκευασμένες σκόνες τιτανίας με μικροπρόσθετα αζώτου (και θείου). Συγκεκριμένα, παρακολουθήθηκε η μεταβολή του TOC σε διαλύματα με τους τροποποιημένους καταλύτες P25, U-5-TiO₂, 5-TiO₂, U-5-TiO₂, TH-5-TiO₂ και ATC-5-TiO₂. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.6, Σχήμα 5.3.16 και Πίνακα 5.3.7.

Η διατήρηση των υψηλών τιμών TOC σε όλα τα διαλύματα ακόμα και μετά από ακτινοβολία 48 ωρών δείχνουν ότι το DMSO ή/και τα προϊόντα διάσπασής του που περιέχουν άνθρακα παραμένουν στο διάλυμα και μόνο ένα πολύ μικρό μέρος οξειδώνεται έως ανόργανα προϊόντα. Μια άλλη πιθανή αιτία μπορεί να είναι η προσρόφηση των προϊόντων της διάσπασης στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα να περιορίζεται η επαφή μεταξύ του ρύπου (DMSO) και του καταλύτη.

Πίνακας 5.3.5. Τιμές TOC σε διάλυμα DMSO με καταλύτες εμπορίου για προσδιορισμό της συγκέντρωσης του καταλύτη

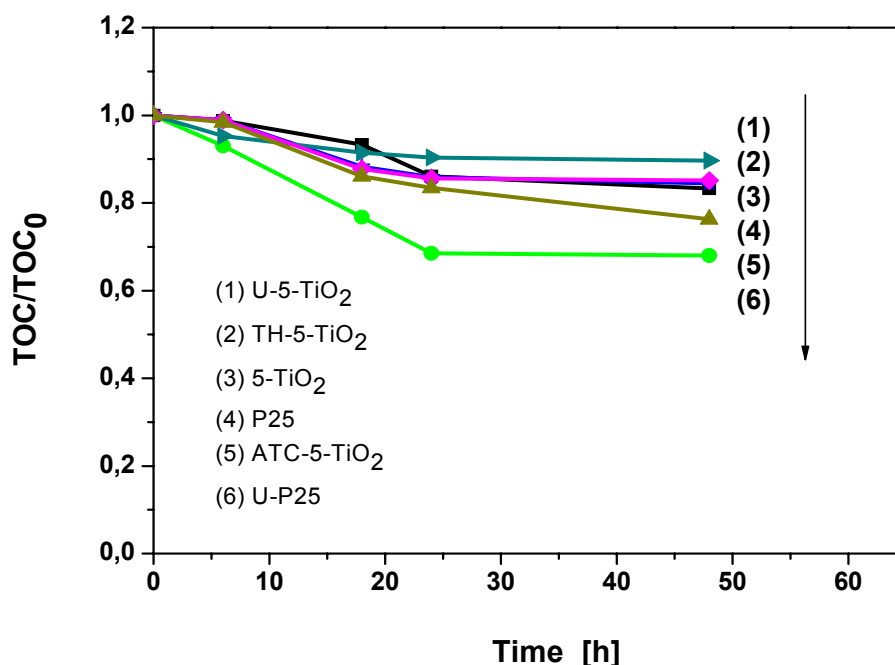
Time [h]	Toho		Kronos		Degussa P25	
	1g/dm ³	2g/dm ³	1g/dm ³	2g/dm ³	1g/dm ³	2g/dm ³
0	29,27	29,82	30,43	29,66	28,79	28,97
19	27,73	28,82	28,99	28,14	27,53	28,29
24	25,31	27,95	26,71	24,35	25,99	26,33
30	26,48	27,19	24,56	23,42	25,62	25,74
40	26,88	27,29	22,85	22,73	24,14	24,96



Σχήμα 5.3.15. Μείωση του TOC σε διαλύματα 1mM DMSO που περιέχουν διαφορετικούς εμπορικούς καταλύτες με συγκέντρωση 1g/dm³ (άδια σύμβολα) και 2g/dm³ (γεμάτα σύμβολα).

Πίνακας 5.3.6. Τιμές TOC σε διάλυμα 1mM DMSO με τροποποιημένους καταλύτες κατά διάρκεια ακτινοβολίας με UV(A)

Χρόνος [h]	P25 [ppm]	U-P25 [ppm]	5-TiO ₂ [ppm]	U-5-TiO ₂ [ppm]	TH-5-TiO ₂ [ppm]	ATC-5-TiO ₂ [ppm]
0	29,55	29,02	29,35	30,17	29,58	28,51
6	29,21	27,03	29,05	28,75	29,27	28,04
18	27,58	22,30	25,92	27,59	25,98	24,55
24	25,43	19,89	25,20	27,28	25,32	23,78
48	24,63	19,73	24,81	27,05	25,17	21,75



Σχήμα 5.3.16. Μείωση του TOC σε διαλύματα DMSO που περιέχουν τροποποιημένους με άζωτο ή άζωτο και θείο καταλύτες.

Πίνακας 5.3.7. Φωτονική αποδοτικότητα (ζ , %) των τροποποιημένων φωτοκαταλυτών για την μινεραλοποίηση του DMSO

Δείγμα	P25	U-P25	5-TiO ₂	U-5-TiO ₂	TH-5-TiO ₂	ATC-5-TiO ₂
ζ [%]	0,19	0,36	0,18	0,12	0,17	0,26

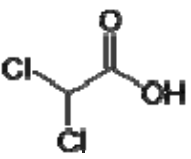
Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι οι τροποποιημένες σκόνες U-P25 και ATC-5-TiO₂ έχουν μεγαλύτερη δραστηριότητα υπό ακτινοβολία UV(A) σε σύγκριση με τις μη τροποποιημένες από τις οποίες προέρχονται, δείγματα P25 και 5-TiO₂, αντίστοιχα. Πρέπει να τονιστεί ότι από όλους τους τρόπους εκτίμησης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας αυτή

είναι η μόνη περίπτωση που το δείγμα ATC-5-TiO₂ με μικροπρόσθετα N και S είναι πιο δραστικό από το αρχικό 5-TiO₂. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει καθαρά ότι η δραστικότητα των φωτοκαταλυτών εξαρτάται και από το είδος του ρύπου ο οποίος στη προκειμένη περίπτωση περιέχει θείο όπως και ο καταλύτης. Μια πιθανή αιτία για την αυξημένη δραστικότητα του ATC-5-TiO₂ μπορεί να είναι η ευκολότερη απομάκρυνση των προϊόντων της αντίδρασης από τον καταλύτη και η απελευθέρωση της επιφανείας του για τους επόμενους φωτοκαταλυτικούς κύκλους. Επίσης, το δείγμα U-5-TiO₂ εμφανίζεται λιγότερο δραστικό από το αρχικό 5-TiO₂ για την μινεραλοποίηση του ρύπου αυτού, ενώ στους σχεδόν όλους τους υπόλοιπους τρόπους εκτίμησης φωτοκαταλυτικής δραστικότητας που πραγματοποιήθηκαν, το τροποποιημένο δείγμα ήταν περισσότερο δραστικό το μη-τροποποιημένο.

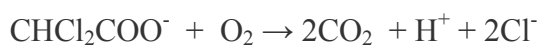
5.3.2.3. Μετατροπή TOC σε διάλυμα dichloroacetic acid (DCA)

Το DCA είναι γνωστός περιβαλλοντικός ρύπος και εντοπίζεται κυρίως σε χλωριωμένο πόσιμο νερό. Είναι άχρωμο υγρό που διαλύεται σε οργανικούς διαλύτες όπως η εθανόλη, αλλά και σε νερό [347]. Μερικές από τις φυσικές ιδιότητες του παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.8.

Πίνακας 5.3.8. Μερικές φυσικές ιδιότητες του DCA

Δομικός τύπος	Μοριακός τύπος	Μοριακό βάρος [g/mol]	Πυκνότητα (20 °C) [g/cm ³]	T _{βρασμού} [°C]	T _{τήξης} [°C]	pK _a
	C ₂ H ₂ Cl ₂ O ₂	128,94	1,96	194	9-11	1,29

Σε υδάτινα διαλύματα υπάρχει στην ιονική του μορφή. Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του DCA έχει μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία [309, 310, 346] και είναι γνωστά τα προϊόντα της διάσπασης:

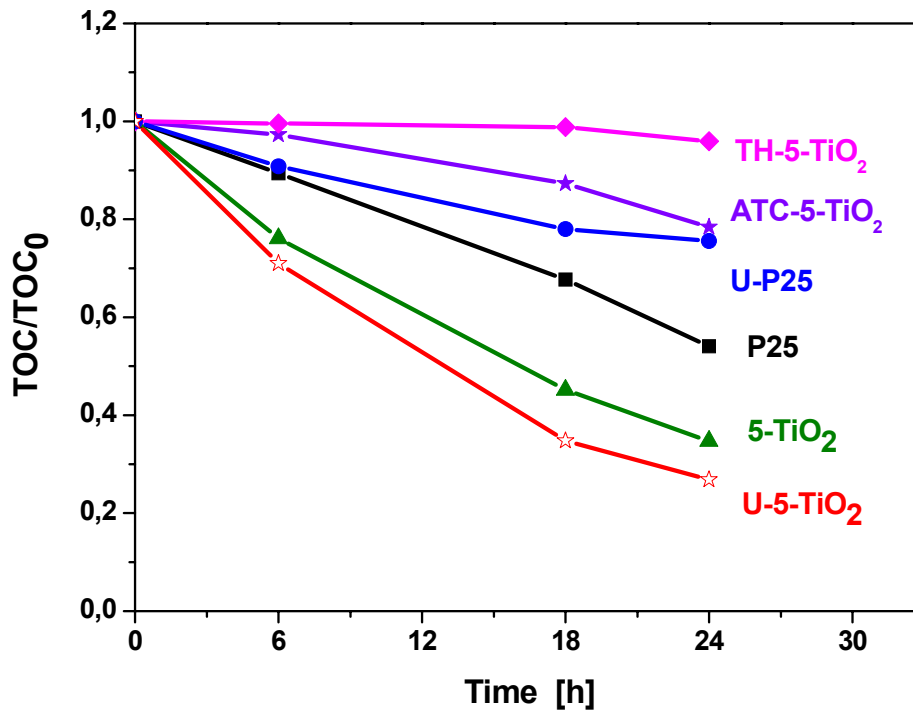


Με την καταγραφή του TOC σε διαλύματα 1mM DCA κατά την διάρκεια ακτινοβολίας με UV(A) μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα τροποποιημένων καταλυτών. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.9 και το Σχήμα 5.3.17, ενώ οι υπολογισμένες τιμές φωτονικής αποδοτικότητας αναφέρονται στον Πίνακα. 5.3.10.

Πίνακας 5.3.9. Τιμές TOC σε διάλυμα 1mM DCA με τροποποιημένους καταλύτες κατά διάρκεια ακτινοβολίας με UV(A)

Time [h]	P25 [ppm]	U-P25 [ppm]	5-TiO ₂ [ppm]	U-5-TiO ₂ [ppm]	TH-5-TiO ₂ [ppm]	ATC-5-TiO ₂ [ppm]
0	24,73	24,80	24,39	24,52	24,86	23,00
6	22,11	22,52	18,55	17,40	24,76	22,38
18	16,73	19,36	11,02	8,53	24,57	20,09
24	13,38	18,75	8,46	6,59	23,85	18,04

Παρατηρείται ότι οι μη-τροποποιημένες σκόνες 5-TiO₂ και P25 είναι πιο δραστικές από τις τροποποιημένες μορφές τους με εξαίρεση την U-5-TiO₂ η οποία παρουσίασε την μεγαλύτερη δραστηριότητα από την ομάδα που μελετήθηκε. Η μείωση του TOC μετά από 24 ώρες ακτινοβολίας για αυτό το δείγμα ξεπερνάει τα 73%. Οι τροποποιημένες με TH και ATC σκόνες εμφάνισαν χαμηλή δραστηριότητα ιδιαίτερα για τις πρώτες 6 ώρες της ακτινοβολίας. Για αυτά τα δείγματα η κλίση της καμπύλης μείωσης TOC αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου ακτινοβολίας υποδηλώνοντας μεγαλύτερη ταχύτητα μινεραλοποίησης του DCA χωρίς ωστόσο να φτάνει τις τιμές της μη-τροποποιημένης 5-TiO₂. Η τροποποιημένη με ουρία P25 (δείγμα U-P25) όχι μόνο είναι λιγότερο δραστική από την αρχική P25, αλλά αντίθετα με τους υπόλοιπους καταλύτες, εμφανίζει κορεσμό μετά την 18^η ώρα της ακτινοβολίας.



Σχήμα 5.3.17. Μείωση του TOC σε διαλύματα 1mM DCA που περιέχουν τροποποιημένους με άζωτο ή άζωτο και θείο καταλύτες.

Πίνακας 5.3.10. Φωτονική αποδοτικότητα (ζ , %) των τροποποιημένων φωτοκαταλυτών για την μινεραλοποίηση του DCA

Δείγμα	P25	U-P25	5-TiO ₂	U-5-TiO ₂	TH-5-TiO ₂	ATC-5-TiO ₂
ζ [%]	0,88	0,47	1,25	1,42	0,15	0,39

6. Συμπεράσματα

Σκόνες τιτανίας με διαφορετική κρυσταλλική δομή παρασκευάστηκαν με την μέθοδο sol-gel μεταβαλλόντας το pH του αρχικού διαλύματος. Οι σκόνες αυτές τροποποιήθηκαν με διάφορους τρόπους για τον εμπλουτισμό τους με άζωτο ή άζωτο και θείο, με σκοπό αύξηση της δραστηριότητας υπό ακτινοβολία ορατού. Ως τροποποιητές χρησιμοποιήθηκαν ουσίες που περιέχουν άζωτο (και θείο), όπως τριαιθυλαμίνη (TEA), αμμωνία (NH₃), ουρία (U), θειουρία (TH), και θειοκυανικό αμμώνιο (ATC). Η τροποποίηση πραγματοποιήθηκε με παρέμβαση στην υγρή φάση πριν την κρυστάλλωση της τιτανίας και από αέρια και στερεά φάση μετά την κρυστάλλωση.

Η θερμική ανάλυση έδειξε ότι η προσθήκη του όξινου καταλύτη HNO₃ επηρεάζει την κρυστάλλωση του υλικού, μειώνει την απώλεια βάρους κατά την καύση και μεταφέρει τα φαινόμενα καύσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η τιτανία δρα καταλυτικά στην θερμική διάσπαση των τροποποιητών ουρία (U), θειουρία (TH) και θειοκυανικό αμμώνιο (ATC) μετατοπίζοντας τα θερμικά φαινόμενα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Όλοι οι στερεοί τροποποιητές απομακρύνονται από την τιτανία πριν τους 450°C, εξασφαλίζοντας την τροποποίησή της χωρίς επιπτώσεις στην κρυσταλλική δομή και την ειδική επιφάνεια. Οι στερεοί τροποποιητές NH₂CSNH₂ και NH₄SCN, όντας ισομερή, ακολουθούν διαφορετικό μηχανισμό διάσπασης και απομάκρυνσης από την τιτανία και επιτρέπουν την τροποποίηση της με διαφορετικό τρόπο. Η απομάκρυνση του τροποποιητή TEA που προστίθεται στην υγρή φάση επιτυγχάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η κρυσταλλογραφική μελέτη (XRD) έδειξε ότι η παρουσία ή μη του καταλύτη HNO₃ επιτρέπει την επιλεκτική κρυστάλλωση ανατάση, ρουτιλίου ή μιγμάτων αυτών. Η τροποποίηση σε υγρή κατάσταση με TEA έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ανατάση στους 500°C. Η τροποποίηση από αέρια φάση με NH₃ δεν αλλάζει την κρυσταλλική δομή για τις θερμοκρασίες 400°C, 500°C. Η αύξηση της θερμοκρασίας «νίτρωσης» στους 600°C οδηγεί στην εμφάνιση ρουτιλίου. Μετά την επεξεργασία με U, TH και ATC η κρυσταλλική δομή του φωτοκαταλύτη δεν μεταβάλλεται και η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών επηρεάζεται σε μικρό βαθμό.

Η ανάλυση προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου (BET) έδειξε ότι τα παρασκευασμένα δείγματα τιτανίας εμφανίζουν συμπεριφορά μεσοπορώδους υλικού. Η χρήση του καταλύτη HNO_3 οδηγεί στην μείωση της ειδικής επιφάνειας των φωτοκαταλυτών καθώς συντελεί στην ανάπτυξη πλέγματος τιτανίας στο χώρο, όπου εγκλωβίζονται οργανικές ομάδες. Κατά την θερμική επεξεργασία οι εγκλωβισμένες ουσίες αναπτύσσουν τοπικά λόγω καύσης μεγαλύτερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την κρυστάλλωση ρουτιλίου, συσσωμάτωση των κόκκων, μείωση της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους. Η προσθήκη TEA στο αρχικό διάλυμα οδηγεί στη δραστική μείωση της ειδικής επιφάνειας του φωτοκαταλύτη για τους ίδιους λόγους. Η νίτρωση με NH_3 οδηγεί στην μείωση της ειδικής επιφάνειας των φωτοκαταλυτών. Βέλτιστη θερμοκρασία επεξεργασίας ως προς την ειδική επιφάνεια είναι η θερμοκρασία 400°C . Η επεξεργασία των κόνεων στην στερεά φάση με U, TH και ATC δεν μεταβάλλει σημαντικά την ειδική επιφάνεια και τους πόρους των φωτοκαταλυτών.

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διελεύσεως (TEM) έδειξε ότι οι κόκκοι των φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν τείνουν να έχουν σφαιρικό σχήμα. Το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας τροποποίησης. Η κρυσταλλική φάση των δειγμάτων που προσδιορίστηκε βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRD. Παρουσία αζώτου καταγράφηκε μόνο μετά από θερμική επεξεργασία σε ατμόσφαιρα αμμωνίας στους 600°C . Η παρουσία αζώτου μετά την επεξεργασία με U και TEA δεν καταγράφηκε λόγω ευαισθησίας των δειγμάτων.

Η ανάλυση XPS έδειξε ότι όλα τα δείγματα αποτελούνται από TiO_2 . Η μη-τροποποιημένη τιτανία περιέχει ίχνη αζώτου και ίχνη άνθρακα που αποδίδονται σε προσμίξεις από το περιβάλλον και τις πρώτες ύλες αντίστοιχα. Παρουσία αζώτου καταγράφηκε σε τροποποιημένη με TEA- TiO_2 τιτανίας με κορυφή που αντιστοιχεί σε μοριακό άζωτο σε ενδόθετη θέση του κρυσταλλικού πλέγματος. Στη σειρά δειγμάτων επεξεργασμένων με NH_3 άζωτο καταγράφεται μόνο μετά από επεξεργασία στους 600°C . Η αντίστοιχη κορυφή εμφανίζεται μετατοπισμένη στις χαμηλότερες ενέργειες σύνδεσης υποδηλώνοντας θέση αντικατάστασης του αζώτου. Η επεξεργασία της τιτανίας με U οδηγεί στην προσθήκη αζώτου σε σχετικά μικρές ποσότητες, ενώ η κορυφή του N υποδηλώνει ενδόθετη θέση στο πλέγμα. Η επεξεργασία της τιτανίας με TH και ATC έχει σαν

αποτέλεσμα την ταυτόχρονη προσθήκη σε ενσώθετη θέση αζώτου και θείου. Η κορυφή του θείου είναι σύνθετη που φανερώνει δύο καταστάσεις S^{6+} και S^{4+} .

Η φασματοσκοπία UV-Vis έδειξε ότι η τιτανία παρασκευασμένη με προσθήκη καταλύτη HNO_3 εμφανίζει κύρια απορρόφηση μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σύγκριση με την τιτανία χωρίς καταλύτη. Η μετατόπιση οφείλεται στην ανάπτυξη της κρυσταλλικής φάσης του ρουτιλίου. Οι μεταβολές του ενεργειακού χάσματος είναι σχετικά μικρές. Η τροποποιημένη με TEA τιτανία παρουσιάζει αυξημένη απορρόφηση στο ορατό και σημαντική μείωση του ενεργειακού χάσματος. Στη σειρά δειγμάτων επεξεργασμένων με NH_3 καταγράφεται αύξηση της απορρόφησης στο ορατό με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η κύρια απορρόφηση και το ενεργειακό χάσμα για τις θερμοκρασίες $400^\circ C$ και $500^\circ C$ δεν μεταβάλλονται. Το δείγμα επεξεργασμένο στους $600^\circ C$ εμφανίζει έντονη απορρόφηση στο ορατό. Η τροποποίηση της τιτανίας με U, TH και ATC έχει σαν αποτέλεσμα μικρή αύξηση της απορρόφησης στο ορατό. Το κύριο μέρος της απορρόφησης ωστόσο παραμένει στο ίδιο μήκος κύματος υποδηλώνοντας διατήρηση του ενεργειακού χάσματος.

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση ακετόνης από σκόνες καθαρής τιτανίας δείχνουν ότι υπό ακτινοβολία UV πιο δραστική είναι η τιτανία παρασκευασμένη με sol-gel που αποτελείται από ανατάση 100%. Τα δείγματα μικτής φάσεως που παρασκευάστηκαν με την ίδια μέθοδο παρουσίασαν πολύ μικρότερη δραστικότητα και από την P25 η οποία επίσης είναι διφασική. Η αναμενόμενη αύξηση της δραστικότητας λόγω εγκλωβισμού φορτίων στα σύνορα των φάσεων δεν καταγράφηκε. Τα αποτελέσματα αυτά συνδέονται με την αναλογία ανατάση/ρουτιλίου στα δείγματα. Υπό ακτινοβολία ορατού, πιο δραστική εμφανίζεται η P25 που αποδίδεται στην παρουσία και την ποσότητα του ρουτιλίου.

Η προσθήκη του TEA μειώνει σημαντικά την δραστικότητα της τιτανίας στο UV, ενώ στο ορατό η δραστικότητα είναι μηδενική. Παρά την μεγαλύτερη απορρόφηση στο ορατό και μικρότερο ενεργειακό χάσμα από την αντίστοιχη μη-τροποποιημένη τιτανία, η εξαιρετικά χαμηλή ειδική επιφάνεια φαίνεται να καθορίζει την χαμηλή φωτοκαταλυτική απόδοση. Στη σειρά δειγμάτων επεξεργασμένων με NH_3 μεγαλύτερη δραστικότητα στο UV και στο ορατό εμφανίζει η τροποποιημένη στους $400^\circ C$ τιτανία η οποία ξεπερνά και την δραστικότητα της μη-τροποποιημένης «μητρικής» σκόνης. Το αποτέλεσμα συνδέεται με την δημιουργία καινών θέσεων οξυγόνου στις αναγωγικές συνθήκες τροποποίησης. Από τους

στερεούς τροποποιητές U, TH και ATC μόνο η ουρία έχει επιφέρει αύξηση της δραστηριότητας τόσο στο ορατό όσο και στο UV. Η δραστική μείωση της δραστηριότητας παρουσία N και S σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις συνδέεται με αυξημένη επανασύνδεση των φορτίων πάνω σε αυτά.

Για την φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των NOx από αέρα μέγιστη δραστηριότητα έδειξε στο UV η μη-τροποποιημένη τιτανία (ανατάση) και στο ορατό η τροποποιημένη με ουρία P25. Στην οξειδωση του NO σε NO₂ υπό ακτινοβολία UV και ορατού, ως πιο δραστική εμφανίζεται η τροποποιημένη με ουρία P25. Η τιτανία τροποποιημένη με TH και ATC εμφανίζει μειωμένη δραστηριότητα σε σύγκριση με την μη τροποποιημένη και τάση κορεσμού σε ακτινοβολία UV, ενώ στο ορατό είναι αδρανής. Η φύση του απαρχητή αζώτου (και θείου) φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την δραστηριότητα των φωτοκαταλυτών.

Τα αποτελέσματα από την διάσπαση σε υδατικό διάλυμα του ρύπου mecorpro δείχνουν καθαρά ότι η τροποποιημένη τιτανία με μικροπρόσθετα αζώτου είναι πιο δραστική υπό ακτινοβολία ορατού σε σύγκριση με την μη-τροποποιημένη. Αντίθετα, υπό ακτινοβολία UV η τροποποιημένη είναι λιγότερο δραστική από την μη-τροποποιημένη που συμφωνεί με αρκετές ανακοινώσεις διεθνώς.

Από την καταγραφή της μεταβολής TOC σε υδατικό διάλυμα του ρύπου DMSO υπό ακτινοβολία UV(A) προκύπτει ότι οι τροποποιημένες σκόνες U-P25 και ATC-5-TiO₂ έχουν μεγαλύτερη δραστηριότητα σε σύγκριση με τις μη-τροποποιημένες από τις οποίες προέρχονται. Η αυξημένη δραστηριότητα του άλλοτε αδρανούς ATC-5-TiO₂, δείχνει ότι η δραστηριότητα εξαρτάται και από το είδος του ρύπου, ο οποίος στη προκειμένη περίπτωση περιέχει θείο όπως και ο καταλύτης. Σε διάλυμα DCA στις ίδιες συνθήκες μεγαλύτερη δραστηριότητα έδειξε η τροποποιημένη με U ανατάση.

Τελικά, η τροποποίηση με ουρία αποδείχτηκε η πλέον αποτελεσματική για την επίτευξη απορρόφησης και ενισχυμένης δραστηριότητας στο ορατό, χωρίς όμως να οδηγεί σε έναν μοναδικό φωτοκαταλύτη εξίσου αποτελεσματικό σε όλες τις συνθήκες - ακτινοβολία, μέσο, είδος και συγκέντρωση ρύπου.

7. Προοπτικές

Η περαιτέρω μελέτη των κόνεων τιτανίας με μικροπρόσθετα αζώτου στη κατεύθυνση προσδιορισμού των ενεργών ομάδων που παράγονται στην επιφάνεια του καταλύτη υπό ακτινοβολία UV και ορατού, θα συμβάλει στην κατανόηση της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς τους και τη διαλεύκανση των μηχανισμών εξουδετέρωσης οργανικών και ανόργανων ρύπων.

Τιτανία με μικροπρόσθετα αζώτου μπορεί να εναποτεθεί ως λεπτό υμένιο σε διάφορες επιφάνειες όπως γυαλί, ύφασμα, κεραμικά πλακίδια κ.α. εφαρμόζοντας την ίδια μέθοδο σύνθεσης. Είναι δυνατόν επίσης οι σκόνες να διασπαρθούν σε κατάλληλη μήτρα έτσι ώστε να αξιοποιηθούν η μοναδικές ιδιότητές τους στην απορρόφηση ορατής ακτινοβολίας, να αυξηθεί η απόδοση τους ως προς την μεταφορά μάζας προς και από τον καταλύτη, καθώς επίσης να μειωθεί το κόστος πιθανής εφαρμογής τους.

8. Βιβλιογραφία

- [1] Τ. Αλμπάνης, «Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1996.
- [2] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, “*Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery*”, *Catalysis Today* 53 (1999) 51-59.
- [3] M. Kaneko, I. Okura (Eds.), “*Photocatalysis – Science and Technology*”, Kodansha Ltd, Springer, 2002.
- [4] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, “*TiO₂ Photocatalysis – Fundamentals and Applications*”, Bkc, Inc.1999.
- [5] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, “*Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide*”, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33-177.
- [6] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, “*TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*”, *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (2005) 8269-8285.
- [7] A. Fujishima, X. Zhang, “*Titanium Dioxide Photocatalysis: Present Situation and Future Approaches*”, *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006) 750-760.
- [8] W. Halperin, “*Quantum Size Effects in Metal Particles*”, *Reviews of Modern Physics* 58 (1986) 533-606.
- [9] B. Bhushan (Ed.), “*Handbook of Nanotechnology*”, Springer, 2004.
- [10] G. Schmid (Ed.), “*Nanoparticles: From Theory to Application*”, Wiley-Vch, First Edition 2004.
- [11] V. Mohanraj, Y. Chen, “*Nanoparticles – A Review*”, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research* 5 (2006) 561-573.
- [12] C.-Yu Yen, Yu-Feng Lin, Chih-Hung Hung, Yao-Hsuan Tseng, C.-C. M Ma, M.-C. Chang, H. Shao, “*The Effects of Synthesis and Procedures on the Morphology and Photocatalytic Activity of Multy-Walled Carbon Nanotubes/TiO₂ Nanocomposites*”, *Nanotechnology* 19 (2008) doi:10.1088/0957.
- [13] Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, “*Titanium Oxide Nanotubes, Nanofibres and Nanowires*”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241 (2004) 173-183.

- [14] M. Nahen, D. Bahnemann, R. Dillert, G. Fels, “*Photocatalytic Degradation of Trinitrotoluene: reductive and Oxidative Pathways*“, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 110 (1997) 191-199.
- [15] A. Bozzi, I. Guasaquillo, J. Kiwi, “*Accelerated Removal of Cyanides From Industrial Effluents by Supported TiO₂ photo-catalysts*“, Applied Catalysis B: Environmental 51 (2004) 203-211.
- [16] I. Konstantinou, T. Albanis, “*Photocatalytic Transformation of Pesticides in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions Using Artificial and Solar Light: Intermediates and Degradation Pathways*“, Applied Catalysis B: Environmental 42 (2003) 319-335.
- [17] I. Konstantinou, T. Albanis, “*TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations – A Review*“, Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 1-14.
- [18] M. Litter, “*Heterogeneous Photocatalysis - Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems*“, Applied Catalysis B: Environmental 23 (1999) 89-114.
- [19] M. Bakarar, Y. Chen, C. Huang, “*Removal of Toxic Cyanide and Cu(II) Ions from Water by Illuminated TiO₂ Catalyst*“, Applied Catalysis B: Environmental 53 (2004) 13-20.
- [20] D. Chen, A. Ray, “*Removal of Toxic Metal Ions from Wastewater by Semiconductor Photocatalysis*“, Chemical Engineering Science 56 (2001) 1561-1570.
- [21] J.C. Yu, J. Yu, L. Zhang, W. Ho, “*Enhancing Effects of Water Content and Ultrasonic Irradiation on the Photocatalytic Activity of Nano-sized TiO₂ powders*“, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 263-271.
- [22] D. Robert, S. Malato, “*Solar Photocatalysis: A Clean Process for Water Detoxification*“, The Science of the Total Environment 291 (2002) 85-97.
- [23] M. Hung, Y. Wang, L.-T. Lin, C.-F. Huang, “*Preparation and Characterization of Mesoporous TiO₂ film*“, Journal of Porous Materials 17 (2009) 509-513.
- [24] R. Pozzo, M. Baltanas, A. Cassano, “*Supported Titanium Dioxide as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the Art*“, Catalysis Today 39 (1997) 219-231.
- [25] J. C. Yu, J. Yu, J. Zhao, “*Enhanced Photocatalytic activity of Mesoporous and Ordinary TiO₂ Thin Films by Sulfuric Acid Treatment*“, Applied Catalysis B: Environmental 36 (2002) 31-43.
- [26] J. Moon, C. Yun, K. Chung, M. Kang, J. Yi, “*Photocatalytic Activation of TiO₂ Under Visible Light Using Acid Red 44*“, Catalysis Today 87 (2003) 77-86.

- [27] Q. Shen, D. Arae, T. Toyoda, “*Photosensitization of Nanostructured TiO₂ with CdSe quantum dots: Effects of Microstructure and electron Transport in TiO₂ substrates*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 164 (2004) 75-80.
- [28] M. Yao, J. Chen, C. Zhao, Y. Chen, “*Photocatalytic activities of Ion doped TiO₂ thin films prepared on different substrates*”, Thin Solid Films 517 (2009) 5994-5999.
- [29] D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazur, M. Malati, “*Investigation of Metal-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts*”, Applied Catalysis B: Environmental 37 (2002) 91-105.
- [30] C. Hu, Y. Tang, Z. Jiang, Z. Hao, H. Tang, P.K. Wong, “*Characterization and Photocatalytic Activity of Noble-Metal-Supported Surface TiO₂/SiO₂*”, Applied Catalysis A: General 253 (2003) 389-396.
- [31] Y. Cui, H. Du, L. Wen, “*Investigation of Electronic Structures of F-doped TiO₂ by First-principles Calculation*”, Materials Science Forum Vols 620-622 (2009) 647-650.
- [32] H. Kisch, S. Sakthivel, M. Janczarek, D. Mitoraj, “*A Low-Band Gap Nitrogen-Modified Titania Visible-Light Photocatalyst*”, Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 11445-11449.
- [33] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, “*Preparation of S-Doped TiO₂ Photocatalysts and Their Photocatalytic Activities Under Visible Light*”, Applied Catalysis A: General 265 (2004) 115-121.
- [34] I.-C. Kang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato, F. Saito, “*Preparation of a visible sensitive carbon-doped TiO₂ photocatalist by grinding TiO₂ with ethanol and heating treatment*”, Applied Catalysis B: Environmental 80 (2008) 81-87.
- [35] J. Gole, J. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen, “*Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable TiO_{2-x}N_x Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale*”, Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 1230 - 1240.
- [36] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, “*Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides*”, Science 293 (2001) 269 - 271.
- [37] Y. Nosaka, M. Matsushita, J. Nishino, A. Y. Nosaka, “*Nitrogen-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts for Visible Response Prepared by Using Organic Compounds*”, Science and Technology of Organic Materials 6 (2005) 1-6.

- [38] Y. Wang, C. Feng, Z. Jin, J. Zhang, J. Yang, S. Zhang, “A Novel N-doped TiO₂ with High Visible Light Photocatalytic Materials”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260 (2006) 1-3.
- [39] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, “N-doped TiO₂: Theory and Experiment”, *Chemical Physics* 339 (2007) 44-56.
- [40] D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiazhnyi, H. Haneda, “Origin of Visible-Light-Driven Photocatalysis: A Comparative Study on N/F-doped and N-F-codoped TiO₂ Powders by Means of Experimental Characterizations and Theoretical Calculations”, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 3293-3302.
- [41] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, “Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO₂ Photocatalysts. 1. Synthesis by Spray Pyrolysis and Surface Characterization”, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 2588-2595.
- [42] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, “Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO₂ Photocatalysts. 2. Optical Characterization, Photocatalysis, and Potential Application to Air Purification”, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 2596-2602.
- [43] J. Yang, H. Bai, Q. Jiang, J. Lian, “Visible-light Photocatalysis in Nitrogen-Carbon-Doped TiO₂ Films Obtained by Heating TiO₂ Gel-Film in Ionized N₂ Gas”, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1736-1742.
- [44] J.-M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications”, *Topics in Catalysis* 34 (2005) 49-65.
- [45] N. Serpone, “Brief Introductory Remarks on Heterogeneous Photocatalysis”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 38 (1995) 369-379.
- [46] V. Sakkas, T. Albanis, “Photocatalyzed Degradation of the Biocides Chlorothalonil and Dichlofluanid Over Aqueous TiO₂ Suspensions”, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 175-188.
- [47] I. Konstantinou, V. Sakkas, T. Albanis, “Photodegradation of Propachlor in Aqueous TiO₂ Suspensions. Determination of the Reaction Pathway and Identification of Intermediate Products by Various Analytical Methods”, *Water Research* 36 (2002) 2733-2742.
- [48] I. R. Bellobono, F. Morazzoni, R. Bianchi, E. S. Mangone, R. Staneskou, C. Costache, P. M. Tozzi, “Solar Energy Driven Photocatalytic Membrane Modules for Water Reuse in

Agricultural and Food Industries. Pre-industrial Experience Using s-triazines as Model Molecules”, International Journal of Photoenergy 7 (2005) 87-94.

[49] A. Silva, E. Nouli, N. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, “*Effect of Key Operating Parameters on Phenol Degradation During H₂O₂-assisted TiO₂ Photocatalytic Treatment of Simulated and Actual Olive Mill Wastewaters*”, Applied Catalysis B: Environmental 73 (2007) 11-22.

[50] A. F. Caliman, C. Cojocaru, A. Antoniadis, I. Poullos, “*Optimized Photocatalytic Degradation of Alcian Blue 8 GX in the Presence of TiO₂ Suspensions*”, Journal of Hazardous Materials (2006) doi: 10.1016/j.hazmat.2006.10.019.

[51] X. Qin, L. Jing, G. Tian, Y. Qu, Y. Feng, “*Enhanced photocatalytic activity for degrading Rhodamine B solution of commercial Degussa P25 TiO₂ and its mechanisms*”, Journal of Hazardous Materials 172 (2009) 1168-1174.

[52] C. Berberidou, I. Poullos, N. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, “*Sonolytic, Photocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of Malachite Green in Aqueous Solutions*”, Applied Catalysis B: Environmental 74 (2007) 63-72.

[53] M. A. Fox, M. T. Dulay, “*Heterogeneous Photocatalysis*”, Chemical Reviews 93 (1993) 341-357.

[54] K. Sunada, Y. Kikoychi, K. Hashimoto, A. Fujishima, “*Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Films Photocatalysts*”, Environmental Science and Technology 32 (1998) 726-728.

[55] J. Yu, X. Zhao, “*Effect of the Substrates on the Photocatalytic Activity of Nanometer TiO₂ Thin Films*”, Materials Research Bulletin 35 (2000) 1293-1301.

[56] C. Trapalis, P. Keivanidis, G. Kordas, M. Zahareskou, M. Crisan, A. Szatvanyi, M. Gartner, “*TiO₂(Fe³⁺) Nanostructured Thin Films with Antibacterial Properties*”, Thin Solid Films 433 (2003) 186-190.

[57] T. Yuranova, V. Sarria, W. Jardim, J. Rengigo, C. Pulgarin, G. Trabesinger, J. Kiwi, “*Photocatalytic discoloration of organic compounds on outdoor building cement panels modified by photoactive coatings*”, Journal of Photoenergy and Photobiology A: Chemistry 188 (2007) 334-341.

- [58] M. Lackhoff, X. Prieto, N. Nestle, F. Dehn, R. Niessner, “*Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement – influence of semiconductor type and cement aging*”, Applied Catalysis B: Environmental 43 (2003) 205-216.
- [59] G. Husken, M. Hunger, H.J.H. Brouwers, “*Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification*”, Building and Environment 44 (2009) 2463-2474.
- [60] B. Ruot, A. Plassais, F. Olive, L. Guillot, L. Bonafous, “*TiO₂-containing cement plasters and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test*”, Solar Energy 83 (2009) 1794-1801.
- [61] N. Allen, H. Khatami, F. Thompson, “*Influence of titanium dioxide on the thermal and photochemical oxidation of low density polyethylene film*”, European Polymer Journal 28 (1992) 817-822.
- [62] T. Maggos, J. G. Bartzis, M. Liakou, C. Gobin, “*Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: A real scale study*”, Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 668-673.
- [63] P. Evans, T. English, D. Hammond, M.E. Pemble, D.W. Sheel, “*The role of SiO₂ barrier layers in determining the structure and photocatalytic activity of TiO₂ films deposited on stainless steel*”, Applied Catalysis A: General 321 (2007) 140-146.
- [64] O. M. Alfano, D. Bahnemann, A.E. Cassano, R. Dillert, R. Goslich, “*Photocatalysis in water environment using artificial and solar light*”, Catalysis Today 58 (2000) 199-230.
- [65] V. Kalousek, J. Tschirch, D. Bahnemann, J. Rathoushy, “*Mesoporous layers of TiO₂ as highly efficient photocatalysts for purification of air*”, Superlattices and Microstructures 44 (2008) 506-513.
- [66] Y. Ohko, Y. Nakamura, A. Fukuda, S. Matsuzawa, K. Takeuchi, “*Photocatalytic Oxidation of Nitrogen Dioxide with TiO₂ Thin Films under Continuous UV-Light Illumination*”, Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 10502-10508.
- [67] Y. Paz, “*Photocatalytic Treatment of Air: From Basic Aspects to Reactors*”, Advances in Chemical Engineering 36 (2009) 289-336.

- [68] S. Horikoshi, M. Kajitani, N. Horikoshi, “Use of microwave discharge electrodeless lamps (MDEL) II. Photodegradation of acetaldehyde over TiO₂ pellets”, Journal of Photoenergy and Photobiology A: Chemistry 193 (2008) 284-287.
- [69] C.-yi Wang, R. Pagel, J. Dohrmann, D. Bahnemann, “Antenna mechanism and deaggregation concept: novel mechanistic principles for photocatalysis“, Comptes Rendus Chimie 9 (2006) 761-773.
- [70] A. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Jr., “Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”, Chemical Reviews 95 (1995) 735-758.
- [71] P. Boule, D. Bahnemann, P. Robertson (Eds.), “Environmental Photochemistry Part II”, Springer, 2005.
- [72] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, “Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes”, Chemical Reviews 105 (2005) 1025-1102.
- [73] A. Fujishima, X. Zhang, D. Tryk, “TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena“, Surface Science Reports 63 (2008) 515-582.
- [74] Τ. Αλμπάνης και Ι. Κωνσταντίνου, Πρακτικά σεμιναρίου: Νέα Υλικά για Βιώσιμη Ανάπτυξη, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2004.
- [75] S. Rabindranathan, S. Devipriya, S. Yesodharan, “Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides”, Journal of Hazardous Materials B 102 (2003) 217-229.
- [76] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, “Effects of F Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders”, Chemical Materials 14 (2002) 9, 3808-3816.
- [77] J. Ovenstone, “Preparation of Novel Titania Photocatalysts with High Activity”, J. Materials Science 36 (2001) 1325-1329.
- [78] R. Kaegi, A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wichser, S. Zuleeg, H. Simmler, S. Brunner, H. Vonmunt, M. Burkhardt, M. Boller, “Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment“, Environmental Pollution 156 (2008) 233-239.
- [79] L. Reijnders, “The release of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles from nanocomposites”, Polymer Degradation and Stability 94 (2009) 873-876.

- [80] G. Bystrezejewska-Piotrowska, J. Golimowski, P. Urban, “*Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management*”, Waste Management 29 (2009) 2587-2595.
- [81] D. Bahnemann, J. Gunningham, M. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone, “*Aquatic and surface photochemistry*”, ed. G. Helz, R. Zepp, D. Grosby, Lewis Publisher Boca Raton, FL (1994).
- [82] S. Turchi, F. Ollis, “*Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack*”, Journal of Catalysis 122 (1990) 178-192.
- [83] J. Tschirch, D. Bahnemann, M. Wark, J. Rathousky, “*A comparative study into the photocatalytic properties of thin mesoporous layers of TiO₂ with controlled mesoporosity*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 194 (2008) 181-188.
- [84] A. Mills, S. Morris, R. Davies, “*Photomineralization of 4-Chlorophenol Sensitized by Titanium Dioxide: A Study of the Intermediates*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 70 (1993) 183-191.
- [85] V. Augugliaro, V. Loddo, L. Palmosano, M. Sciavello, “*Performance of Heterogeneous Photocatalytic Systems: Influence of Operational Variable on Photoactivity of Aqueous Suspension of TiO₂*”, Journal of Catalysis 153 (1995) 32-40.
- [86] D. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, “*Photocatalyzed Destruction of Water Contaminants*”, Environmental Science and Technology 25 (1991) 1523-1529.
- [87] T. Lindgren, “*In Search of the Holy Grail of Photoelectrochemistry. A Study of Thin Films Electrodes for Solar Hydrogen Generation*”, Uppsala University, 2004.
- [88] Y. Wang, C. Hong, “*TiO₂ Mediated Photomineralization of 2-Chlorobiphenil: the Role of O₂*”, Water Research 34 (2000) 2791-2797.
- [89] K. Wang, Y. Hsieh, L. Chen, “*The Heterogeneous Photocatalytic degradation, Intermediates and Mineralization for the Aqueous Solution of Cresols and Nitrophenols*”, Journal of Hazardous Materials 59 (1998) 251-260.
- [90] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, “*Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*”, Chemical Reviews 95 (1995) 69-96.
- [91] U. Diebold, “*The Surface Science of Titanium Dioxide*”, Surface Science Reports 48 (2003) 53-229.

- [92] Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, “*Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997) 37-44.
- [93] M. Apro, “*Utilization of TiO₂ Photocatalysts in Green Chemistry*”, Applied Chemistry 72 (2000) 1265-1270.
- [94] R. Bacsa, J. Kiwi, T. Ohno, P. Albers, V. Nadtochenko, “*Preparation, Testing and Characterization of Doped TiO₂ Active in the Peroxidation of Biomolecules under Visible Light*”, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 5994-6003.
- [95] Y. Chen, D. Dionysiou, “*Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity of thick TiO₂ films coated on stainless steel*”, Applied Catalysis B: Environmental 69 (2006) 24-33.
- [96] A. Fujishima, K. Honda, “*Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*”, Nature 238 (1972) 37-38.
- [97] W.D. Callister, Jr., “*Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών*”, Εκδόσεις Τζιόλα, 5^η Έκδοση (2004).
- [98] A. Selloni, Proceedings of “*Environmental Applications of TiO₂ Photocatalysis*” , COST Actions 540, 543 and P19 Training school, Oulu 2009.
- [99] D. Reyes-Coronado, G. Rodrigues-Gattorno, M. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss, G. Oskam, “*Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile*”, Nanotechnology 19 (2008)145605 1-10.
- [100] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, “*Electronic and optical properties of anatase TiO₂*”, Physical Review B 61 (2000) 7459-7465.
- [101] <http://en.wikipedia.org/wiki/Rutile>
- [102] J. Lin, J. C. Yu, D. Lo, S.K. Lam, “*Photocatalytic Activity of Rutile Ti_{1-x}Sn_xO₂ Solid Solutions*”, Journal of Catalysis 183 (1999) 368-372.
- [103] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, “*Photocatalytic Activities of Pure Rutile Particles Isolated from TiO₂ Powder by Dissolving the Anatase Component in HF Solution*”, Journal of Physical Chemistry B 105 (2001) 2417-2420.
- [104] D. Bahnemann, “*Handbook of Environmental Photochemistry*”, Springer Verlag, 1999.

- [105] D. Dong, P. Li, X. Xu, D. Gong, Y. Zhang, Q. Zhao, P. Li, “*Photocatalytic Degradation of phenanthrene and pyrene on soil surfaces in the presence of nanometer rutile TiO₂ under UV-irradiation*”, Chemical Engineering Journal 158 (2010) 378-383.
- [106] J. Wang, G. Xiang, Z. Zhang, G. Zhang, G. Zhao, F. Wen, Z. Pan, Y. Li, P. Zhang, P. Kang, “*Investigation on photocatalytic degradation of ethylviolet dyestuff using visible light in the presence of ordinary rutile TiO₂ catalyst doped with upconversion luminescence agent*”, Water Research 40 (2006) 2143-2150.
- [107] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. Campbell Smith, H. M. Cheng and G. Q. Lu. “*Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets*”, Nature 453 (2009) 638-641.
- [108] H. G. Yang, G. Liu, S. Z. Qiao, C. H. Sun, Y. G. Jin, S. C. Smith, J. Zou, H. M. Cheng, G. Q. (M.) Lu, “*Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Dominant {001} Facets*”, Journal of American Chemical Society 131 (11) (2009) 4078–4083.
- [109] X. Han, Q. Kuang, M. Jin, Z. Xie, L. Zheng, “*Synthesis of Titania Nanosheets with a High Percentage of Exposed (001) Facets and Related Photocatalytic Properties*”, Journal of American Chemical Society, 131 (9) (2009) 3152–3153.
- [110] Y. Dai, C. M. Cobley, J. Zeng, Y. Sun, Y. Xia, “*Synthesis of anatase TiO₂ nanocrystals with exposed {001} facets*”, Nano Letters 9 (6) (2009) 2455–2459.
- [111] J. Li, D. Xu, “*Tetragonal faceted-nanorods of anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of active {100} facets*”, Chemical Communications 46 (2010) 2301-2303.
- [112] J. Gole, C. Burda, Z.L. Wang, M. White, “*Unusual properties and reactivity at the nanoscale*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (2005) 546-550.
- [113] Y. Gao, S. A. Elde, “*TEM study of TiO₂ nanocrystals with different particle size and shape*”, Materials Letters 44 (2000), 228–232.
- [114] A. Feldhoff, C. Mendive, T. Bredow and D. Bahnemann, “*Direct Measurement of Size, Three-Dimensional Shape and Specific Surface Area of Anatase nanocrystals*”, Chemical Physics and Physical Chemistry 8 (2007) 805-809.
- [115] M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, “*Recent developments in titanium oxide-based photocatalysis*”, Applied Catalysis A: General 325 (2007) 1-14.

- [116] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, “*Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phase*”, Journal of Catalysis 203 (2001) 82-86.
- [117] Q. Zang, L. Gao, J. Guo, “*Effects of Calcinations on The Photocatalytic Properties of Nanosized TiO₂ Powders Prepared by TiCl₄ Hydrolysis*”, Applied Catalysis B: Environment 26 (2000) 207-215.
- [118] J. Peral, X. Domenech, “*Photocatalytic Cyanide Oxidation from Aqueous Copper Cyanide Solutions Over TiO₂ and ZnO*”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 53 (1992) 93-96.
- [119] S. Watson, D. Beydoun, J. Scott, R. Amal, “*The Effect of Preparation Method on the Photoactivity of Crystalline Titanium Dioxide Particles*”, Chemical Engineering Journal 95 (2003) 213-220.
- [120] J. Yu, J.C. Yu, M.K.-P. Leung, W. Ho, B. Cheng, X. Zhao, J. Zhao, “*Effects of Acidic and Basic Hydrolysis Catalysts on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Bimodal Mesoporous Titania*”, Journal of Catalysis 217 (2003) 69-78.
- [121] B. Sun, P. Smirniotis, “*Interaction of Anatase and Rutile TiO₂ Particles in Aqueous Photooxidation*”, Catalysis Today 88 (2003) 49-59.
- [122] Y.-H. Tseng, C.-S. Kuo, C.-H. Huang, Y.-Y. Li, P.-W. Choi, C.-L. Cheng, M. S. Wong, “*Visible-light-responsive nano-TiO₂ with mixed crystal lattice and its photocatalytic activity*”, Nanotechnology 17 (2006) 2490-2497.
- [123] J. C. Anderson, K.D Leaver, R.D. Rawlings, J. M. Alexander, “*Materials Science*”, Forth Edition , Chapman and Hall, (1990).
- [124] M. Fox, “*Optical properties of solids*”, Oxford University Press, 2001.
- [125] M. Calatayud, P. Sanchez, A. Bertran, A. Pendas, E. Francisko, J. Andres, M. Recio, “*Quantum-Mechanical Analysis of the Equation of State of Anatase TiO₂*”, Physical Review B 64 (2001) 184113/1-5.
- [126] H. Goto, Y. Hanada, T. Ohno, M. Matsumura, “*Quantitative Analysis of Superoxide Ion and Hydrogen Peroxide Produced from Molecular Oxygen on Photoirradiated TiO₂ Particles*”, Journal of Catalysis 225 (2004) 223-229.
- [127] Α. Λουκατζίκου, «*Ετερογενής Φωτοκατάλυση – Εισαγωγικές Έννοιες*», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2005.

- [128] M. Ward, J. White, A. Brad, “*Electrochemical Investigation of the Energetics of Particulate Titanium Dioxide Photocatalysts*”, Journal of American Chemical Society 105 (1983) 27-31.
- [129] D.F. Ollis, “*Photocatalytic Purification and Remediation of Contaminated Air and Water*”, C. R. Acad. Sci. Paris, Serie IIc, Chemie/Chem. 3 (2000) 405-411.
- [130] D. Bahnemann, M. Higendorff, R. Memming, “*Charge Carrier Dynamics at TiO₂ Particles*”, Journal of Physical Chemistry 101 (1997) 4265-4275.
- [131] J. Herrmann, “*Active Agents in Heterogeneous Photocatalysis: Atomic Oxygen Species vs. OH Radicals: Relative Quantum Yields*”, Helvetica Chimica Acta 84 (2001) 2731-2750.
- [132] J. Chen, D. Ollis, W. Rulkens, H. Bruning, “*Photocatalyzed Oxidation of Alcohols and Organochlorides in the Presence of Native TiO₂ and Metallized TiO₂ Suspensions. Part (I): Photocatalytic Activity and pH Influence*”, Water Research 33 (1999) 661-668.
- [133] P. Kormali, T. Triantis, D. Dimotikali, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, “*On the photooxidative behaviour of TiO₂ and PW₁₂O₄₀³⁻: OH radicals versus holes*”, Applied catalysis B: Environmental 68 (2006) 139-146.
- [134] Ν. Τοντορόβα, «Σύνθεση και μελέτη τιτανίας (TiO₂) με μικροπρόσθετα φθορίου», Διπλωματική εργασία, 2006.
- [135] N. Todorova, T. Giannakopoulou, G. Romanos, T. Vaimakis, J.G. Yu, C. Trapalis, “*Preparation of fluorine doped TiO₂ photocatalysts with controlled crystalline structure*”, International Journal of Photoenergy (2008) doi:10.1155/2008/534038.
- [136] N. Todorova, T. Giannakopoulou, T. Vaimakis, C. Trapalis, “*Structure Tailoring of Fluorine-doped TiO₂ Nanostructured Powders*”, Materials Science and Engineering B 152 (2008) special issue 1-3, 50-54.
- [137] K. Lv, J. Yu, K. Deng, X. Li, M. Li, “*Effect of phase structures on the formation rate of hydroxyl radicals on the surface of TiO₂*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids 71 (2010) 519-522.
- [138] K. Masaaki, M. Masaya, U. Michio, A. Masakazu, “*Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts*”, Applied Catalysis A:General 325, 2007, 1-14.
- [139] S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. Bahnemann, V. Murugesan, “*Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst*”, Water Research 38 (2004) 3001-3008.

- [140] P. Kumar, R. Sivakumar, S. Anandan, J. Madhavan, M. Ashokkumar, “*Photocatalytic degradation of Acid Red 88 using Au-TiO₂ nanoparticles in aqueous solutions*”, Water Research 42 (2008) 4878-4884.
- [141] A. Janczyk, A. Wolnicka-Glubiz, K. Urbanska, H. Kisch, G. Stochel, W. Macyk, “*Photodynamic activity of platinum(IV) chloride surface-modified TiO₂ irradiated with visible light*”, Free Radical Biology & Medicine 44 (2008) 1120-1130.
- [142] Y. Yoshida, M. Matsuoka, H. Mametsuka, E. Suzuki, M. Apro, “*Photocatalytic Decomposition of Liquid-Water on the Pt-loaded TiO₂ Catalysts: Effects of the Oxidation States of Pt Species on the Photocatalytic Reactivity and the Rate of Back Reaction*”, Research on Chemical Intermediates 26 (2000) 567-574.
- [143] B. Hin, L. Ling, Z. Ren, B. Wang, H. Fu, “*Effects of Simultaneously Doped and Deposited Ag on the Photocatalytic Activity and the Surface States of TiO₂*”, Journal of Physical Chemistry 109 (2005) 2805-2809.
- [144] A. Sclafani, J. Herrmann, “*Influence of Metallic Silver and Platinum-Silver Bimetallic Deposits on the Photocatalytic Activity of Titania*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 113 (1998) 181-188.
- [145] P. Kamat, M. Flumiani, A. Dawson. “*Metal-metal and metal-semiconductor composite nanoclusters*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 202 (2002) 269-279.
- [146] J. Sa, M. Fernandez-Garcia, J. Anderson, “*Photoformed electron transfer from TiO₂ to metal clusters*”, Catalysis Communications 9 (2008) 1991-1995.
- [147] W.-P. Tai, K. Inoue, J.-H. Oh, “*Ruthenium dye-sensitized SnO₂/TiO₂ coupled solar sells*”, Solar Energy Materials & Solar Sells 71 (2002) 553-557.
- [148] A. Islam, H. Sugihara, H. Arakawa, “*Molecular design of ruthenium(II) polypyridyl photosensitizers for efficient nanocrystalline TiO₂ solar sells*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 158 (2003) 131-138.
- [149] Q. Dai, J. Rabani, “*Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by anthocyanin dyes*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 17-24.
- [150] J. Nelson, S.A. Haque, D.R. Klug, J.R. Durrant, “*Trap-limited recombination in dye-sensitized nanocrystalline metal oxide electrodes*”, Physiscal Review B 63 (2001) 205321/1-9.

- [151] J. Moser, P. Bonnote, M. Gratzel, “*Molecular photovoltaics*”, *Coordination Chemistry Reviews* 171 (1998) 245-250.
- [152] M. Dieckmann, K. Gray, R. Zap, “*The Sensitized Photocatalysis of Azo Dyes in a Solid System: a Feasibility Study*“, *Chemosphere* 28 (1994) 1021-1034.
- [153] H. Ding, H. Sun, Y. Shan. “*Preparation and Characterization of Mesoporous SBA-15 Supported Dye-Sensitized TiO₂ Photocatalyst*”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 169 (2005) 101-107.
- [154] P. Pichat, E. Borgarello, J. Didier, J. Hermann, E. Pelizzetti, N. Seprone, “*A Photoconductivity Study of Electron Transfer Between CdS and TiO₂ Powders in Vacuum and in O₂ Atmosphere*”, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions, I* 84 (1988) 261-274.
- [155] A. Sobczynski, A. Bard, A. Campion, M. Fox, T. Mallouk, S. Webber, J. White, “*Photoassisted Hydrogen Generation: Pt and CdS Supported on Separate Particles*”, *Journal of Physical Chemistry* 91 (1987) 3316-3320.
- [156] M. Anpo, “*Utilization of TiO₂ photocatalysts in green chemistry*”, *Pure Applied Chemistry* 72 (2000) 1265-1270.
- [157] X. Chen, S. Mao, “*Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications*“, *Chemical Reviews* 107 (2007) 2891-29-59.
- [158] J. Sullivan, S. Erwin, “*Theory of Dopants and Defects in Co-doped TiO₂ Anatase*”, *Cond-mat / 0211614* (2003) 1-8.
- [159] E. Reddy, B. Sun, P. Smirniotis, “*Transition Metal Modified TiO₂-Loaded MCM-41 Catalysts for Visible- and UV-Light Driven Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants*”, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 17198-17205.
- [160] R. Schaub, E. Wahlstrom, A. Ronnau, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, “*Oxygen-Mediated Diffusion of Oxygen Vacancies on the TiO₂ (110) Surface*”, *Science* 299 (2003) 377-379.
- [161] R. Konenkamp, “*Carrier Transport in nanoporous TiO₂ films*”, *Physical Review B* 61 (2000) 11057-11064.
- [162] Y. Djaoued, R. Taj, R. Bruning, S. Badilescu, P.V. Ashrit, G. Bader, T. Vo-Van, “*Study of the phase transition and the thermal nitridation of nanocrystalline sol-gel titania films*”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 297 (2002) 55-66.

- [163] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, “*Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of $TiO_{2-x}N_x$ Powders*”, Journal of Physical Chemistry B 107 (2003) 5483-5486.
- [164] R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, J. K. Norskov, F. Besenbacher, “*Oxygen Vacancies as Active Sites for Water Dissociation on Rutile TiO_2 (110)*”, Physical Review Letters 87 (2001) 266104/1-4.
- [165] M. Aizawa, Y. Morikawa, Y. Namati, H. Morikawa, Y. Iwasawa, “*Oxygen Vacancy Promoting Catalytic Dehydration of Formic Acid on TiO_2 (110) by in Situ Scanning Tunneling Microscopic Observation*”, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 18831-18838.
- [166] E. Piera, M. Tejedor-Tejedor, M. Zorn, M. Anderson, “*Relationship Concerning the Nature and Concentration of Fe(III) Species on the Surface of TiO_2 Particles and Photocatalytic Activity of the Catalyst*”, Applied catalysis B : Environmental 46 (2003) 671-685.
- [167] Y. Xie, C. Yuan, “*Characterization and Photocatalysis of Eu^{3+} - TiO_2 Sol in the Hydrosol Reaction System*”, Materials Research Bulletin 39 (2004) 533-543.
- [168] K. Chiang, R. Amal, T. Tran, “*Photocatalytic Degradation of Cyanide Using Titanium Dioxide Modified with Copper Oxide*”, Advances in Environmental Research 6 (2002) 471-485.
- [169] Y. Xie, C. Yuan, “*Photocatalysis of Neodymium Ion Modified TiO_2 Sol Under Visible Light Irradiation*”, Applied Surface Science 221 (2004) 17-24.
- [170] I. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M. Bernard, D. Laboy, S. Neophytides, P. Falaras, “*Silver-Modified Titanium Dioxide Thin Films for Efficient Photodegradation of Methyl Orange*”, Applied catalysis B : Environmental 42 (2003) 187-201.
- [171] W. Choi, A. Termin, M. Hoffman, “*The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO_2 : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics*”, Journal of Physical Chemistry 98 (1994) 13669 - 13679.
- [172] J. Wu, A.H. Chen, “*A visible light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 163 (2004) 507-513.
- [173] P. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos, “*Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis*”, Applied catalysis B: Environmental 73 (2007) 51-59.

- [174] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, M.-H. Whangbo, “*Density Functional Characterization of the Band Edges, the Band Gap States, and the Preferred Doping Sites of Halogen-Doped TiO₂*”, Chemical Materials 20 (2008) 6528-6534.
- [175] S. Russo, I. E. Grey, N.C. Wilson, “*Nitrogen/Hydrogen Codoping of Anatase: A DFT Study*”, Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 7653-7664.
- [176] Z. Zhao, Q. Liu, “*Mechanism of higher photocatalytic activity of anatase TiO₂ doped with nitrogen under visible-light irradiation from density functional theory calculation*”, Journal of Physics D: Applied Physics 41 (2008) 025105/ 1-10.
- [177] A. Emeline, V. N. Kuznetsov, V. K. Rubchuk, N. Serpone, “*Visible-Light-Active Titania Photocatalysts: The case of N-doped TiO₂s – Properties and Some Fundamental Issues*”, International Journal of Photoenergy (2008) doi:10.1155/2008/258394, 19pages.
- [178] H. Zhang, G. Chen, D. Bahnemann, “*Photoelectrocatalytic materials for environmental applications*”, Journal of Materials Chemistry 19 (2009) 5089-5121.
- [179] H. Yun, J. Li, H.-B. Chen, C.-J. Lin, “*A study on the N-, S- and Cl-modified nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of stainless steel*”, Electrochimica Acta 52 (2007) 6679-6685.
- [180] A. Hattori, K. Shimoda, H. Tada, S. Ito, “*Photoreactivity of Sol-Gel TiO₂ films Formed on Soda-Lime Glass Substrates: Effect of SiO₂ Underlayer Containing Fluorine*”, Langmuir 15 (1999) 5422-5425.
- [181] T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto, “*Formation of TiO_{2-x}F_x Compounds in Fluorine-Implanted TiO₂*”, Journal of Materials Science Letters 21 (2002) 33-35.
- [182] M. Vohra, S. Kim, W. Choi, “*Effects of Surface Fluorination of TiO₂ on the Photocatalytic Degradation of Tetramethylammonium*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 160 (2003) 55-60.
- [183] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, N. K. Labhsetwar, “*Fluorine –Doped TiO₂ Powders Prepared by Spray Pyrolysis and Their Improved Photocatalytic Activity for Decomposition of Gas-Phase Acetaldehyde*”, Journal of Fluorine chemistry 126 (2005) 69-77.

- [184] D. Li, H. Haneda, N. K. Labhsetwar, S. Hishita, N. Ohashi, “*Visible-Light-Driven Photocatalysis on Fluorine-Doped TiO₂ Powders by the Creation of Surface Oxygen Vacancies*”, Chemical Physics Letters 401 (2005) 579 -584.
- [185] N. Watanabe, S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone, “*On the recalcitrant nature of the triazinic ring species, cyanuric acid, to degradation in Fenton solutions and UV-illuminated TiO₂ (naked) and fluorinated TiO₂ aqueous dispersions*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 174 (2005) 229-238.
- [186] T. Yamaki, T. Umebayashi, T. Sumita, S. Yamamoto, M. Maekawa, A. Kawasuso, H. Itoh, “*Fluorine-doping in titanium dioxide by ion implantation technique*”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 206 (2003) 254-258.
- [187] H. Park, W. Choi, “*Effects of TiO₂ Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors*”, Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 4086-4093.
- [188] H. Kim, W. Choi, “*Effects of surface fluorination of TiO₂ on photocatalytic oxidation of gaseous acetaldehyde*”, Applied Catalysis B: Environmental 69 (2007) 127-132.
- [189] M. Minella, M.G. Faga, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzeti, S. Coluccia, G. Martra, “*Effect of Fluorination on the Surface Properties of TiO₂ P25 Powder: An FTIR Study*”, Langmuir 26 (2010) 2521-2527.
- [190] T. Giannakopoulou, N. Todorova, P. Osiceanu, T. Lagoyannis, T. Vaimakis, C. Trapalis, “*Description of TiO₂ Thin Films by Optical Dispersion Models*”, Thin Solid Films, doi:10.1016/j.tsf.2009.05.015.
- [191] J. Xu, Y. Ao, D. Fu, C. Yuan, “*Low-temperature preparation of F-doped TiO₂ film and its photocatalytic activity under solar light*”, Applied Surface Science 254 (2008) 3033-3038.
- [192] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. Samia, J. Stout, J. Gole, “*Enhanced Nitrogen Doping in Nanoparticles*”, Nanoletters 3 (2003) 1049-1051.
- [193] M. S. Wong, H.P. Chou, T. –S. Yang, “*Reactively sputtered N-doped titanium oxide films as visible-light photocatalyst*”, Thin Solid Films 404 (2006) 244-249.

- [194] J. Premkumar, “*Development of Super-Hydrophilicity on Nitrogen-Doped TiO₂ Thin Film Surface by Photoelectrochemical Method under Visible Light*”, Chemical Materials 16 (2004) 3980-3981
- [195] J. Mwabora, T. Lindgren, E. Avendano, T. Jaramillo, J. Lu, S.-E. Lindquist, C.-G. Granqvist, Structutr, “*Composition, and Morphology of Photoelectrochemically Active TiO_{2-x}N_x Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering*”, Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 20193-20198.
- [196] S. Sato, R. Nakamura, S. Abe, “*Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts by wet-method N-doping*”, Applied Catalysis A: General 284 (2005) 131-137.
- [197] Y.C. Hong, C.U. Bang, D.H. Shin, H.S. Uhm, “*Band gap narrowing of TiO₂ by nitrogen doping in atmospheric microwave plasma*”, Chemical Physics Letters 413 (2005) 454-457.
- [198] S. Yin, K. Ihara, M. Komatsu, Q. Zhang, F. Saito, T. Kyotani, T. Sato, “*Low temperature synthesis of TiO_{2-x}N_y powders and films with visible light responsive photocatalytic activity*”, Solid State Communications 137 (2006) 132-137.
- [199] R. Beranek, H. Kisch, “*Surface-modified anodic TiO₂ films for visible light photocurrent response*”, Electrochemistry Communications 9 (2007) 761-766.
- [200] B. Wawrzyniak, A. W. Morawski, B. Tryba, “*Preparation of TiO₂-Nitrogen-Doped Photocatalyst Active under Visible Light*”, International Journal of Photoenergy (2006) doi:10.1155/IJP/2006/68248, 1-8.
- [201] Y.Q. Wang, X.J. Yu, D.Z. Sun, “*Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x nanocatalyst*”, Journal of Hazardous Materials 144 (2007) 328-333.
- [202] V. Pore, M. Heikkila, M. Ritala, M. Leskela, S. Areva, “*Atomic layer deposition of TiO_{2-x}N_x thin films for photocatalytic applications*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 177 (2006) 68-75.
- [203] G.-S. Shao, X.-Jun, Zhang, Z.-Y. Yuan, “*Preparation and photocatalytic activity of hierarchally mesoporous-macroporous TiO_{2-x}N_x*”, Applied Catalysis B: Environmental 82 (2008) 208-218.

- [204] T. Horikawa, M. Katoh, T. Tomida, “*Preparation and characterization of nitrogen-doped mesoporous titania with high specific surface area*“, *Microporous and Mesoporous Materials* 110 (2008) 397-404.
- [205] C. Bang, Y. C. Hong, D. H. Shin, H.S. Uhm, “*Preparation of N-doped TiO₂ nanoparticles by microwave Plasma-Torch*“, XXVIIth ICPIG, Eindhoven, the Netherlands, 18-22 July, 2005, 1-3.
- [206] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, “*Band gap narrowing of titanium dioxide by sulphur doping*“, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 454-456.
- [207] G. Colon, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, “*Photocatalytic behaviour of sulphated TiO₂ for phenol degradation*“, *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) 39-50.
- [208] F.H. Tian, C.B. Liu, “*DFT Description on Electronic Structure and Optical Absorption Properties of Anionic S-Doped Anatase TiO₂*“, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 17866-17871.
- [209] S. Yamamoto, A. Takeyama, M. Yoshikawa, “*Characterization of sulphur-doped TiO₂ films by RBS/C*“, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 242 (2006) 377-379.
- [210] K. Takeshita, A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, K. Nishijima, T. Ohno, “*Transient IR absorption study of charge carriers photogenerated in sulphur-doped TiO₂*“, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 177 (2006) 269-275.
- [211] M. Katoh, H. Aihara, T. Horikawa, T. Tomida, “*Spectroscopic study for photocatalytic decomposition of organic compounds on titanium dioxide containing sulfur under visible light irradiation*“, *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (2006) 805-809.
- [212] W. Ho, J.C. Yu, S. Lee, “*Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity*“, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1171-1176.
- [213] D. Hamal, K. Klabunde, “*Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulphur-doped TiO₂*“, *Journal of Colloid and Interface Science* 311 (2007) 514-522.

- [214] S. Soni, M. Henderson, J.-F. Bardeau, A. Gibaud, “*Visible-Light Photocatalysts in Titania-Based Mesoporous Thin Films*“, *Advanced Materials*, doi:10.1002/adma.200701066, 1-6.
- [215] J. Madarasz, A. Brailleanu, G. Pokol, “*Comprehensive evolved gas analysis of amorphous precursors for S-doped titania by in situ TG-FTIR and TG/DTA-MS. Part 1. Precursor from thiourea and titanium (IV) - isopropoxide*“, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82 (2008) 292-297.
- [216] J. Park, S. Kim, A. Bard, “*Novel Carbon-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting*“, *Nanoletters* (2005) doi:10.1021/nl051807, 1-5.
- [217] E. Barborini, A.M. Conti, I. Kholmanov, P. Piseri, A. Podesta, P. Milani, C. Cepec, O. Sakho, R. Macovez, M. Sancrotti, “*Nanostructured TiO₂ Films with 2eV Optical Gaps*“, *Advanced Materials* 17 (2005) 1842-1846.
- [218] C. Enache, J. Schoonman, R. Van de Krol, “*Addition of carbon to anatase TiO₂ by n-hexane treatment – surface or bulk doping?*“, *Applied Surface Science* 252 (2006) 6342-6347.
- [219] J. Geng, Z. Jiang, Y. Wang, D. Yang, “*Carbon-modified TiO₂ nanotubes with enhanced photocatalytic activity synthesized by a facile wet chemistry method*“, *Scripta Materialia* 59 (2008) 352-355.
- [220] H. Geng, S. Yin, X. Yang, Z. Shuai, B. Liu, “*Geometric and electronic structures of the boron-doped photocatalysts TiO₂*“, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006) 87-96.
- [221] N. O. Gopal, H. H. Lo, S.-C. Ke, “*Chemical State and Environment of Boron Dopant in B, N-Codoped Anatase TiO₂ Nanoparticles: An Avenue for Probing Diamagnetic Dopants in TiO₂ by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy*“, *Journal of American Chemical Society* 130 (2008) 2760-2761.
- [222] Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, D. He, Preparation, “*Photocatalytic Activity, and Mechanism of Nano-TiO₂ Co-doped with Nitrogen and Iron (III)*“, *Journal of Physical Chemistry* 111 (2007) 10618-10623.

- [223] K.S. Rane, R. Mhalsiker, S. Yin, T. Sato, K. Cho, E. Dunbar, P. Biswas, “*Visible light-sensitive yellow $TiO_{2-x}N_x$ and Fe-N co-doped $Ti_{1-y}Fe_yO_{2-x}N_x$ anatase photocatalysts*”, Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 3033-3344.
- [224] V. Balek, D. Li, J. Subrt, E. Vesernikova, S. Hishita, T. Mitsuhashi, H. Haneda, “*Characterization of nitrogen and fluorine co-doped titania photocatalist: Effect of temperature on microstructure and surface activity properties*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 770-774.
- [225] D.G. Huang, S.-J. Liao, J.-M. Liu, Z. Dang, L. Petrik, “*Preparation of visible-light responsive N-F-codoped TiO_2 photocatalyst by a sol-gel solvothermal method*”, Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry 184 (2006) 282-288.
- [226] C.Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livgaghi, A.M. Croska, M.C. Paganini, E. Giamello, “*Density Functional Theory and Electron Paramagnetic Resonance Study on the Effect of N-F Codoping of TiO_2* ”, Chemistry of Materials 20 (2008) 3706-3714.
- [227] J. Yu, M. Zhou, B. Cheng, X. Zhao, “*Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N, S-codoped TiO_2 powders*”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 246 (2006) 176-184.
- [228] Y. Xie, Q. Zhao, X.J. Zhao, Y. Li, “*Low temperature preparation and Characterization of N-doped and N-S-codoped TiO_2 by Sol-Gel*”, Catalysis Letters (2007) doi:10.1007/s10562-007-9175-9, 232-237.
- [229] J.-Y. Lee, J. Park, J.-H. Cho, “*Electronic properties of N- and C-doped TiO_2* ”, Applied Physics Letters 87 (2005) 011904/1-3.
- [230] G. Wu, T. Nishikawa, B. Otani, A. Chen, “*Synthesis and Characterisation of Carbon-Doped TiO_2 Nanostructures with Enhanced Visible Light Response*”, Chemistry of Materials 19 (2007) 4530-4537.
- [231] T. Sano, E. Puzenat, C. Guillard, C. Geantet, S. Matsuzawa, “*Degradation of C_2H_2 with modified- TiO_2 photocatalysts under visible light irradiation*”, Journal of Molecular Catalysis A : Chemical 284 (2008) 127-133.
- [232] T. Tachikawa, S. Tojo, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, T. Ohno, K. Nishijima, Z. Miyamoto, T. Majoma, “*Photocatalytic Oxidation Reactivity of Holes in the Sulfur- and*

Carbon-Doped TiO₂ Powders Studied by Time-Resolved Diffuse Reflectance Spectroscopy”, Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 19299-19306.

[233] B. Tryba, “*Increase of the Photocatalytic Activity of TiO₂ by Carbon and Iron Modifications*”, International Journal of Photoenergy (2008) doi:10.1155/2008/721824, 1-15.

[234] S. Sato, “*Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region*”, Chemical Physics Letters 123 (1985) 126-127.

[235] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, K. Suzuki, Y. Taga, “*Visible-light Photocatalyst – Nitrogen-doped Titanium Dioxide*”, R&D Review of Toyota CRDL, 40 (2005) 45-50.

[236] R. Nakamura, T. Tanaka, Y. Nakato, “*Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO₂ Film Electrodes*”, Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 10617-10620.

[237] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga, “*Band-gap narrowing of TiO₂ films induced by N-doping*”, Physica B 376-377 (2006) 823-826.

[238] R. Beranek, B. Neumann, S. Sakthivel, M. Janczarek, T. Dittrich, H. Tributsch, H. Kisch, “*Exploring the electronic structure of nitrogen-modified TiO₂ photocatalysts through photocurrent and surface photovoltage studies*”, Chemical Physics 339 (2007) 11-19.

[239] M. Batzill, E. H. Morales, U. Diebold, “*Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO₂ Rutile and Anatase*”, Physical Review Letters 96 (2006) 026103/1-4.

[240] S. Prokes, J. Gole, X. Chen, C. Burda, W. Carlos, “*Defect-Related Optical Behavior in Surface-Modified TiO₂*”, Advanced Functional Materials 15 (2005) 161-167.

[241] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, “*Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO₂ Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations*”, Journal of Physical Chemistry B: Letters 109 (2005) 11414-11419.

[242] N. Serpone, “*Is the Band Gap of Pristine TiO₂ Narrowed by Anion and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second Generation Photocatalysts?*”, Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) 24287-24293.

- [243] G. Liu, X. Wang, Z. Chen, H.-M. Cheng, G. Lu, “*The role of crystal phase in determination photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂*“, Journal of Colloids and Interface Science 329 (2009) 331-338.
- [244] J. Craciani, L.J. Alvarez, J.A. Rodrigez, J.F. Sanz, “*N Doping of Rutile TiO₂ (110) Surface. A Theoretical DFT Study*“, Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 2624-2631.
- [245] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, S. Han, “*Theoretical Study of N-Doped TiO₂ Rutile Crystals*“, Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) 24011-24014.
- [246] A. R. Gandhe, J. B. Fernandes, “*A simple method to synthesize N-doped rutile titania with enhanced photocatalytic activity*“, Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 2953-2957.
- [247] B. J. Morgan, G. W. Watson, “*A DFT + U description of oxygen vacancies at the TiO₂ rutile (110) surface*“, Surface Science 601 (2007) 5034-5041.
- [248] S.H. Cheung, P. Nachimuthu, A.G. Joly, M.H. Engelhard, M.K. Bowman, S.A. Chambers, “*N incorporation and electronic structure in N-doped TiO₂ (110) rutile*“, Surface Science 601 (2007) 1754-1762.
- [249] I. Takahashi, D.J. Payne, R.G. Palgrave, R.G. Egdell, “*High resolution X-ray photoemission study of nitrogen doped TiO₂ rutile single crystal*“, Chemical Physics Letters 454 (2008) 314-317.
- [250] G. Li, S. Ciston, Z. Saponjic, L. Chen, N. Dimitrijevic, T. Raih, K. Gray, “*Synthesizing mixed-phase TiO₂ nanocomposites using a hydrothermal method for photo-oxidation and photoreduction applications*“, Journal of Catalysis 253 (2008) 105-110.
- [251] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, “*Visible-light-driven nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase pollutants*“, Materials Science and Engineering B 117 (2005) 67-75.
- [252] K. M. Reddy, B. Baruwati, M. Jayalakshmi, M. M Rao, S. V Manorama, “*S-, N- and C-doped titanium dioxide nanoparticles: Synthesis, characterization and redox charge transfer study*“, Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 3352-3358.
- [253] R. Asahi, T. Morikawa, “*Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible-light sensitized photocatalysis*“, Chemical Physics 339 (2007) 57-63.

- [254] S.H. Mohamed, O. Kappertz, T. Niemeier, R. Drese, M.M. Wakkad, M. Wuttig, “*Effect of heat treatment on structural, optical and mechanical properties of sputtered TiO_xNy films*“, Thin Solid Films 468 (2004) 48-56.
- [255] K. Shankar, K.C. Tep, G. K Mor, “*An electrochemical strategy to incorporate nitrogen in nanostructured TiO₂ thin films: modification of bandgap and photoelectrochemical properties*”, Journal of Physics D: Applied Physics 39 (2006) 2361-2366.
- [256] T. Lindgren, J. M. Mwabora, E. Avendano, J. Jonson, A. Hoel, C.-G. Granqvist, S.-E. Lindquist, “*Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering*”, Journal of Physical Chemistry 107 (2003) 5709-5716.
- [257] F. Dong, W. Zhao, Z. Wu, S. Guo, “*Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal decomposition*“, Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 763-770.
- [258] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, “*Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂*“, Physical Review B 70 (2004) 085116/1-4.
- [259] S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. Di Valentin, G. Pacchioni, “*Origin of Photoactivity of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide under Visible Light*“, Journal of American Chemical Society 128 (2006) 15666-15671.
- [260] S. Livraghi, A. Votta, M.C. Paganini, E. Giamello, “*The nature of paramagnetic species in nitrogen doped TiO₂ active in visible light photocatalysts*“, Chemical Communications (2005) 498-500.
- [261] O. Diwald, T. Thompson, E. Goralski, S. Walck, J. Yates Jr., “*Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile (101) in visible light*”, Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 6004-6008.
- [262] I. Martyanov, S. Uma, S. Rodrigues, K. Klabunde, “*Structural defects cause TiO₂-based photocatalysts to be active in visible light*”, Chemical Communications (Cambridge) (2004) 2476-2477.
- [263] X. Fang, Z. Zhang, Q. Chen, H. Ji, X. Gao, “*Dependence of nitrogen doping on TiO₂ precursor annealed under NH₃ flow*“, Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 1325-1332.

- [264] S. Mozia, M. Tomaszewska, B. Kosowska, B. Grzmil, A.W. Morawski, K. Kalucki, “*Decomposition of non-ionic surfactant on a nitrogen-doped photocatalyst under visible-light irradiation*”, Applied Catalysis B: Environmental 55 (2005) 195-200.
- [265] G. Liu, F. Li, Z. Chen, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, “*The role of NH₃ atmosphere in preparing nitrogen-doped TiO₂ by mechanochemical reaction*”, Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 331-335.
- [266] L. Mi, P. Xu, P.-N. Wang, “*Experimental study on the bandgap narrowing of TiO₂ films calcined under N₂ or NH₃ atmosphere*”, Applied Surface Science 2008 doi:10.1016/j.apsusc.2008.07.150, 1-7.
- [267] H. Chen, A. Nambu, W. Wen, J. Graciani, Z. Zhong, J.C. Hanson, E. Fujita, J. Rodrigez, “*Reaction of NH₃ with Titania: N-Doping of the Oxide and TiN Formation*”, Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 1366-1372.
- [268] S. Yin, H. Yamaki, M. Komatsu, Q. Zhang, J. Wang, Q. Tang, F. Saito, T. Sato, “*Synthesis of visible-light reactive TiO_{2-x}N_y photocatalyst by mechanochemical doping*”, Solid State Sciences 7 (2005) 1479-1485.
- [269] J. Yuan, M. Chen, J. Shi, W. Shangguan, “*Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO₂ from urea and titanium tetrachloride*”, International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1326-1331.
- [270] H. Qin, G. Gu, S. Liu, “*Preparation of nitrogen-doped titania and its photocatalytic activity*”, Rare Materials 26 (2007) 254-262.
- [271] A. Gandhe, S.P. Naik, J. Fernandes, “*Selective synthesis of N-doped mesoporous TiO₂ phases having enhanced photocatalytic activity*”, Microporous and Mesoporous Materials 87 (2005) 103-109.
- [272] Y. Haga, H. An, R. Yosomiya, “*Photoconductive properties of TiO₂ films prepared by the sol-gel method and its application*”, Journal of Materials Science 32 (1997) 3183-3188.
- [273] S.M. Klein, J.H. Choi, D.J. Pine, F.F. Lange, “*Synthesis of rutile titania powders: Agglomeration, dissolution, and reprecipitation phenomena*”, Journal of Materials Research 18 (2003) 1457-1464.
- [274] M. Wark, J. Tschirch, O. Bartels, D. Bahnemann, J. Rathousky, “*Photocatalytic activity of hydrophobized mesoporous thin films of TiO₂*”, Microporous and Mesoporous Materials 84 (2005) 247-253.

- [275] U. Cernigol, U. Stangar, P. Trebse, U. Krasovec, S. Gross, “*Photocatalytically active TiO₂ thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing*“, Thin Solid Films 495 (2006) 327-332.
- [276] H. Choi, E. Stathatos, D. Dionysiou, “*Synthesis of nanocrystalline photocatalytic TiO₂ thin films and particles using sol-gel-method modified with nonionic surfactants*“, Thin Solid Films 510 (2006) 107-114.
- [277] B. Fei, Z. Deng, J. H Zin, Y. Zhang, G. Pang, “*Room temperature synthesis of rutile nanorods and their applications on cloth*“, Nanotechnology 17 (2006) 1927-1931.
- [278] A. Braisa, K. Szaniawska, R. Barczynski, L. Murawski, B. Koscielska, A. Vomvas, K. Pomoni, “*The photoconductivity of sol-gel derived TiO₂ films*“, Optical Materials 26 (2004) 151-153.
- [279] J. Nelson, A. Eppler, I. Ballard, “*Photoconductivity and charge trapping in porous nanocrystalline titanium dioxide*“, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 25-31.
- [280] V. Balek, N. Todorova, C. Trapalis, V. Štengl, E. Vecerníková, J. Šubrt and G. Kordas, “*Thermal behaviour of Fe₂O₃/TiO₂ mesoporous gels*“, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 80 (2005) 503-509.
- [281] N. Hafizah, I. Sopyan, “*Nanosized TiO₂ Photocatalyst Powder via Sol-Gel Method: Effect of Hydrolysis Degree on Powder Properties*“, International Journal of Photoenergy (2009) doi:10.1155/2009/962783, 1-8.
- [282] N. Golego, S. Studenikin, M. Cocivera, “*Spray pyrolysis preparation of porous polycrystalline thin films of titanium dioxide containing Li and Nb*“, Journal of Materials Research 14 (1999) 698-706.
- [283] B.-H. Kim, J.-H. Ahn, J.-H. Jeong, Y.-S. Jeon, K.-O. Jeon, K.-S. Hwang, “*Preparation of TiO₂ thin film on SiO₂ glass by a spin coating-pyrolysis process*“, Ceramics International 32 (2006) 223-225.
- [284] B. Kim, J. Ahn, J. Jeong, Y. Jeon, K. Jeon, K. Hwang, “*Preparation of TiO₂ Thin Film on SiO₂ Glass by a Spin Coating-Pyrolysis Process*“, Ceramics International 32 (2006) 223-225.
- [285] J. Beusen, M. Van Bael, H. Van den Rul, J. D’Haen, J. Mullens, “*Preparation of a porous nanocrystalline TiO₂ layer by deposition of hydrothermally synthesized*

- nanoparticles*“, Journal of European Ceramic Society (2007) doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.206, 1-7.
- [286] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, “*Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles*“, Chemistry of Materials 7 (1995) 663-671.
- [287] W. Aaron, “*Photocatalytic Properties of TiO₂*“, Chemistry of Materials 5 (1993) 280-283.
- [288] C. J. Brinker, G.W. Sherer, “*Sol-Gel-Science*“, Academic Press Inc. N.Y. 1990.
- [289] A. C. Pierre, “*Introduction to Sol-Gel Processing*“, Kluwer Academic Publications, Second Printing 2002.
- [290] S. Yin, Y. Aita, M. Komatsu, T. Sato, “*Visible-light-induced photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_y prepared by solvothermal process in urea-alcohol system*“, Journal of European Ceramic Society 26 (2006) 2735-2742.
- [291] Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, «*Εργαστηριακές Ασκήσεις Χημικής Τεχνολογίας και Προστασία Περιβάλλοντος*», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1999.
- [292] H. Zhang, J. Banfield, “*Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior During Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂*“, Journal of Physical Chemistry B 104 (2000) 3481-3487.
- [293] M. H. Loretto, “*Electron Beam Analysis of Materials*“, Chapman and Hall, London, N.Y., 1984.
- [294] G. Ertl, J. Koppers, “*Low Energy Electrons and Surface Chemistry*“, (Ed.) VCH, 1985.
- [295] D. Skoog, F. Holler, S. Crouch, “*Principles of Instrumental Analysis*“. 6th edition Thomson Brooks/Cole. 2007.
- [296] A. E. Morales, E. S. Mora, U. Pal, “*Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*“, Revista Mexicana De Fisica S 53 (2007) 18-22.
- [297] E.L. Simmons, “*Relation of the diffuse reflectance remission function to the fundamental optical parameters*“, Optica Acta, 19 (1972) 845-851
- [298] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, A K Pal, “*Bandgap optical transitions in thin films from reflectance measurements*“, Vacuum 43 (1992) 313-316.

- [299] A. Mills, M. McFarlane, “*Current and possible future methods of assessing the activities of photocatalyst films*”, *Catalysis Today* 129 (2007) 22-28.
- [300] K. Hashimoto, K. Wasada, N. Toukai, H. Komonami, Y. Kera, “*Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide over titanium (IV) oxide nanocrystals large size areas*”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 136 (2000) 103-109.
- [301] F.-L. Toma, S. Guessasma, D. Klein, G. Montavon, G. Bertrand, Ch. Coddet, “*Neural computation to predict TiO₂ photocatalytic efficiency for nitrogen oxides removal*”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165 (2004) 91-96.
- [302] Y. Ishibai, J. Sato, S. Akita, T. Nishikawa, S. Miyagishi, “*Photocatalytic oxidation of NO_x by Pt-modified TiO₂ under visible light irradiation*”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 188 (2007) 106-111.
- [303] N. Bowering, G. Walker, P. Harrison, “*Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25*”, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 208-216.
- [304] ISO 22 197-1:2007, “*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for air purification performance of semiconducting photocatalytic materials, Part 1: removal of Nitric oxide*”.
- [305] Y. Ohko, Y. Nakamura, N. Negishi, S. Matsuzawa, K. Takeuchi, “*Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide using TiO₂ thin films under continuous UV light illumination*”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 205 (2009) 28-33.
- [306] H. Wang, Z. Wu, W. Zhao, B. Guan, “*Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO₂ loading on woven glass fabric*”, *Chemosphere* 66 (2007) 185-190.
- [307] Gray, N. (Ed.), “*Pesticides and Organic Micropollutants. Drinking Water Quality*”, John Wiley & Sons, Chichester 1996.
- [308] D. Donald, A. Cessna, E. Sverko, N. Glozier, “*Pesticides in surface drinking-water supplies of the northern Great Plains*”, *Environmental Health Perspectives* 115 (2007) 1183-1191.
- [309] D. Bahnemann, S. Kholuiskaya, R. Dillert, A. Kulak, A. Kokorin, “*Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO₂ particles*”, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 161-169.

- [310] V. Menendez-Florez, D. Friedman, D. Bahnemann, “*Durability of Ag-TiO₂ Photocatalysts Assessed for the degradation of Dichloroacetic acid*”, International Journal of Photoenergy (2008) doi:10.1155/2008/280513, 1-11.
- [311] <http://en.wikipedia.org/wiki/Triethylamine>.
- [312] <http://en.wikipedia.org/wiki/Triethylamine>.
- [313] R. Yeredla, H. Xu, “*An investigation of nanostructured rutile and anatase plates for improving the photosplitting of water*”, Nanotechnology 19 (2008) 0555706, 1-10.
- [314] <http://en.wikipedia.org/wiki/Urea>
- [315] http://en.wikipedia.org/wiki/Cyanuric_acid
- [316] http://en.wikipedia.org/wiki/Isocyanic_acid
- [317] <http://en.wikipedia.org/wiki/Biuret>
- [318] <http://en.wikipedia.org/wiki/Melamine>
- [319] S.M. Lahalih, M Absi-Halabi, “*Recovery of solids from melamine waste effluents and their conversion to useful products*”, Industrial & Engineering Chemistry Research 28 (1989) 500–504.
- [320] <http://en.wikipedia.org/wiki/Thiourea>
- [321] S. Wang, Q. Gao, and J. Wang, “*Thermodynamic Analysis of Decomposition of Thiourea and Thiourea Oxides*”, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005)17281-17289.
- [322] http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_thiocyanate
- [323] X. Chen, Y. Lou, A. Samia, C. Burda, J. Gole, “*Formation of Oxynitrate as the Photocatalytic Enhancing Site in Nitrogen-Doped Titania Nanocatalysts: Comparison to a Commercial Nanopowder*”, Advanced Functional Materials 15 (2005) 41-49.
- [324] X. Chen, C. Burda, “*Photoelectron Spectroscopic Investigation of Nitrogen-Doped Titania Nanoparticles*”, Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 15446-15449.
- [325] J.C. Dupin, D. Gonbeau, I. Martin-Litas, P. Vinatier, A. Levasseur, “*Amorphous oxysulfide thin films MOySz (M = W, Mo, Ti) XPS characterization : structural and electronic peculiarities*”, Applied Surface Science 173 (2001) 140-150.
- [326] D. Gonbeau, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, A. Levasseur, G. Meunier, R. Dormoy, “*XPS study of thin films of titanium oxysulfides*”, Surface Science 254 (1991) 81-89.
- [327] J. Luthin, H. Plank, J. Roth, C. Linsmeier, “*Ion beam-induced carbide formation at the titanium-carbon interface*”, Nuclear Instrument and Methods in Physics Research Section B 182 (2001) 218-226.

- [328] T. Giannakopoulou, N. Todorova, T. Vaimakis, S. Ladas, C. Trapalis, “*Study of fluorine doped TiO₂ sol-gel thin coatings*”, Solar Energy and Engineering 130 (2008) Art. No 041007 1-5.
- [329] N. Saha, H. Tompkins, “*Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study*”, Applied Physics 72 (1992) 3072-3080.
- [330] T. Nakayama, K. Inamura, Y. Inoue, S. Ikeda, K. Kishi, “*Adsorption of benzonitrile and alkyl cyanides on evaporated nickel and palladium films studied by XPS*”, Surface Science 179 (1987) 47-58.
- [331] S. Swetha, S. Santhosh, R. Balakrishna, “*Synthesis and Comparative Study of Nano-TiO₂ Over Degussa P25 in Disinfection of water*”, Photochemistry and Photobiology 86 (2010) 628-632.
- [332] H.D. Jang, S.-K. Kim, S.-J. Kim, “*Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties*”, Journal of Nanoparticle Research 3 (2001) 141-147.
- [333] Z. Wang, W. Cai, X. Hong, X. Zhao, F. Xu, C. Cai, “*Photocatalytic degradation of phenol in aqueous nitrogen-doped TiO₂ suspensions with various light sources*”, Applied catalysis B: Environmental 57 (2004) 223-231.
- [334] http://en.wikipedia.org/wiki/Nitric_oxide
- [335] Record in the Household Products Database of NLM
- [336] S. Kim, W. Choi, “*Visible-Light-Induced Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol and Phenolic Compounds in Aqueous Suspension of Pure Titania: Demonstrating the Existence of a Surface-Complex-Mediated Path*”, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 5143-5149.
- [337] B. Abramovic, D. Stoic, V. Anderluh, V. Anderluh, “*Visible-Light-Induced Photocatalytic Degradation of Herbicide Mecoprop in Aqueous Suspension of TiO₂*”, Acta Chimica Slovenica 54 (2007) 558-564.
- [338] A. Agrios, K. Gray, E. Weitz, “*Photocatalytic Transformation of 2,4,5-trichlorophenol on TiO₂ under Sub-Bandgap Illumination*”, Langmuir 19 (2003) 1402-1409.
- [339] J. Zhu, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, “*Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 180 (2006) 196-204.

- [340] A. Koulkes-Pujo, M. Moreau, J. Sutton, “*Methane formation from the reactions of hydroxyl radicals and hydrogen atoms with dimethylsulfoxide (DMSO)*”, FEBS Letters 129 (1981) 52-54.
- [341] R. Scaduto, “*Oxidation of DMSO and methanesulfinic acid by the hydroxyl radical*”, Free Radical Biology and Medicine 18 (1995) 271-277.
- [342] S.-J. Park, T.-I. Yoon, J.-H. Bae, H.-J. Seo, H.-J. Park, “*Biological treatment of wastewater containing dimethyl sulphoxide from the semiconductor chemistry*”, Process Biochemistry 36 (2001) 579-589.
- [343] Y. Lee, C. Lee, J. Yoon, “*Kinetics and mechanisms of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H₂O₂ process*”, Water Research 38 (2004) 2579-2588.
- [344] C. Lee, Y. Lee, J. Yoon, “*Oxidative degradation of dimethylsulfoxide by locally concentrated hydroxyl radicals in streamer corona discharge process*”, Chemosphere 65 (2006) 1163-1170.
- [345] M. Mori, K. Tanaka, H. Taoda, M. Ikedo, H. Itabashi, “*Ion-exclusion/adsorption chromatography of dimethylsulfoxide and its derivatives for the evaluation to quality-test of TiO₂-photocatalyst in water*”, Talanta 79 (2006) 169-173.
- [346] M. Abellan, R. Dillert, J. Gimenez, D. Bahnemann, “*Evaluation of two types of TiO₂-based catalysts by photodegradation of DMSO in aqueous suspension*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 202 (2009) 164-171.
- [347] http://en.wikipedia.org/wiki/Dichloroacetic_acid

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

CB	Ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band)
VB	Ζώνη σθένους (Valence Band)
E _g	Ενέργεια χάσματος (band gap energy)
HOMO	Υψηλότερα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	Χαμηλότερα μη-κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
BE	Ενέργεια σύνδεσης (Binding Energy)
hν	Ενέργεια φωτονίου (Photon Energy)
Me	Μέταλλο (Metal)
ζ	Φωτονική αποδοτικότητα (Photonic Efficiency)
TEOTi	Τετρααιθοξείδιο του τιτάνιο (Tetraethylorthotitanate)
TEA	Τριαιθυλαμίνη (Triethylamine)
U	Ουρία (Urea)
TH	Θειουρία (Thiourea)
ATC	Κυανιούχο αμμώνιο (Ammonium Thiocyanate)
MB	Μοριακό Βάρος
m.p.	Σημείο τήξεως (melting point)
b.p.	Σημείο βρασμού (boiling point)
ΔH	Ενθαλπία
TG	Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetry)
DTG	Διαφορική Θερμοσταθμική Ανάλυση (Differential Thermogravimetry)
DSC	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry)
XRD	Περίθλαση Ακτινών X (X-Ray Diffraction)
BET	Braunauer – Emmett – Teller
BJH	Barret – Joyner - Halenda
TEM	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διελεύσεως (Transmission Electron Microscopy)
SAED	Περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (Selected Area Electron Diffraction)

EELS	Φασματοσκοπία απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (Electron Energy Loss Spectroscopy)
HREM	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (High Resolution Electron Microscopy)
XPS	Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
UV	Υπεριώδης ακτινοβολία (Ultraviolet irradiation)
DR	Διάχυτη Ανακλαστικότητα (Diffuse Reflectance)
TOC	Ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon)
NO _x	Οξείδια του αζώτου (Nitric Oxides)
DMSO	Διμεθυλικό σουλφοξείδιο (dimethylsulfoxide)
DCA	Διχλωροοξικό οξύ (dichloroacetic acid)