

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΗΤΣΙΩΝΗΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ
ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΗΣ ΤΙΤΑΝΙΑΣ ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2010

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
Πρόλογος.	-6-
Περίληψη.	-7-
Abstract.	-9-
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.	-11-
2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.	.-15-
2.1. Μηχανισμός της Φωτοκατάλυσης.	-17-
2.2. Κινητική της Φωτοκατάλυσης.	-20-
2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκατάλυση.	-22-
2.3.1 Συνθήκες της διεργασίας.	-22-
2.3.1.1 Θερμοκρασία.	-22-
2.3.1.2 Ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας.	-22-
2.3.1.3 Τρόπος ακτινοβολήσης των δειγμάτων.	-23-
2.3.1.4 Μορφή του φωτοκαταλύτη.	-24-
2.3.1.5 Παρουσία οξυγόνου.	-26-
2.3.1.6 Φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες.	-26-
2.3.2 Χαρακτηριστικά Καταλύτη/ Ρύπων.	-28-
2.3.2.1 Φύση και συγκέντρωση των ρύπων.	-28-
2.3.2.2 pH της διεργασίας.	-28-
2.3.2.3 Φύση καταλύτη.	-29-

2.4. Τιτάνιο.	-31-
2.5. Διοξείδιο του Τιτανίου.	-34-
2.5.1.: Μορφές και ιδιότητες του TiO_2 .	-38-
2.5.2.: Μηχανισμός Φωτοκαταλυτικής Δράσης του TiO_2 .	-41-
2.5.3.: Επίδραση των ιδιοτήτων του TiO_2 στη φωτοκατάλυση.	-49-
2.5.3.1. Κρυσταλλικές φάσεις.	-49-
2.5.3.2 Κρυσταλλικότητα.	-49-
2.5.3.3. Ειδική επιφάνεια.	-51-
2.5.3.4. Μικροπροσθήκη ετεροατόμων (doping).	-52-
2.5.3.5. Τρόπος παρασκευής του TiO_2 .	-59-
3. ΜΙΚΡΟΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ.	-60-
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	-68-
4.1. Μελέτη σχηματισμού μικυλλίων	-68-
4.2. Εύρεση CMC για το σύστημα Επιφανειοδραστικό/ Μεθανόλη.	-69-
4.2.1. Ιξωδομετρικός προσδιορισμός της CMC.	-71-
4.2.2. Αγωγιμομετρικός προσδιορισμός της CMC.	-75-
4.2.3. Φθορισμομετρικός προσδιορισμός της CMC.	-78-
4.2.4. Συγκριτικά αποτελέσματα των τριών μεθόδων.	-83-
4.3. Παρασκευή υλικών TiO_2 .	-84-
4.4. Χαρακτηρισμός υλικών TiO_2 .	-86-
4.4.1. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR).	-86-

4.4.2. Θερμική ανάλυση (Thermal Analysis, TA).	-87-
4.4.3. Περίθλαση Ακτίνων Χ (X- Ray Diffractometry, XRD).	-89-
4.4.4. Ποροσιμετρία Αζώτου, Μέθοδος BET (N ₂ porosimetry).	-92-
4.4.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).	-93-
4.5. Φωτοκαταλυτική Δραστητικότητα.	-95-
4.5.1. Φθορισμομετρία Τερεφθαλικού Οξέος (Terephthalic Acid Fluorescence probe method, TPA-FL).	-95-
4.5.2. Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης υπεριώδους/ ορατού (UV/Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV/Vis DRS).	-99-
4.5.3. Φωτοκαταλυτική διάσπαση αερίων ρύπων-μονοξειδίου του αζώτου (NO).	-103-
4.5.4. Διάσπαση αζωχρωμάτων (Azo dyes).	-105-
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.	-107-
5.1. Χαρακτηρισμός Υλικών.	-107-
5.1.1. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR).	-107-
5.1.2. Θερμική Ανάλυση (TG/ DSC).	-112-
5.1.3. Περίθλαση Ακτίνων –Χ (XRD).	-115-
5.1.4. Ποροσιμετρία Αζώτου/ μέθοδος BET.	-126-
5.1.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).	-136-
5.2. Φωτοκαταλυτική Δραστητικότητα.	-148-
5.2.1. Φθορισμομετρία Τερεφθαλικού Οξέος (Terephthalic Acid Fluorescence probe method, TPA-FL).	-148-

5.2.2. Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης υπεριώδους/ ορατού (UV/Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV/Vis DRS).	-152-
5.2.3. Φωτοκαταλυτική διάσπαση αερίων ρύπων-μονοξειδίου του αζώτου (NO).	-158-
5.2.4. Διάσπαση αζωχρωμάτων (Azo dyes).	-164-
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.	-176-
6.1. Συμπεράσματα.	-176-
6.2. Προοπτικές.	-177-
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.	-179-

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διδακτορική διατριβή «ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΗΣ ΤΙΤΑΝΙΑΣ ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗ» πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή κ. Τ. Χ. Βαϊμάκη.

Θα ήθελα σ' αυτό το σημείο να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κύριο Τ. Βαϊμάκη για την υπόδειξη του ερευνητικού έργου, για τη βοήθεια που μου παρείχε τόσο κατά τη διάρκεια του όσο και σε όλη αυτή την πορεία μου στο μεταπτυχιακό επίπεδο των σπουδών μου με συμβουλές και υποδείξεις.

Τα περισσότερα πειράματα διεξήχθησαν στο εργαστήριο βιομηχανικής Χημείας, στο εργαστήριο γενικής και ανόργανης χημείας καθώς και στο εργαστήριο κρυσταλλογραφίας του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Ένα μέρος των μετρήσεων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας έγινε στο ερευνητικό ινστιτούτο «Δημόκριτος» και η μελέτη διάσπασης αερίων ρύπων στο Πανεπιστήμιο «Leibniz» του Αννόβερο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη ΔΕΠ, που με βοήθησαν με τις συμβουλές τους και τις υποδείξεις τους, κατά αλφαβητική σειρά τους κ.κ. Α. Λάνταβο, Λ. Λουκατζίκου, Θ. Μπάκα, Δ. Πετράκη, Φ. Πομώνη, Μ. Σίσκο από το Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, τον κ. Χ. Τράπαλη από τον «Δημόκριτο» και τους D. Bahnemann, R. Dillert, A. Glyk και C. Mendive από το Παν/μιο του Αννόβερο. Ευχαριστώ θερμά την Δρ. Ν. Τοντόροβα για την παραχώρηση των σχημάτων 2.5.8-10 και τη βοήθεια που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Γιάννη και Χαρά και όλους τους φίλους μου που μου συμπαραστάθηκαν σε αυτή την περίοδο.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της διατριβής ήταν η παρασκευή νανοδομημένης τιτανίας (TiO_2) με μέθοδο γαλακτωμάτων και η μελέτη της φωτοκαταλυτικής της ικανότητας στη διάσπαση αερίων και υγρών ρύπων.

Το TiO_2 χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια ως ένας από τους πιο οικονομικούς και φιλικούς προς το περιβάλλον καταλύτες. Η δραστηριότητά του έγκειται στο γεγονός ότι μπορεί με ακτινοβόληση να παράγει δραστικές ρίζες που χρησιμεύουν στη διάσπαση τοξικών ουσιών. Πολλοί παράγοντες επιδρούν στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO_2 . Τέτοιοι είναι η κρυσταλλική του δομή, η ειδική του επιφάνεια, η παρουσία ετεροατόμων και το μέγεθος των σωματιδίων του.

Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια να σχηματιστεί μεσοπορώδης τιτανία με αυξημένη ειδική επιφάνεια με τη βοήθεια μικρογαλακτωμάτων που σχηματίστηκαν σε σύστημα Μεθανόλη/ Επιφανειοδραστικό/ Διαιθανολαμίνη/ Τιτάνιο/ Οκτάνιο. Το σύστημα αυτό αντιστοιχεί σε ένα O/W γαλάκτωμα με διασπείρουσα φάση τη μεθανόλη (W) και διασπαρμένη το οκτάνιο (O). Τα επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα Aerosol –OT (AOT) και Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), ως πηγή τιτανίου χρησιμοποιήθηκε το ισοπροποξειδίο του ($\text{Ti}(\text{OPr})_4$) σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα υλικά που προέκυψαν μελετήθηκαν και συγκρίθηκαν ως προς τη δομή και τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες με το βιομηχανικό P25 καθώς και με υλικά που προέκυψαν από απλή υδρόλυση (TIP).

Αρχικά υπολογίστηκε η κρίσιμη συγκέντρωση μικυλλοποίησης (CMC) για κάθε επιφανειοδραστικό στη μεθανόλη και ακολούθως πάνω σε αυτό το υπόβαθρο «χτίστηκε» το μικρογαλάκτωμα. Χρησιμοποιήθηκε η διαιθανολαμίνη ως συμπλεκτικός παράγοντας με το

Ti(OPr)₄ και ακολούθως προστέθηκε οκτάνιο, σε διάφορες συγκεντρώσεις, στα πρότυπα ενός O/W γαλακτώματος. Τα δείγματα που προέκυψαν από την υδρόλυση αυτού του συστήματος μελετήθηκαν με μεθόδους XRD, FT-IR, TG-DSC, SEM, BET N₂ adsorption/desorption ως προς τη μορφολογία και με φθορισμομετρία τερεφθαλικού οξέος, UV/Vis DRS ως προς τα φωτοκαταλυτικά χαρακτηριστικά τους. Τα υλικά δοκιμάστηκαν και ως προς την απόδοσή τους στη διάσπαση αερίων και υγρών ρύπων.

Τα υλικά της σειράς TIP αποτελούνται από διφασικό (ανατάσης/ ρουτίλιο) TiO₂ με μεγάλο μέγεθος κρυσταλλιτών και μικρές ειδικές επιφάνειες της τάξης των 20- 80 m²/g. Τα υλικά αυτά φαίνεται να είναι μη πορώδη και έχουν χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα η οποία οφείλεται περισσότερο στην παραγωγή [•]O₂ από το ρουτίλιο.

Τα υλικά AOT και SDS δημιουργούν μονοφασικά (ανατάσης) μεσοπορώδη υλικά με ειδικές επιφάνειες (ssa) από ~100-250 m²/g. Τα υλικά αυτά έχουν τραχιές επιφάνειες και εμφανίζουν μεσαία μεγέθη κρυσταλλιτών. Η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα εμφανίζεται αυξημένη και παρουσιάζουν υψηλούς βαθμούς μετατροπής σε αέριους (NO) και υγρούς ρύπους (αζωχρώματα Auramine- O, Direct Yellow -12). Η ικανότητά τους αυτή βασίζεται στην δυνατότητα να παράγουν υψηλές συγκεντρώσεις [•]OH καθώς και στις ιδιαίτερα αυξημένες ειδικές τους επιφάνειες. Τα δείγματα αυτά φαίνεται να αυξάνουν την αποδοτικότητά τους όσο αυξάνει το μέγεθος των σωματιδίων στα μικρογαλακτώματα.

Abstract

The objective of the present thesis is the preparation of mesoporous titania via microemulsion route and the study of its photocatalytic applications.

Titanium Dioxide (TiO_2) is lately the most commonly used semiconducting material in photocatalytic processes. Its applications are due to the capability of TiO_2 on the production of very active species. These species are electrons (e^-) and positive holes (h^+) from where the first are excited. The effectiveness of TiO_2 's photocatalytic activity depends on many factors such as crystal structure and size, porosity and the presence of heteroatoms.

In the present thesis the production of mesoporous TiO_2 via microemulsion route, is described. TiO_2 particles are formed from after hydrolysis of a system containing Methanol/ Surfactant/ Diethanolamine/ Titanium/ Octane. This system refers to an O/W emulsion with octane the dispersed organic (O) phase in a polar (W) solvent. The surfactants used were Aerosol- OT (AOT) and Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) which are both anionic and sulfur containing. Titanium isopropoxide $[\text{Ti}(\text{OPr})_4]$ in various concentrations, was used as Titanium provider. The diethanolamine (DEA) was used as a bridge- forming agent between the micelle and the $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. The size of the micelle is controlled by the addition of octane in various amounts. The samples produced after the hydrolysis of the above system are studied with XRD, FT-IR, TG/DSC, BET N_2 adsorption/ desorption and SEM methods to investigate their textural properties. The photocatalytic effectiveness of samples was investigated with Fluorescence Terephthalic acid probe method and UV/ Vis DRS. The capability of the materials on the removal of gas (NO) and liquid (Azo dyes) pollutants, was

also studied. The azo- dyes which were choosed are Auramine- O (cationic) and Direct Yellow- 12 (anionic).

The first step, of the experimental procedure, was the CMC evaluation of both surfactants in the Methanol solution. After that, we start constructing the emulsion by adding DEA and an amount of Ti(OPr)_4 . We control the size of the micelle by controlling the octane amount in the O/W system. The samples produced were Aerosol- OT containing (AOT) and Sodium Dodecyl Sulfate containing (SDS), were tested and compared to an industrial/ commercial photocatalyst (Degussa P25 sample) and samples produced simply by hydrolysis of isopropoxide (TIP samples).

TIP samples were biphasic (anatase/ rutile) TiO_2 and presented hysteresis loops characteristic for non-porous materials with ssa were between 20 and 80 m^2/g . TIP samples showed low photocatalytic activity in liquid environment and mediocre in gas. This is due to the O_2 radical formation that can be produced mostly from rutile.

AOT and SDS samples were monophasic (anatase) TiO_2 showed a mesoporous structure with ssa between 100- 250 m^2/g . SEM images showed rough surfaces and XRD analysis showed medium size crystallites. AOT and SDS samples showed good results on both gas and liquid pollutants degradation. According to the results samples AOT and SDS can remove nearly 100% the dyes in 120 minute time and convert ~70% of NO. Their photocatalytic activity is attributed to big amount of OH radicals which can be produced and to their great ssa. The size of the micelle seems to affect the photocatalytic activity i.e. high micelle size shows better degradation ability. AOT and SDS samples show better activity than the commercial produced P25.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από τη δεκαετία του 1960 έχει ξεκινήσει να γίνεται λόγος για τα περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζει ο πλανήτης μας. Τα προβλήματα αυτά, τα οποία έχουν διογκωθεί τους 3 τελευταίους αιώνες, πηγάζουν στην αλόγιστη χρήση των φυσικών πόρων της γης και στην εξέλιξη της επιστήμης που επιβάλλει το κέρδος έναντι της οικολογίας, υστερώντας σημαντικά στον τομέα της απορρύπανσης και της περιβαλλοντικής προστασίας.

Οι απαιτήσεις της εποχής για νέα και περισσότερα προϊόντα που θα καλύψουν τις ανάγκες της σύγχρονης αγοράς έχουν παράλληλα δημιουργήσει ένα αυξημένο πρόβλημα καταστροφής ή εναπόθεσης των αποβλήτων. Η επεξεργασία των υγρών και αέριων ρύπων βασίζεται σε χημικές, φυσικές, βιολογικές ή μηχανικές διεργασίες είτε σε συνδυασμό αυτών.

Κατά τη δεκαετία του 1990 η ενασχόληση του ΟΗΕ με την αντιμετώπιση της πλανητικής κλιματικής αλλαγής οδήγησε στο Πρωτόκολλο του Κιότο, μια διεθνή συνθήκη η οποία στοχεύει στη μείωση των ρυθμών εκπομπής αερίων θερμοκηπίου, προκειμένου να προληφθεί η όξυνση της παγκόσμιας υπερθέρμανσης, χωρίς να μειωθούν ωστόσο οι ρυθμοί οικονομικής ανάπτυξης. Έτσι, κατά το πρωτόκολλο, τα κράτη που επιθυμούν να συνεχίσουν παραγωγικές δραστηριότητες οι οποίες οδηγούν σε περιβαλλοντική υποβάθμιση είναι υποχρεωμένα να αγοράσουν αντίστοιχα δικαιώματα εκπομπής αερίων θερμοκηπίου, στο πλαίσιο ενός «εμπορίου ρύπων». Το πρωτόκολλο έχει τεθεί μερικώς σε ισχύ από το 2005, χωρίς ως τώρα σημαντικά αποτελέσματα, ενώ έχει δεχθεί κριτική για αναποτελεσματικότητα.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) την τελευταία δεκαετία έχει κάνει σημαντικά βήματα στον τομέα της μείωσης των εκπομπών ρύπων σε αέρια και υδατικά συστήματα. Μια από τις οδηγίες της (1999/30/EC) κατοχυρώνει ανώτατα όρια για τις συγκεντρώσεις των οξειδίων του θείου και του αζώτου [1]. Οι διάφορες βιομηχανίες υπό τον φόβο μιας οικολογικής και οικονομικής καταστροφής είναι πλέον υποχρεωμένες να διαχειριστούν αυτό το πρόβλημα επενδύοντας σε νέες τεχνολογίες αντιρύπανσης. Μια από αυτές είναι η κατεργασία των ρυπαντών με ετερογενή φωτοκατάλυση.

Η φωτοκατάλυση, τα τελευταία χρόνια, θεωρείται ως μια από τις πιο ελπιδοφόρες τεχνολογίες αντιρύπανσης για την πλήρη καταστροφή ή εξάλειψη οργανικών ρυπαντών όπως τα αζωχρώματα ή οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες [2-5]. Η ετερογενής φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών/ αέριων αποβλήτων αποτελεί μια από τις εφαρμογές του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, το οποίο εμφανίζεται κατά τη διάρκεια φωτισμού της επιφάνειας ενός ημιαγωγού σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η αποτελεσματικότητά της βασίζεται, κυρίως, στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) οι οποίες αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο (δυναμικό οξειδωσης 2,8 V) μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον.

Η φωτοκατάλυση ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών (καθαρές τεχνολογίες) και ανήκουν στην μέθοδο των προηγμένων οξειδωτικών διεργασιών (Advanced Oxidation Processes/ AOP). Το κοινό τους γνώρισμα είναι η χρήση πολύ δραστικών ριζών που χρησιμεύουν στην διάσπαση των τοξικών ουσιών σε λιγότερο ή ακόμη και καθόλου επιβλαβείς. Οι AOP λύνουν εν ολίγοις το πρόβλημα της αποθήκευσης των ρυπαντών που προκύπτει από τεχνικές μεταφοράς μάζας (π.χ. ενεργός άνθρακας), ενώ

ταυτόχρονα μπορούν να δράσουν και να είναι αποτελεσματικές ακόμη και σε συγκεντρώσεις της τάξης μερικών ppb ή ppm [6]. Οι AOPs χωρίζονται γενικά ως εξής:

- 1) Χημικές οξειδωτικές με βάση τα O_3 , O_3/H_2O_2 , H_2O_2/Fe^{3+}
- 2) Φωτοχημικές με βάση τα O_3/UV , H_2O_2/UV
- 3) Φωτοκαταλυτικές με βάση τα TiO_2/UV , $H_2O_2/Fe^{3+}/UV$

Μεγάλη εφαρμογή τα τελευταία χρόνια βρίσκει η τεχνολογία που βασίζεται στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες ορισμένων ημιαγωγών όπως τα ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , CdS , WO_3 , TiO_2 κ.α. Από αυτή την κατηγορία το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν ZnO και το TiO_2 καθώς και οι συνδυασμοί μεταξύ τους ή με άλλους ημιαγωγούς ή μέταλλα (Pt, Ag, Cu) ή αμέταλλα (F, N, S) [7-12].

Σημαντικό ρόλο στην φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO_2 διαδραματίζουν οι δομικές του ιδιότητες, όπως η κρυσταλλικότητα, οι κρυσταλλικές φάσεις, η ειδική επιφάνεια και το μέγεθος σωματιδίων του [13-15]. Το κλειδί πάντως για την αύξηση της δραστηριότητας του φωτοκαταλύτη είναι η ευκολία στο άνοιγμα οπών ηλεκτρονίων (electron holes) ή η ικανότητα δημιουργίας νέων οπών σ' όλη την επιφάνεια του υλικού [6, 16-19].

Οι σημερινοί βιομηχανικοί φωτοκαταλύτες γενικά έχουν πολύ μικρή ειδική επιφάνεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρουσιάζουν χαμηλή προσροφητικότητα σε ρυπαντές άρα και χαμηλότερη ικανότητα διάσπασης αυτών. Το μειονέκτημα αυτό θα μπορούσε να λυθεί εάν ο καταλύτης αποκτούσε μια μεσοπορώδη δομή. Μεσοπορώδες TiO_2 έχει στο παρελθόν παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας κάποια επιφανειοδραστικά ή πολυμερή σαν μήτρα [20-

25]. Τα νέα υλικά που σχηματίστηκαν έδειξαν τις περισσότερες φορές αυξημένη ειδική επιφάνεια, καλύτερη κρυστάλλωση και αποτελεσματικότητα στη διάσπαση ρυπαντών.

Αρκετές μέθοδοι παρασκευής έχουν προταθεί για την παρασκευή πιο αποδοτικών φωτοκαταλυτών. Τέτοιες είναι η κλασσική μέθοδος θεικών, η μέθοδος των χλωριούχων, η, sol-gel, η υδροθερμική, η μέθοδος συμπύκνωσης αερίου και η μέθοδος των γαλακτωμάτων [26-31].

Τα γαλακτώματα όπου η μια φάση είναι πολική (W) (π.χ. υδατική) και η δεύτερη φάση είναι ένα μη πολικό ή ελάχιστα πολικό υγρό (π.χ. βενζόλιο, χλωροφόρμιο, επτάνιο, οκτάνιο) που χαρακτηρίζεται ως έλαιο (O) παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον και είναι αρκετά διαδεδομένα. Οι φάσεις αυτές σχηματίζουν δυο τύπους γαλακτωμάτων: (i) διασπορά ελαίου σε νερό (O/W) όπου εν διασπορά φάση είναι το έλαιο και διασπείρουμε το νερό και (ii) αντίστροφα διασπορά νερού σε έλαιο (W/O). Και στις δυο περιπτώσεις η μη συνεχής φάση σχηματίζει σταγόνες που σταθεροποιούνται από τα μόρια του επιφανειοδραστικού καθώς καταλαμβάνουν όλη την επιφάνεια της σταγόνας έχοντας στρέψει το πολικό τους μέρος προς το νερό και την μη πολική αλυσίδα στο έλαιο. Στο σύστημα αυτό μπορούν να διασπαρθούν μεταλλοϊόντα ή άλλα πολυμερή σχηματίζοντας κάθε φορά τις προσδοκώμενες δομές.

Σκοπός λοιπόν αυτής της εργασίας είναι η παρασκευή ο χαρακτηρισμός και η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας νανοδομημένου TiO_2 με την επίδραση δυο επιφανειοδραστικών των AOT και SDS σε σύστημα μικρογαλακτώματος O/W.

2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Με τον όρο φωτοκατάλυση εννοούμε στη φωτοχημεία την ενεργοποίηση μιας χημικής αντίδρασης από φωτόνια μιας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, τα οποία παίζουν το ρόλο του καταλύτη. Στις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές διεργασίες με πορώδη καταλύτη σύμφωνα με τους Houghen και Watson πραγματοποιείται η εξής διαδικασία [32, 33]:

Α) μεταφορά μάζας (εξωτερική διάχυση) της μη επιθυμητής ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη.

Β) μεταφορά μάζας (εσωτερική διάχυση) από το εξωτερικό του καταλύτη προς τους πόρους με μοριακή ροή τύπου Knudsen.

Γ) χημειορόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη.

Δ) χημική αντίδραση στους πόρους του καταλύτη.

Ε) εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης.

Στ) μεταφορά των προϊόντων στην επιφάνεια του καταλύτη και από εκεί στον κύριο όγκο της αέριας/ υγρής φάσης.

Ζ) απομάκρυνση της προσροφημένης ουσίας από τον καταλύτη και επαναχρησιμοποίηση αυτού (ανάκτηση).

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται σε μια τέτοια διεργασία είναι συνήθως στερεός ημιαγωγός που ευαισθητοποιείται από την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Αυτή η ακτινοβολία δημιουργεί σε όλη τη μάζα του καταλύτη είτε θετικές οπές (holes – h^+) είτε τον «αναγκάζει» να αποβάλλει ηλεκτρόνια (e^-). Τα ζεύγη φορτίων (h^+ , e^-) που προκύπτουν καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τα προσροφημένα στον καταλύτη μόρια.

Οι συνθήκες αυτές είναι αρκετές ώστε να δημιουργήσουν τις απαραίτητες προϋποθέσεις για μια οξειδοαναγωγική αντίδραση διάσπασης τοξικών ενώσεων σε λιγότερο ή ακόμη και καθόλου επιβλαβείς. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονίσουμε και τη σημασία που διαδραματίζει η ειδική επιφάνεια (ssa) του καταλύτη, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι αυτή τόσο πιο πολλά μόρια του ρύπου απορροφούνται οπότε αυξάνεται το εύρος και η αποδοτικότητα μιας καταλυτικής διεργασίας.

Η φωτοκατάλυση έχει προταθεί ως μια πολύ αξιόπιστη διεργασία απομάκρυνσης τοξικών ουσιών από μολυσμένο ή πόσιμο νερό. Έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για διάσπαση οργανοχλωριωμένων ενώσεων, φυτοφαρμάκων/ ζιζανιοκτόνων, χρωμάτων, απορρυπαντικών/ απολυμαντικών ουσιών. Τα κύρια προϊόντα των διασπάσεων αυτών είναι νερό, διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και διάφορα ανόργανα οξέα [34-38]. Το 1998 η υπηρεσία περιβαλλοντικής προστασίας (Environmental Protection Agency- EPA) των ΗΠΑ κατέγραψε περισσότερες από 800 ενώσεις που μπορούν να διασπαστούν με φωτοκαταλυτικές διεργασίες [34].

2.1. Μηχανισμός της Φωτοκατάλυσης.

Η φωτοκαταλυτικές διεργασίες βασίζονται στην διέγερση ημιαγωγών όπως οι TiO_2 , ZnO , ZnS , Fe_2O_3 , CdS , SnO_2 , WO_3 κ.α., με ακτινοβολία. Οι ημιαγωγοί (Semiconductors, SC) αυτοί έχουν τέτοια ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ώστε όταν φωτόνια κάποιας ενέργειας «πέσουν» πάνω τους, διεγείρουν ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους (valance band/ VB) τα οποία μεταπίπτουν στη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band/ CB) δημιουργώντας θετικές οπές –κενότητες ηλεκτρονίων (electron holes/ h^+) και απελευθερώνουν ηλεκτρόνια (e^-) σύμφωνα με την αντίδραση 2.1.1.



Οι ιδιότητα αυτή οφείλεται στις κενότητες αμετάλλων πάνω στο κρυσταλλικό πλέγμα των ημιαγωγών. Οι οπές που δημιουργούνται στη ζώνη σθένους (h_{vb}^+), ανάλογα με τον ημιαγωγό και το pH, έχουν δυναμικά από 1,0 μέχρι 3,5 eV και είναι ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Αντίθετα τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (e_{cb}^-) έχουν δυναμικά από 0,5 μέχρι 1,5 eV και είναι ισχυρά αναγωγικά μέσα. Τα φορτία αυτά είναι εξαιρετικά ευκίνητα και μπορούν μέσω διάχυσης να βρεθούν στην επιφάνεια όπου και αντιδρούν με τα εκεί υπάρχοντα μόρια ή ενώσεις [39]. Ο τρόπος δράσης τους ποικίλει ανάλογα με τις ενώσεις ή μόρια που περιβάλλουν ή προσροφούνται στην επιφάνεια του ημιαγωγού, καθώς μπορούν να συνδυαστούν ή να αντιδράσουν με αυτά σχηματίζοντας ιδιαιτέρως δραστικά προϊόντα [40, 41]. Είναι δυνατόν για παράδειγμα οι οπές να συνδυαστούν οξειδώνοντας απευθείας τους προσροφημένους ρύπους (Εξ 2.1.2) ή να δημιουργήσουν μέσω αντιδράσεων τις πολύ δραστικές ρίζες υδροξυλίου (Εξ 2.1.3, 2.1.4).

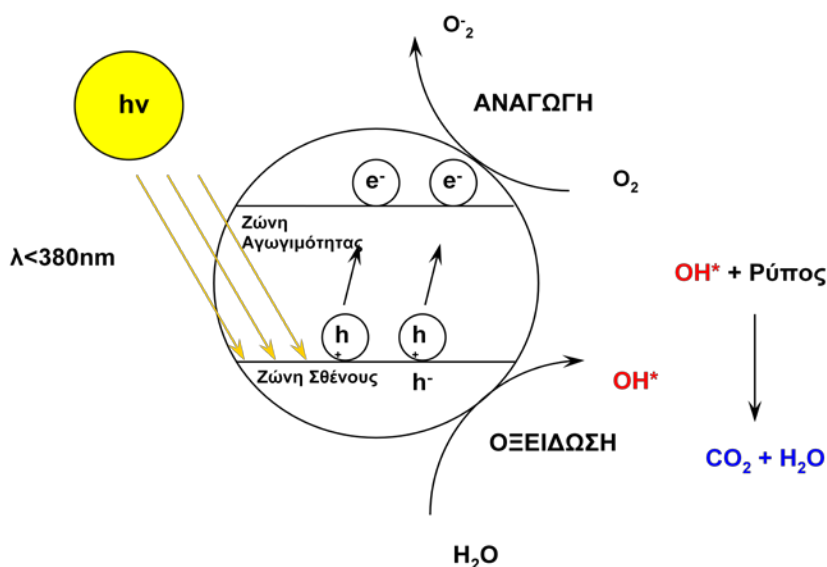




Τα ηλεκτρόνια είναι πιο ευκίνητα και μπορούν να συμμετάσχουν σε ένα μεγάλο αριθμό αναγωγικών αντιδράσεων που έχει δυο πολύ δραστικά προϊόντα, τις ρίζες υπεροξειδίου ($\cdot O_2^-$) και τις ρίζες υδροξυλίου ($\cdot OH$). Ο μηχανισμός σχηματισμού των ριζών αυτών περιγράφεται παρακάτω:



Συνοπτικά ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης απεικονίζεται στο σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1.: Γενικός Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης.

Μόνο οι ουσίες που είναι προσροφημένες στην επιφάνεια του καταλύτη μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τις δραστικές ομάδες ($\text{OH}^\bullet$, $\text{O}_2^\bullet$). Συνήθως οι αντιδράσεις διάσπασης οργανικών ρύπων ξεκινούν με ανοδική αντίδραση (οξειδωση), ενώ είναι πολύ λίγες αυτές που ξεκινούν με καθοδική [42, 43].

Η διάχυση των ηλεκτρονίων και των οπών μπορεί να καταλήξει σε ανασυνδιασμό αυτών. Με τον όρο ανασυνδιασμό εννοούμε την αμοιβαία εξουδετέρωση των ηλεκτρονίων και των οπών που έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή θερμότητας [16, 44]. Το φαινόμενο αυτό έρχεται να αντισταθμίσει αυτό της δημιουργίας φορτίων, έτσι η δράση ενός φωτοκαταλύτη εξαρτάται από το ρυθμό με τον οποίο δημιουργούνται και εξουδετερώνονται αυτά τα φορτία. Γενικά σε καταλύτες όπου η εξουδετέρωση πραγματοποιείται σε μικρό

χρόνο ($t < 0,1\text{ns}$) δεν μπορεί να γίνει καμία άλλη αντίδραση. Αντίθετα στο TiO_2 ο χρόνος ζωής των φορτίων είναι περίπου 250ns καθιστώντας το ιδανικό φωτοκαταλύτη [18].

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις θεωρούνται γενικά ασφαλείς για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Η μέγιστη ένταση της UV ακτινοβολίας εξωτερικού χώρου είναι περίπου 1mW/cm^2 ενώ σε εσωτερικό από λαμπτήρα φθορισμού είναι $\sim 1\mu\text{W/cm}^2$. Στις εντάσεις αυτές τα παραγόμενα δραστικά είδη ($\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$) έχουν πολύ μικρές συγκεντρώσεις και θεωρούνται γενικά αβλαβή για τον άνθρωπο.

2.2. Κινητική της Φωτοκατάλυσης

Κάθε φωτοκαταλυτική διεργασία είναι σύνθετη και αποτελείται από παράλληλες και διαδοχικές αντιδράσεις. Διάφοροι ερευνητές προσπάθησαν να δημιουργήσουν ένα απλουστευμένο μοντέλο που να περιγράφει την μετατροπή ενός αντιδρώντος (Α) σε διάφορα προϊόντα (Β) κατόπιν προσβολής του από τα παραγόμενα δραστικά είδη [45].

Η κινητική της αντίδρασης περιγράφεται από την εξίσωση Langmuir (Εξ. 2.2.1), όπως φαίνεται παρακάτω.

$$u = \frac{kKC}{1+KC} \quad (2.2.1)$$

Όπου k : σταθερά ταχύτητας διάσπασης

K : σταθερά προσρόφησης αντιδρώντος στην επιφάνεια του καταλύτη

C : συγκέντρωση αντιδρώντος

Λαμβάνοντας υπόψιν τον σχηματισμό δραστικών ειδών λόγω προσρόφησης μοριακού οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη κατά την ακτινοβολήση καταλήγουμε σε κινητική Langmuir- Hinshelwood (εξ. 2.2.2.) :

$$u = k_2 \frac{C_{O_2} C_A K_{O_2} K_A}{(1 + K_A C_A + K_{O_2} C_{O_2})^2} \quad (2.2.2)$$

Όπου k_2 : σταθερά ταχύτητας διάσπασης

K : σταθερά προσρόφησης αντιδρώντος (A) και μοριακού οξυγόνου (O_2) στην επιφάνεια του καταλύτη

C : συγκέντρωση αντιδρώντος (A) και μοριακού οξυγόνου (O_2) στην επιφάνεια του καταλύτη

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι η κινητική της φωτοκατάλυσης εξαρτάται από:

- Την συγκέντρωση του καταλύτη.
- Την αρχική συγκέντρωση του ρύπου.
- Τη συγκέντρωση του οξυγόνου στο μέσο αντίδρασης

Μελέτες έχουν δείξει επίσης ότι η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνει εκθετικά μέχρι ένα σημείο από το οποίο και μετά οποιαδήποτε αύξηση των συγκεντρώσεων δεν μεταβάλλει ουσιαστικά την ταχύτητα [46]. Υπερβολικά μεγάλη συγκέντρωση καταλύτη μειώνει την ταχύτητα καθώς περιορίζει την διείσδυση της ακτινοβολίας στο εσωτερικό του διαλύματος. Στη συνέχεια θα γίνει μια ανάλυση σχετικά με τον τρόπο που επιδρούν οι παραπάνω παράγοντες στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκατάλυση.

Οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες και η απόδοσή τους εξαρτώνται τόσο από τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκειά τους όσο και από τα χαρακτηριστικά του καταλύτη και των υπό διάσπαση ουσιών.

2.3.1.: Συνθήκες της διεργασίας.

Ως συνθήκες διεργασίας εννοούμε τον περιβάλλοντα χώρο και τις ατμοσφαιρικές συνθήκες στις οποίες διεξάγεται η φωτοκατάλυση.

2.3.1.1.: Θερμοκρασία.

Η φωτοκατάλυση γενικά δεν επηρεάζεται από τη θερμοκρασία καθώς οφείλεται κυρίως στην προσπίπτουσα ακτινοβολία. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a / Activation Energy) πολλών φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι μεταξύ 10-60 kJ/mol για θερμοκρασίες από 0 έως 80 °C [47].

2.3.1.2.: Ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας

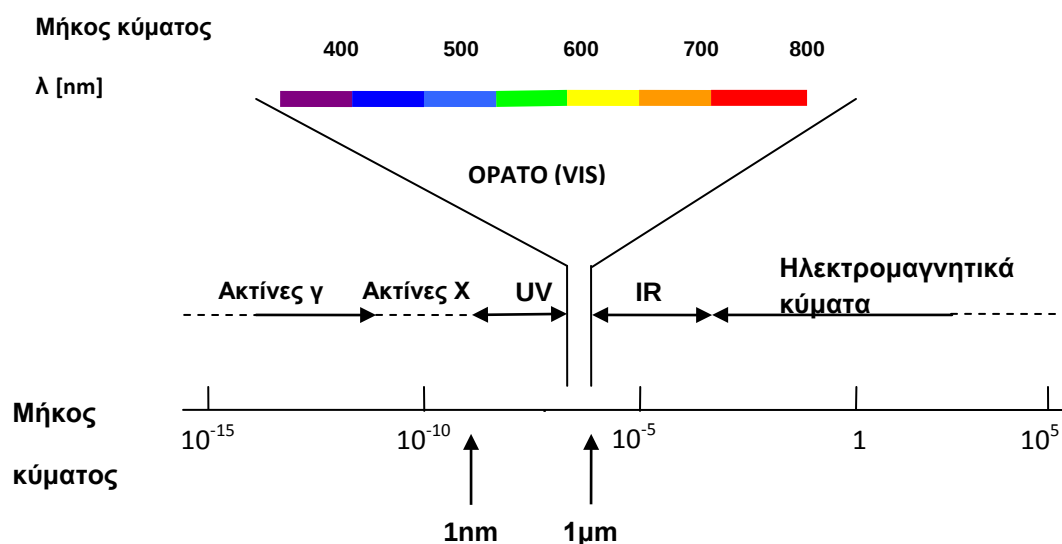
Υπάρχουν γενικά δυο κλίμακες έντασης της υπεριώδους ακτινοβολίας:

A) 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 [48].

B) Κλίμακα υψηλής έντασης ακτινοβολίας ($I > 25 \text{ mW/cm}^2$). Η παραγωγή φορτίων αυξάνεται με αύξηση της έντασης όμως η δέσμευσή τους στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις καθυστερεί με αποτέλεσμα μεγάλος αριθμός φορτίων να επανασυνδέεται και η ταχύτητα των φορτίων να μειώνεται [49].

2.3.1.3.: Τρόπος ακτινοβολίας των δειγμάτων

Ο τρόπος ακτινοβολίας διακρίνεται σε φυσικός (ηλιακή ακτινοβολία) ή τεχνητός. Στους περισσότερους ημιαγωγούς λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος ($E_g \sim 3.0$ eV) μόνο το υπεριώδες μέρος του ηλιακού φάσματος ($\lambda < 380$ nm) είναι ικανό να δημιουργήσει το ζεύγος φορτίων οπών – ηλεκτρονίων. Το υπεριώδες μέρος του ηλιακού φάσματος (βλ. σχήμα 2.3.1) που φτάνει στη γη είναι μόνο $\sim 5\%$ και συχνά είναι απαραίτητη η χρήση τεχνητής υπεριώδους ακτινοβολίας για κατάλυση σε εξωτερικούς χώρους [49].



Σχήμα 2.3.1.: Ηλιακή ακτινοβολία και φάσμα ορατού.

Το φυσικό φως που φτάνει σε εσωτερικούς χώρους δεν περιλαμβάνει υπεριώδη ακτινοβολία επειδή αυτή δεσμεύεται από τους υαλοπίνακες άρα καθίσταται ανεπαρκής για φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση. Τα τεχνητά μέσα ακτινοβολίας έχουν υψηλό κόστος παραγωγής και έχουν ωθήσει τους ερευνητές να στραφούν στην ενεργοποίηση των φωτοκαταλυτών σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (red shift). Η προσπάθεια αυτή έχει ως στόχο

την εκμετάλλευση του ορατού μέρους (VIS) του ηλιακού φωτός μέσω της μείωσης του ενεργειακού χάσματος. Η χρήση τέτοιων καταλυτών θα αποτελούσε φθηνή και οικολογική λύση για την αποκατάσταση μολυσμένων συστημάτων. Παρακάτω παρατίθενται διάφορες πατέντες από βιομηχανικά προϊόντα απορρύπανσης εσωτερικών χώρων.



Λαμπτήρες της εταιρίας O-Zone με επικάλυψη TiO_2 Ιονιστές Airpura με λάμπα UV και φίλτρο TiO_2

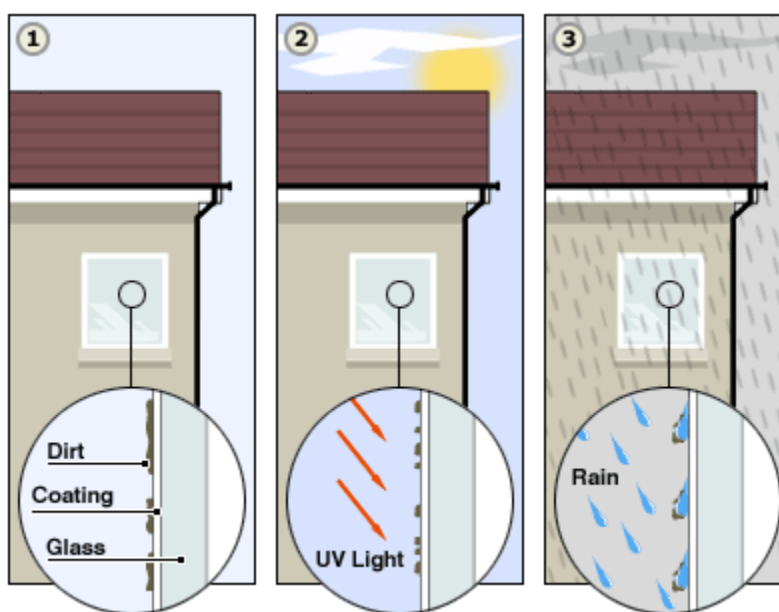
Σχήμα 2.3.2: Εφαρμοσμένη τεχνολογία στην επιστήμη της φωτοκατάλυσης.

2.3.1.4.: Μορφή του φωτοκαταλύτη

Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως σε μορφή σκόνης για την απορρύπανση αιωρημάτων λόγω της ευκινησίας τους και της μεγάλης επιφάνειας επαφής. Το μικρό όμως μέγεθος σωματιδίων τους ($<0,5 \mu\text{m}$) δημιουργήσε πρόβλημα στο διαχωρισμό του καταλύτη μετά τη διεργασία και την επαναχρησιμοποίησή του. Για το λόγο αυτό οι καταλύτες σταθεροποιούνται σε διάφορα μέσα όπως γυαλί, κεραμικά, ζεόλιθοι, οπτικές ίνες, quartz, silica gel, ίνες γυαλιού κ.α. Σταθεροποιώντας τις σκόνες μειώνεται η επιφάνεια επαφής άρα

και η απόδοση του καταλύτη όμως παράλληλα ισοσταθμίζεται αυτή η απώλεια μέσω της μείωσης του κόστους διαχωρισμού.

Στο σχήμα 2.3.3 φαίνεται η σταθεροποίηση τιτανίας ως στρώμα (λεπτό υμένιο πάχους ~15nm) πάνω σε γυαλί το οποίο χρησιμοποιείται ως αυτοκαθαριζόμενο τζάμι με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας. Η πατέντα αυτή βραβεύτηκε το 2004 από τη Βρετανική-βασίλικη Ακαδημία Μηχανικής (Royal Academy of Engineering).



Σχήμα 2.3.3.: Επικάλυψη γυαλιού με TiO_2 . Πατέντα της αγγλικής

εταιρίας Pilkington Active

2.3.1.5.: Παρουσία οξυγόνου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το μοριακό οξυγόνο ενισχύει την αποδοτικότητα των φωτοκαταλυτικών οξειδώσεων. Με αύξηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο περιβάλλον, αυξάνεται ο χρόνος ζωής των παραγόμενων φορτίων (e^- , h^+) καθώς τα μόρια οξυγόνου δρουν ως παγίδα ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας.

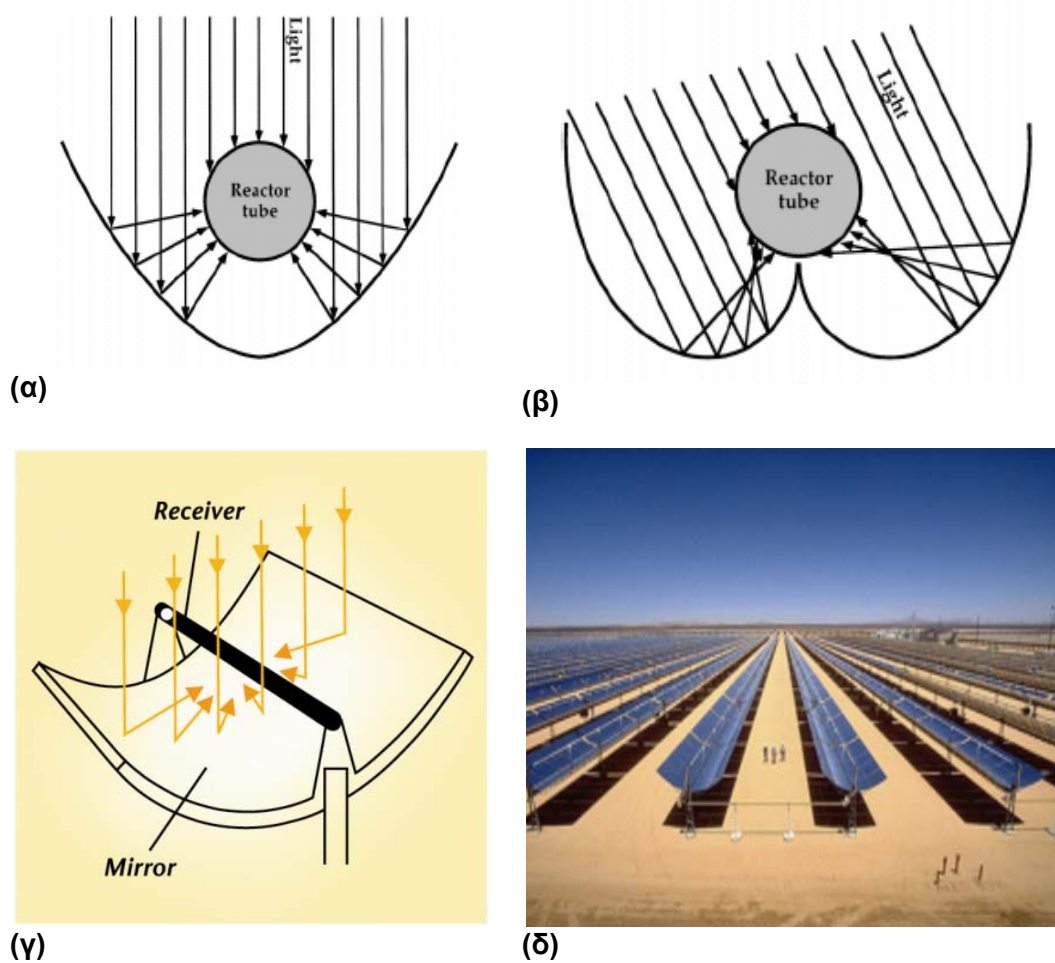
Για την ενίσχυση των οξειδωτικών διεργασιών διάσπασης, διοχετεύεται επίσης οξυγόνο υπό πίεση. Όταν η μερική πίεση του οξυγόνου (P_{O_2}) αυξάνει παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα ενεργών ριζών οξυγόνου που επιταχύνουν μια φωτοκαταλυτική διάσπαση. Έρευνες έδειξαν ότι η αύξηση της P_{O_2} από 5 σε 186 kPa ενίσχυσε την διάσπαση της 3,4-δichλωροφενόλης από 16% σε 94% στον ίδιο χρόνο [50].

2.3.1.6.: Φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες

Οι φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες χωρίζονται σε δυο τύπους, α) αντιδραστήρες με χρήση τεχνητού φωτός (UV-ακτινοβολία) και β) αντιδραστήρες με χρήση ηλιακού φωτός (UV-Vis ακτινοβολία). Ο σχεδιασμός τους γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να μην αντιμετωπίζουν προβλήματα σε σχέση με τη φύση της αντίδρασης (τρόπος διεξαγωγής, μηχανισμός, προϊόντα), την φύση του καταλύτη (βλ. 2.3.2.3) καθώς επίσης και την ενεργειακή τροφοδότησή τους.

Οι δυο πιο συνηθισμένοι τύποι αντιδραστήρων είναι οι παραβολικοί κοίλοι αντιδραστήρες (Parabolic Trough Reactors/ PTR), και οι σύνθετοι παραβολικοί αντιδραστήρες συλλογής ακτινοβολίας (Compound Parabolic Collecting Reactor/ CPCPR) που αποδίδονται στο σχήμα 2.3.4 (α-δ). Οι πρώτοι είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι

λόγω της απλής κατασκευής τους και της σχετικά καλής εστίασης που προσδίδουν. Σε μεγάλη κλίμακα οι αντιδραστήρες PTR χρησιμοποιούνται για την απορρόπηση νερού που προορίζεται για μεγάλα αστικά κέντρα και καλλιέργειες [51, 52].



Σχήμα 2.3.4.: Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα PTR (α,γ), CPCR (β) και συστοιχίας αντιδραστήρων PTR στην Καλιφόρνια (Η.Π.Α.) για κατεργασία πόσιμου νερού (δ).

2.3.2.: Χαρακτηριστικά Καταλύτη/ Ρύπων

Η αποδοτικότητα μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας εξαρτάται εκτός από τα τεχνικά χαρακτηριστικά και στις φυσικοχημικές ιδιότητες τόσο του καταλύτη όσο και των υπό διάσπαση ρύπων.

2.3.2.1.: Φύση και συγκέντρωση των ρύπων

Γενικά η φωτοκατάλυση εφαρμόζεται σε αέριους, υγρούς ρύπους ή σε διαλύματα αυτών. Η φωτοκατάλυση μέχρι στιγμής έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων (φυτοφάρμακα, αζωχρώματα), αερίων ρύπων (NO, SO) καθώς επίσης και βιολογικών (βακτήρια, άλγη κ.α.). Η συγκέντρωση των ρύπων πρέπει να είναι μικρότερη της 1 g/L. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις ρύπων η φωτοκατάλυση δεν είναι αποδοτική και απαιτείται η πρωτογενώς απομάκρυνση των ρύπων με άλλες τεχνικές. Τέτοιες είναι η διήθηση, η απόσταξη, η επίπλευση, η κροκίδωση/ ιζηματοποίηση, τα φίλτρα ενεργού άνθρακα, η αφαλάτωση κ.α. [19, 53].

2.3.2.2.: pH της διεργασίας

Το pH του διαλύματος είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη. Το TiO_2 είναι ημιαγωγός που παρουσιάζει επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά [6]. Αλλαγές στο pH του διαλύματος του TiO_2 έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στην σταθερότητα και την κατανομή των επιφανειακών του φορτίων.

Το ισοηλεκτρικό σημείο για τον ανατάση ορίζεται σε pH~5,2 ενώ για το ρουτίλιο είναι αντίστοιχα ~4. Γενικά πάντως ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής και τις κρυσταλλικές φάσεις που περιέχει το TiO_2 έχει ισοηλεκτρικό σημείο στην περιοχή pH 3,8-8,1 [54]. Για το

βιομηχανικό προϊόν Degussa P25 το ισοηλεκτρικό σημείο βρίσκεται κοντά σε $\text{pH} \sim 6,3$. Για $\text{pH} < 6,3$ η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται θετικά ενώ για $\text{pH} > 6,3$ αρνητικά. Ανάλογα λοιπόν, με τις συνθήκες οι υδροξυλικές ομάδες που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη πρωτονιώνονται ή αποπρωτονιώνονται [55, 56]. Στις αντιδράσεις 2.3.1 και 2.3.2 φαίνεται η φόρτιση της επιφάνειας του καταλύτη P25 θετικά και αρνητικά αντίστοιχα.



Ανάλογα με τον τύπο του ρύπου η τιμή του pH μπορεί να έχει θετική ή αρνητική επίδραση στη διάσπασή τους. Η αλλαγή του pH κατά μια μονάδα, σύμφωνα με το νόμο του Nernst μπορεί να προκαλέσει μεταβολή του δυναμικού κατά -59mV . Το δυναμικό αυτό αφορά το ύψος της ζώνης σθένους και επηρεάζει τη δημιουργία φορτίων, άρα και την πορεία της αντίδρασης.

Η ύπαρξη αντίθετων φορτίων στην επιφάνεια ρύπου- καταλύτη δημιουργεί καλύτερες συνθήκες πρόσδεσης του ρύπου στον καταλύτη άρα και πιο αποδοτική διάσπαση. Αντίθετα παρουσία ιόντων όπως Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} κ.α. προσροφόνται στην επιφάνεια του καταλύτη στο αντίστοιχο pH και εμποδίζουν τη φωτοκατάλυση [55].

2.3.2.3.: Φύση του καταλύτη.

Η επιλογή του φωτοκαταλύτη είναι ίσως το βασικότερο συστατικό για την επιτυχή έκβαση της διεργασίας. Οι απαιτήσεις για ένα καταλύτη είναι πολλές όπως: κατάλληλες φυσικές/ μηχανικές ιδιότητες, σταθερότητα/ ανθεκτικότητα χαμηλό κόστος παρασκευής και δυνατότητα ανάκτησης.

Στην φωτοκατάλυση χρησιμοποιούνται κυρίως ημιαγωγοί όπως TiO_2 , ZnO , ZnS , KnbO κ.α. συνδυασμός αυτών μεταξύ τους ή με άλλα μέταλλα ή αμέταλλα αλλά και φθηνότερα υλικά (π.χ. Υδροξυαπατίτητης, $\text{HA/ Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) τα οποία μπορούν να δράσουν και ως αντιβακτηριακά υλικά [57-60].

Ο πιο συνηθισμένος φωτοκαταλύτης είναι το TiO_2 λόγω των εξαιρετικών φυσικοχημικών του ιδιοτήτων των πολλών εφαρμογών που παρουσιάζει αλλά και της ευκολίας και του χαμηλού του κόστους παραγωγής. Ορισμένα από τα πιο διαδεδομένα εμπορικά προϊόντα τιτανίας είναι το Degussa P25 (75% Anatase, 25% Rutile), το Hombikat UV-100 (100% Anatase), το Humei TiPac R-902 (100% Rutile), το Du Pont TiPure R101, το Tronox CR-834 κ.α. Αναλυτικά οι παράγοντες που επηρεάζουν την δραστικότητα του TiO_2 θα μελετηθούν παρακάτω.

2.4. Τιτάνιο

Το τιτάνιο (Ti) ανακαλύφθηκε στη Αγγλία από τον William Gregor το 1791 και πήρε το όνομα του από τον Γερμανό χημικό Martin Heinrich Klaproth προς τιμήν των Τιτάνων της αρχαίας ελληνικής μυθολογίας. Σήμερα αποτελεί το 4^ο πιο διαδεδομένο μέταλλο (μετά τα αργίλιο, σίδηρο, μαγνήσιο) και το 9^ο πιο διαδεδομένο στοιχείο του στερεού φλοιού της Γης.

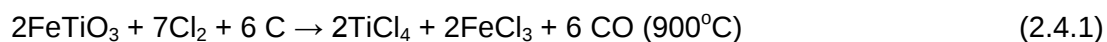
Το τιτάνιο παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στο ορυκτό Ιλμενίτη (Fe/TiO_3). Από τότε συναντάται και σε άλλα ορυκτά ή μεταλλεύματα όπως ο ρουτίλιος, ο ανατάσης, ο μπρουκίτης, ο περοβσκίτης (CaTiO_3), ο τιτανίτης (CaTiSiO_5) λευκοξένιος καθώς και σε πολλά σιδηρομεταλλεύματα.

Periodic Table of Elements

1A																		2																	
1																		2																	
H																		He																	
IIA																																			
3																		4																	
Li																		Be																	
11																		12																	
Na																		Mg																	
IIIB																		VIB																	
19																		20																	
K																		Ca																	
37																		38																	
Rb																		Sr																	
55																		56																	
Cs																		Ba																	
87																		88																	
Fr																		Ra																	
104																		105																	
Rf																		Ha																	
106																		107																	
108																		109																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
110																		110																	
11																																			

Σχήμα 2.4.1.: Θέση του τιτανίου στον περιοδικό πίνακα.

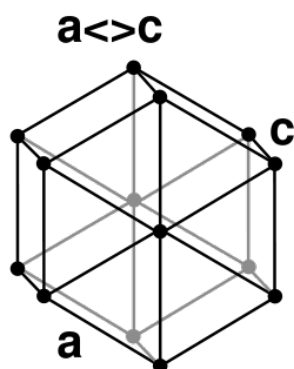
Μια από τις πρώτες μεθόδους που εφαρμόστηκαν στη βιομηχανία για την απομόνωση του τιτανίου είναι η φρύξη του ορυκτού ιλμενίτη με ανθρακικό σίδηρο προς παραγωγή του FeTiO_3 που εν συνέχεια ανάγεται προς μεταλλικό Ti (Εξ. 2.4.1, 2.4.2).



Το Ti^{3+} παράγεται από διάλυση του μεταλλικού τιτανίου σε όξινες συνθήκες. Το Ti^{3+} μπορεί να υδρολυθεί πάρα πολύ εύκολα και να σχηματίσει το Ti^{4+} σύμφωνα με την αντίδραση (2.4.3).



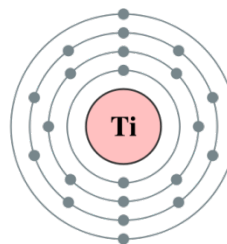
Περαιτέρω υδρόλυση του $Ti(OH)_2^{2+}$ παρουσία $HClO_4$ 1M οδηγεί στην παραγωγή του άνυδρου TiO_2 [61].



Μοναδιαία κυψελίδα μεταλλικού Ti

22: Titanium

2,8,10,2



Ηλεκτρονιακή Διαμόρφωση του Ti

Σχήμα 2.4.2.: Χαρακτηριστικά δομής του μεταλλικού Ti.

Το τιτάνιο ($Z=22$) ανήκει στην ομάδα IV_B του περιοδικού πίνακα. Έχει 2 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα (v) και άλλα δυο στην αμέσως προηγούμενη d στιβάδα ($v-1$). Η απώλεια των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων οδηγεί στην οξειδωτική κατάσταση Ti^{4+} . Η ηλεκτρονιακή του διαμόρφωση εμφανίζεται παρακάτω ενώ απεικονίζεται και στο σχήμα 2.4.2

K: 2 $1s^2$

L: 8 $2s^2 2p^6$

M: 10 $3s^2 3p^6 3d^2$

N: 2 $4s^2$

Το μεταλλικό τιτάνιο είναι παραμαγνητικό και κρυσταλλώνει σε εξαγωνικό σύστημα (βλ. σχήμα 2.4.2). Έχει ατομικό βάρος 47,867 και πυκνότητα $d = 4,506 \text{ g/cm}^3$. Τα πρώτα προϊόντα που παράχθηκαν από τιτάνιο ήταν σύρματα, φύλλα και ράβδοι.

Το τιτάνιο, επειδή συνδυάζει μικρό βάρος και ανθεκτικότητα στη διάβρωση, χρησιμοποιείται σε πολλά προϊόντα καθημερινής χρήσης όπως τρυπάνια, ποδήλατα, μπαστούνια του γκολφ, ρολόγια χειρός, φορητοί υπολογιστές, κοσμήματα, κινητά τηλέφωνα. Σχηματίζει ανθεκτικά και ελαφρά κράματα με πολλά άλλα μέταλλα όπως με το σίδηρο, το αργίλιο, το βανάδιο, το μολυβδαίνιο κ.ά. Τα κράματα αυτά χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην αεροδιαστημική βιομηχανία για την κατασκευή κινητήρων, πυραύλων και διαστημικών οχημάτων. Επίσης χρησιμοποιούνται σε στρατιωτικές και βιομηχανικές εφαρμογές, στην πετροχημική βιομηχανία, σε μονάδες αφαλάτωσης, χαρτοποιίας, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στη γεωργία, στην ιατρική για την κατασκευή ορθοπεδικών υλικών, στην οδοντιατρική για την κατασκευή εμφυτευμάτων κλπ.

Από τη δεκαετία του 1950, πρώτη η Σοβιετική Ένωση ανακάλυψε στρατιωτικές χρήσεις για το τιτάνιο, χρησιμοποιώντας το στην κατασκευή υποβρυχίων. Την ίδια εποχή, οι Η.Π.Α. διαπίστωσαν επίσης τη χρησιμότητα του μετάλλου ειδικά στην κατασκευή κινητήρων αεροσκαφών. Από τη δεκαετία του 1960 οι επιστήμονες ανακάλυψαν πάρα πολλές χρήσεις

του τιτανίου παρόλο που το καθαρό μέταλλο εξακολουθεί να χρησιμοποιείται κυρίως στην αεροναυπηγική [62, 63]

2.5. Διοξείδιο του Τιτανίου.

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη ένωση του τιτανίου. Στη φύση απαντάται συνήθως στα ορυκτά ρουτίλιος, ανατάσης και μπρουκίτης σε ποσοστό ~90% ,στον ιλμενίτης (44-70%) ενώ στον λευκοξένιο (~80%).

Ο ρουτίλιος (σχήμα 2.5.1 (α)) είναι η πλέον σταθερή μορφή τιτανίας. Το όνομά του προέρχεται από το λατινικό “rutilus” που σημαίνει κόκκινος και οφείλεται στο κόκκινο χρώμα που αποκτά όταν τον διαπερνά δέσμη φωτός. Ο ρουτίλιος μπορεί να εμφανιστεί και με προσμίξεις όπως το ταντάλιο, το νιόβιο, ο κασσίτερος και το χρώμιο.

Ο μπρουκίτης (σχήμα 2.5.1 (β)) είναι ορυκτό το οποίο απαντάται συνήθως ενωμένο με άλλα όπως ο χαλαζίας, ο χαλκοπυρίτης και ο αιματίτης. Πήρε το όνομά του από τον Άγγλο γεωλόγο H. J. Brooke.

Ο ανατάσης ή οκταεδρίτης (σχήμα 2.5.1 (γ)) πήρε το όνομά του από την ελληνική λέξη “ανάτασις” λόγω του προεκταμένου κάθετου άξονα της μοναδιαίας κυψελίδας του σε σχέση με αυτόν του ρουτιλίου.



(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 2.5.1.: Ορυκτά TiO_2 . (α) Ρουτίλιος, (β) Μπρουκίτης, (γ) Ανατάσης, (δ) Ιλμενίτης.

Ο ιλμενίτης (σχήμα 2.5.1 (δ)) είναι ένα ασθενώς μαύρο σιδηρομαγνητικό ορυκτό που συναντάται σε μεταμορφωσιγενή και πυριγενή ορυκτά. Ο ιλμενίτης πήρε το όνομα του από το βουνό Ilmen της οροσειράς των Ουραλίων.

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι μια λευκή σκόνη (σχήμα 2.5.2). Απομονώνεται συνήθως από ορυκτά όπως ο ιλμενίτης και ο λευκοξένιος μετά από διύλιση με θειικό ή υδροχλωρικό οξύ και υδρόλυση των προϊόντων τους, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ και TiCl_4 αντίστοιχα.



Σχήμα 2.5.2.: Σκόνη TiO_2 .

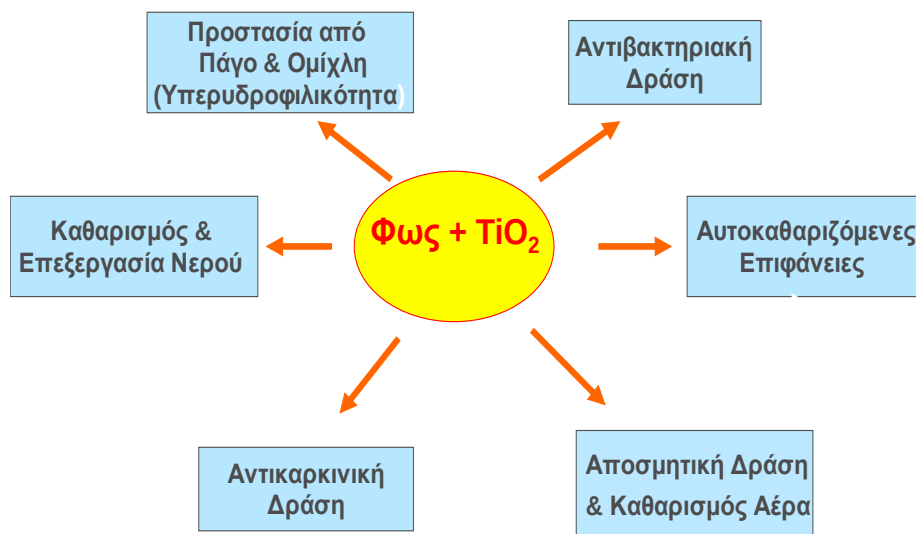
Οι κυριότερες χρήσεις του TiO_2 είναι η παραγωγή λευκών χρωστικών, οι ράβδοι συγκόλλησης, η παραγωγή μεταλλικού τιτανίου και η χρήση του ως ημιαγωγός σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

Ως λευκή χρωστική χρησιμοποιείται λόγω της λάμψης, του υψηλού δείκτη διάθλασης και της ανθεκτικότητας του στον αποχρωματισμό από την UV ακτινοβολία. Η δυνατότητα της προσθήκης του στα πλαστικά ως επικάλυψη ή χρώμα τα τελευταία χρόνια έχει ενισχύσει πολύ την παραγωγή του στις χώρες του αναπτυσσόμενου κόσμου. Το TiO_2 επίσης χρησιμοποιείται στην χαρτοβιομηχανία, στα μελάνια, στη βιομηχανία τροφίμων, στην κοσμητική, στη φαρμακοβιομηχανία κ.α.

Η ιδιότητά του ως ημιαγωγού που παρουσιάζει αγωγιμότητα μετά από ακτινοβολήση με UV ακτινοβολία επιτρέπει στο TiO_2 να συμμετάσχει σε μια σειρά από φωτοχημικές διεργασίες όπως [64-68]:

- παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (φωτοβολταϊκά)
- διάσπαση του νερού και παραγωγή υδρογόνου (water splitting)
- αναγωγή του CO_2 προς οργανικές ουσίες και οξυγόνο (artificial photosynthesis)
- δημιουργία υπερυδροφιλικών επιφανειών (superhydrophilicity)
- διάσπαση οργανικών ρύπων (photo-degradation).

Το διοξείδιο του τιτανίου έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον ως φωτοκαταλύτης για αποδόμηση και την μινεραλοποίηση οργανικών ενώσεων σε μολυσμένα υδάτινα και αέρια συστήματα. Έχει ήδη πρακτική εφαρμογή σε συστήματα καθαρισμού νερού και αέρα, σε αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες, αντιβακτηριακά φωτοκαταλυτικά πλακίδια κλπ. [49]. Οι κύριες εφαρμογές του TiO_2 ως φωτοκαταλύτης παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.5.3.



Σχήμα 2.5.3.: Χρήσεις TiO_2 ως φωτοκαταλύτη.

2.5.1.: Μορφές και ιδιότητες του TiO_2 .

Είναι γνωστές τρεις κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 .

- **Ανατάσης** (σχήμα 2.5.4 (α)), ο οποίος είναι πιο σταθερός σε χαμηλές θερμοκρασίες,
- **Ρουτίλιος** (σχήμα 2.5.4 (β)), ο οποίος είναι σταθερός σε ψηλές θερμοκρασίες και προκύπτει από τον ανατάση στους $\sim 600^\circ\text{C}$.

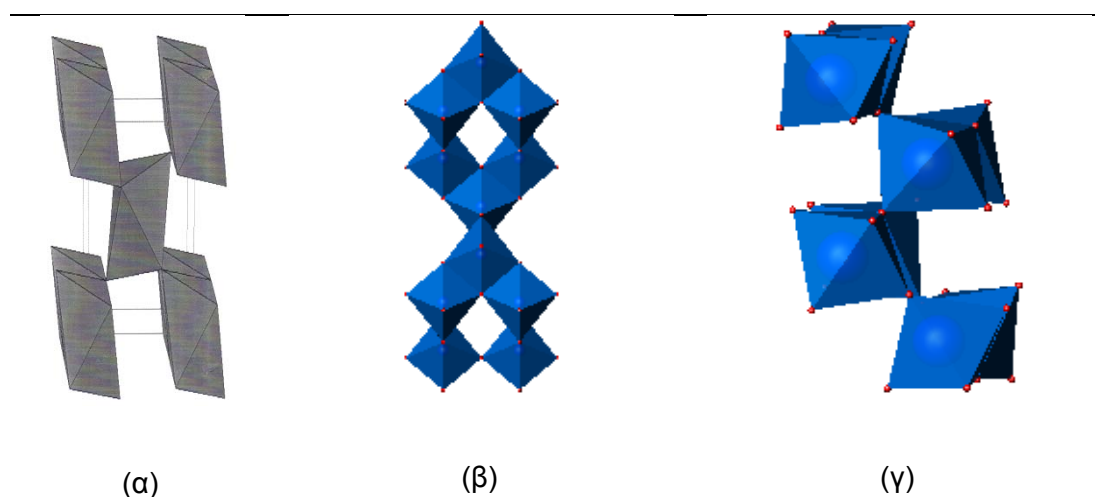
- **Μπρουκίτης** (σχήμα 2.5.4 (γ)), ο οποίος δύσκολα σχηματίζεται και βρίσκεται μόνο σε κάποια ορυκτά.

Ο ρουτίλιος χρησιμοποιείται κυρίως σε προϊόντα όπως χρώματα, τρόφιμα, καλλυντικά, φάρμακα κ.α. λόγω της μεγαλύτερης σταθερότητάς του έναντι της UV ακτινοβολίας [49].

Η φωτοκαταλυτική δράση 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^+) [69, 70].

Τα τελευταία χρόνια μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων έχει καταλήξει στο συμπέρασμα ότι ο συνδυασμός των δυο μορφών είναι πιο αποδοτικός καθώς θεωρείται ότι έτσι δημιουργούνται οι απαραίτητες προϋποθέσεις για εγκλωβισμό δραστικών φορτίων στις κρυσταλλικές ατέλειες των υλικών [71, 72]. Ένα τέτοιο βιομηχανικό προϊόν είναι το Degussa P25 με αναλογία ανατάση- ρουτίλιου ίση με 75:25.

Ο ανατάσης και ο ρουτίλιος ανήκουν στο τετραγωνικό κρυσταλλικό σύστημα, ενώ ο μπρουκίτης, ανήκει στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα. Στο σχήμα 2.5.4. παρουσιάζονται οι κρυσταλλικές δομές τους με συνδυασμό των οκταέδρων διαμόρφωσης του οξειδίου του τιτανίου και στον πίνακα 2.5.1 τα κυριότερα χαρακτηριστικά των μορφών ανατάσης και ρουτίλιο.



Σχήμα 2.5.4: Κρυσταλλικές δομές των ρουτίλιο (α), ανατάσης (β) μπρουκίτης (γ).

Πίνακας 2.5.1.: Ιδιότητες Ανατάση/ Ρουτίλιου.

Ιδιότητες	Anatase	Rutile
Κρυσταλλικό σύστημα	Τετραγωνικό	Τετραγωνικό
Σταθερά κρυσταλλικού πλέγματος (α)	3.78 Å	4.58 Å
Σταθερά κρυσταλλικού πλέγματος (c)	9.49 Å	2.95 Å
Ειδικό βάρος	3.9 kg/m ³	4.2 kg/m ³
Δείκτης διάθλασης (n)	2.52	2.71
Σκληρότητα	5.5 – 6.0	6.0 – 7.0
Διηλεκτρική Διαπερατότητα (ε)	31	114
Σημείο τήξης	Μετατρέπεται σε Rutile όταν T>600°C	1858°C

2.5.2.: Μηχανισμός Φωτοκαταλυτικής Δράσης του TiO_2 .

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 αλληλεπικαλύπτεται μεγάλος αριθμός ατομικών τροχιακών (ενεργειακών επιπέδων), δημιουργείται μια ζώνη από συνεχόμενα ενεργειακά επίπεδα στα οποία τα ηλεκτρόνια μπορούν να μετακινούνται [19, 73]. 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, E_g) και καθορίζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα των σωματιδίων καθώς επίσης και τις οπτικές ιδιότητες του ημιαγωγού. Το ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού, λοιπόν, είναι η ελάχιστη ποσότητα ενέργειας που χρειάζεται για να επιτευχθεί ηλεκτρική αγωγιμότητα, ή αλλιώς ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους να ενεργοποιηθούν τόσο, ώστε να μεταπηδήσουν στην ζώνη αγωγιμότητας.

Οι ημιαγωγοί γενικά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την ικανότητά τους να δέχονται μικροπροσθήκη άλλων στοιχείων αντικαθιστώντας αυτά του κρυσταλλικού τους σκελετού και να μειώνουν αυτό το ενεργειακό χάσμα. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι:

- Ημιαγωγοί τύπου i (intrinsic). Είναι ημιαγωγοί καθαροί χωρίς μικροπρόσθετα. Η ικανότητα παραγωγής ενεργών ριζών σε αυτούς εξαρτάται αποκλειστικά από τις φυσικές

τους ιδιότητες. Στους αγωγούς αυτούς ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται είναι ίσος με τον αριθμό των οπών που δημιουργούνται.

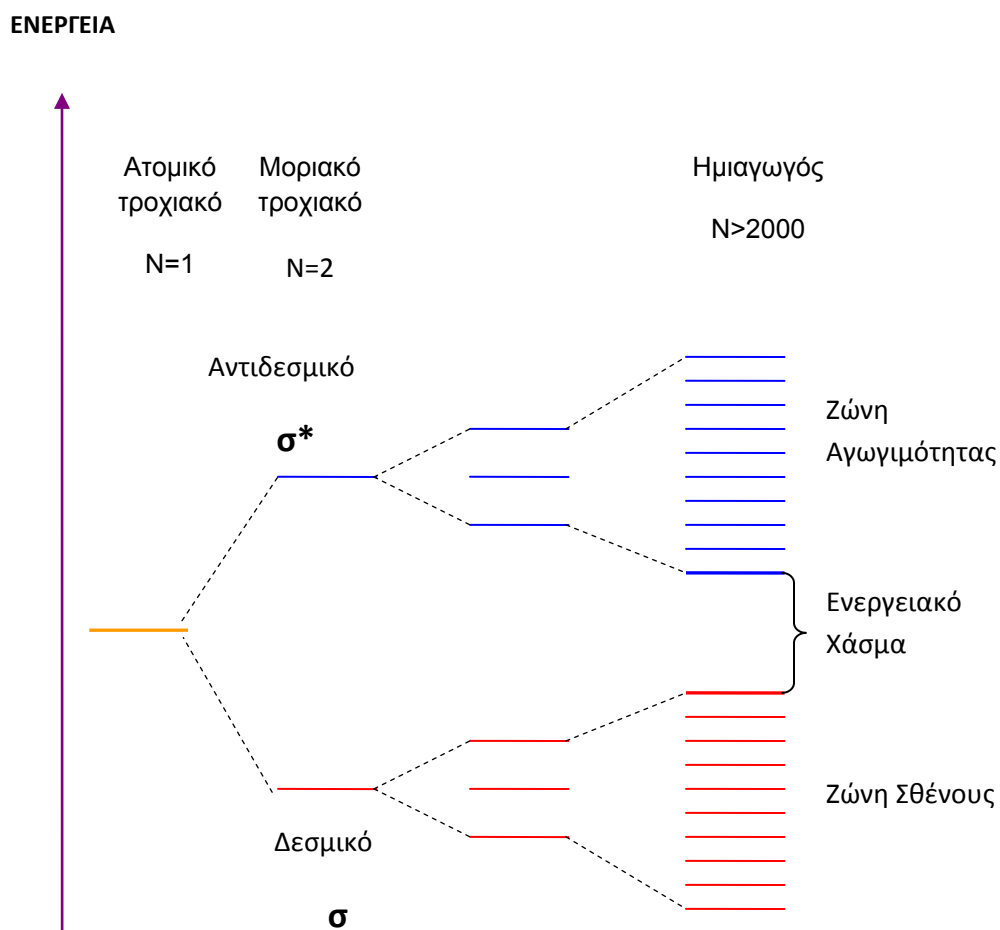
- Ημιαγωγοί τύπου *n* (negative). Είναι ημιαγωγοί οι οποίοι μπορούν να υποβοηθούνται στη δημιουργία ενεργών ριζών από διάφορες ουσίες- μικροπρόσθετα ανιονικού χαρακτήρα (π.χ. S, P, N, F, As, Sb). Στους ημιαγωγούς αυτού του τύπου οι κύριοι μεταφορείς φορτίου θεωρούνται τα ηλεκτρόνια.

- Ημιαγωγοί τύπου *p* (positive). Είναι ημιαγωγοί οι οποίοι μπορούν να υποβοηθούνται στη δημιουργία ενεργών ριζών από διάφορες ουσίες- μικροπρόσθετα κατιονικού χαρακτήρα (π.χ. Ag, Al). Στους ημιαγωγούς αυτούς οι κύριοι μεταφορείς φορτίου είναι οι θετικές οπές.

Το TiO_2 είναι ημιαγωγός τύπου *n*. 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 στην κρυσταλλική δομή των περισσότερων μεταλλικών οξειδίων.

Σχηματική παράσταση των μοριακών τροχιακών ενός ημιαγωγού παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.5.5 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 – με 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 [74, 75].

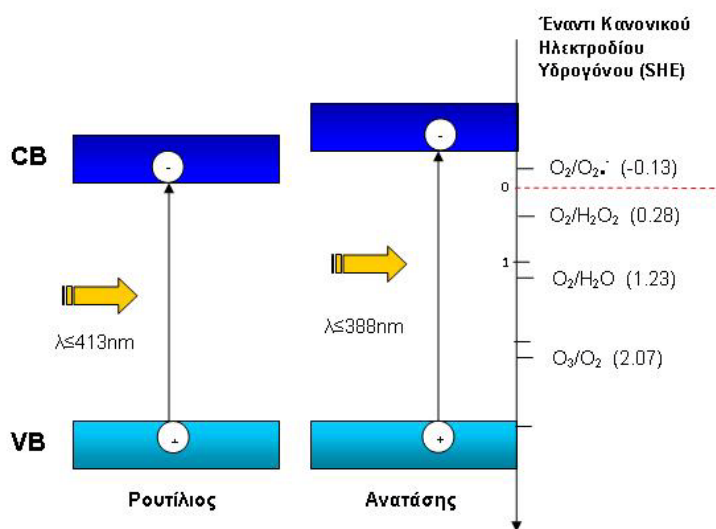


Σχήμα 2.5.5: Σχάση μοριακών τροχιακών ημιαγωγού.

Από τις τρεις κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 η πιο δραστική φωτοκαταλυτικά είναι ο ανατάσης. Μια από τις αιτίες για το φαινόμενο αυτό είναι η διαφορά στο ενεργειακό χάσμα του (energy band gap – E_g). Για TiO_2 με κρυσταλλική δομή ανατάση το ενεργειακό χάσμα είναι 3.2eV, ενώ για το ρουτίλιο – 3.0eV [76]. Αυτό σημαίνει ότι για την ενεργοποίησή τους

χρειάζεται ακτινοβολία $h\nu \leq 388\text{nm}$ και $h\nu \leq 413\text{nm}$, αντίστοιχα. Το γεγονός ότι ο ανατάσης παρόλο που ενεργοποιείται δυσκολότερα έχει καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση αποδεικνύει τον καθοριστικό ρόλο του διαχωρισμού των φωτογεννημένων φορτίων και σχηματισμού δραστικών ομάδων [48, 77].

Στο Σχήμα 2.5.6. παρουσιάζονται τα ενεργειακά επίπεδα του ανατάσης και του ρουτίλιου καθώς επίσης μερικά οξειδοαναγωγικά δυναμικά..



Σχήμα 2.5.6: Ενεργειακά διαγράμματα ρουτίλιου /ανατάσης και μερικά οξειδοαναγωγικά δυναμικά.

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 ($h^+ + OH^- \rightarrow \cdot OH$), έχουν ισχυρή οξειδωτική δύναμη. Παρατηρείται ότι η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάσης βρίσκεται υψηλότερα από αυτή του ρουτίλιου. 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 φωτογεννημένα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση έχουν μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα. Γενικά οι αντιδράσεις που συμβαίνουν σε αυτές τις ζώνες είναι οι εξής:

A) Δημιουργία ζεύγους σπής/ ηλεκτρονίου με ακτινοβολία (Electron-Hole Pair Formation).

A1) Δημιουργία σπής στη ζώνη σθένους (valence band hole)



A2) Εκπομπή ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band electron)



B) Δημιουργία δραστικών ριζών στη ζώνη αγωγιμότητας.

B1) Δημιουργία ιόντων υπεροξειδίου



B2) Δημιουργία ρίζας υδροξυλίων.



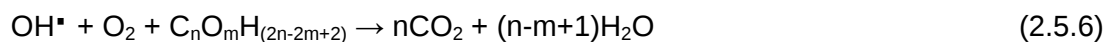
B3) Δημιουργία ριζών υδρογόνου.



Από τα προϊόντα των αντιδράσεων το πιο δραστικό είναι οι ρίζες υδροξυλίων. Αυτές χρησιμοποιούνται στη διάσπαση των οργανικών ενώσεων και στην οξειδωση τοξικών ρύπων (NO, SO, CO) σε λιγότερο τοξικούς (NO₂, SO₂, CO₂, N₂) καθώς και για τον ανασυνδυασμό-αναγέννηση (recombination) του καταλύτη.

Γ) Διάσπαση Ρύπων και ανασυνδυασμός.

Γ1) Διάσπαση υδρογονανθράκων.



Γ2) Διάσπαση αερίων ρύπων.



Γ3) Ανασυνδυασμός καταλύτη.



Επιπλέον, τα ηλεκτρόνια αυτά μπορούν να συμμετέχουν στο σχηματισμό ριζών υπεροξειδίου του οξυγόνου ($\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$), καθώς το δυναμικό αναγωγής μοριακού οξυγόνου βρίσκεται χαμηλότερα στο ενεργειακό διάγραμμα.

Έχει διαπιστωθεί [16, 78] ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι εξίσου σημαντικό στη διάσπαση των οργανικών ρύπων με τις σπές και τις ρίζες υδροξυλίου. Ο τρόπος δράσης του H_2O_2 περιγράφεται στις παρακάτω αντιδράσεις.

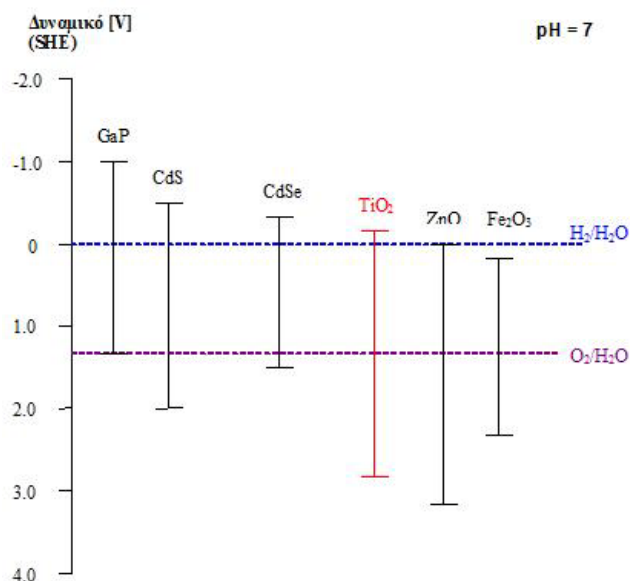


Το διοξείδιο του τιτανίου προτιμάται ως φωτοκαταλύτης μεταξύ άλλων ημιαγωγών λόγω της σταθερότητάς του έναντι χημικής διάβρωσης και φωτο-διάβρωσης. Το σχετικά μεγάλο ενεργειακό χάσμα του (3,0 – 3,2eV) επιτρέπει την συμμετοχή του σε πολλαπλούς καταλυτικούς κύκλους. Ημιαγωγοί με μικρότερο ενεργειακό χάσμα ενεργοποιούνται ευκολότερα από ακτινοβολία μεγαλύτερου μήκους 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 τοποθέτηση των επιπέδων των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας ευνοεί την συμμετοχή των φωτογεννημένων φορτίων (e^- , h^+) σε αντιδράσεις εγκλωβισμού (π.χ. σχηματισμό υπεροξειδίου). Στον Πίνακα 2.5.2. δίνονται τα ενεργειακά χάσματα μερικών ημιαγωγών ενώ στο Σχήμα 2.5.7 παρουσιάζεται η θέση τους στο ενεργειακό διάγραμμα [48].

Πίνακας 2.5.2: Ενεργειακά χάσματα ημιαγωγών.

Ενεργειακό χάσμα		Ενεργειακό χάσμα	
Ημιαγωγός	[eV]	Ημιαγωγός	[eV]
CdSe	1,7	TiO ₂ (ρουτίλιος)	3,0
GaP	2,26	TiO ₂ (ανατάσης)	3,2
CdS	2,4	ZnO	3,35
WO ₃	2,6	SnO ₂	3,8



Σχήμα 2.5.7.: Ενεργειακά διαγράμματα ημιαγωγών σε pH=7.

Η δυνατότητα του TiO_2 να συμμετέχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις εξαρτάται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox potential) των προσροφημένων μορίων [48, 73, 79, 80]. Από θερμοδυναμική άποψη, κάθε προσροφημένο μόριο μπορεί αυθόρμητα να αναχθεί από τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (e_{VB}) εάν το δυναμικό οξειδοαναγωγής τους είναι περισσότερο θετικό από το ενεργειακό επίπεδο της ζώνης αυτής (στο ενεργειακό διάγραμμα να βρίσκεται χαμηλότερα από την ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2). 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 (στο ενεργειακό διάγραμμα το δυναμικό οξειδωσής τους να βρίσκεται πάνω από το επίπεδο της ζώνης σθένους του TiO_2). 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 [81].

2.5.3.: Επίδραση των ιδιοτήτων του TiO_2 στη φωτοκατάλυση.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών εξαρτάται άμεσα από ιδιότητες του όπως: οι κρυσταλλικές φάσεις, η κρυσταλλικότητα, η ειδική επιφάνεια, η μικροπροσθήκη άλλων στοιχείων (doping) και ο τρόπος παρασκευής [13, 14, 82, 83].

2.5.3.1.: Κρυσταλλικές φάσεις.

Η δυνατότητα του TiO_2 να συμμετέχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις εξαρτάται άμεσα από τις κρυσταλλικές του φάσεις. Γενικά είναι αποδεκτό ότι ο ανατάσης αποτελεί την πιο ενεργή φάση του TiO_2 [16, 84]. Αντίθετα το ρουτίλιο είναι πιο θερμοδυναμικά σταθερό αλλά είναι πολύ κακός φωτοκαταλύτης.

Τα τελευταία χρόνια όμως έρευνες έδειξαν ότι ο ανατάσης με μικρές ποσότητες ρουτιλίου ή μπρουκίτη παρουσιάζουν αυξημένες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων και οπών ανάμεσα στις φάσεις [85, 86]. Επίσης η ομάδα των Yu et al. ανέφερε ότι ένα σύνθετο υλικό ανατάση- μπρουκίτη που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel επέδειξε εξαιρετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα [87].

2.5.3.2: Κρυσταλλικότητα.

Τα ζεύγη φορτίων (h^+ - 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 και / ή να επανασυνδεθούν σε ελάχιστο χρονικό διάστημα (μερικών ns) διοχετεύοντας ενέργεια ως θερμότητα στο περιβάλλον [18]. 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 [88]. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει για ακόμη μια φορά των σημαντικό ρόλο των οπών στην φωτοκαταλυτική διαδικασία. Ο Bahnemann et al. [89] αναφέρουν ότι οι βαθιά εγκλωβισμένες οπές στην ζώνη σθένους εμφανίζονται ως λιγότερο δραστικές 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.

Η υψηλή κρυσταλλικότητα των δειγμάτων είναι απαραίτητη για την αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών. Ένα καλά κρυσταλλωμένο υλικό μειώνει την πιθανότητα ανασυνδυασμού των ενεργών ηλεκτρονίων και των οπών αφού ελαττώνει τις ηλεκτρονιακές παγίδες [90].

Μελέτες για την κινητική των ζευγών [91] δείχνουν ότι η επανασύνδεση των ζευγών σε σωματίδια μικρών διαστάσεων (2.1nm) ακολουθεί πρώτης τάξης κινητική, ενώ σε μεγαλύτερα σωματίδια (13.3 -26.7nm) η κινητική είναι ψευδο-πρώτης 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.

2.5.3.3: Ειδική επιφάνεια.

Η οξειδωση 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 οξυγόνου όπως:
 $O_2^{\cdot -}$ (1.23eV), $HO_2^{\cdot}$ (1.70eV), H_2O_2 (1.77eV), O_3 (2.07eV), $\cdot OH$ (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 (H_2O) ή υδροξυλίων ($OH^{\cdot}$) αλλά και μέσω ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας και προσροφημένων μορίων οξυγόνου ($OH^{\cdot}$ –mediated oxidation mechanism) [92]. Ο Chen και συνεργάτες [93, 94] αναφέρουν ότι οι περισσότερες αντιδράσεις οξειδωσης πραγματοποιούνται με την συμμετοχή κυρίως των ελευθέρων οπών και των ριζών υδροξυλίου. Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν ότι η αύξηση στην ειδική επιφάνεια επιδρά θετικά στην προσρόφηση του ρύπου στο υλικό άρα και στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής του δραστηριότητας.

Η κακή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ρουτιλίου φαίνεται να οφείλεται στην μικρή ειδική του επιφάνεια που έχει ως αποτέλεσμα τον μικρό χρόνο ανασυνδυασμού μεταξύ ηλεκτρονίων και θετικών οπών [42]. Στο παρελθόν έχουν γίνει πολλές προσπάθειες να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια. Μερικές από αυτές είναι των Blanchard et al χρησιμοποιώντας επιφανειοδραστικό CxTAB ($x=16, 18, 20$) [95], των Hirashima et al. Χρησιμοποιώντας επιφανειοδραστικά cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) και benzyltrimethylammonium

chloride (BTAC) [96] και των Fuchs et al. Χρησιμοποιώντας tungstophosphoric acid (TPA) [97]. Συνοπτικά τα αποτελέσματα από τις εργασίες αυτές παρουσιάζονται στον πίνακα 2.5.2.

Πίνακας 2.5.2.: Δείγματα TiO_2 και ειδικές επιφάνειες.

Δείγμα/ Μέθοδος	Ειδική Επιφάνεια (m^2/g)
Degussa P25	50±15
CTAB	200-350
CTAC	34-89
BTAC	49
TPA	247-372

2.5.3.4.: Ενίσχυση με μικροπροσθήκη ετεροατόμων (doping).

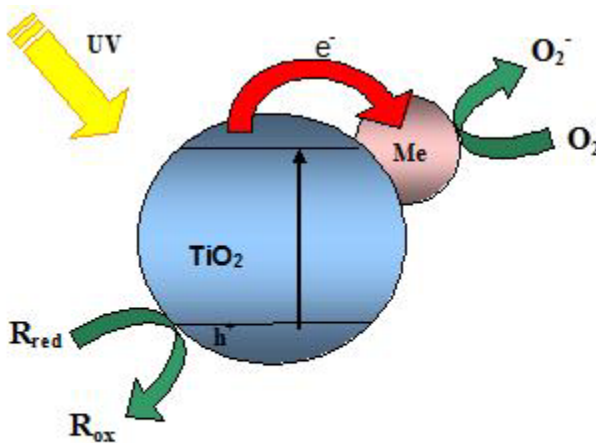
Η δραστηριότητα του TiO_2 περιορίζεται από δυο κύριους παράγοντες: α) τη γρήγορη επανασύνδεση των φωτογεννημένων φορτίων και β) το σχετικά μεγάλο εύρος του ενεργειακού χάσματος. Η ελαχιστοποίηση της αρνητικής επίδρασης των παραγόντων αυτών καθορίζει τις κατευθύνσεις στις οποίες στρέφονται οι προσπάθειες για αύξηση της αποδοτικότητας του TiO_2 . Συγκεκριμένα, για να αυξηθεί η αποδοτικότητα του καταλύτη υπό την φυσική υπεριώδη (UV) ακτινοβολία, $\lambda \leq 380$ nm, 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 (π.χ. εναπόθεση μετάλλων στα σωματίδια TiO_2).

Όπως είναι γνωστό η υπεριώδης (UV) ακτινοβολία δεν υπερβαίνει το 5% της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας. Η μετατόπιση της απορρόφησης του TiO_2 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.

Συνήθως εφαρμόζεται συνδυασμός μεθόδων τόσο για την αύξηση του χρόνου ζωής των φορτίων, όσο και τη μείωση (πραγματική ή φαινόμενη) του ενεργειακού χάσματος όπως: εναπόθεση μεταλλικών νανოსωματιδίων (metallization) στην επιφάνειά του, επιφανειακή προσρόφηση εγχρώμων ουσιών για την αύξηση της ευαισθησίας του (dye sensitization), σχηματισμός σύνθετων ημιαγωγών (composite semiconductor), τροποποίηση του καταλύτη με μικροπρόσθετα στοιχείων κ.α. [98-102].

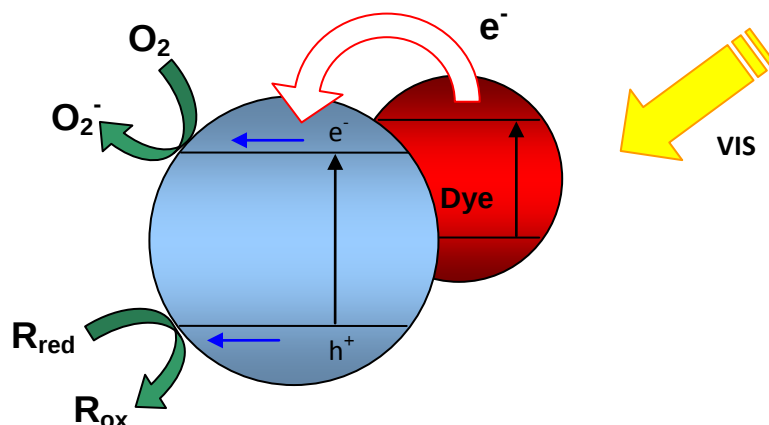
Στην πρώτη κατηγορία ουσιών ανήκουν οι σύνθετοι καταλύτες της μορφής: M/TiO_2 ($M=Pt, Ag, Au, Zn$ κ.α.) Για την εναπόθεση ευγενών μετάλλων όπως Pt, Ag , κ.α. στην επιφάνεια του TiO_2 (metallization) χρησιμοποιούνται κυρίως οι τεχνικές του εμποτισμού (impregnation) και της φωτοεναπόθεσης (photodeposition) [102-104].



Σχήμα 2.5.8: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης M/TiO_2 .

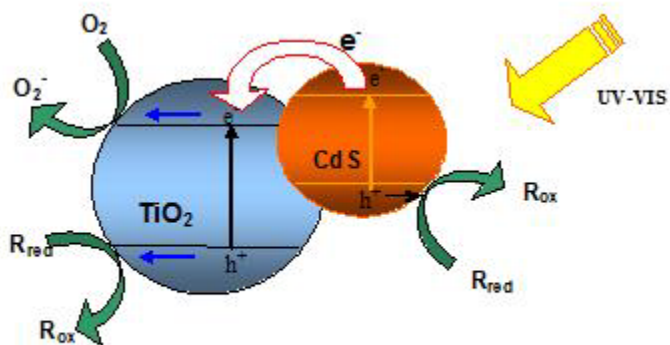
Ο σκοπός είναι τα φωτογεννημένα ηλεκτρόνια (e^-_{cv}) του TiO_2 να δεσμευθούν από το μέταλλο και στη συνέχεια να προωθηθούν προς το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Η διαδικασία είναι εφικτή καθώς η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το μέταλλο έως ενός σημείο ακριβώς έξω από το μέταλλο με μηδενική κινητική ενέργεια (work function) υπερβαίνει αυτή του TiO_2 . Επομένως, το μέταλλο λειτουργεί ως μεσολαβητής ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό ως το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Ο μηχανισμός λειτουργίας του σύνθετου αυτού καταλύτη απεικονίζεται στο Σχήμα 2.5.8. 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 [80].

Η επιφανειακή προσρόφηση έγχρωμων ουσιών (φωτοευαισθητοποιητές) χρησιμοποιείται για φωτοευαισθητοποίηση του TiO_2 με χρωστικές ή μεταλλικά σύμπλοκα. Οι ουσίες αυτές συμβάλλουν στο διαχωρισμό φορτίων ή απορροφούν ακτινοβολία χαμηλότερης ενέργειας και προσφέρουν ηλεκτρόνια στον καταλύτη (βλ. σχήμα 2.5.9). Στη βιβλιογραφία αναφέρονται πολλών ειδών ευαισθητοποιητές όπως: ερυθροσύνη β (erythrosine B), ροδαμίνη (rhodamine), πορφυρίνη (porphyrin), μέταλλο-φενανθρολίνη (metal phenanthroline) κ.α. [102, 106, 107].



Σχήμα 2.5.9: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης με φωτοευαισθητοποιητή.

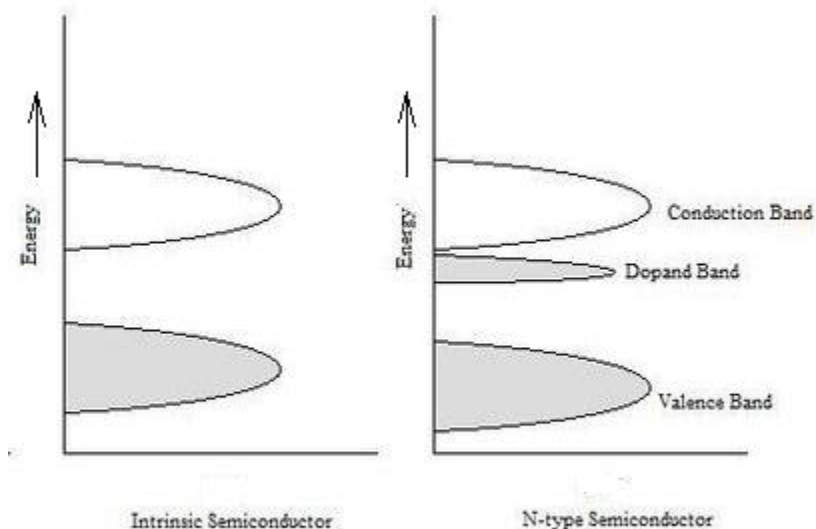
Οι σύνθετοι ημιαγωγοί χρησιμοποιούνται έτσι ώστε να συνδυαστεί το διαφορετικό τους ενεργειακό χάσμα και να αρχίσει η ηλεκτρονιακή διέγερση σε ακτινοβολία χαμηλότερης ενέργειας. Όταν ακτινοβολούνται και οι δυο ημιαγωγοί, τα ηλεκτρόνια και οι οπές και των δυο ημιαγωγών συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αυξάνοντας την συνολική απόδοση του καταλύτη (βλ. σχήμα 2.5.10). Οι πιο μελετημένοι συνδυασμοί ημιαγωγών είναι οι CdS/TiO₂ και ZnO/TiO₂ [108, -111].



Σχήμα 2.5.10: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης με συνδυασμό καταλυτών CdS/ TiO₂.

Στο παράδειγμα του σχήματος 2.5.10. φαίνεται ότι 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 VIS ακτινοβολία ηλεκτρόνια του CdS να μετακινηθούν αυθόρμητα στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂ και να συμμετέχουν στην αναγωγικές αντιδράσεις.

Η προσθήκη ετεροϊόντων στον καταλύτη γίνεται εκτός από τα παραπάνω και με μικροπρόσθετα. Η παρουσία των μικροπρόσθετων επηρεάζει το ενεργειακό χάσμα δημιουργώντας ενδιάμεσες ενεργειακές θέσεις (σχήμα 2.5.11), αλλά μπορεί να αλλάξει και τον μηχανισμό φορτίων στις διεπιφάνειες [112, 113].



Σχήμα 2.5.11: Ενεργειακές στάθμες χωρίς και με παρουσία μικροπρροσθέτων.

Τα μικροπρόσθετα χρησιμοποιούνται στους ημιαγωγούς TiO_2 με δυο διαφορετικούς τρόπους:

A) αντικατάσταση ιόντων Ti^{4+} από μεταλλοιόντα και

B) αντικατάσταση ιόντων O^{2-} από ανιόντα.

Στην πρώτη περίπτωση 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+}), αντίστοιχα από το σθένος του τιτανίου (Ti^{4+}) [114-118].

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 δράση [119]. Όταν d-στοιχεία με

μη-καταλυμένες ενεργειακές στάθμες, όπως π.χ. το 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.

Σε περίπτωση που αυξάνεται η φωτοκαταλυτική δράση ενός τροποποιημένου με μεταλλικά ιόντα 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 κύριο μειονέκτημα των υλικών αυτών είναι η θερμική αστάθεια που τα χαρακτηρίζει [71, 120].

Στην αντικατάσταση ιόντων οξυγόνου από άλλα ανιόντα συμμετέχουν κυρίως ανιόντα αζώτου, φθορίου, θείου και σεληνίου [121-128]. Οι Park και Choi [129] ανέφεραν ότι με επιφανειακή φθορίωση του καταλύτη (F-TiO_2) ενισχύεται η διάσπαση συγκεκριμένων οργανικών ρύπων λόγω δέσμευσης των ηλεκτρονίων σε «στάθμες – παγίδες». Η αυξημένη φωτοκαταλυτική τους δράση αποδίδεται στην δημιουργία επιφανειακών κενών θέσεων οξυγόνου υπό την επίδραση του φθορίου. Κάποιες ομάδες [43, 119, 130] αποδίδουν την αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση του $\text{TiO}_2\text{-xF}_x$ 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 δράση του TiO_2 .

2.5.3.5.: Τρόπος παρασκευής του TiO_2 .

Ένας τρόπος για την βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών είναι η δημιουργία κενοτήτων οξυγόνου στον κρυσταλλικό σκελετό μέσω της αναγωγής του TiO_2 προς TiO_x , όπου $x < 2$. Η αναγωγή αυτή επιτυγχάνεται με την επεξεργασία (συνήθως θερμική) του φωτοκαταλύτη σε αναγωγική ατμόσφαιρα, π.χ. H_2 , NH_3 [131, 132]. 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 και το εξής μειονέκτημα. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 2.15, οι εντοπισμένες κενές θέσεις οξυγόνου βρίσκονται ενεργειακά στους 0,75 έως 1,18eV, δηλαδή κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 (-0,3eV) [78]. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής σχηματισμού υδρογόνου ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$) βρίσκεται λίγο χαμηλότερα από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειωθεί η κινητικότητα των ηλεκτρονίων στην περιοχή $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, καθώς διεγερμένα ηλεκτρόνια από την ζώνη αγωγιμότητας θα εγκλωβίζονται στα ενεργειακά χαμηλότερα επίπεδα των κενών θέσεων οξυγόνου (shallow traps) [131]

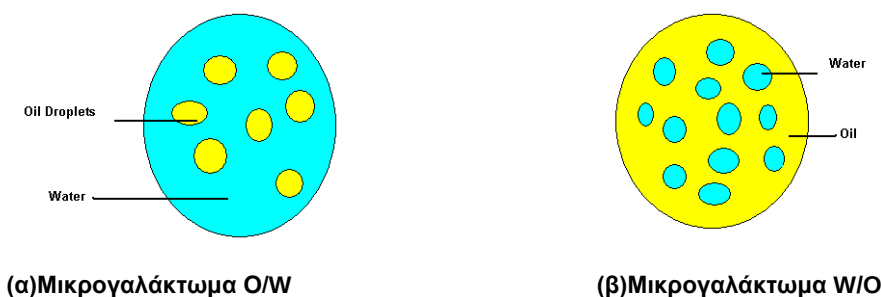
Γενικά πάντως με την δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου στην δομή του TiO_2 εισάγεται ενεργειακή στάθμη, επιτρεπτή για τα ηλεκτρόνια τόσο από την ζώνη αγωγιμότητας όσο και από την ζώνη σθένους. Η στάθμη αυτή βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό χάσμα (E_g) του καταλύτη μειώνοντάς το με ~0,1-1,7eV και επιτρέπει 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.

Για την παρασκευή τροποποιημένης ή μη τιτανίας σε μορφή κόνεων ή/και υμενίων εφαρμόζονται ποικίλες διεργασίες όπως η μέθοδος κολλοειδούς-πηκτής (sol-gel) [67, 101, 119, 130], η πυρόλυση σταγονιδίων υγρού [75, 133, 134], η εμφύτευση ιόντων [10], η επιμετάλλωση μάγνητρου (magnetron sputtering) [66, 135], η εναπόθεση ατομικών επιστρωμάτων (atomic layer deposition) [136], η πυρόλυση υμενίων εκ περιστροφής (spin coating-pyrolysis) [137], η φλόγα πλάσματος μικροκυμάτων (microwave plasma-torch) [99, 138], η θερμική επεξεργασία σε διαφορετικές συνθήκες [132] κ.α. Μεταξύ αυτών είναι και η μέθοδος των μικρογαλακτωμάτων η οποία παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των πολλών δυνατοτήτων που προσφέρει, της απλότητάς της και του χαμηλού κόστους παραγωγής [139-142].

3. ΜΙΚΡΟΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ.

Το γαλακτώμα είναι σύστημα διασποράς που αποτελείται από δυο ή περισσότερες υγρές φάσεις. Η συνθήκη σχηματισμού ενός συστήματος διασποράς είναι η μερική ή πλήρης αδιαλυτότητα της εν διασπορά φάσης στο μέσο διασποράς που προκαλείται από τη μεγάλη διαφορά πολικότητας μεταξύ των ενώσεων που αποτελούν τις φάσεις [143].

Τα γαλακτώματα όπου η μια φάση είναι πολική και συνήθως υδατική παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον και είναι αρκετά διαδεδομένα, σε αυτά η δεύτερη φάση είναι ένα μη πολικό ή ελάχιστα πολικό υγρό (βενζόλιο, χλωροφόρμιο, επτάνιο, οκτάνιο κ.α.) που χαρακτηρίζεται ως έλαιο. Αυτές οι φάσεις σχηματίζουν δυο τύπους γαλακτωμάτων: (i) διασπορά ελαίου σε νερό (O/W) όπου εν διασπορά φάση είναι το έλαιο και διασπείρουμε το νερό (σχήμα 3.1 (α)) και (ii) αντίστροφα διασπορά νερού σε έλαιο (W/O) (σχήμα 3.1 (β)). Και στις δυο περιπτώσεις η μη συνεχής φάση σχηματίζει σταγόνες που σταθεροποιούνται από τα μόρια του επιφανειοδραστικού καθώς καταλαμβάνουν όλη την επιφάνεια της σταγόνας έχοντας στρέψει το πολικό τους μέρος προς τον πολικό διαλύτη (π.χ. νερό, μεθανόλη) και την μη πολική αλυσίδα στο έλαιο. Με αυτό τον τρόπο ελαττώνουν τη διεπιφανειακή τάση μεταξύ ελαίου-πολικού διαλύτη και κατ' επέκταση την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος.



Σχήμα 3.1: Αναπαράσταση γαλακτωμάτων.

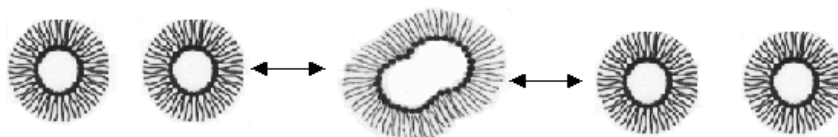
Τα μικρογαλακτώματα είναι ιστροπικά, θερμοδυναμικώς σταθερά συστήματα με χαμηλό ιξώδες όπου η εν διασπορά φάση σχηματίζει σταγόνες μεγέθους $r < 10$ nm. Σε αντίθεση με τα συνήθη γαλακτώματα, τα μικρογαλακτώματα είναι οπτικά διαφανή επειδή στις σταγόνες μικρού μεγέθους δεν σκεδάζεται το φως [144]. Τα μικρογαλακτώματα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον εξ' αιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της δομής και της δυναμικής τους συμπεριφοράς. Τα μικρογαλακτώματα μπορούν να θεωρηθούν ομογενή μίγματα πολικού διαλύτη και ελαίου που σταθεροποιούνται από επιφανειοδραστικά και σε μερικές περιπτώσεις συνεπιφανειοδραστικά μόρια [145]. Η ικανότητα ενός επιφανειοδραστικού να σχηματίζει μικρογαλάκτωμα εξαρτάται από τη γεωμετρία του μορίου του και συγκεκριμένα από τον παράγοντα $v/\alpha \cdot l_c$ (όπου α είναι η επιφάνεια της πολικής κεφαλής, v ο όγκος της υδρόφοβης ουράς και l_c το κρίσιμο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας) [146]. Όταν η τιμή του παράγοντα $v/\alpha \cdot l_c$ είναι $< 1/3$ τότε το επιφανειοδραστικό είναι κατάλληλο για O/W μικρογαλάκτωμα ενώ όταν $v/\alpha \cdot l_c > 1$ είναι κατάλληλο για W/O μικρογαλάκτωμα. Τα επιφανειοδραστικά με $1/3 < v/\alpha \cdot l_c < 1$ χρειάζονται ένα συνεπιφανειοδραστικό μόριο, συνήθως αλκοόλη, για τον σχηματισμό μικρογαλακτώματος.

Στα W/O μικρογαλακτώματα το νερό βρίσκεται σε δύο καταστάσεις. Ένα στρώμα μορίων του νερού δεσμεύεται από το πολικό μέρος των επιφανειοδραστικών μορίων και ιδιαίτερα όταν αυτά είναι ιονικά οπότε λόγω της ενυδάτωσης των ιόντων τα δίπολα μόρια του νερού λαμβάνουν την κατάλληλη διεύθυνση και παρουσιάζουν πολύ μικρή κινητικότητα. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται δεσμευμένο νερό (bound water) και διαφέρει σημαντικά από το νερό ενεργότητας $a=1$.

Στην περίπτωση που το ποσοστό της πολικής φάσης είναι αρκετά μικρό και η ακτίνα της σχηματιζόμενης σταγόνας είναι $r < 4$ nm όλη η ποσότητα του πολικού διαλύτη είναι

δεσμευμένη και η δομή του συστήματος ονομάζεται αντίστροφα μικκύλια (reversed micelles). Όταν η ποσότητα της πολικής φάσης είναι μεγαλύτερη τα μόρια του διαλύτη που βρίσκονται εσωτερικά του στρώματος που σχηματίζει το δεσμευμένο μέρος του, παρουσιάζουν μεγαλύτερη κινητικότητα και η συμπεριφορά τους είναι παρόμοια με αυτή του νερού ενεργότητας $a=1$. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται ελεύθερο ή κινούμενο νερό (free ή mobile water) [147].

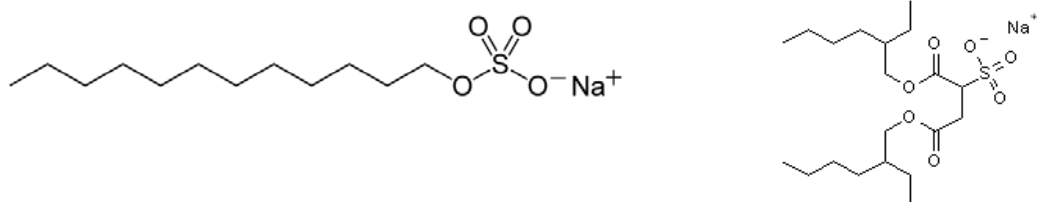
Στα W/O μικρογαλακτώματα οι σταγόνες πολικού διαλύτη υπό την επίδραση της κίνησης Brown συγκρούονται μεταξύ τους, συνενώνονται σχηματίζοντας στιγμιαία “διμερή” ή “ολιγομερή” και ακολούθως διασπώνται στα αρχικά “μονομερή” (Σχήμα 3.2). Αυτή η διαδικασία κίνησης του διαλύτη προκαλεί κίνηση των αντισταθμιστικών ιόντων των μορίων του επιφανειοδραστικού με αποτέλεσμα να παρατηρείται ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι μικρή όσο ο μερικός όγκος του νερού (ϕ) στο μικρογαλάκτωμα είναι αρκετά μικρός. Αυξάνοντας σταδιακά την τιμή του ϕ του διαλύτη, αυξάνεται η συχνότητα της “διασταγονιδιακής συνένωσης” μέχρι που παρατηρείται απότομη αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία σταθερών καναλιών νερού στο μικρογαλάκτωμα (bicontinuous microemulsion) που επιτρέπουν την ταχεία κίνηση των ιόντων (φαινόμενο percolation) [147].



Σχήμα 3.2: Συνένωση δυο σταγόνων σε μικρογαλάκτωμα, σχηματισμός διμερους και αποκόληση.

Μέσω του μηχανισμού της συνένωσης και αποκόλλησης των σταγονιδίων των μικρογαλακτωμάτων πραγματοποιείται μεταφορά μάζας μεταξύ αυτών, όταν δε αναμιχθούν δυο μικρογαλακτώματα των οποίων η υδατική φάση είναι κατάλληλα διαλύματα είναι δυνατόν να λάβουν χώρα αντιδράσεις. Το σημαντικό πλεονέκτημα της διαδικασίας αυτής είναι η πραγματοποίηση αντιδράσεων στον περιορισμένο χώρο των σταγονιδίων, δηλαδή μερικά nm που έχει σαν αποτέλεσμα την Παρασκευή νανοσωματιδίων προϊόντος. Κατά τη διερεύνηση του μηχανισμού μεταφοράς μάζας και αντίδρασης μεταξύ των σταγονιδίων των μικρογαλακτωμάτων έχουν προταθεί δυο μοντέλα: (α) η αντίδραση γίνεται στο σχηματιζόμενο “διμερές” (β) η αντίδραση γίνεται μετά το διαχωρισμό του “διμερούς” [148].

Διάφορα συστήματα μικρογαλακτωμάτων O/W έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή νανοσωματιδίων υλικών όπως μέταλλα, κεραμικά, υπεραγωγοί, μαγνητικά και ημιαγωγοί [149, 150]. Τα συστήματα μικρογαλακτωμάτων διαφοροποιούνται με βάση το είδος του επιφανειοδραστικού (κατιονικό, ανιονικό και μη ιονικό) και από την χρήση ή μη συνεπιφανειοδραστικού. Τα συνηθέστερα κατιονικά επιφανειοδραστικά είναι τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα κυρίως το CTAB [151] και το DDAB [152] που απαιτούν τη συνέργεια συνεπιφανειοδραστικού, (π.χ. βουτανόλης), για το σχηματισμό μικρογαλακτώματος. Από τα ανιονικά επιφανειοδραστικά χρησιμοποιείται κυρίως το AOT [153] που θεωρείται ως το πλέον κατάλληλο για το σχηματισμό μικρογαλακτωμάτων W/O εξαιτίας της χαρακτηριστικής του γεωμετρίας (Σχήμα 3.3 (β)) και το SDS [154] το οποίο είναι ένα ευθύγραμμο μόριο (Σχήμα 3.3 (α)). Από τα μη ιονικά επιφανειοδραστικά χρησιμοποιείται κυρίως το Triton X-100 [155].

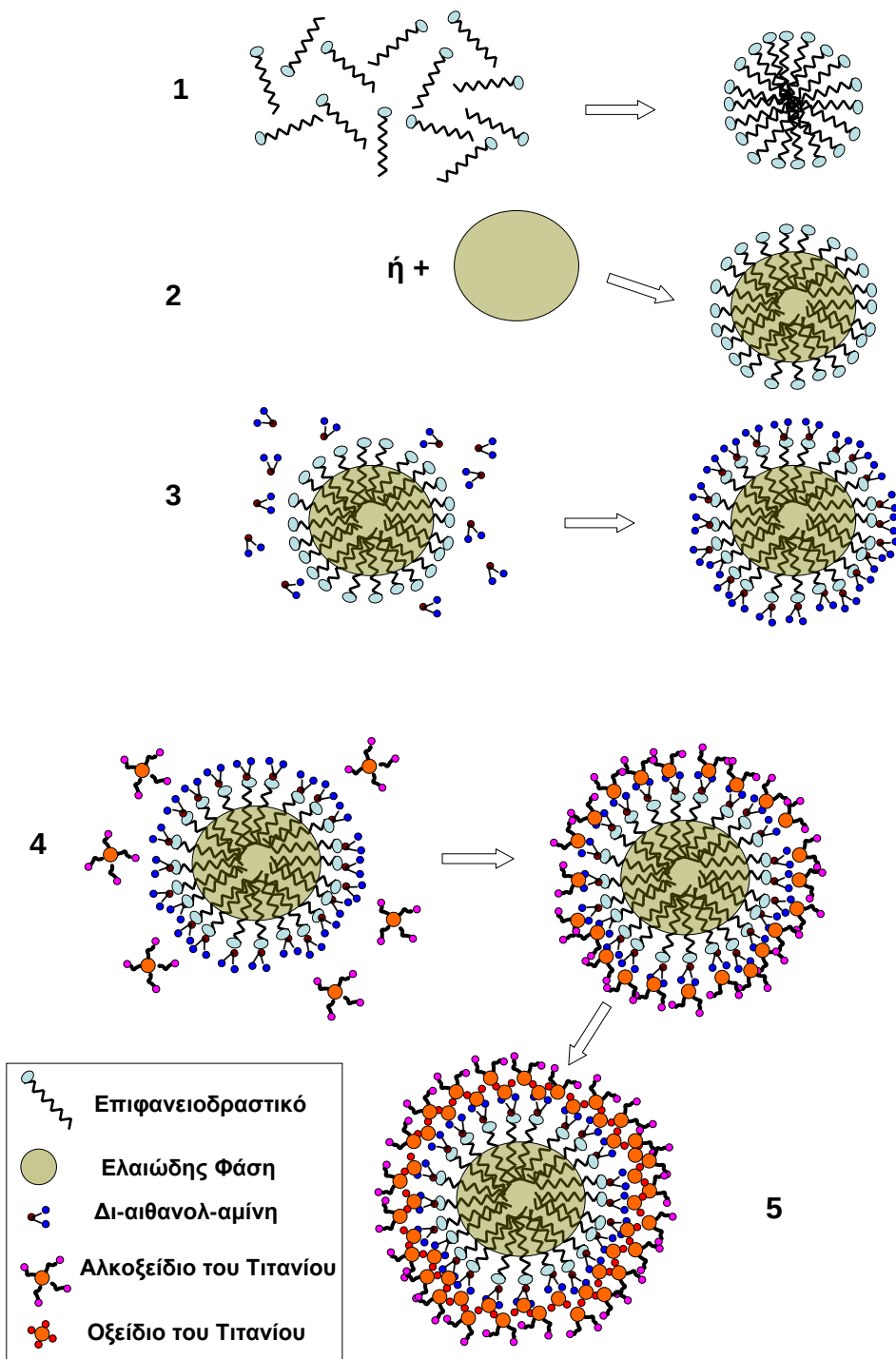


Σχήμα 3.3: Συντακτικοί τύποι των επιφανειοδραστικών SDS (αριστερά) και AOT (δεξιά).

Στην παρούσα εργασία θα γίνει προσπάθεια να παρασκευαστεί νανοδομημένη τιτανία με τη βοήθεια μικκυλίων και γαλακτώματος O/W με επίδραση επιφανειοδραστικών AOT και SDS σε διάφορα μεγέθη σταγόνων $r = 3$ nm (μικκύλιο), 5 nm (μικρογαλάκτωμα) και 10 nm (γαλάκτωμα). Στα γαλακτώματα αυτά ως διασπείρουσα (πολική) φάση χρησιμοποιήθηκε η μεθανόλη (CH₃OH, MetOH) η οποία δεν υδρολύει το Ti(OPr)₄, ενώ ως εν διασπορά (ελαιώδης) φάση το οκτάνιο (C₈H₁₈). Το TiO₂ θα παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol gel σ' ένα σύστημα Οκτάνιο/ Ti(OPr)₄/ DEA/ MetOH/ Επιφανειοδραστικό. Ως πηγή τιτανίου χρησιμοποιήθηκε το ισοπροποξειδίο του (Ti(OPr)₄, C₁₂H₂₈O₄Ti, Aldrich, MW 284,26) το οποίο σε όξινες συνθήκες μπορεί να υδρολυθεί προς Ti(OH)₄. Η διαιθανολαμίνη (Diethanolamine, DEA) χρησιμοποιείται για τη σύζευξη του Ti(OPr)₄ στη διεπιφάνεια του γαλακτώματος αλλά ταυτόχρονα και ως «παροχέας» αζώτου [156].

Η όλη προσπάθεια έγκειται στην ανάπτυξη υδροξειδίου του τιτανίου [Ti(OH)₄] στη διεπιφάνεια είτε μικυλίου ή σταγονιδίων γαλακτώματος. Ως “γέφυρα” σύνδεσης θα χρησιμοποιηθεί η DEA, η οποία έχει την ικανότητα να συνδέεται με το Ti(OPr)₄ με τη μερική υδρόλυση των αλκοξειδίων και τη συναρμογή του ατόμου του αζώτου με το άτομο του τιτανίου. Για τη σύνδεση της DEA στην εξωτερική πλευρά της διεπιφάνειας του μικυλίου/σταγονιδίου, η οποία αποτελείται από την πολική ομάδα του επιφανειοδραστικού, θα χρησιμοποιηθεί ανιονικό επιφανειοδραστικό, έτσι ώστε να έλξει το θετικά φορτισμένο

άτομο του αζώτου της DEA. Ανιονικά επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) και Sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (Aerosol-OT, AOT). Η τελική υδρόλυση του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ θα γίνει με την προσθήκη ύδατος σε όξινο pH, δίνοντας ένα περίβλημα από $\text{TiO}_x(\text{OH})_{4-2x}$. Ο μηχανισμός της παρασκευής τιτανίας σε σύστημα γαλακτωμάτων Οκτάνιο/ Επιφανειοδραστικό / DEA / $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ / MetOH δίνεται στο Σχ. 3.1.



Σχήμα 3.1: Μηχανισμός παρασκευής οργανωμένης νανοδομημένης τιτανίας στο σύστημα Οκτάνιο/ Επιφανειοδραστικό / DEA / Ti(OPr)₄/ MetOH.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.

4.1. ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΜΙΚΚΥΛΙΩΝ ΚΑΙ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ

Για την σύνθεση των μικρογαλακτωμάτων επιλέχτηκε ένα σύστημα O/W με διασπείρουσα φάση (πολική –W) την μεθανόλη (CH_3OH) και εν διασπορά φάση (μη πολική –O) το οκτάνιο (C_8H_{18}). Η μεθανόλη και το οκτάνιο είναι μη αναμίξιμα υγρά [157 ,158]. Το σύστημα Μεθανόλη/ Επιφανειοδραστικό/ Οκτάνιο επιλέχτηκε επειδή γνωρίζουμε ότι έχει απλή δομή και δεν απαιτεί τη χρήση συνεπιφανειοδραστικού.

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά κάθε ουσίας που χρησιμοποιήθηκε.

Πίνακας 4.1.: Χαρακτηριστικά αντιδραστηρίων σύνθεσης γαλακτώματος.

Εμπορικό Όνομα	Aerosol –OT (AOT)	SDS	Μεθανόλη (MetOH)	Οκτάνιο	Διαιθανολαμίνη (DEA)
Όνομα κατά IUPAC	Sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate	Sodium Dodecyl Sulfate	Methanol	Octane	Diethanolamine
Μοριακός Τύπος	$\text{NaC}_{20}\text{H}_{37}\text{SO}_7$	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$	CH_3OH	C_8H_{18}	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Φυσική Κατάσταση	Στερεή (Σ.Τ. 155°C)	Στερεή (Σ.Τ. 206°C)	Υγρή (Σ.Ζ. 65°C)	Υγρή (Σ.Ζ. 126°C)	Υγρή (Σ.Ζ. 217°C)
M.W.	444,56	288,38	32,04	114,23	105,14
Εταιρία Παραγωγής	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Fluka	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich

Τα συστήματα μικρογαλακτωμάτων O/W που αποτελούνται από H_2O , το επιφανειοδραστικό AOT και αλκάνιο με ανθρακική αλυσίδα έξι έως δώδεκα ατόμων είναι αρκετά γνωστά τόσο ως προς τη δομή τους όσο και προς τις κύριες φυσικοχημικές τους ιδιότητες [159]. Οι σταγόνες νερού που σχηματίζονται έχουν στενή κατανομή μεγέθους και η

ακτίνα τους εξαρτάται από το μοριακό λόγο $w=[W]/[S]$ σύμφωνα με τη σχέση $r(\text{nm})=0,175w+1,5$. Όπου $[W]$: συγκέντρωση πολικής φάσης και $[S]$: συγκέντρωση επιφανειοδραστικού [160, 161].

Η εμφάνιση του φαινομένου percolation σε αυτά τα συστήματα εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας του αλκανίου για παράδειγμα στο μικρογαλάκτωμα $\text{H}_2\text{O}/\text{S}/\text{C}_8\text{H}_{18}$ σε θερμοκρασία 25°C δεν παρατηρείται το φαινόμενο percolation ενώ παρατηρείται στο μικρογαλάκτωμα $\text{H}_2\text{O}/\text{S}/\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ [162].

Το πρώτο βήμα για το σχηματισμό των μικρογαλακτωμάτων είναι η εύρεση της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλιοποίησης (Critical Micelle Concentration, CMC) για κάθε ένα από τα επιφανειοδραστικά στο σύστημα επιφανειοδραστικό/ μεθανόλη.

4.2. Εύρεση CMC για το σύστημα Επιφανειοδραστικό/ Μεθανόλη.

Τα επιφανειοδραστικά είναι αμφίφιλα μόρια που αποτελούνται από μια υδρόφιλη κεφαλή και μια υδροφοβική ουρά. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο αλληλεπιδρούν τόσο με πολικές όσο και με μη πολικές ομάδες. Χαρακτηρίζονται από την τάση να δημιουργούν συσσωματώματα διάφορων μορφών και μεγεθών που δημιουργούν μικκύλια όταν βρεθούν στο κατάλληλο περιβάλλον διαλύτη.

Η CMC ορίζει τη συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού πάνω από την οποία αρχίζει ο σχηματισμός των μικκυλίων και αποτελεί σημαντικό μέγεθος για τον καθορισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των συστημάτων αυτών.

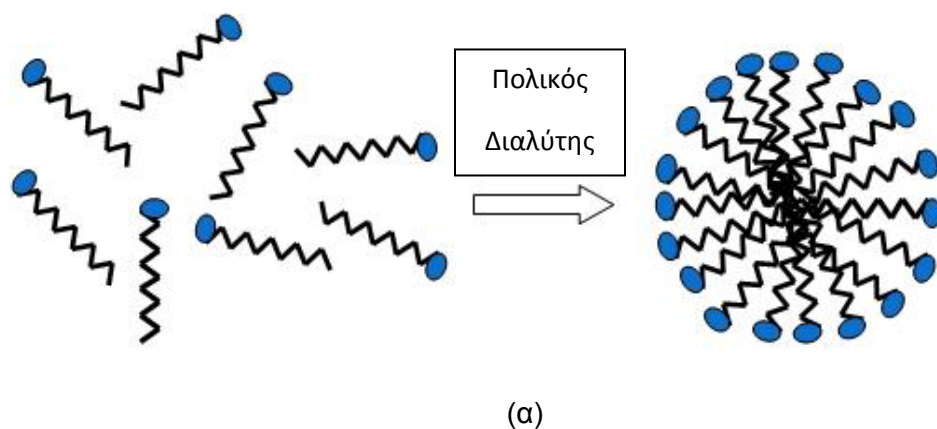
Σε ιδανικές συνθήκες το επιφανειοδραστικό που προστίθεται σ' ένα σύστημα δρα ως εξής:

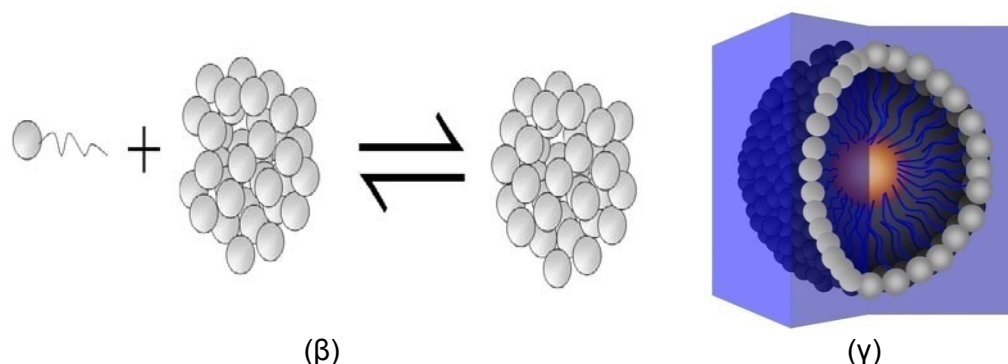
Α) απομακρύνει τα υδρόφοβα μέρη του σκελετού του από τον πολικό διαλύτη μειώνοντας έτσι την ενέργεια και το εμβαδόν της διεπιφάνειας και

Β) οργανώνει τα υδρόφοβα μέρη του σε συστήματα με όσο το δυνατόν μικρότερη επιφάνεια επαφής δημιουργώντας μικκύλια.

Η κίνηση αυτή μειώνει την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Οποιαδήποτε επιπλέον προσθήκη επιφανειοδραστικού στο σύστημα απλά θα αυξήσει τον αριθμό των μικκυλίων.

Στο σχήμα 4.1(α) φαίνεται η συσσωμάτωση του μονομερούς σε μικκύλιο, ενώ στα 4.1 (β) και (γ) φαίνεται μια τρισδιάστατη απεικόνιση του μικκυλίου αυτού.





Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση σχηματισμού μικκυλίων. Οι στρογγυλές κεφαλές αποτελούν τα υδρόφιλα μέρη και ο κορμός τα υδρόφοβα μέρη του επιφανειοδραστικού.

Ο σχηματισμός των μικκυλίων έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μιας ασυνέχειας σε ιδιότητες του συστήματος όπως η αγωγιμότητα, το ιξώδες, η επιφανειακή τάση, η σκέδαση του φωτός και η γραμμομοριακότητα κατά βάρος (molality) της ουσίας [163]. Ο προσδιορισμός της CMC μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά από διαγράμματα που απεικονίζουν κάποια φυσική ιδιότητα του συστήματος συναρτήσει της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού [164].

4.2.1.: Ιξωδομετρικός προσδιορισμός της CMC.

Το ιξώδες είναι η ιδιότητα ενός πραγματικού ρευστού να εμφανίζει αντίσταση στη ροή όταν εφαρμοστεί πάνω του διατμητική τάση [165]. Το ιξώδες σχετίζεται με τις διαμοριακές δυνάμεις και εξαρτάται από την θερμοκρασία. Μέτρο του ιξώδους αποτελεί ο συντελεστής εσωτερικής τριβής και μονάδα μέτρησης του είναι το poise ($1 \text{ poise} = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm s}}$), ενώ στο S.I. έχει μονάδα μέτρησης το $1 \frac{\text{Kg}}{\text{m s}}$.

Σε διεργασία στρωτής ροής για ασυμπίεστο ρευστό, το ιξώδες δίνεται από τον τύπο του Poiseuille (Εξ. 4.1.1.1)

$$\eta = \frac{\pi \Delta P R^4}{8 l V} t \quad (4.1.1.1)$$

όπου ΔP : διαφορά πίεσης στα άκρα του σωλήνα, R : ακτίνα του σωλήνα, l : μήκος σωλήνα, V : όγκος σωλήνα, t : χρόνος ροής.

Με την εισαγωγή ενός πολυμερούς σε διάλυμα η αναγκαία διατμητική τάση για επίτευξη ροής αυξάνεται, λόγω παρουσίας μακρομορίων [165]. Παρατηρείται δηλαδή μια αύξηση του ιξώδους του διαλύματος (η) ως προς αυτό του καθαρού διαλύτη (η_0). Το μέγεθος που εκφράζει την επίδραση της συγκέντρωσης των μακρομορίων στο ιξώδες του διαλύματος λέγεται εσωτερικό ή οριακό ιξώδες ($[\eta]$) και ορίζεται ως εξής:

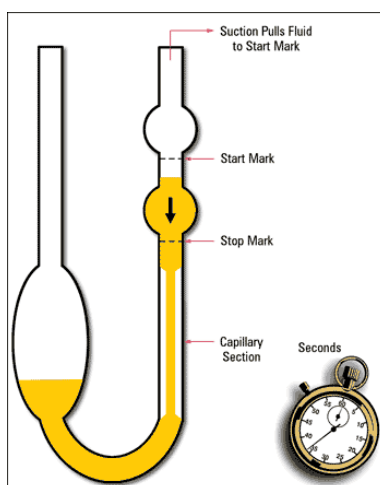
$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{n_c - n_0}{C n_0} \quad (4.1.1.2)$$

Όπου η_0 : το ιξώδες του καθαρού διαλύτη, η_c : το ιξώδες του διαλύματος και C : η συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού στο διάλυμα. Από το νόμο του Poiseuille (Εξ. 4.1.1.1) προκύπτει ότι ο λόγος του ιξώδους του διαλύματος (η_c) προς αυτό του διαλύτη (η_0) ισούται με το λόγο των αντίστοιχων χρόνων ροής.

$$\frac{n_c}{n_0} = \frac{t_c}{t_0} \quad (4.1.1.3)$$

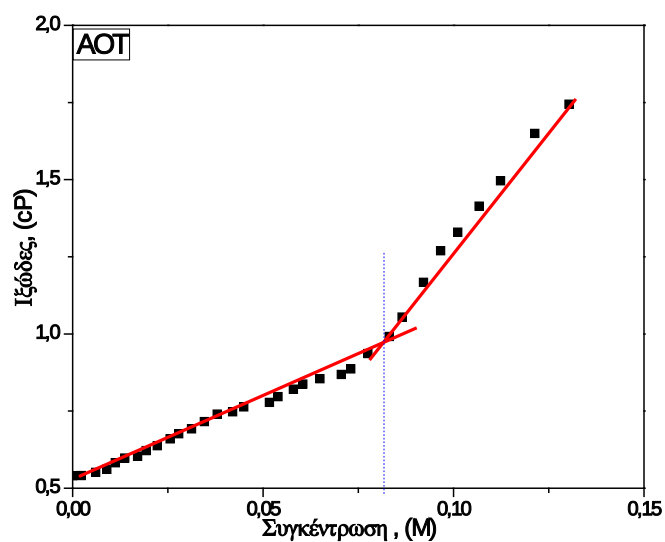
Για την μεθανόλη το ιξώδες της υπολογίστηκε στα 0,54 cP πολύ κοντά στα βιβλιογραφικά δεδομένα (0,544 cP) [166]. Ήδη από πολύ παλιά έχει γίνει προσπάθεια να μελετηθεί η αλλαγή του ιξώδους με την CMC ενός διαλύματος ή αιωρήματος [166]. Στην

παρούσα εργασία η μέτρηση του ιξώδους των διαλυμάτων μεθανόλης- επιφανειοδραστικού έγινε προσθέτοντας γνωστές ποσότητες επιφανειοδραστικού σε 100ml MetOH και καταγράφοντας το χρόνο ροής με τη βοήθεια αυτόματου ιξωδόμετρου με φωτοκύτταρο (σχήμα 4.2).

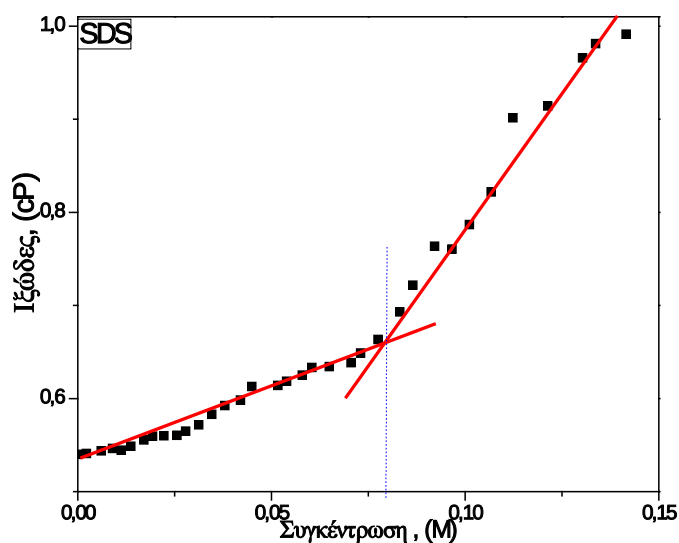


Σχήμα 4.2: Ιξωδόμετρο.

Στα σχήματα 4.3 και 4.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής του ιξώδους του συστήματος συναρτήσει των επιφανειοδραστικών AOT και SDS αντίστοιχα σε θερμοκρασία δωματίου. Και στις δυο περιπτώσεις παρατηρείται αλλαγή της κλίσης στις ευθείες μεταβολής του ιξώδους συναρτήσει της συγκέντρωσης. Η αλλαγή αυτή οφείλεται στην έναρξη της μικκυλιοποίησης στα συστήματα που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του ιξώδους του διαλύματος [167, 168]. Η τομή των δυο γραμμών τάσης, πριν και μετά την αλλαγή της κλίσης δίνει τη CMC των συστημάτων. Οι πειραματικώς υπολογιζόμενες τιμές CMC για τα επιφανειοδραστικά AOT και SDS είναι 0,090 M και 0,070 M αντίστοιχα.



Σχήμα 4.3.: Διάγραμμα μεταβολής ιξώδους ως προς τη συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού AOT.



Σχήμα 4.4.: Διάγραμμα μεταβολής ιξώδους ως προς τη συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού SDS.

4.2.2.: Αγωγιμομετρικός προσδιορισμός της CMC.

Η ειδική αγωγιμότητα χρησιμοποιείται ευρέως ως μια εύκολη και γρήγορη τεχνική προσδιορισμού της CMC για ιονικά επιφανειοδραστικά. Η μέθοδος βασίζεται στην απότομη αλλαγή της κλίσης της διαγράμματος ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενός διαλύματος ή αιωρήματος ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού [169- 172]. Η αλλαγή αυτή οφείλεται στο διαφορετικό βαθμό ιονισμού του επιφανειοδραστικού πριν και μετά την CMC. Το επιφανειοδραστικό πριν τη CMC δρα ως ισχυρός ηλεκτρολύτης ενώ ακριβώς πάνω από αυτή σχηματίζει μικκύλια που είναι μερικώς ιονισμένα [173]. Αυτό μας επιτρέπει να ξεχωρίσουμε δυο στάδια στη διεργασία αυτή:

Στάδιο 1^ο : Πριν την CMC.

Η ειδική αγωγιμότητα (κ) εκφρασμένη σε $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($\text{S}=\Omega^{-1}$) στηρίζεται στα εν διαστάσει ιόντα των επιφανειοδραστικών, δηλαδή στα ιόντα νατρίου (Na^+) και στο οργανικό ανιόν (R^- , $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{-SO}_3^-$ για το AOT και $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-OSO}_3^-$ για το SDS), σύμφωνα με τη σχέση 4.1.

$$\kappa = (\lambda_{\text{Na}} + \lambda_{\text{R}}) [\text{S}]_{\text{t}} = m_1 [\text{S}]_{\text{t}} \quad (4.1.1)$$

όπου λ : μοριακή αγωγιμότητα, $[\text{S}]_{\text{t}}$: συγκέντρωση επιφανειοδραστικού και m_1 η κλίση της ευθείας του $\kappa = f([\text{S}])$ κάτω από την CMC.

Στάδιο 2^ο : Μετά την CMC.

Ο ρυθμός αύξησης της αγωγιμότητας μετά τη CMC όσον αφορά τα επιφανειοδραστικά μειώνεται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά το σχηματισμό των μικκυλίων ορισμένα ιόντα νατρίου παγιδεύονται στο εσωτερικό τους. Ο αριθμός των R^- που οργανώνονται σε μικκύλιο λέγεται αριθμός οργάνωσης (aggregation number, N_{agg}) ενώ το

ποσοστό των Na^+ που εγκλωβίζεται σε αυτά λέγεται κλάσμα εξουδετέρωσης φορτίου (neutralized charge fraction, β). Ο αριθμός των ιόντων του Na^+ που βρίσκονται ακόμα στο διάλυμα (α) τότε θα ισούται με $\alpha=1-\beta$ [174].

Η συγκέντρωση των ιόντων νατρίου που βρίσκεται στο διάλυμα θα είναι:

$$[\text{Na}^+] = \text{CMC} + \alpha [\text{S}]_{\text{m}} \quad (4.1.2)$$

Όπου $[\text{S}]_{\text{m}} = [\text{S}]_{\text{t}} - \text{CMC}$. Η αγωγιμότητα στην περιοχή πάνω από τη CMC αποδίδεται σε τρεις παράγοντες: στην αγωγιμότητα των Na^+ , στην αγωγιμότητα των R^- και στο φορτίο των μικκυλικών ιόντων (mic).

$$K = (\lambda_{\text{Na}} + \lambda_{\text{S}})\text{CMC} + \lambda_{\text{Na}} \alpha [\text{S}]_{\text{m}} + \lambda_{\text{mic}}[\text{mic}] \quad (4.1.3)$$

Γνωρίζοντας ότι $[\text{mic}] = ([\text{S}]_{\text{t}} - \text{CMC})/N_{\text{agg}}$ και θεωρώντας ότι η συνεισφορά των μικκυλιακών ιόντων στην αγωγιμότητα θα είναι ίση με το άθροισμα των μονομερών τους στο διάλυμα, θα ισχύει ότι:

$$\lambda_{\text{mic}} = \alpha N_{\text{agg}} \lambda_{\text{S}} \quad (4.1.4)$$

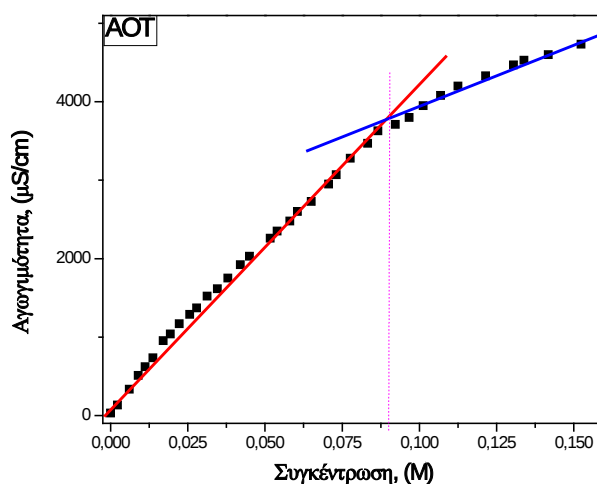
Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 4.1.3 και 4.1.4 προκύπτει η:

$$K = (\lambda_{\text{Na}} + \lambda_{\text{S}})\text{CMC}(1 - \alpha) + (\lambda_{\text{Na}} + \lambda_{\text{S}}) \alpha [\text{S}]_{\text{t}} = K_0 + m_2[\text{S}]_{\text{t}} \quad (4.1.5)$$

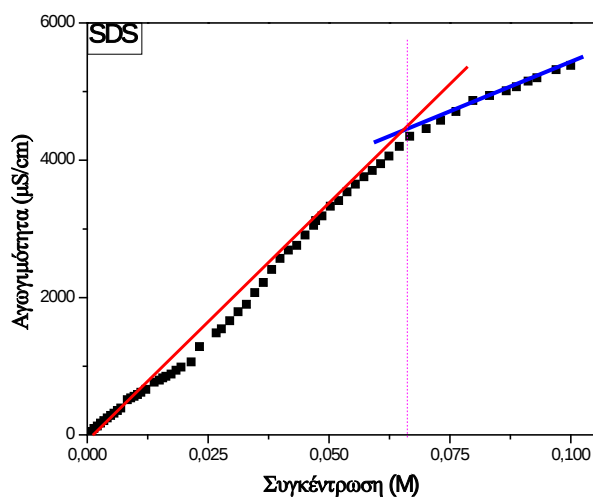
όπου $m_2 (= m_1 \alpha)$ είναι η κλίση της γραφικής παράστασης $K = f([\text{S}])$ και K_0 είναι η τεταγμένη. Η CMC μπορεί να υπολογιστεί είτε από το σημείο τομής των ευθειών που ορίζονται από τις εξισώσεις 4.1.1 και 4.1.5 είτε από την τεταγμένη K_0 (εξίσωση 4.1.5). Στη δεύτερη περίπτωση πρέπει επίσης να υπολογιστούν τα m_1 (κλίση 4.1.1) και m_2 (κλίση 4.1.5) ώστε να υπολογιστεί ο συντελεστής $\alpha (=m_2/m_1)$. Στα σχήματα 4.4 και 4.5 γίνεται ο

προσδιορισμός της CMC με τον πρώτο τρόπο. Οι κόκκινες γραμμές αντιστοιχούν στην εξίσωση 4.1.1. ($[S] < \text{CMC}$) ενώ οι μπλέ στην εξίσωση 4.1.5 ($[S] > \text{CMC}$).

Η μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας έγινε σε θερμοκρασία δωματίου με τη βοήθεια ενός αγωγιμόμετρου TOA conductivity meter Model CM-40S (Tokyo, Japan). Μετά την κάθε προσθήκη επιφανειοδραστικού το διάλυμα αφήνεται για περίπου 5 λεπτά υπό ανάδευση έτσι ώστε να γίνει πλήρης διάλυση της ποσότητας του.



Σχήμα 4.5.: Διάγραμμα μεταβολής αγωγιμότητας ως προς τη συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού AOT.

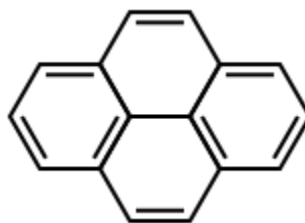


Σχήμα 4.6.: Διάγραμμα μεταβολής αγωγιμότητας ως προς τη συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού SDS.

Από την τομή των ευθειών υπολογίζουμε ότι η CMC για το σύστημα MetOH/AOT είναι 0,092 M ενώ η αντίστοιχη CMC για το σύστημα MetOH/SDS είναι 0,067 M.

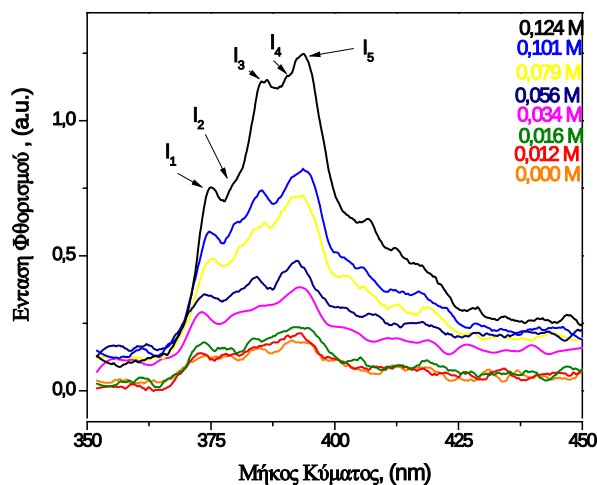
4.2.3.: Φθορισμομετρικός προσδιορισμός της CMC.

Η μέθοδος του φθορισμομετρικού προσδιορισμού της CMC βασίζεται στην εξάρτηση των δονητικών εντάσεων φθορισμού του πυρενίου (pyrene, $C_{16}H_{10}$, Sigma Aldrich, M.W.:202,15 g/mol) από το διαλύτη. Το πυρένιο είναι ένα φθορίζον αρωματικό μόριο και η δομή του φαίνεται στο σχήμα 4.7.

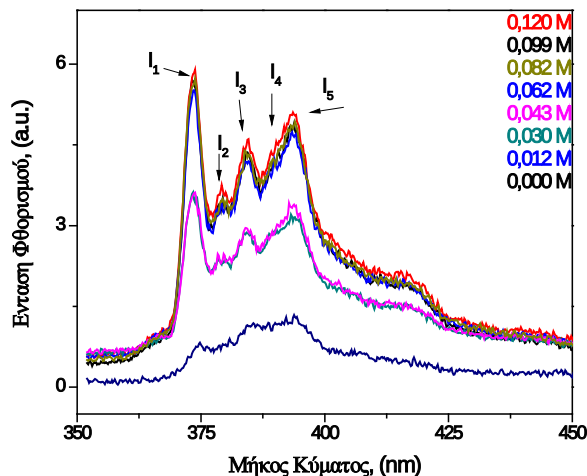


Σχήμα 4.7: Συντακτικός τύπος του πυρενίου.

Η ένταση του φθορισμού του είναι άμεσα εξαρτώμενη από το περιβάλλον του (διαλύτης), καθώς επηρεάζεται από τυχόν σχηματισμό διπόλων και την διηλεκτρική σταθερά του [175- 177]. Το πυρένιο παρουσιάζει 5 κορυφές κατά τον φθορισμό του. Αυτές είναι κατά σειρά αυξανόμενου μήκους κύματος οι: 373, 379, 383, 389 και 393 nm [176, 178]. Οι κορυφές στο εξής θα ονομάζονται I_1 , I_2 , I_3 , I_4 και I_5 αντίστοιχα. Στα σχήματα 4.8. και 4.9 φαίνονται ενδεικτικά τα διαγράμματα απορρόφησης των διαλυμάτων σε διάφορες συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικών AOT και SDS.



Σχήμα 4.8: Φάσμα απορρόφησης πυρενίου σε διάφορες συγκεντρώσεις διαλύματος AOT. Οι συγκεντρώσεις του AOT αναγράφονται.



Σχήμα 4.9: Φάσμα απορρόφησης πυρενίου σε διάφορες συγκεντρώσεις διαλύματος SDS. Οι συγκεντρώσεις του SDS αναγράφονται.

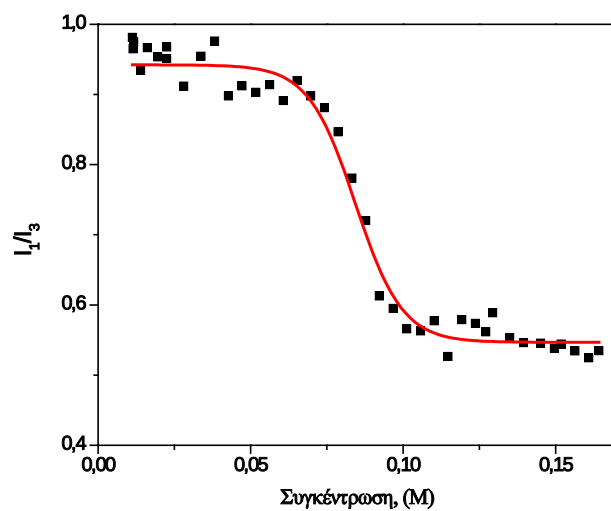
Σε πολικούς διαλύτες όπως το νερό, η μεθανόλη κ.α. το πυρένιο εμφανίζει συνήθως μεγάλη ένταση στις κορυφές I_1 και I_3 . Σε συγκεντρώσεις κάτω του CMC το περιβάλλον του πυρενίου είναι πολικό οπότε η αναλογία έντασης (I_1/I_3) μεταξύ των κορυφών του I_1 (373 nm) και I_3 (384 nm), είναι μεγάλη. Αντίθετα, μετά τον σχηματισμό των μικκυλίων και λόγω της υδροφοβικότητας του πυρενίου αυτό προτιμά να εγκλωβιστεί στο εσωτερικό των μικκυλίων όπου το περιβάλλον είναι λιγότερο πολικό. Για το λόγο αυτό η αναλογία έντασης I_1/I_3 μειώνεται. Το σημείο που παρατηρείται η απότομη αλλαγή κλίσης θεωρείται ως CMC [173, 178]. Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στο μέσο της σιγμοειδούς γραφικής παράστασης Boltzmann (Boltzmann Sigmoid Equation, SBE). Σύμφωνα με τον Aguiar [178] υπάρχει περίπτωση να μπορούν να υπολογιστούν δυο διαφορετικά CMC. Αυτά τότε θα είναι το χ_0 (CMC1) που αντιστοιχεί στο μέσο της SBE και το $\chi_0 + 2 \Delta\chi$ (CMC2). Όπου $\Delta\chi$ είναι το διάστημα (interval) της ανεξάρτητης μεταβλητής χ . Για συστήματα επιφανειοδραστικών όπου ο λόγος $(\chi_0/\Delta\chi) < 10$ επιλέγεται η CMC1 ενώ όταν $(\chi_0/\Delta\chi) > 10$ επιλέγεται η CMC2.

Η μέτρηση της έντασης φθορισμού έγινε σε φθορισμόμετρο Shimadzu RF-5301 με λάμπα Xe 150W στην περιοχή 350- 450 nm σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το μήκος κύματος διέγερσης ορίστηκε στα 332 nm και η διάμετρος οπής ήταν 0,5 nm τόσο για την διέγερση όσο και για την εκπομπή. Για τη μέτρηση της έντασης φθορισμού χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα quartz με τετραγωνική βάση πάχους 10 mm.

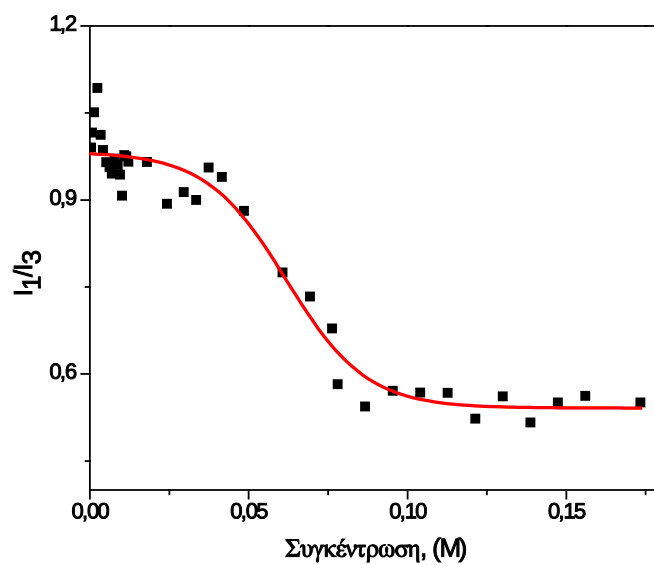
Σε κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν 3 ml στοκ διαλύματος που περιείχε 2 μ M πυρένιο. Η μικρή συγκέντρωση αυτή του πυρενίου είναι απαραίτητη για να αποφευχθεί τυχόν διαστρέβλωση του φάσματος από συσσωμάτωση των αμφίφιλων μορίων [179].

Σύμφωνα με τα παραπάνω από τη γραφική παράσταση $I_1/I_3 = f(C)$ και με τη βοήθεια του fitting της SBE με τη βοήθεια του προγράμματος Origin Pro 8.0 λαμβάνουμε τα διαγράμματα που απεικονίζονται στα σχήματα 4.10 και 4.11.

Η CMC υπολογίζεται και με τους δυο τρόπους και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στον πίνακα 4.1. Όπως φαίνεται από τον πίνακα ως τιμές CMC για τα επιφανειοδραστικά AOT και SDS λαμβάνονται οι 0,099 M ($\chi_o/\Delta\chi > 10$) και 0,062 M ($\chi_o/\Delta\chi < 10$) αντίστοιχα.



Σχήμα 4.10: Γραφική παράσταση $I_1/I_3 = f(C)$ SBE fitting για το AOT.



Σχήμα 4.11: Γραφική παράσταση $I_1/I_3 = f(C)$ SBE fitting για το SDS.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα φθορισμομετρικού προσδιορισμού CMC.

	X_0	ΔX	CMC1 (X_0)	CMC2 ($X_0+2\Delta X$)	$X_0/\Delta X$
AOT	0,084	0,0077	0,084	0,099	10,92
SDS	0,062	0,013	0,062	0,087	4,9

4.2.4.: Συγκριτικά αποτελέσματα των τριών μεθόδων.

Οι πειραματικώς υπολογιζόμενες CMC από τις τρεις μεθόδους παρατίθενται στον πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Συνοπτικά αποτελέσματα εύρεσης CMC.

	CMC (M)		
	Ιξωδομετρία	Αγωγιμομετρία	Φθορισμομετρία
AOT	0,090	0,097	0,099
SDS	0,070	0,067	0,062

Γενικά από τη βιβλιογραφία, η πιο ακριβής μέθοδος προσδιορισμού θεωρείται η φθορισμομετρία κι αυτό γιατί η μέθοδος του πυρενίου σε μικρές συγκεντρώσεις (2- 5 μM) είναι αρκετά ευαίσθητη σε ιονικά επιφανειοδραστικά [178, 179].

Η μέθοδος της αγωγιμομετρίας επηρεάζεται από την παρουσία άλλων ιόντων που τυχόν υπάρχουν στο διάλυμα όπως π.χ. τα H^+ σε όξινες συνθήκες που μπορούν να ενωθούν με τις πολικές ουρές (R^-) αλλάζοντας την τιμή της αγωγιμότητας [173, 174]. Στο

περιβάλλον της καθαρής μεθανόλης οι επιδράσεις αυτές είναι ελάχιστες. Οι συγκεκριμένες δυο μέθοδοι έδειξαν παρόμοια αποτελέσματα στην εύρεση της CMC του AOT.

Η ιξωδομετρία θεωρείται η λιγότερο αντικειμενική μέθοδος προσδιορισμού καθώς εξαρτάται άμεσα τόσο από τη διασπορά των μικκυλίων στο σύστημα όσο και από τη συγκέντρωση των επιφανειοδραστικών. Μεγάλες συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικών (>1 M) αποφεύγονται καθώς δεν είναι δυνατός ο καθορισμός της αλλαγής του ιξώδους [168].

Ως σημείο εκκίνησης της μικκυλιοποίησης θεωρούμε τις ανώτερες τιμές CMC (AOT: 0,099 M, SDS: 0,070 M) για κάθε σύστημα MetOH/ επιφανειοδραστικό.

4.3.: Παρασκευή υλικών TiO_2 .

Σε 100 ml μεθανόλης (CH_3OH , Fluka, Assay>99%) προστίθενται ποσότητες επιφανειοδραστικών AOT ή SDS συγκέντρωσης μεγαλύτερης αυτής που προσδιορίστηκε από τη CMC. Το σύστημα αφήνεται 24 ώρες υπό ανάδευση και ακολούθως προστίθενται ποσότητες οκτανίου (C_8H_{18} , Sigma Aldrich). Οι ποσότητες οκτανίου είναι ίσες με τις ποσότητες του μη πολικού διαλύτη (MetOH) που θα απαιτούνταν έτσι ώστε να επιτευχθεί μέγεθος μικκυλίου 3 nm (αντίστροφο μικκύλιο/ μικρογαλάκτωμα/ (1)), 5 nm (μικκύλιο/ μικρογαλάκτωμα (2)) και 10 nm (όριο μικρογαλακτώματος – γαλακτώματος (3)), σύμφωνα με τη σχέση $r(\text{nm})=0,175w+1,5$. Όπου $w=[W]/[S]$, $r(\text{nm})$: μέγεθος μικκυλίου σε nm, $[W]$: συγκέντρωση πολικής φάσης και $[S]$: συγκέντρωση επιφανειοδραστικού. Μετά την προσθήκη του οκτανίου το σύστημα αφήνεται για ωρίμανση 24 ώρες υπό ανάδευση.

Στη συνέχεια προστίθεται διαιθανολαμίνη (DEA, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$, Sigma- Aldrich) σε αναλογία mole 1:1 ως προς το επιφανειοδραστικό. Το σύστημα αφήνεται για 12 ώρες υπό ανάδευση με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα έτσι ώστε η DEA να προσκολληθεί στην

επιφάνεια του μικκυλίου, μέσω της σύνδεσης της σουλφονικής ομάδας του επιφανειοδραστικού και της αμινικής ομάδας του DEA.

Η προσθήκη του ισοπροποξειδίου του τιτανίου ($\text{Ti}(\text{OPr})_4$, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, Aldrich) γίνεται στάγδην υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου σε αναλογία mole 1:1, 2:1 και 3:1 ως προς DEA.

Μετά το πέρας της ωρίμανσης ακολουθεί η υδρόλυση του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ με την στάγδην προσθήκη στάγδην μικρής ποσότητας (10 ml) οξικού οξέος 0,1 M [180, 181]. Το προκύπτον σύστημα διηθείται υπό κενό και ξηραίνεται για 24 ώρες σε θερμοκρασία 90°C. Τα δείγματα που παρασκευάζονται με επιφανειοδραστικά παρουσιάζουν ωχρό κίτρινο χρώμα.

Τα προϊόντα της ξήρανσης συλλέγονται, λειοτριβούνται και τοποθετούνται σε φούρνο όπου και θερμαίνονται σε θερμοκρασία 550°C για τρεις ώρες με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min. Η διαδικασία της έψησης επαναλαμβάνεται σε ορισμένα δείγματα και δεύτερη ή και τρίτη φορά έως ότου τα μαύρα στίγματα απομακρυνθούν από τη σκόνη. Τα τελικά προϊόντα συλλέγονται χαρακτηρίζονται και μελετώνται ως προς τη φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα.

Ως δείγματα αναφοράς χρησιμοποιούνται εκτός από το εμπορικό προϊόν Degussa P25 και απλά προϊόντα υδρόλυσης του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ σε MetOH χωρίς επιφανειοδραστικά, DEA και οκτάνιο με τις ίδιες ποσότητες $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ με τις ίδιες συνθήκες όπως παρασκευάστηκαν τα παραπάνω δείγματα. Έτσι προκύπτουν τα δείγματα TIP1 (2,9 ml $\text{Ti}(\text{OPr})_4$), TIP2 (5,9 ml $\text{Ti}(\text{OPr})_4$), TIP3 (8,8 ml $\text{Ti}(\text{OPr})_4$) και P25 (Εμπορικό προϊόν Degussa P25).

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν από τα (μικρο)γαλακτώματα έχουν κωδικές ονομασίες AOTij και SDSij. Όπου i: αύξουσα ποσότητα οκτανίου και j: αύξουσα ποσότητα $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. Συνοπτικά ο τρόπος ονομασίας τους φαίνεται στον πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3: Παρουσίαση κωδικών ονομάτων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία επιφανειοδραστικού.

AOT _i j	SDSi _j
i: Octane: 1 (5,4 ml), 2 (12,5 ml), 3 (30,4 ml)	i: Octane: 1 (2,5 ml), 2 (5,7 ml), 3 (13,9 ml)
j: Ti(OPr) ₄ : 1 (2,9 ml), 2 (5,9 ml), 3 (8,8 ml)	j: Ti(OPr) ₄ : 1 (2,1 ml), 2 (4,2 ml), 3 (6,3 ml)

4.4.: Χαρακτηρισμός υλικών TiO₂.

Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών καθώς και οι πειραματικές συνθήκες περιγράφονται παρακάτω.

4.4.1: Φασματοσκοπία Υπερύθρου (Fourrier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR).

Οι απορροφήσεις στο υπέρυθρο (IR) οφείλονται στις μοριακές διεγέρσεις (δόνησης, περιστροφής και παραμόρφωσης) που γίνονται στη βασική ηλεκτρονική κατάσταση. Τα φάσματα IR χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την εύρεση της σύνταξης και για την ταυτοποίηση διαφόρων ενώσεων με βάση τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις των διάφορων ομάδων [182].

Απαραίτητη προϋπόθεση για την απορρόφηση ακτινοβολίας είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής κατά τη διάρκεια δόνησης του δεσμού. Κάθε ζώνη απορρόφησης σε ένα φάσμα αποδίδεται σε συγκεκριμένη δόνηση ενός δεσμού με αυτό τον τρόπο πιστοποιείται η ύπαρξη ή μη κάποιων δεσμών. Τα φάσματα FT-IR λειτουργούν με το μετασχηματισμό Fourier και έχουν μεγάλη ακρίβεια και υψηλή διαχωριστική ικανότητα σε μικρές ποσότητες δείγματος (~1 mg).

Τα δείγματα που μελετήθηκαν στο FT-IR είναι μέρη του συστήματος MetOH/ Surfactant/ DEA κατά την προσθήκη κάθε ουσίας με τη βοήθεια της μεθόδου liquid FT-IR και κυψελίδα με πλάκες NaCl (σχήμα 4.12). Οι πλάκες NaCl είναι διαπερατές από IR ακτινοβολία (δεν απορροφούν στο IR) και χρησιμοποιούνται μόνο για οργανικούς διαλύτες [182]. Ανάμεσα στις δυο πλάκες τοποθετείται μια σταγόνα από κάθε μέρος του συστήματος. Τα φάσματα ελήφθησαν με τη χρήση της συσκευής Perkin-Elmer Spectrum RXI με 8 σαρώσεις στην περιοχή $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 4.12: Κυψελίδα μέτρησης liquid FT-IR.

4.4.2: Θερμική ανάλυση (Thermal Analysis, TA).

Σύμφωνα με την ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) ως θερμική ανάλυση ορίζεται:

«Ένα σύνολο αναλυτικών τεχνικών στις οποίες μετράται μια ιδιότητα του δείγματος ή των προϊόντων μιας αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε μια προγραμματισμένη θερμική διεργασία σε καθορισμένο χρόνο» [183-185].

Ο προγραμματισμός θερμοκρασίας του δείγματος μπορεί να είναι:

Α) Θέρμανση (ή ψύξη) μ' ένα καθορισμένο ρυθμό.

Β) Διατήρηση του δείγματος σε σταθερή θερμοκρασία ή

Γ) Οποιαδήποτε εναλλαγή μεταξύ των (Α) και (Β).

Οι διεργασίες αυτές μπορούν να γίνουν σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (π.χ. He), δραστικού αερίου (π.χ. O₂), μίγματος αερίων (π.χ. ατμοσφαιρικός αέρας) ή ακόμα και σε κενό.

Η θερμική ανάλυση παρουσίασε την μεγαλύτερη 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 οι:

Η **Θερμοστάθμιση (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 [184, 185].

Η **Διαφορική Θερμοστάθμιση (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)** στην οποία μετράται η μεταβολή της διαφοράς του ποσού ροής της θερμότητας που εκλύεται (ή απορροφάται) μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς όταν το δείγμα και το υλικό αναφοράς θερμαίνονται με ελεγχόμενο ρυθμό [185].

Στην παρούσα διατριβή δείγματα που παρασκευάστηκαν χωρίς την παρουσία επιφανειοδραστικών (TIP) αλλά και δείγματα που παρασκευάστηκαν παρουσία AOT και SDS ελέγχθηκαν ως προς τη θερμική τους συμπεριφορά σε πρόγραμμα θερμοκρασίας 25-700°C με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min σε ατμοσφαιρικό αέρα με ροή αέρος 30 mL/min. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η STA 449C JUPITER της NETZSCH TG/DSC.

4.4.3.: Περίθλαση Ακτίνων Χ (X- Ray Diffractometry, XRD).

Η περίθλαση ακτίνων Χ (X-ray diffraction) είναι από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές. Αποδεικνύεται άριστη τεχνική για χαρακτηρισμό της δομής στερεών και τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων. Επίσης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών.

Η μέθοδος βασίζεται στην ελαστική κρούση και ανάκλαση μονοχρωματικής δέσμης ακτινών X από τα άτομα των κρυσταλλικών επιπέδων ενός στερεού. Τα κρυσταλλικά επίπεδα ανακλούν τη δέσμη ακτινών σύμφωνα με τη σχέση Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (4.1.6)$$

όπου: λ – μήκος κύματος ακτινών X , d – απόσταση των παραλλήλων κρυσταλλικών επιπέδων ανάκλασης, θ – γωνία πρόσπτωσης ακτινών X .

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

Για να συμβάλλουν διάφορες ανακλάσεις θα πρέπει οι διαφορές στη πορεία να είναι ακέραια πολλαπλάσια του λ . Επομένως, για σταθερό λ μόνο στη γωνία που ικανοποιεί τη σχέση Bragg θα υπάρχει ισχυρή ανάκλαση και ο μόνος περιορισμός είναι το $\lambda \leq 2d$.

Κάθε επίπεδο ανακλά μόνο το 10^{-3} έως 10^{-5} της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Για την ανάλυση στερεών χρησιμοποιείται η μέθοδος Debye – Sherrer. Οι κώνοι ανάκλασης των ακτινών από τα διάφορα επίπεδα της κρυσταλλικής δομής καταγράφονται πάνω σε φωτογραφικό φιλμ. Η κάθε γραμμή αυτού του φιλμ είναι το μισό από αυτό που τοποθετείται στην κάμερα καταγραφής, αφού κάθε κώνος περίθλασης δίδει 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

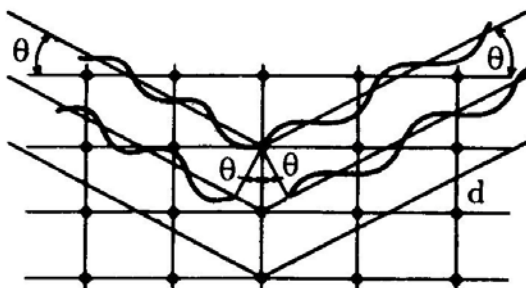
επιπέδων (h, k, l). Οι πιθανές τρισδιάστατες μοναδιαίες κρυσταλλικές κυψελίδες είναι μόνο 14 και ανήκουν σε 7 δυνατά κρυσταλλικά συστήματα.

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 Sherrer:

$$d(\text{\AA}) = k \cdot \lambda / b \cdot \cos \theta \quad (4.1.7)$$

Όπου **d**: μέγεθος κρυσταλλιτών σε $\text{\AA}$, **b**: πλάτος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους αυτής σε degrees, **k** – σταθερά σχήματος $\sim 0,9$, **θ** – η γωνία του Bragg σε degrees. Η μέθοδος αυτή, βασίζεται στην ελαστική κρούση και ανάκλαση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-X από τα επίπεδα που σχηματίζουν τα άτομα του στερεού (Σχήμα 4.13) [186].



Σχήμα 4.13.: Ανάκλαση ακτίνων-X από παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα.

Οι μετρήσεις έγιναν με τη χρήση της συσκευής Brüker P8 Advance σε γωνίες 2θ από 10° έως 70° με βήμα $0,02^\circ$ και η ταυτοποίηση των φασμάτων έγινε με τη βοήθεια των

καρτών του διεθνούς κέντρου δεδομένων περίθλασης (ICDD). Τα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή σκόνης μετά την θερμική τους κατεργασία, ώστε να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα των οργανικών που περιείχαν.

4.4.4.: Ποροσιμετρία Αζώτου, Μέθοδος BET (N_2 porosimetry).

Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των στερεών υλικών είναι η ειδική επιφάνεια ($m^2.g^{-1}$) η οποία καθορίζει την συμμετοχή τους σε διάφορες βιολογικές, χημικές ή φυσικές διεργασίες. Ο προσδιορισμός της πραγματοποιείται με την βοήθεια της μεθόδου BET η οποία συνδυάζει τις φυσικές, χημικές και μαθηματικές γνώσεις των δημιουργών της (Braunauer – Emmett – Teller). Η μέθοδος βασίζεται στην προσρόφηση αερίου, συνήθως αζώτου (N_2) στην πορώδη επιφάνεια και υγροποίησή του στη θερμοκρασία 77 K σε ποσότητες, ανάλογες της μερικής πίεσης (P_0) [33].

Αρχικά το N_2 που προσροφάται σχηματίζει ένα μονομοριακό στρώμα έως τη μερική πίεση P για την οποία $P/P_0 = 0,2-0,3$. Η πίεση αυξάνεται έως $P=P_0$ όπου το N_2 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 N_2 που απαιτείται για τον σχηματισμό ενός πλήρους μονομοριακού στρώματος και V είναι ο προσροφούμενος όγκος, τότε για την κάλυψη της επιφάνειας ($\Theta=V/V_m$) ισχύουν οι εξισώσεις του Langmuir (1916) και των BET (1938) :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{kP}{1+kP} \quad (4.1.8)$$

$$\frac{V}{V_m} = \frac{kP}{[1 + (k-1)P][1/(1-P)]} \quad (4.1.9)$$

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 φθινό αέριο και η εφαρμογή σχέσης BET ισχύει σε ορισμένες περιοχές πιέσεων P/P₀ μεταξύ 0.05 – 0.35.

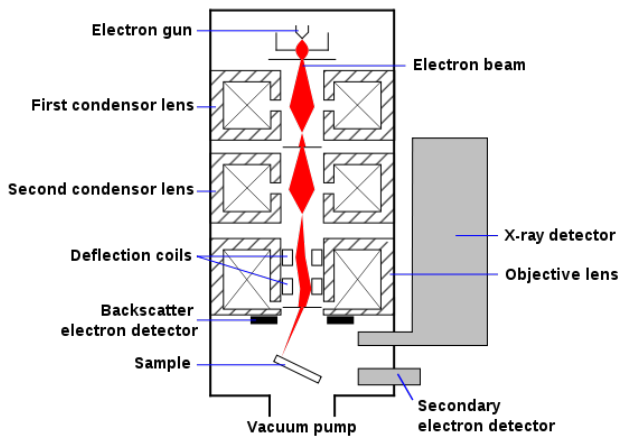
Η εξέταση της επιφάνειας και του πορώδους των υλικών έγινε με βάση τις ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία 77 K με χρήση της συσκευής Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System. Πριν από κάθε μέτρηση γίνονταν απαέρωση του δείγματος για περίπου 6 ώρες στους 180°C και πίεση 10- 30 Torr. Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας έγινε με τη μέθοδο BET (0.05<P/P₀<0.25) και η κατανομή πόρων με τη μέθοδο BJH από τον κλάδο της εκρόφησης.

4.4.5.: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία εφαρμόζεται ευρέως για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των υλικών (μέγεθος και σχήμα σωματιδίων, επιφανειακά χαρακτηριστικά κ.α.). Από την αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα του υλικού προκύπτουν εικόνες στις οποίες η διακριτική ικανότητα είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτές των οπτικών μικροσκοπίων.

Στο μικροσκόπιο SEM μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam) που εκπέμπεται από σύρμα W (filament/ electron gun) επιταχύνεται από διαφορά δυναμικού 5-40 keV και προσπίπτει στην επιφάνεια του υλικού. Από τις ελαστικές κρούσεις παράγονται τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια που διατηρούν το μεγαλύτερο μέρος της

ενέργειάς τους ενώ από τις ανελαστικές παράγονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που έχουν σημαντικά μειωμένη ενέργεια λόγω εκτροπής (deflection), παράλληλα εκπέμπεται και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Στο σχήμα 4.14 παρουσιάζεται το εσωτερικό ενός μηχανήματος SEM.



Σχήμα 4.14.: Σχηματική αναπαράσταση του εσωτερικού ενός οργάνου SEM

Μέσα από ένα δίκτυο πηγίων (deflection coils) και ανιχνευτών (backscatter electron detectors) γίνεται συλλογή όλων των τύπων των ηλεκτρονίων. Από την επεξεργασία αυτών των τύπων ηλεκτρονίων που σκεδάζονται κατά τον x και y άξονα σε ειδικό ανιχνευτή δημιουργούνται οι εικόνες της επιφάνειας του δείγματος που είναι μεγενθυμένες μέχρι και 250.000 φορές. Από τις ανελαστικές κρούσεις παράγονται επίσης ακτίνες-X που χρησιμοποιούνται για τη στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας των δειγμάτων με την τεχνική energy dispersive spectroscopy (EDS) [187]. Οι μετρήσεις των δειγμάτων έγιναν με τη χρήση του οργάνου JEOL JSM 5600.

4.5.: Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα.

Η φωτοκαταλυτική δραστικότητα των υλικών μελετήθηκε με βάση την ικανότητά τους στην παραγωγή ελευθέρων ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$), το ενεργειακό τους χάσμα (Energy Gap) και την ικανότητά τους να διασπούν τόσο αέριους ρύπους (NO) όσο και αζωχρώματα (Azo dyes).

4.5.1.: Φθορισμομετρία Τερεφθαλικού Οξέος (Terephthalic Acid Fluorescence probe method, TPA-FL).

Ένα μόριο όταν ακτινοβολείται (φωτοδιέγερση) απορροφά ενέργεια την οποία στη συνέχεια αποβάλλει (αποδιέγερση) με τη μορφή θερμότητας ή δευτερεύουσας ακτινοβολίας (φωταύγεια). Ο χρόνος που μεσολαβεί από τη διέγερση μέχρι την φωταύγεια μπορεί να είναι από 10^{-9} - 10^{-6} sec (φθορισμός) έως και 10^{-4} - 10 sec (φωσφορισμός). Ο μηχανισμός του φθορισμού στηρίζεται στον τρόπο που θα γίνει η μετάπτωση από την διεγερμένη κατάσταση (S_1 , S_2 , S_3 ...) στη βασική (S_0), όπου (S_x) απλές ηλεκτρονιακές στάθμες (Singlet, συνολικό $\text{spin} = 0$). Η μετάπτωση αυτή μπορεί να γίνει σε θερμοκρασία δωματίου με δυο τρόπους:

A) Με εσωτερική μετατροπή $S_1 \rightarrow S_0 + \text{θερμότητα}$.

Στην περίπτωση αυτή η μετάπτωση γίνεται χωρίς την εκπομπή ακτινοβολίας. Η διεργασία αυτή παρατηρείται κυρίως σε μόρια με υψηλό βαθμό δονητικής ελευθερίας (αλειφατικά μόρια) και

B) Με εκπομπή φθορισμού $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_2$.

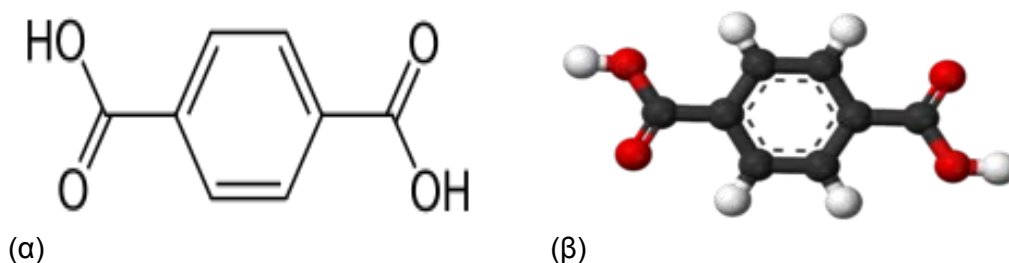
Στην περίπτωση αυτή η συχνότητα φθορισμού (ν_2) είναι μικρότερη από αυτή της διέγερσης (ν_1) λόγω απώλειας μέρους της ενέργειας με τη μορφή θερμότητας. Η διεργασία

αυτή παρατηρείται κυρίως σε μόρια με περιορισμένο βαθμό δονητικής ελευθερίας (αρωματικά ή μόρια με πολλαπλούς συζυγιακούς διπλούς δεσμούς).

Για να φθορίζει μια ένωση είναι απαραίτητη προϋπόθεση να μπορεί να απορροφά ακτινοβολία στο υπεριώδες και το ορατό καθώς και να έχει σταθερή δομή που να μπορεί να περιορίζει την εσωτερική μετατροπή προς όφελος του φθορισμού. Υποκαταστάτες όπως –NH₂ και –OH (ηλεκτρονιοδότες) αυξάνουν τον φθορισμό επειδή διευκολύνουν την μετάπτωση S₁ → S₀, αντίθετα υποκαταστάτες όπως τα αλογόνα, –NO₂ και –COOH μειώνουν ή και εξαλείφουν τον φθορισμό [188].

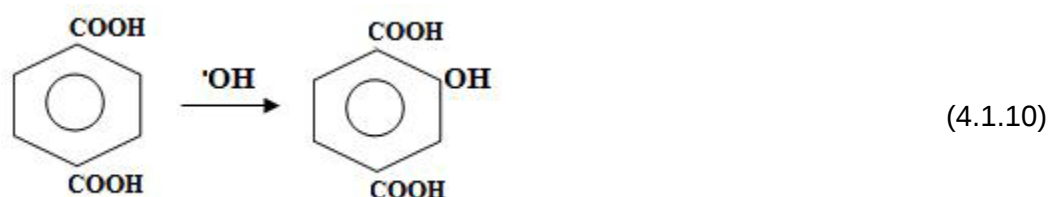
Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης είναι άμεσα εξαρτημένος από την παρουσία των πολύ δραστικών ριζών υδροξυλίου. Ένας τρόπος για την εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας είναι η μέτρηση της ποσότητας αυτών των ριζών που παράγονται κατά την ακτινοβολήση του υλικού. Οι ρίζες υδροξυλίου όμως είναι εξαιρετικά ασταθείς (έχουν χρόνο ζωής μερικά μsec) και πολύ δραστικές ώστε να μπορούν να σχηματίζουν πολλά παράγωγα. Έτσι για τη μέτρηση της ποσότητας των [•]OH, κρίθηκε απαραίτητη η «παγίδευση» τους πάνω σε άλλα μόρια [189, 190].

Μια από τις ενώσεις που προτάθηκαν είναι το τερεφθαλικό οξύ (Terephthalic Acid, TPA, C₈H₆O₄, MW=166,13 g/mol) [191]. Το TPA είναι μια συμμετρική αρωματική ένωση (βλ. σχήμα 4.15) που με υποκατάσταση παράγει μόνο ένα ισομερές, το υδροξυτερεφθαλικό οξύ (TPAOH, C₈H₆O₅). Στο σχήμα 4.15 παρουσιάζεται η δομή του μορίου του TPA.



Σχήμα 4.15: (α) Συντακτικός τύπος του TPA και (β) τρισδιάστατη μοριακή δομή του.

Το TPA είναι ένα μη φθορίζον μόριο που φθορίζει με υποκατάσταση από $\cdot\text{OH}$ προς σχηματισμό του υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος (TPA-OH), σύμφωνα με την αντίδραση 4.1.10.



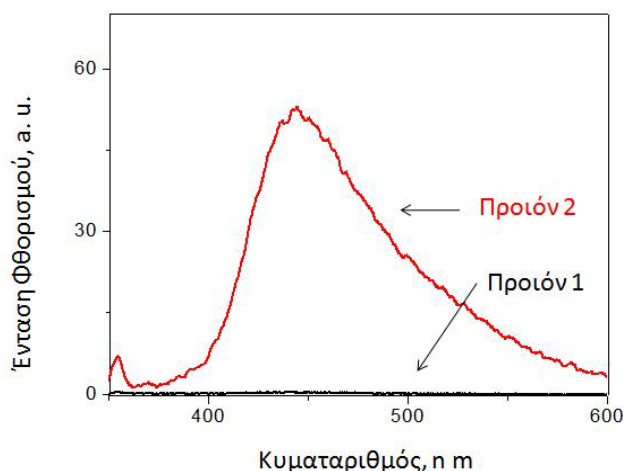
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται αρκετά τα τελευταία χρόνια για την εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών TiO_2 μέσω των δραστικών του ριζών [39, 192-195].

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής: διαλύουμε 0,01 M NaOH και 3 mM TPA (Sigma Aldrich) σε απεσταγμένο νερό (διάλυμα Α). Από το διάλυμα αυτό περίπου 2 ml προστίθενται σε κυψελίδα μαζί με 10 mg κάθε καταλύτη (αιώρημα Β). Το αιώρημα Β ανακινείται και αφήνεται για 5 λεπτά στο σκοτάδι. Στη συνέχεια το αιώρημα ακτινοβολείται για άλλα 5 λεπτά από UV ακτινοβολία. Η πηγή της UV ακτινοβολίας είναι μια λάμπα Xe 150W και η ακτινοβολία εκπομπής ορίστηκε στα 387 ± 11 nm με ένταση 40 mW/cm^2 . Η ένταση φθορισμού στην περιοχή των 426 nm με ακτινοβολία εκπομπής τα 312 nm

αποδίδεται στην εμφάνιση του ΤΡΑΟΗ στο διάλυμα [194]. Οι μετρήσεις έγιναν σε φωτόμετρο SHIMADZU RF-5301 στην περιοχή 350-600 nm.

Τα προϊόντα που παράγονται στο αιώρημα Β μετά την ακτινοβολήση μελετούνται επίσης με τη βοήθεια διάταξης υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC). Ο διαχωρισμός έγινε σε στήλη ΧDB-C18 με μήκος 250 mm σε όργανο Shimadzu με ανιχνευτή UV/Vis. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε βασίστηκε σ' ένα ισοκρατικό μίγμα (10% Μεθανόλη και 90% δις απεσταγμένο νερό) με ρυθμό ροής 0,8 ml/min [196]. Τα προϊόντα ανιχνεύτηκαν στα 210 nm και απομονώθηκαν σε χρόνο (retention time) 2,36 min (Προϊόν 1) και 5,2 min (Προϊόν 2).

Το Προϊόν 1 που απομονώθηκε δεν φθορίζει ενώ το δεύτερο δείχνει υψηλή ένταση φθορισμού. Το αποτέλεσμα απεικονίζεται στο σχήμα 4.16.



Σχήμα 4.16: Χαρακτηριστικό φάσμα φθορισμού για τα προϊόντα HPLC.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τα δυο αυτά κλάσματα είναι τα ΤΡΑ (προϊόν 1, μη φθορίζον) και ΤΡΑΟΗ (προϊόν 2, φθορίζον). Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με

τη βιβλιογραφία [196, 197]. Το προϊόν 2 είναι 100% ΤΡΑΟΗ. Θεωρώντας, λοιπόν, πως η αντίδραση 4.1.10 είναι 1:1 και πλήρως μετατοπισμένη προς τα δεξιά, μπορούμε να κανονικοποιήσουμε τις εντάσεις κορυφών φθορισμού των δειγμάτων ως προς αυτή του προϊόντος 2. Γνωρίζοντας πως στις συνθήκες αυτές το ΤΡΑ μετασχηματίζεται κατά 42% [196] καθώς και από την αρχική του συγκέντρωση (3mM) μπορούμε να προσεγγίσουμε τη συγκέντρωση των ριζών OH που παράγονται κατά τη φωτοκατάλυση από κάθε υλικό.

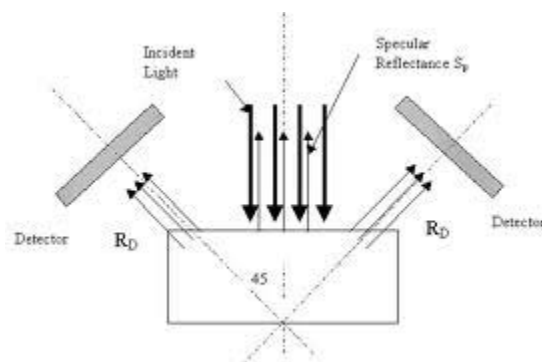
4.5.2.: Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης υπεριώδους/ ορατού (UV/Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV/Vis DRS).

Η φασματοφωτομετρία βασίζεται στην απορρόφηση της Η/Μ ακτινοβολίας από ένα τμήμα του μορίου που ονομάζεται χρωμοφόρο. Η φασματοφωτομετρία UV/ Vis (~200- 800 nm) βασίζεται στη συσχέτιση του ποσοστού απορροφήσεως της Η/Μ ακτινοβολίας προς τη συγκέντρωση της ουσίας που είναι υπεύθυνη για την απορρόφηση. Η ελάττωση της ισχύος της ακτινοβολίας από τη συγκέντρωση εκφράζεται από το νόμο των Beer- Lambert:

$$A = \log \frac{R_0}{R} = -\log T = \epsilon bc \quad (4.1.11)$$

Όπου A= απορρόφηση, R_0 : ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, R: ισχύς εξερχόμενης ακτινοβολίας, T: διαπερατότητα, ϵ : μοριακή απορροφητικότητα εκφρασμένης σε M/cm, b: μήκος διαδρομής σε cm, c: συγκέντρωση σε M.

Στην φασματοφωτομετρία διάχυτης ανάκλασης μετρείται το ποσό της ακτινοβολίας που ανακλάται από την επιφάνεια του δείγματος (R_D). Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην απορρόφηση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας (R_0) που προσπίπτει υπό γωνία στο δείγμα και στην διάχυτη ανάκλαση (Diffuse Reflection) μέρους αυτής.

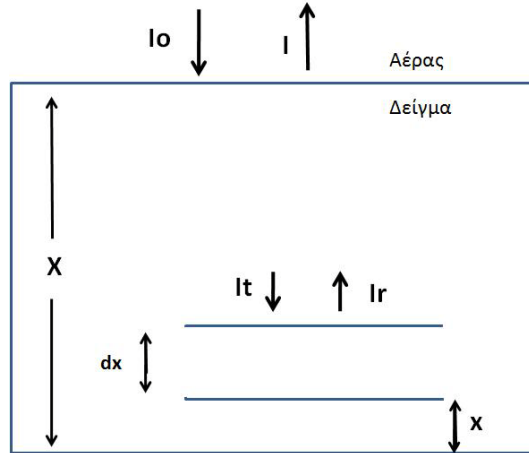


Σχήμα 4.17: Αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας DRS.

Η απορρόφηση είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση της προσδιοριζόμενης ουσίας, παρατηρείται σε τραχείες επιφάνειες και στο σύνολο του όγκου του δείγματος σε αντίθεση με την κατοπτρική ανάκλαση (specular reflection) που είναι επιφανειακή. Η ισχύς της διαχεόμενης ακτινοβολίας μετρείται με ανιχνευτή (detector) και σχετίζεται με τη συγκέντρωση με τη βοήθεια προτύπων [188].

Τα φάσματα UV/ Vis DRS ελήφθησαν με τη βοήθεια φασματοφωτομέτρου Shimadzu UV-2401PC στην περιοχή 250- 800nm, χρησιμοποιώντας ως πρότυπο BaSO₄.

Η φασματοσκοπία UV/Vis χρησιμοποιείται συχνά για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγών [198, 199]. Στον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος χρησιμοποιούμε τη θεωρία των Kubelka- Munk [199, 200].



Σχήμα 4.18: Μηχανισμός δράσης DRS.

Η θεωρία αυτή βασίζεται στον εξής μηχανισμό (βλ. σχήμα 4.18). Η προσπίπτουσα ακτινοβολία (I_0) εισέρχεται στο δείγμα ανακλαστικότητας (R) και πάχους (X) και φτάνει σε μια επιφάνεια αναφοράς ανακλαστικότητας (R') όπου και επανασκεδάζεται και εγκαταλείπει το δείγμα με ακτινοβολία έντασης (I). Σε απόσταση x από την επιφάνεια αναφοράς υπάρχει ένα λεπτό στρώμα πάχους dx όπου η ακτινοβολία πηγαίνει ταυτόχρονα προς τα πάνω (I_r) και προς τα κάτω (I_t). Αν K είναι ο συντελεστής απορρόφησης της ακτινοβολίας ανά μονάδα πάχους dx και S ο συντελεστής σκέδασης τότε θα ισχύει:

$$-dI_t = - (S + K)I_t dx + I_r S dx \quad (4.1.12)$$

$$dI_r = - (S + K)I_r dx + I_t S dx \quad (4.1.13)$$

Στην περίπτωση που θεωρήσουμε ότι το δείγμα έχει άπειρο πάχος ($X \rightarrow \infty$) τότε η συνεισφορά της επιφάνειας αναφοράς στην ανακλαστικότητα είναι μηδαμινή ($R' \rightarrow 0$), αφού $R \rightarrow \infty$. Έτσι θα ισχύει:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad (4.1.14)$$

Όπου $(R_{\infty}) = R / R_{\text{αναφοράς}}$. Όπως γνωρίζουμε από τη βιβλιογραφία [202] το ενεργειακό χάσμα (E_g) και η σταθερά προσρόφησης (α) ενός ημιαγωγού συνδέονται με την παρακάτω σχέση:

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.1.15)$$

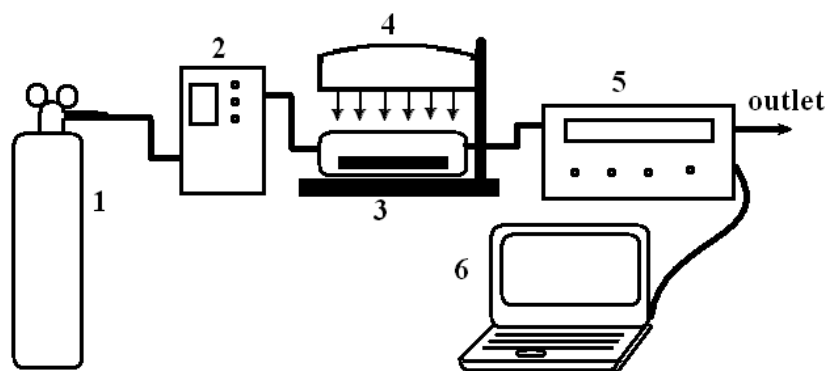
όπου C_1 σταθερά αναλογίας και $h\nu$ είναι η ενέργεια φωτονίου. Στην περίπτωση της διάχυσης ο συντελεστής απορρόφησης K ισούται με 2α ($K = 2\alpha$) και ο συντελεστής σκέδασης θεωρείται σταθερός, οπότε προκύπτει:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^2 = C_2 (h\nu - E_g) \quad (4.1.16)$$

Από το ευθύγραμμο τμήμα της γραφική παράσταση $[F(R_{\infty})h\nu]^2 = f(h\nu)$ μπορεί να υπολογιστεί το E_g σε μονάδες eV.

4.5.3.: Φωτοκαταλυτική διάσπαση αερίων ρύπων-μονοξειδίου του αζώτου (NO).

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών μελετήθηκε ως προς την οξείδωση αερίων ρύπων (NO) προς λιγότερο τοξικούς (NO_2 , NO_x). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα του σχήματος 4.19 και αποτελεί πατενταρισμένη μέθοδο του ινστιτούτου τεχνικής χημείας του πανεπιστημίου Leibniz (Hannover, Germany, ISO/DIS 22197-1) [203 -206].



Σχήμα 4.19: Σχηματική αναπαράσταση του φωτοαντιδραστήρα διάσπασης NO. 1) Φιάλη παροχής NO, 2) ροόμετρο, 3) αντιδραστήρας, 4) λάμπα UV, 5) ανιχνευτές και 6) Η/Υ.

Η παροχή του αερίου NO ορίστηκε στο 1 ppm με ρυθμό 30 ml/min και διαβιβάζεται στον αντιδραστήρα. Ο χρόνος παραμονής των αερίων στον αντιδραστήρα είναι $t < 1$ min. Οι σκόνης του φωτοκαταλύτη έχουν τοποθετηθεί σε ειδικό δειγματοφορέα πάχους 5 mm και εμβαδού 25 cm^2 και έχουν ενεργοποιηθεί και καθαριστεί από τυχόν προσροφημένα μόρια για περίπου 24 ώρες κάτω από ακτινοβολία UV. Πριν από την έναρξη της φωτοκατάλυσης οι καταλύτες αφήνονται να προσροφήσουν στο σκοτάδι για περίπου 5 λεπτά. Στη συνέχεια αρχίζει η φωτοκατάλυση η οποία διαρκεί για χρονικό διάστημα περίπου 120 min ενώ παράλληλα καταγράφονται τα προϊόντα της αντίδρασης από τους ανιχνευτές. Οι ανιχνευτές

είναι εκλεκτικοί ως προς NO (μετατροπή) και NO₂ (παραγωγή), ενώ εκφράζουν τη διαφορά τους σαν μίγμα οξειδίων του αζώτου (NO_x).

Η φωτονική αποδοτικότητα (ζ%, photonic efficiency) υπολογίζεται από το ποσοστό των μορίων που διασπώνται (ή παράγονται) σε σχέση με τα φωτόνια που υπάρχουν στην αντίδραση. Από τη σχέση αυτή αφαιρούνται τα μόρια που έχουν προσροφηθεί στο σκοτάδι. Η ζ% υπολογίζεται από τη σχέση 4.1.17.

$$\zeta\% = \frac{n \text{ degraded molecules}}{n \text{ available photons}} = \frac{\int_{t_0}^{t_1} AX(\text{ppm})dt}{I\Delta T} \quad (4.1.17)$$

Όπου $\Delta T = t_1 - t_0$, με t_0 : έναρξη ακτινοβολήσης και t_1 : τέλος ακτινοβολήσης. X: η διαφορά της τελικής από την αρχική συγκέντρωση, εκφρασμένη σε ppm, A: συντελεστής απόδοσης της ροή αερίου ($A = 2.08 \times 10^{-9}$ mol/s) και I: ροή φωτονίων (photon flux) στην επιφάνεια (S) του δείγματος. Η ροή φωτονίων υπολογίζεται από τη σχέση 4.1.18.

$$I = \frac{I'' \lambda S}{Nhc} \quad (4.1.18)$$

Όπου I'': ένταση φωτός, λ: μήκος κύματος ακτινοβολίας ($\lambda = 350$ nm), S: επιφάνεια δειγματοφορέα, h: σταθερά του Planck και c: ταχύτητα του φωτός και N: αριθμός Avogadro.

Η ζ% είναι ένα καλό κριτήριο για την κατάταξη των υλικών βάσει της φωτοκαταλυτικής τους δραστηριότητας.

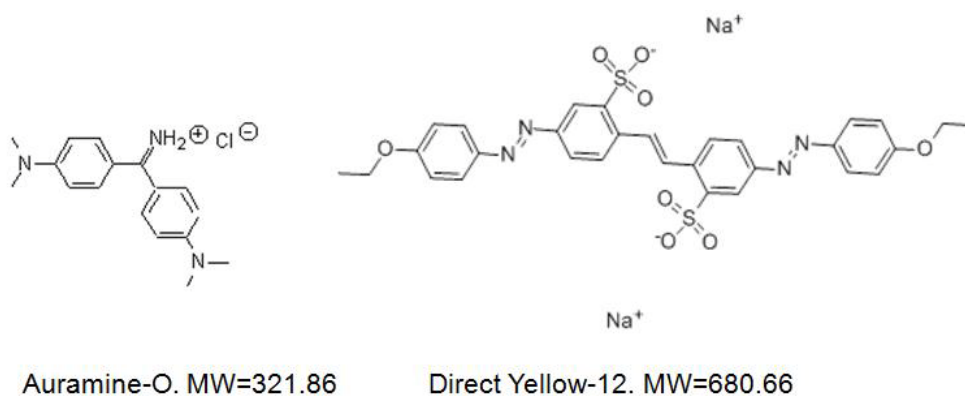
4.5.4. Διάσπαση αζωχρωμάτων (Azo dyes).

Για να μελετηθεί η φωτοκαταλυτική δράση των παρασκευασμένων υλικών υπό ακτινοβολία UV-Vis διεξάχθηκαν πειράματα φωτοοξειδωσης σε υγρή (αντίδραση στην διεπιφάνεια υγρού-στερεού) όπου ως ρυπαντές χρησιμοποιήθηκαν τα αζωχρώματα Direct Yellow-12 (DY) και Auramine- O (AO). Η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων συγκρίθηκε με την δράση του καταλύτη Degussa P25.

Τα αζωχρώματα χρησιμοποιούνται κυρίως στη χαρτοβιομηχανία, την υφαντουργία, στην τυπογραφία κ.α. Η απελευθέρωση τους σε υδατικά οικοσυστήματα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τοξικότητάς τους καθώς και της πιθανότητας εκδήλωσης ευτροφισμού [207, 208].

Οι κλασσικές τεχνικές απορρύπανσης όπως η κροκίδωση, η διήθηση, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα είναι αρκετά αποδοτικές όμως δημιουργούν πρόβλημα αποθήκευσης των αποβλήτων. Αντίθετα οι βιολογικές διεργασίες αποσύνθεσης είναι αρκετά ακριβές. Η φωτοκατάλυση έχει προταθεί ως μια σχετικά φτηνή μέθοδος διάσπασης των αζωχρωμάτων σε λιγότερο επιζήμια προϊόντα.

Στην παρούσα διατριβή θα μελετηθεί η διάσπαση ενός ανιονικού (DY-12, $C_{30}H_{26}N_4Na_2O_8S_2$, MW=680,66, Sigma) και ενός κατιονικού (AO, $C_{17}H_{22}ClN_3$, MW= 303,83, Fluka) αζωχρώματος. Οι συντακτικοί τους τύποι παρουσιάζονται στο σχήμα 4.20.



Σχήμα 4.20: Συντακτικοί τύποι των αζωχρωμάτων.

Για τον υπολογισμό της διάσπασης των αζωχρωμάτων χρησιμοποιήθηκε φωτόμετρο απορρόφησης Shimadzu photonics με κυψελίδα όγκου $\sim 10\text{cm}^3$. Το μήκος κύματος που ορίστηκε για τα DY και AO ήταν 395,2 και 432 nm αντίστοιχα.

Παρασκευάστηκαν δείγματα που περιείχαν 200 mL διαλύματος 10 ppm AO (Διάλυμα 1) και 10 ppm DY-12 (Διάλυμα 2). Σε αυτά προστέθηκε ποσότητα 0,4 g κάθε υλικού και αφέθηκε υπό ανάδευση για 5 min. Τα αιωρήματα των διαλυμάτων Α και Β ακτινοβολούνται σε λάμπα UV 500W/m^2 και δείγματα συλλέγονται σε χρονικά διαστήματα $t=10, 15, 30, 60, 90$ και 120 min. Κατόπιν μέρος από τα αιωρήματα διηθούνται με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού Millipore ($0,45\ \mu\text{m}$) και τοποθετούνται στην κυψελίδα. Οι απορροφήσεις τους μετρούνται σε φασματοφωτόμετρο. Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των αζωχρωμάτων καταρτίζεται καμπύλη αναφοράς με πρότυπα διαλύματα σε διάφορες συγκεντρώσεις από 0,1 έως 20 ppm.

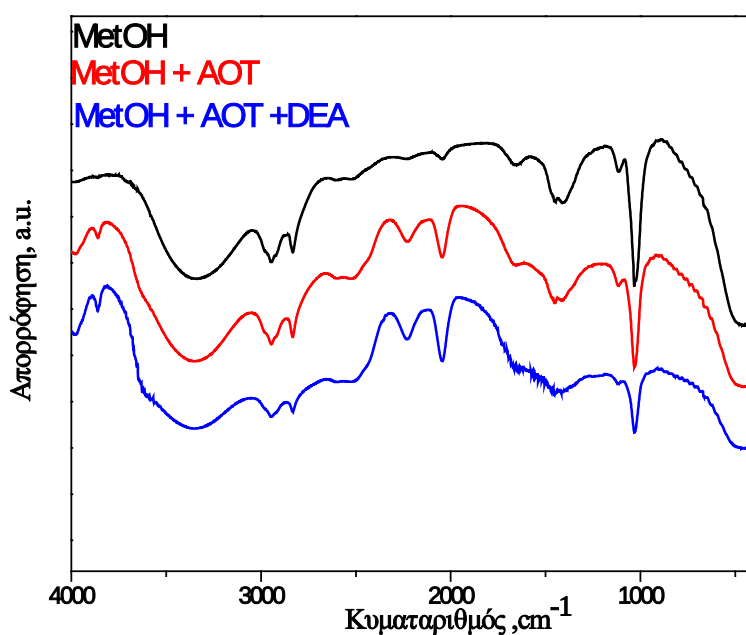
5.: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.

5.1: Χαρακτηρισμός Υλικών.

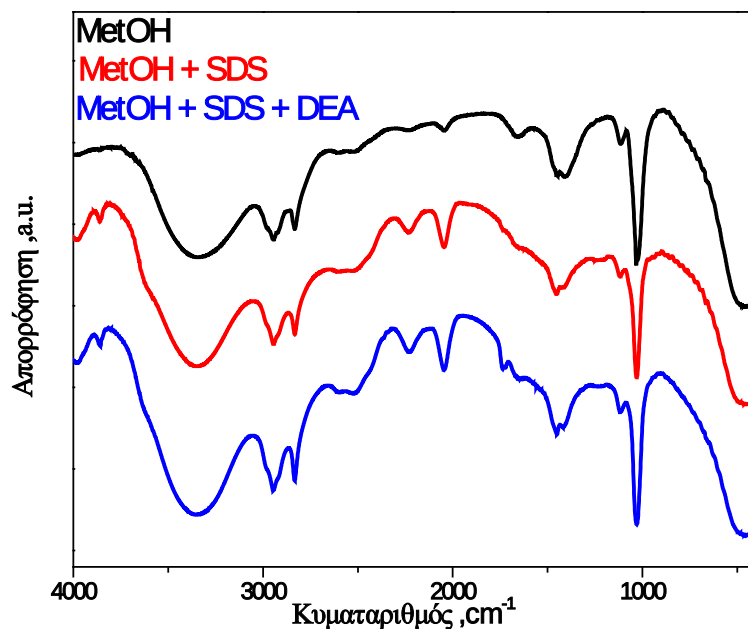
Ο χαρακτηρισμός των υλικών έγινε με διάφορες τεχνικές κατά τη διάρκεια και μετά τη διαδικασία παρασκευής. Η σειρά με την οποία παρατίθενται τα αποτελέσματα βασίζεται στη χρονική σειρά της δειγματοληψίας κατά την πορεία της σύνθεσης.

5.1.1.: Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR).

Η φασματοσκοπία υπερύθρου χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μεταβολής της δομής τόσο των υγρών συστημάτων, όσο και της γέλης κατά την σταδιακή προσθήκη των συστατικών. Στα σχήματα 5.1.1 και 5.1.2 απεικονίζεται η μεταβολή του φάσματος IR κατά τα στάδια της σύνθεσης των μικκυλίων με τη χρήση AOT και SDS, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.1.1: Φάσμα FT-IR κατά τη διάρκεια της σύνθεσης του συστήματος MetOH/ AOT/ DEA.



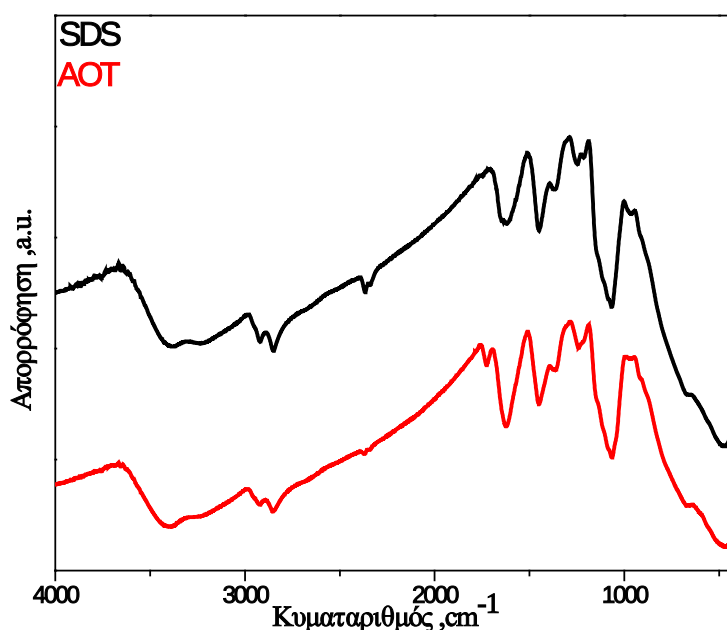
Σχήμα 5.1.2: Φάσμα FT-IR κατά τη διάρκεια της σύνθεσης του συστήματος MetOH/ SDS/ DEA

Το φάσμα της μεθανόλης (MetOH) εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές του συζευγμένου --OH στα 3350 και στα 2620 cm^{-1} . Οι κορυφές στα 2950 και στα 2830 cm^{-1} αντιστοιχούν στις ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις του δεσμού C-H , που αποδίδονται σε ομάδες όπως οι --CH_2 και --CH_3 . Ο δεσμός O-H εμφανίζεται στα 1430 cm^{-1} , ενώ ο δεσμός C-O εμφανίζεται στα 1120 και 1030 cm^{-1} .

Η προσθήκη επιφανειοδραστικού στο διάλυμα οδηγεί στην εμφάνιση νέων απορροφήσεων στην περιοχή 1750 cm^{-1} που αποδίδεται στο δεσμό --C=O του AOT. Η δόνηση του δεσμού C-N εμφανίζεται ως αύξηση της κορυφής στα 1130 cm^{-1} . Ο δεσμός C-S εμφανίζεται και στα δυο συστήματα σαν μια μικρή κορυφή στην περιοχή $\sim 720\text{ cm}^{-1}$. Η σταδιακή αύξηση της κορυφής στην περιοχή 2620 cm^{-1} αντιστοιχεί στον σχηματισμό της ομάδας NH_2^+ . Με την προσθήκη της DEA εμφανίζονται απορροφήσεις στα 2600 και 2520

cm^{-1} . Η κορυφή στην περιοχή 2620 cm^{-1} αντιστοιχεί στον σχηματισμό της ομάδας NH_2^+ . Οι κορυφές στα 2220 και 2050 αποδίδονται στη δόνηση του δεσμού $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, ενώ αυτή στα $\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στο προσροφημένο από τον αέρα CO_2 .

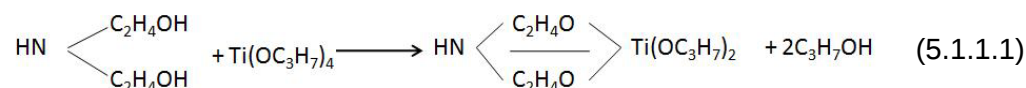
Μετά την προσθήκη οκτανίου και $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ και την υδρόλυση, το σύστημα μελετάται και πάλι με FT-IR, τα δε φάσματα δίνονται στο σχήμα 5.1.3.



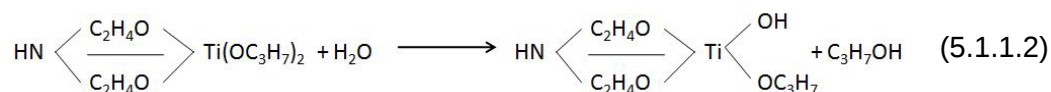
Σχήμα 5.1.3: Φάσμα FT-IR κατά στο τέλος της σύνθεσης του συστήματος MetOH/ Επιφανειοδραστικό/ DEA/ $\text{Ti}(\text{OPr})_4$.

Στο σχήμα 5.1.3 εμφανίζονται επιπλέον οι κορυφές στα 980 και 1050 cm^{-1} που αποδίδονται στη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ καθώς και η κορυφή χαμηλής συχνότητας στην περιοχή $670-460 \text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στο δεσμό $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$. Η ύπαρξη της δόνησης του δεσμού του $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$, δείχνει το πολυμερισμό των τετραέδρων της τιτανίας κατά την υδρόλυση του αλκοξειδίου. Η κορυφή στα 1060 cm^{-1} αυξάνει σε εύρος πράγμα που μπορεί

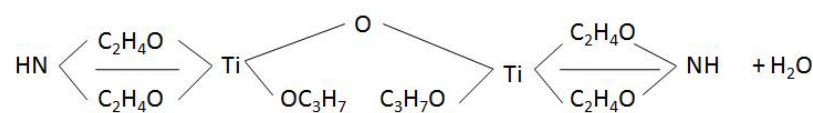
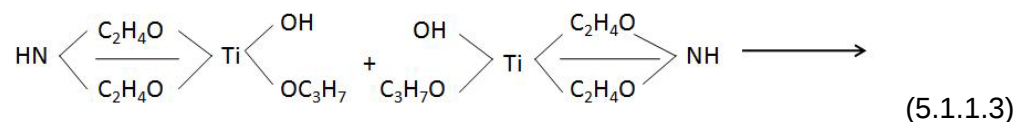
να σημαίνει τη συμβολή από την μετατόπιση (red shift) του δεσμού C-N [156]. Η μετατόπιση του δεσμού C-N σε χαμηλότερες συχνότητες οφείλεται στην εξασθένηση του δεσμού λόγω της προσαρμογής της DEA στα τετράεδρα της τιτανίας. Σύμφωνα με τα παραπάνω ο προτεινόμενος μηχανισμός σύνθεσης είναι ο εξής:



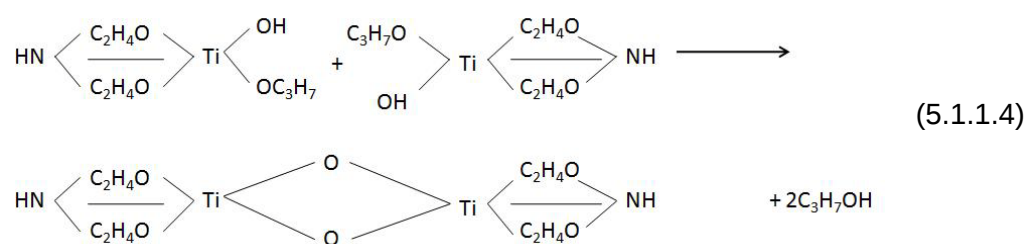
Η υδρόλυση αυτού του προϊόντος οδηγεί στην αντίδραση 5.1.1.2.



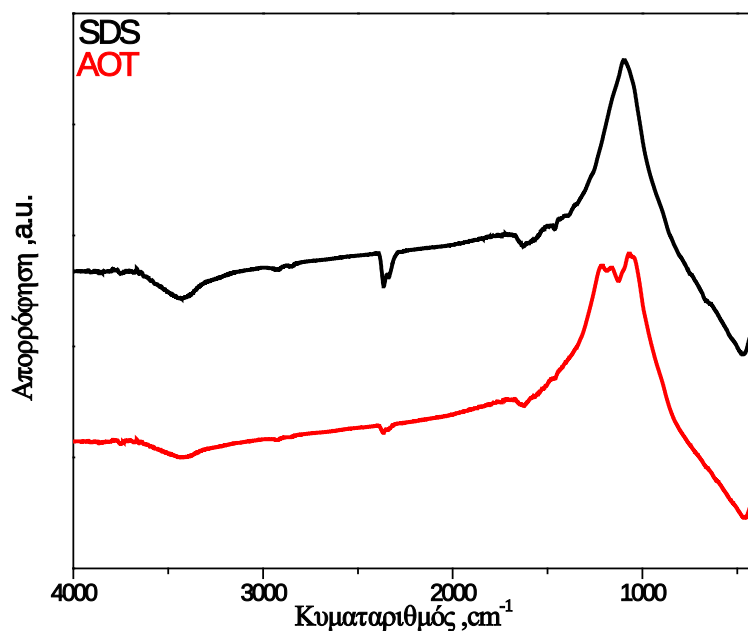
Η ύπαρξη της απορρόφησης Ti-O-Ti μπορεί να δικαιολογηθεί σύμφωνα με τις αντιδράσεις 5.1.1.3.



και 5.1.1.4.



Για την απομάκρυνση των οργανικών και το σχηματισμό TiO_2 το σύστημα θα υποστεί θερμική κατεργασία που αναλύεται παρακάτω. Μετά την κατεργασία της γέλης λαμβάνονται και πάλι τα φάσματα FT-IR στα προϊόντα, τα οποία απεικονίζονται στο σχήμα 5.1.4.



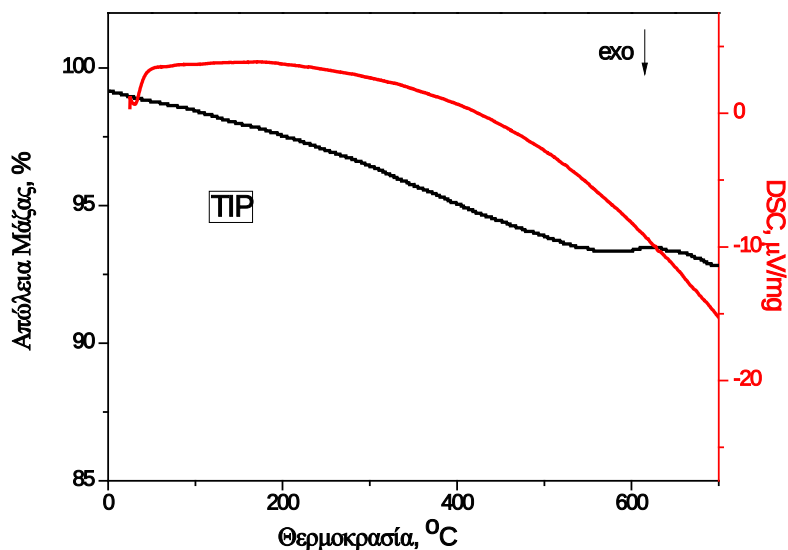
Σχήμα 5.1.4: Φάσμα FT-IR μετά την έψηση του συστήματος MetOH/ Επιφανειοδραστικό/ DEA/ $\text{Ti}(\text{OPr})_4$.

Οι απορροφήσεις που εμφανίζονται μετά την έψηση είναι οι αναμενόμενες για υλικό TiO_2 που εμφανίζονται στην περιοχή 1065- 960 (Ti-O-Ti) cm^{-1} και στα $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ (δόνηση

δεσμού Ti-O). Οι απορροφήσεις στα 1520 και 1420 cm^{-1} μπορεί να αποδίδονται σε δονήσεις ομάδων ή στοιχείων συνδεδεμένων με το Ti [209].

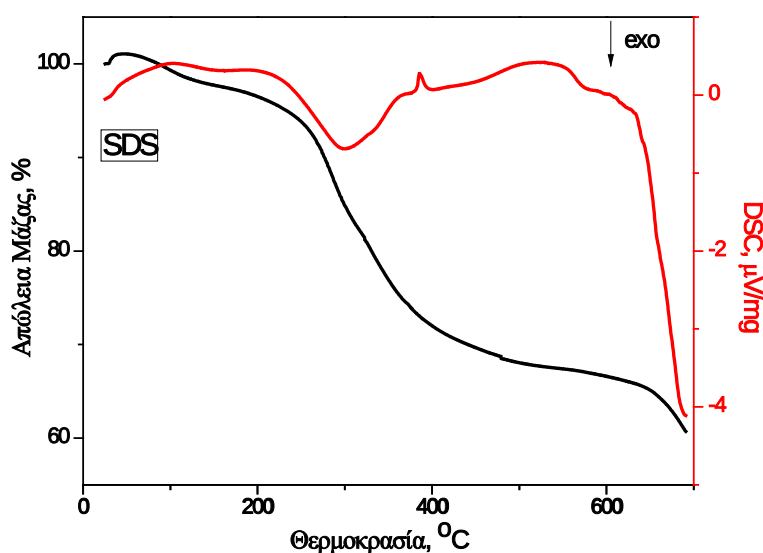
5.1.2.: Θερμική Ανάλυση (TG/ DSC).

Η θερμική συμπεριφορά της γέλης είναι σημαντική γιατί μας επιτρέπει αφ' ενός να μελετήσουμε το μηχανισμό απομάκρυνσης των οργανικών ενώσεων, αφ' ετέρου να αποφασίσουμε για τις συνθήκες έψησης των δειγμάτων. Τα δείγματα υπέστησαν θερμική κατεργασία σε από θερμοκρασία 25- 700 °C σε ατμόσφαιρα O_2 και ρυθμό θέρμανσης 5°C/min. Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε δείγμα που προέκυψε από απλή υδρόλυση του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ (δείγμα TIP). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα 5.1.5- 5.1.7.



Σχήμα 5.1.5: Διάγραμμα TG/ DSC για το TIP.

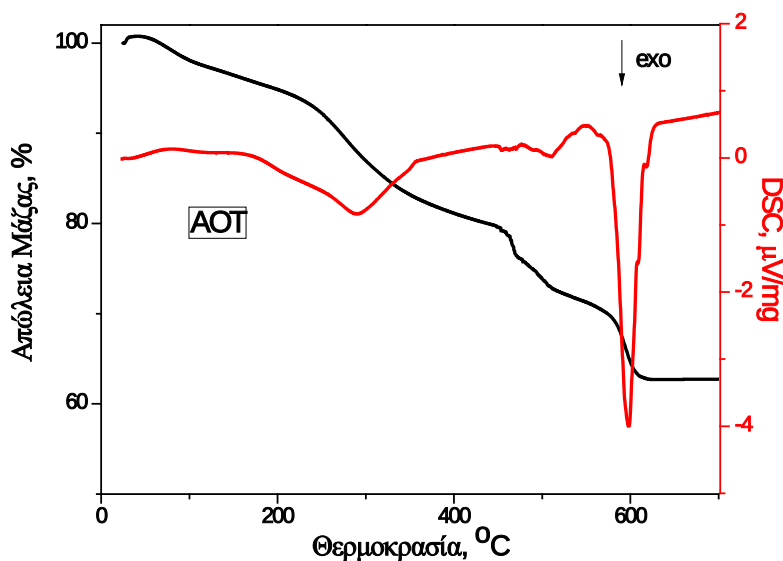
Η θερμική ανάλυση του δείγματος TIP, έδειξε μικρή απώλεια μάζας (~7%). Η αρχικά ενδόθερμη τάση στην περιοχή 25-200°C που συνοδεύεται από απώλεια μάζας ~3% πιθανόν να οφείλεται στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού και μεθανόλης. Η συνεχιζόμενη απώλεια μάζας (~2%) από τους 200-450 °C οφείλεται στην αφυδροξυλίωση του $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Το τελικό στάδιο (450-700 °C) εμφανίζει εξώθερμη τάση με απώλεια μάζας (~2%) οφείλεται σε σταδιακή κρυστάλλωση του άμορφου TiO_2 προς ανατάση. Χαρακτηριστικό είναι ότι στην περιοχή αυτή δεν παρατηρήθηκε η ενδόθερμη τάση (~630- 650 °C) που θα αντιστοιχούσε στη μετατροπή του ανατάση σε ρουτίλιο.



Σχήμα 5.1.6: Διάγραμμα TG/ DSC για το σύστημα MetOH/ SDS/ DEA/ $\text{Ti}(\text{OPr})_4$.

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία επιφανειοδραστικού SDS παρουσιάζουν συνολική απώλεια μάζας περίπου 40% σε 3 στάδια. Στο 1^ο στάδιο (20- 200 °C) υπάρχει απώλεια ~8% που συνοδεύεται από ενδόθερμη τάση. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί σε απώλεια προσροφημένου H_2O και MetOH και είναι υπερδιπλάσια από την ανάλογη του

δείγματος που παρασκευάστηκε με απλή υδρόλυση (TIP). Στο 2^ο στάδιο (200-450 °C) έχουμε το μεγαλύτερο ποσοστό απώλειας μάζας (~30%). Το στάδιο αυτό αποτελείται από δυο βήματα. Το 1^ο βήμα (~200-400 °C) συνοδεύεται από μια ευρεία εξώθερμη κορυφή που αποδίδεται στη διάσπαση των οργανικών μορίων. Στους ~400 °C εμφανίζεται μια μικρή οξεία ενδόθερμη κορυφή που πιθανώς οφείλεται στην διάσπαση των σχηματιζόμενων θειικών. Το 2^ο βήμα (400-450 °C) συνοδεύεται από ενδόθερμη τάση που αποδίδεται στη σταδιακή κρυστάλλωση του άμορφου TiO₂ προς ανατάση. Κοντά στους 500 °C εμφανίζεται μια έντονη εξώθερμη τάση που συνοδεύεται από απώλεια μάζας περίπου 10%. Στο στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα η καύση του άνθρακα που προήλθε από τη διάσπαση των οργανικών ενώσεων.

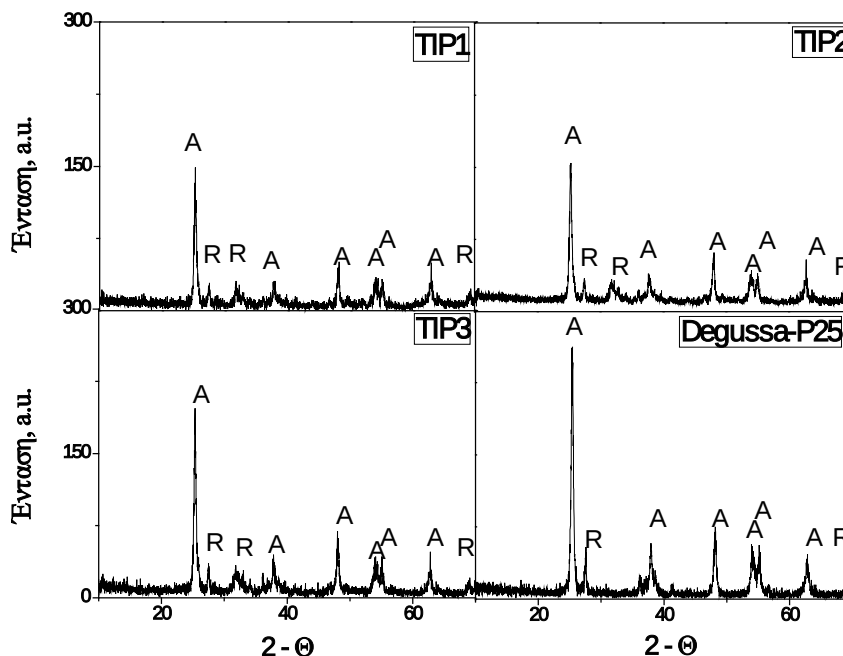


Σχήμα 5.1.7: Διάγραμμα TG/ DSC για το σύστημα MetOH/ AOT/ DEA/ Ti(OPr)₄.

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία επιφανειοδραστικού AOT παρουσιάζουν, την ίδια με το επιφανειοδραστικό SDS, απώλεια μάζας περίπου 40%, όμως σε 4 ευδιάκριτα στάδια. Στο 1ο στάδιο (20- 200 °C, απώλεια ~10%) αποδίδεται σε απώλεια προσροφημένου H₂O και MetOH. Στο 2ο στάδιο (200-450 °C, απώλεια ~15%) συνοδεύεται από μια ευρεία εξώθερμη κορυφή που αποδίδεται στη διάσπαση των οργανικών μορίων. Το 3ο στάδιο (~450-550 °C, απώλεια ~7%) είναι και αυτό εξώθερμο και οφείλεται στην διάσπαση των σχηματιζόμενων θειικών ιόντων. Το 4ο στάδιο (~550-700 °C, απώλεια ~8%) είναι αρκετά διακριτό και από μια έντονη εξώθερμη κορυφή. Στο στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα η καύση του άνθρακα που προήλθε από τη διάσπαση των οργανικών ενώσεων. Στο ίδιο βήμα θα πρέπει να συμβαίνει και η μετατροπή του ανατάση σε ρουτίλιο, όμως το έντονο εξώθερμο φαινόμενο της καύσης επικαλύπτει αυτή.

5.1.3.: Περίθλαση Ακτίνων –X (XRD).

Η περίθλαση ακτίνων-X παρουσιάζεται κατά ομάδα δειγμάτων στα παρακάτω σχήματα έτσι ώστε να γίνει η σύγκριση της επίδρασης της μεταβολής της αναλογίας Ti/DEA.. Τα φάσματα λήφθησαν στην περιοχή 10-70° με βήμα 0,02°. Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων έγιναν με τη βοήθεια των καρτών ICDD 21-1272 (TiO₂, Anatase) και ICDD 21-1276 (TiO₂, Rutile) ενώ ο υπολογισμός του μεγέθους κρυσταλλιτών γίνεται με τη σχέση του Sherrer.



Σχήμα 5.1.8: Φάσμα XRD της σειράς υλικών TIP και του βιομηχανικού P25. Όπου A (ανατάσης) και R (ρουτίλιο).

Η σειρά δειγμάτων TIP εμφανίζει παρόμοια φάσματα με αυτά της P25 (75% Ανατάσης, 25% Ρουτίλιο). Τα υλικά της σειράς TIP φαίνεται να αποτελούνται από δυο φάσεις και να παρουσιάζουν αύξηση της κρυσταλλικότητάς τους με την αύξηση της αρχικής ποσότητας $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών προκύπτει από τις ανακλάσεις του ανατάση στην περιοχή $2\theta = 25,29^\circ$ (ανάκλαση 101) και του ρουτιλίου στην περιοχή $2\theta = 27,44^\circ$ (ανάκλαση 110). Το ποσοστό των φάσεων βρίσκεται από τον τύπο των Zhang and Banfield [210] με τη βοήθεια των εξισώσεων 5.1.3.1 και 5.1.3.2.

$$W_A = \frac{K_A A_A}{K_B A_B + A_R + K_A A_A} \quad (5.1.3.1)$$

$$W_R = \frac{A_R}{K_B A_B + A_R + K_A A_A} \quad (5.1.3.2)$$

Όπου W_A και W_R : είναι το βάρος των ανατάση και ρουτίλιου αντίστοιχα, A_A , A_R , A_B : το ολοκλήρωμα των κορυφών έντασης ανατάση (101), ρουτίλιου (110) και μπρουκίτη (121), K_A και K_B : συντελεστές με $K_A = 0,886$ και $K_B = 2,721$. Επειδή στα δείγματα δεν ανιχνεύτηκε η φάση του μπρουκίτη ισχύει $A_B=0$. Στις ίδιες ανακλάσεις θα υπολογιστεί και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του ανατάση και του ρουτίλιου από τη σχέση του Sherrer. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 5.1.

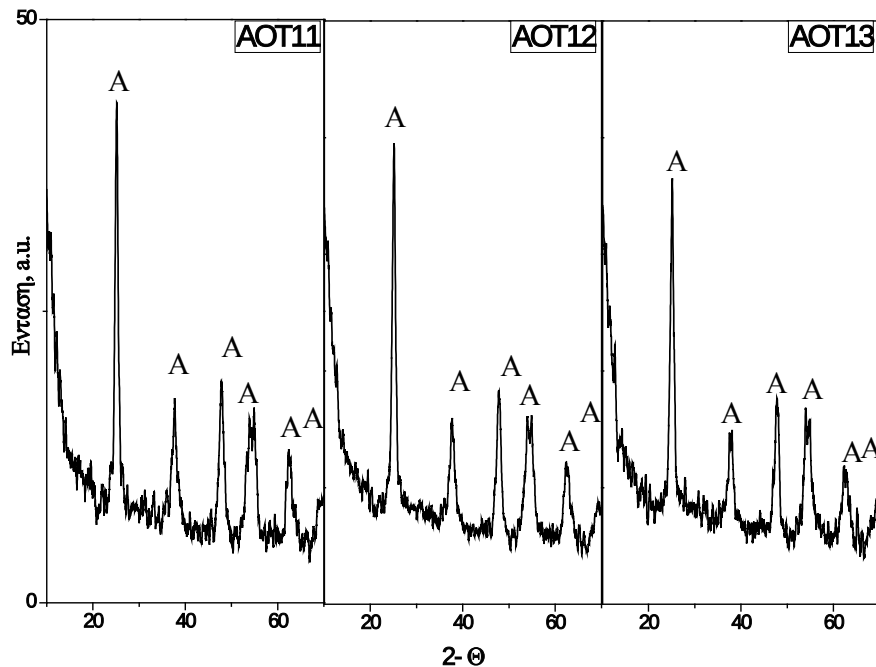
Από τις τιμές του πίνακα 5.1 φαίνεται ότι η αναλογία ανατάση/ ρουτίλιου αυξάνεται καθώς προστίθεται επιπλέον ποσότητα $Ti(OPr)_4$. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών είναι πολύ μεγάλο στα δείγματα και κυμαίνεται μεταξύ ~27,5- 28,5 nm για τον ανατάση και ~24,5- 28,3 nm για το ρουτίλιο. Η προσθήκη επιπλέον $Ti(OPr)_4$ ευνοεί την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του ανατάση και τη μείωση αυτών του ρουτίλιου.

Πίνακας 5.1: Ανάλυση φάσεων και μέγεθος κρυσταλλιτών για τα υλικά TIP και P25.

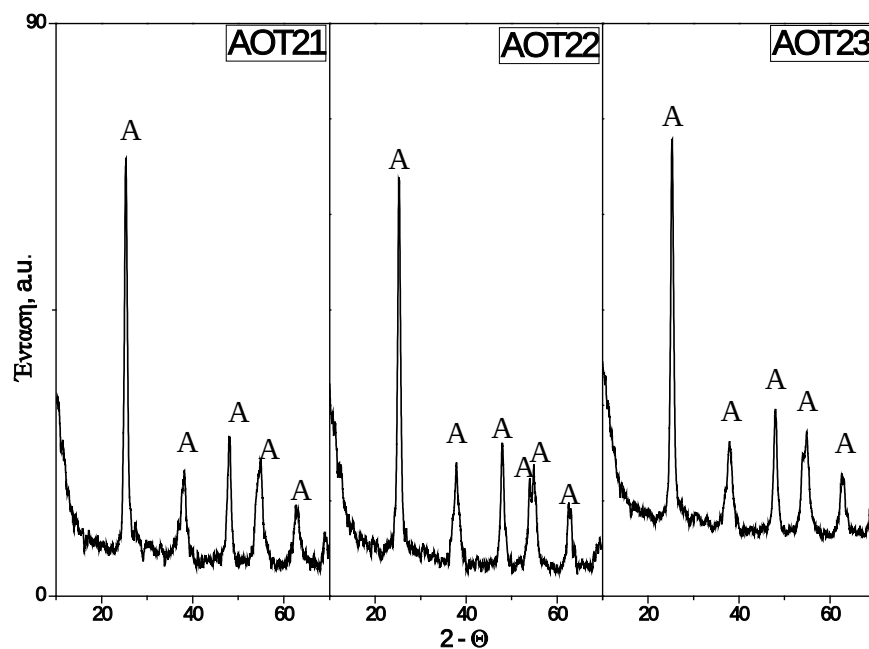
Δείγμα	WA (%)	WR (%)	Αναλογία (A/R)	Μέγεθος Κρυσταλλίτη	Μέγεθος Κρυσταλλίτη
				Ανατάση (nm)	Ρουτίλιου (nm)
TIP1	69,45	30,55	2,27	27,39	28,25
TIP2	69,83	30,17	2,31	27,90	26,37
TIP3	77,65	22,35	3,47	28,41	24,53
P25	73,99	26,00	2,85	28,31	24,70

Η σειρά δειγμάτων ΑΟΤ1 αποτελείται μόνο από μια φάση αυτή του ανατάση. Η ένταση κορυφών των δειγμάτων φαίνεται να είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή της σειράς ΤΙΡ ενώ παράλληλα η baseline δείχνει τον σχηματισμό άμορφης φάσης. Η αύξηση της ποσότητας του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ προκαλεί περαιτέρω μείωση των εντάσεων των κορυφών. Η ίδια μείωση παρατηρείται και στο μέγεθος των κρυσταλλιτών από 18,68 nm (ΑΟΤ11) σε 11,26 nm (ΑΟΤ13). Τα αποτελέσματα απεικονίζονται και στον συγκεντρωτικό πίνακα 5.2.

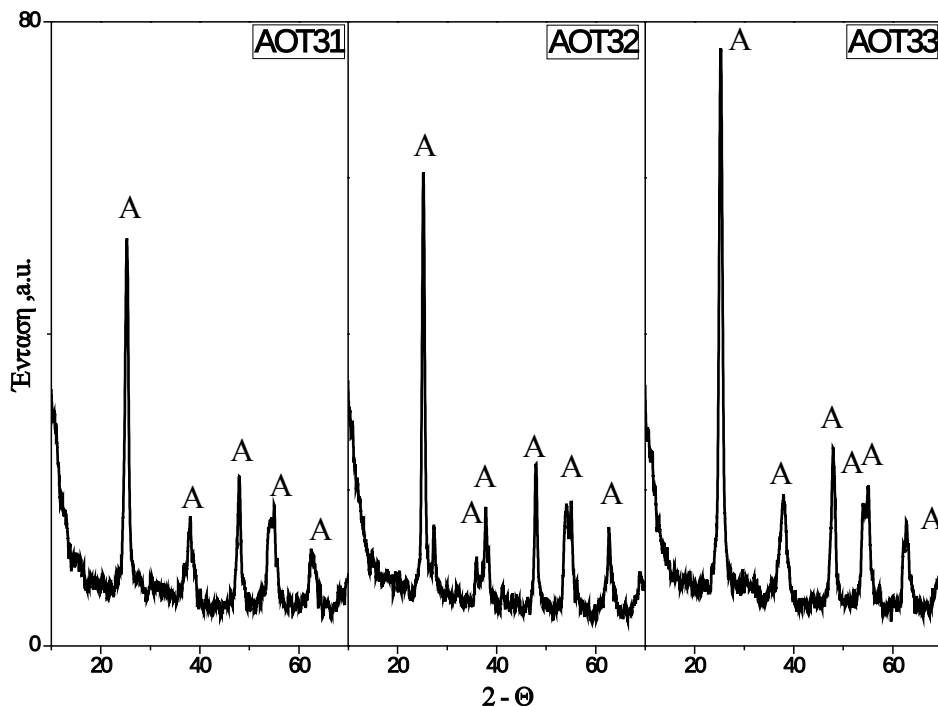
Οι σειρές δειγμάτων ΑΟΤ2 και ΑΟΤ3 αποτελούνται επίσης από μια κρυσταλλική φάση αυτή του ανατάση, καθώς επίσης και από άμορφη φάση. Η προσθήκη τόσο του οκτανίου όσο και του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ φαίνεται να αυξάνει την ένταση των κορυφών του υλικού. Τα αποτελέσματα του μεγέθους των κρυσταλλιτών παρατίθενται στον πίνακα 5.2. Το μέγεθός τους ποικίλει από ~9,5- 18,5 nm και φαίνεται ότι σε μεγάλες τιμές περιεκτικότητας $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ (ΑΟΤ13, ΑΟΤ23, ΑΟΤ33) σταθεροποιείται στην περιοχή ~10-12 nm. Στα υπόλοιπα δείγματα το εύρος τιμών είναι μεγαλύτερο και το μέγεθος των κρυσταλλιτών σταθερά μεγαλύτερο από 12 nm.



Σχήμα 5.1.9: Φάσμα XRD της σειράς υλικών AOT1. Όπου A (ανατάσης).

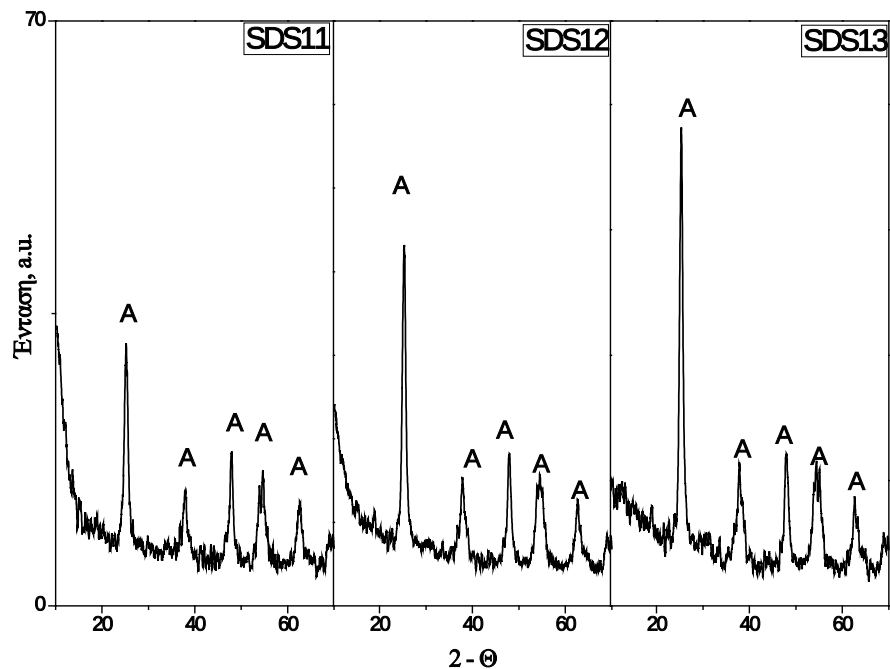


Σχήμα 5.1.10: Φάσμα XRD της σειράς υλικών AOT2. Όπου A (ανατάσης).

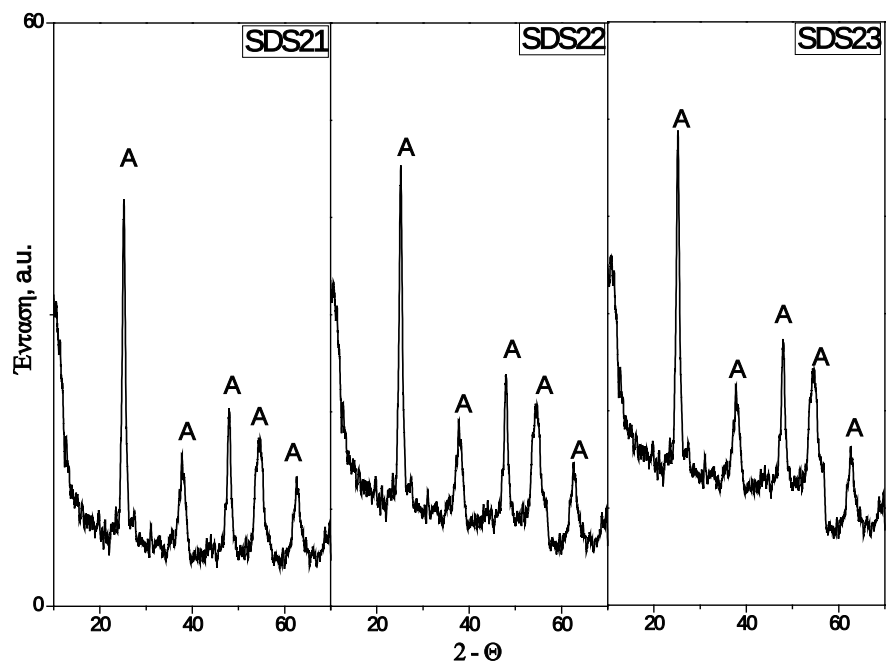


Σχήμα 5.1.11: Φάσμα XRD της σειράς υλικών AOT3. Όπου A (ανατάσης).

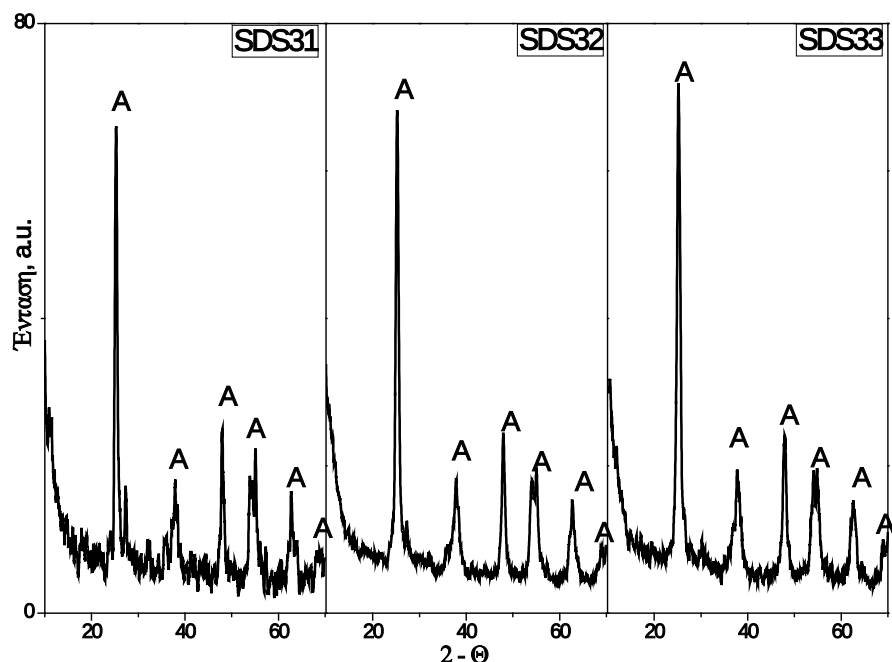
Η σειρά των υλικών που παρασκευάστηκε παρουσία του επιφανειοδραστικού SDS παρατίθεται στα σχήματα 5.1.12 – 5.1.14. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές του ανατάση καθώς επίσης και από άμορφη φάση. Και πάλι φαίνεται πως η προσθήκη τόσο του οκτανίου όσο και του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ αυξάνει την κρυσταλλικότητα των υλικών. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών βρίσκεται μέσα στην περιοχή ~10-14 nm με τις περισσότερες τιμές να κυμαίνονται στα όρια των 11,5- 12,5 nm. Αναλυτικά τα στοιχεία που προέκυψαν από την περίθλαση ακτίνων- X βρίσκονται στον πίνακα 5.2.



Σχήμα 5.1.12: Φάσμα XRD της σειράς υλικών SDS1. Όπου A (ανατάσης).

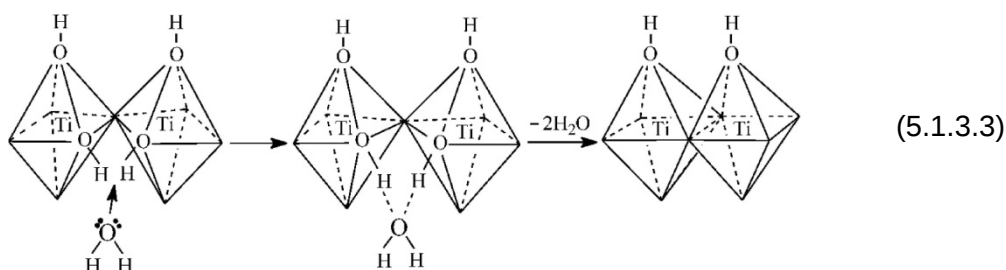


Σχήμα 5.1.13: Φάσμα XRD της σειράς υλικών SDS2. Όπου A (ανατάσης).

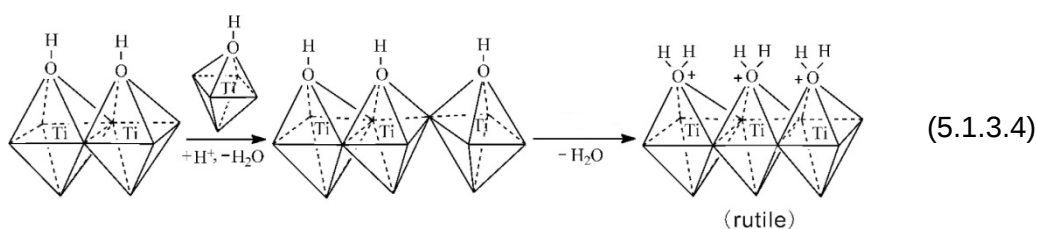


Σχήμα 5.1.14: Φάσμα XRD της σειράς υλικών SDS3. Όπου A (ανατάσης).

Μια προφανής παρατήρηση σχετικά με τα φάσματα XRD των υλικών είναι η ύπαρξη του ρουτιλίου στη σειρά δειγμάτων TIP και η εξαφάνισή του στις υπόλοιπες σειρές. Η απάντηση πιθανόν βρίσκεται στα φάσματα FT-IR. Η ύπαρξη της απορρόφησης SO_4^{2-} ($\sim 1130\text{cm}^{-1}$) αποδίδεται στη σύνδεση της ομάδας στην επιφάνεια του τιτανίου [211, 212]. Σύμφωνα με τους Tian et al. [211] όταν το SO_4^{2-} υπάρχει σε ενδιάμεσο στάδιο της αντίδρασης έχει την δυνατότητα να αλληλεπιδρά με τα οκτάεδρικά $\text{Ti}(\text{OH})_4$ που παράγονται κατά την υδρόλυση (Εξ. 5.1.3.3- 5).

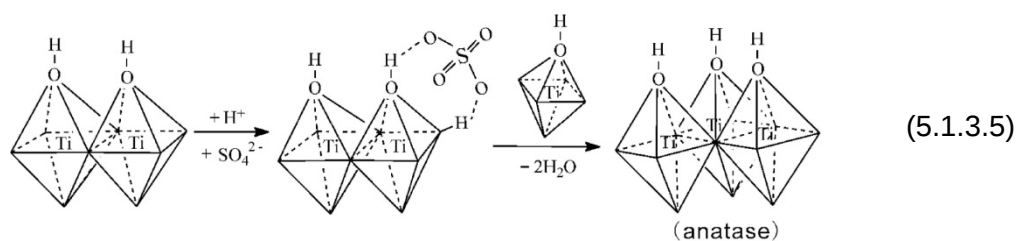


Στην περίπτωση του TIP μετά την υδρόλυση η διευθέτηση των οκτάεδρων γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση 5.1.3.4.



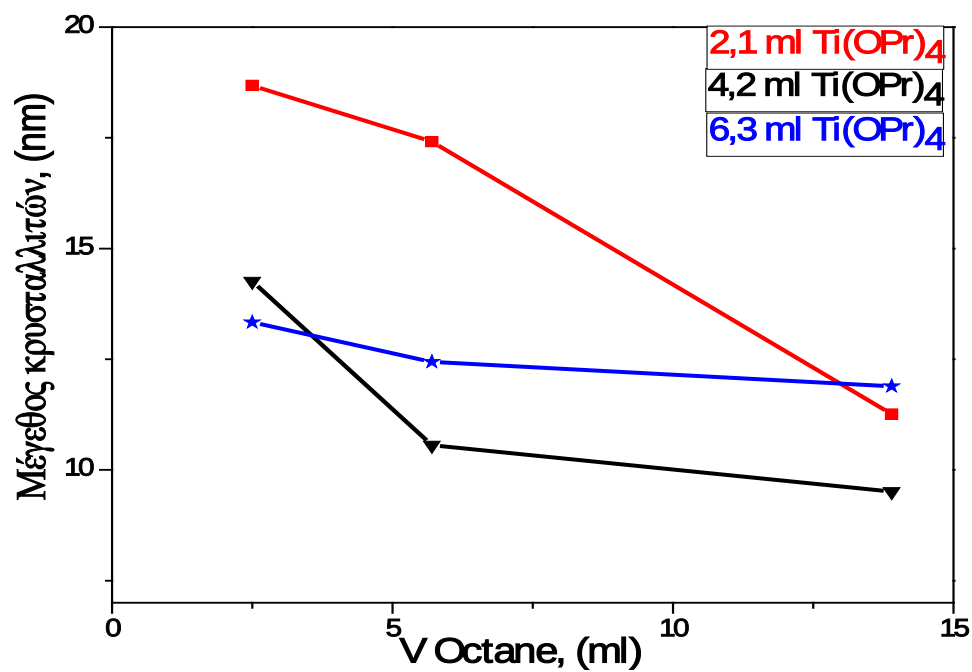
Η αντίδραση 5.1.3.4 οδηγεί εξ' ολοκλήρου σε ρουτίλιο όταν επικρατούν ισχυρά όξινες συνθήκες (π.χ. HCl, 1 M) στο στάδιο της αφυδάτωσης, ενώ οδηγεί μερικώς σε ρουτίλιο όταν οι συνθήκες είναι ασθενώς όξινες όπως και στην παρούσα σύνθεση.

Η παρουσία των επιφανειοδραστικών μεθειλικές ομάδες όπως είναι τα AOT και SDS οδηγεί στην σύμπλεξη της SO_4^{2-} με τα οκτάεδρα που σχηματίζει το τιτάνιο. Εκεί λόγω του στερικού φαινομένου το νέο οκτάεδρο που θα προσκολληθεί στο ήδη υπάρχον σύστημα δέχεται παρεμπόδιση από το SO_4^{2-} και συνδέεται στην μοναδική μη παρεμποδισμένη θέση σύμφωνα με την εξίσωση 5.1.3.5.

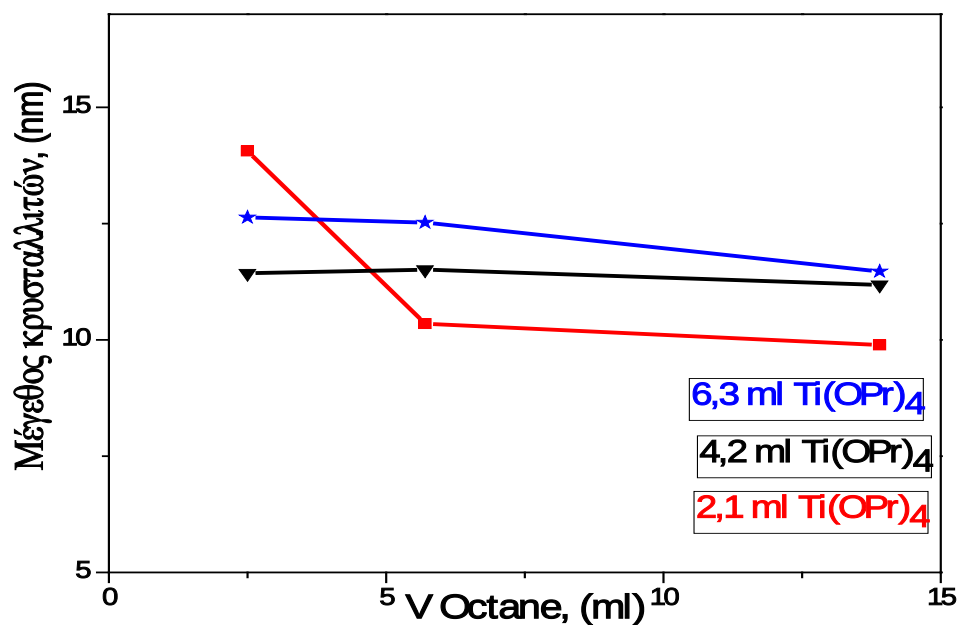


Όπως είδαμε παραπάνω η συγκέντρωση του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ στα δείγματα TIP φαίνεται να επηρεάζει το ποσοστό των φάσεων στο τελικό υλικό. Θα είχε λοιπόν ενδιαφέρον να δούμε εάν η ρύθμιση της συγκέντρωσης αυτής μπορεί να δώσει υλικό επιθυμητής αναλογίας φάσεων ανατάση/ ρουτιλίου. Το ίδιο επίσης μπορεί να γίνει και με μελέτη της επίδρασης στο σύστημα, μικρότερης συγκέντρωσης των επιφανειοδραστικών AOT και SDS που είναι και οι παροχείς των θειικών.

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών, γενικά, αυξάνει με την αύξηση του όγκου (αναλογίας) του οκτανίου. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία τόσο AOT (Σχ. 5.1.15), όσο και SDS (Σχ. 5.1.16), για τις ίδιες αναλογίες $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ και οκτανίου δεν εμφανίζουν σημαντικές μεταβολές στο μέγεθος των κρυσταλλιτών.



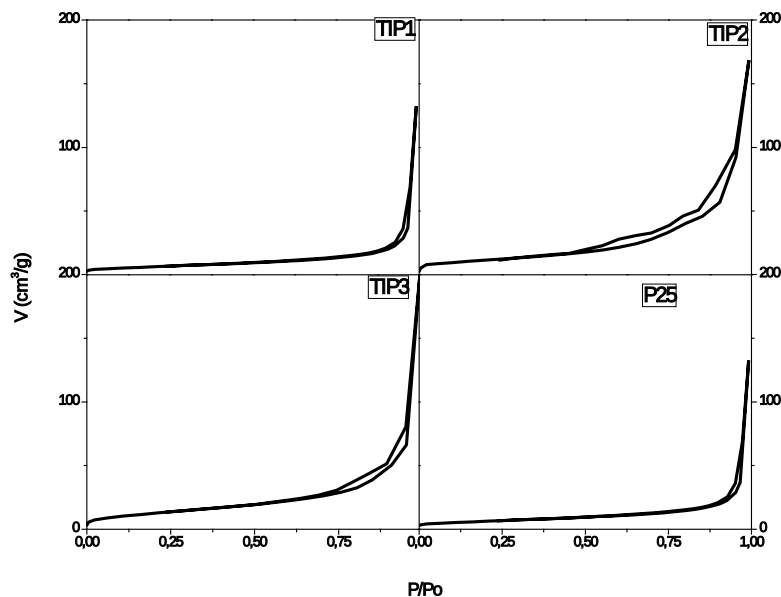
Σχήμα 5.1.15: Εξάρτηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών από τον όγκο οκτανίου και την ποσότητα Ti(OPr)_4 που προστίθεται στο σύστημα με επιφανειοδραστικό AOT.



Σχήμα 5.1.16: Εξάρτηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών από τον όγκο οκτανίου και την ποσότητα $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ που προστίθεται στο σύστημα με επιφανειοδραστικό SDS.

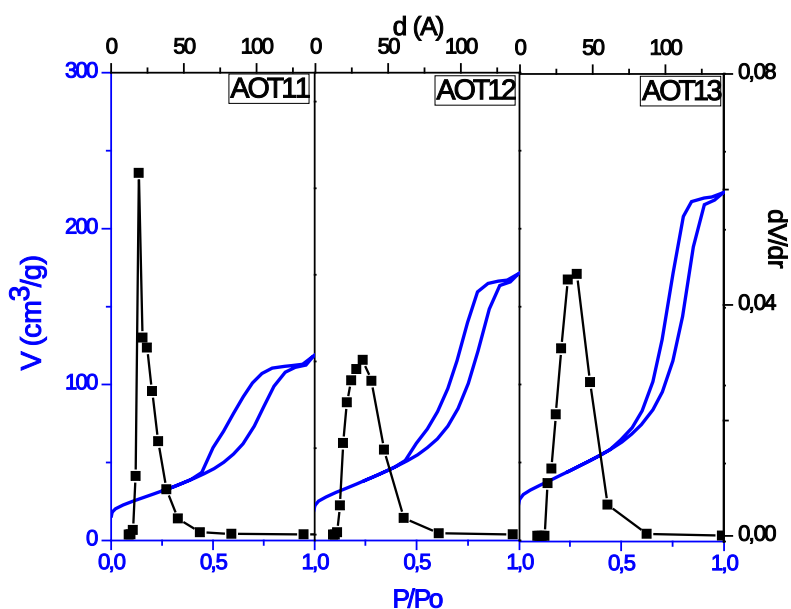
5.1.4.: Ποροσιμετρία Αζώτου/ μέθοδος BET.

Η μελέτη της ειδικής επιφάνειας των υλικών έγινε σε δείγματα μετά την έψησή τους. Οι συνθήκες μέτρησης περιγράφονται στο κεφάλαιο 4.4.4 ενώ η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού Quantochrome Autosorb v.1.55.



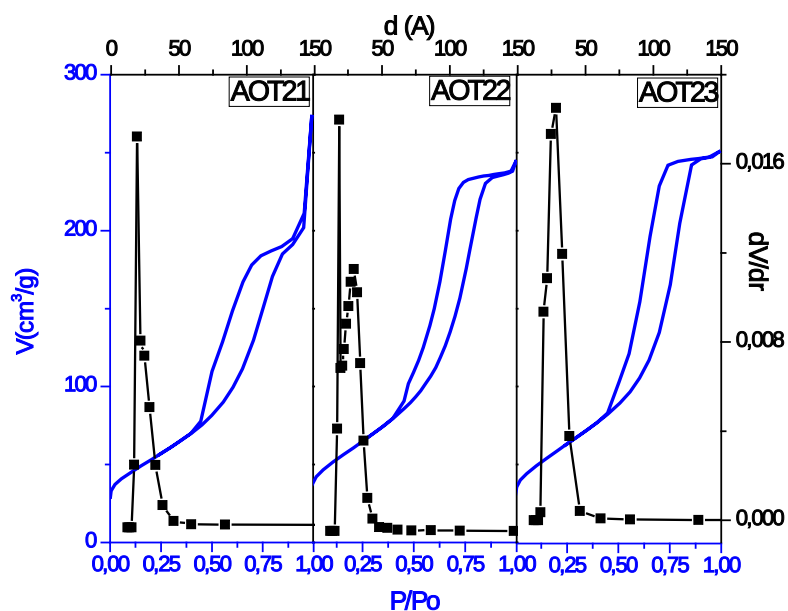
Σχήμα 5.1.17: Καμπύλες προσρόφησης- εκρόφησης για τα δείγματα της σειράς TIP και P25.

Στο σχήμα 5.1.17 φαίνονται οι καμπύλες υστέρησης για τη σειρά TIP και το βιομηχανικό προϊόν P25. Οι καμπύλες αυτές είναι χαρακτηριστικές για μη πορώδη υλικά. Οι ειδικές επιφάνειες των υλικών, που παρουσιάζονται στον πίνακα 5.2, κυμαίνονται μεταξύ 20,8 με 79,4 m²/g ενώ για το P25 υπολογίζεται στα 57,8 m²/g. Η παρουσία επιπλέον ποσότητας Τι φαίνεται να αυξάνει την ειδική επιφάνεια των υλικών.



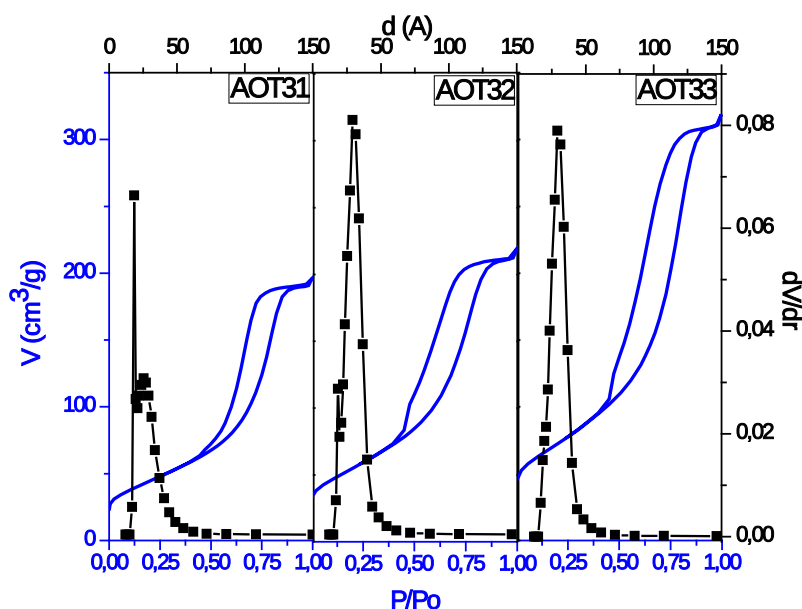
Σχήμα 5.1.18: Καμπύλες προσρόφησης- εκρόφησης και κατανομή πόρων BJH για τα δείγματα της σειράς AOT1.

Οι καμπύλες προσρόφησης- εκρόφησης για τη σειρά AOT1 (Σχ. 5.1.18) έχουν την χαρακτηριστική μορφή πορώδους υλικού και έδωσαν ειδική επιφάνεια 2 ή περισσότερες φορές μεγαλύτερη από τη σειρά TIP. Η ssa αυξάνει με την αύξηση του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ από 100 σε $145 \text{ m}^2/\text{g}$. Η μέγιστη κατανομή πόρων στο δείγμα AOT11 βρίσκεται στην περιοχή του μικροπορώδους ενώ τα υπόλοιπα δείγματα εμφανίζουν χαρακτηριστικά μεσοπορώδους με διάμετρο πόρων λίγο πάνω από τα $30 \text{ \AA}$.



Σχήμα 5.1.19: Καμπύλες υστέρησης και κατανομή πόρων BJH για τα δείγματα της σειράς AOT2.

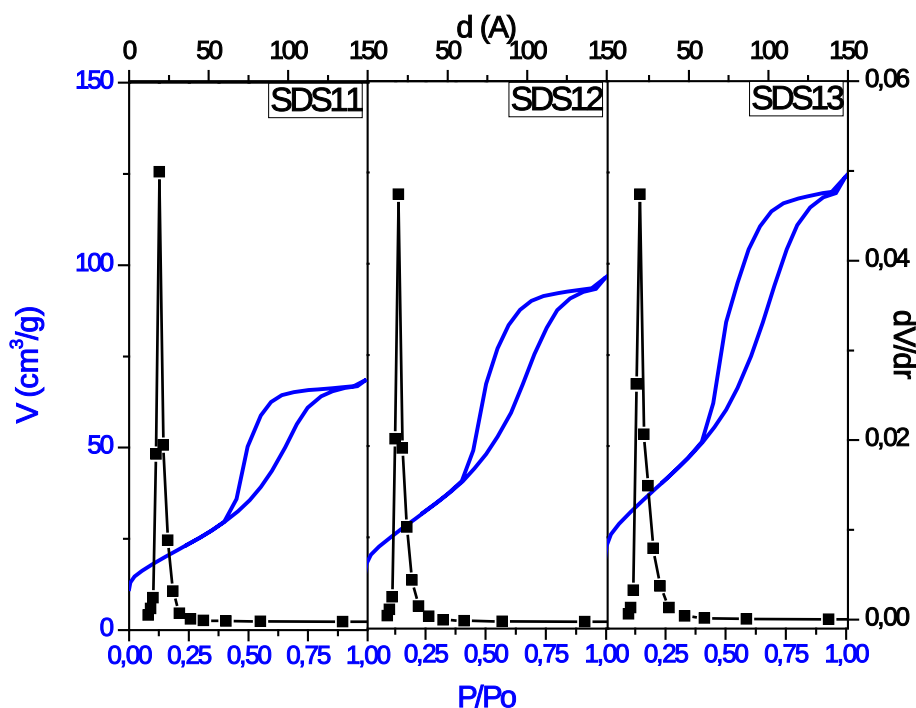
Στο σχήμα 5.1.19 φαίνονται οι καμπύλες υστέρησης και κατανομή πόρων BJH της σειράς AOT2. Οι καμπύλες είναι χαρακτηριστικές για μεσοπορώδη υλικά. Οι ειδικές επιφάνειες είναι αυξημένες σε σχέση με τις αντίστοιχες της σειράς AOT1 και για τα δείγματα AOT22 και AOT23 ξεπερνάει τα $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Οι κατανομές πόρων BJH για τα υλικά AOT21 (19,2 Å) και AOT22 (18,4 Å) έδειξαν μια στενή κατανομή στην περιοχή των μικροπόρων. Το δείγμα AOT22 εμφανίζει επίσης μια δεύτερη κορυφή στην περιοχή του μεσοπορώδους (29,2 Å), η οποία είναι η μοναδική (28,4 Å) στο υλικό AOT23.



Σχήμα 5.1.20: Καμπύλες προσρόφησης εκρόφησης και κατανομή πόρων BJH για τα δείγματα της σειράς AOT3.

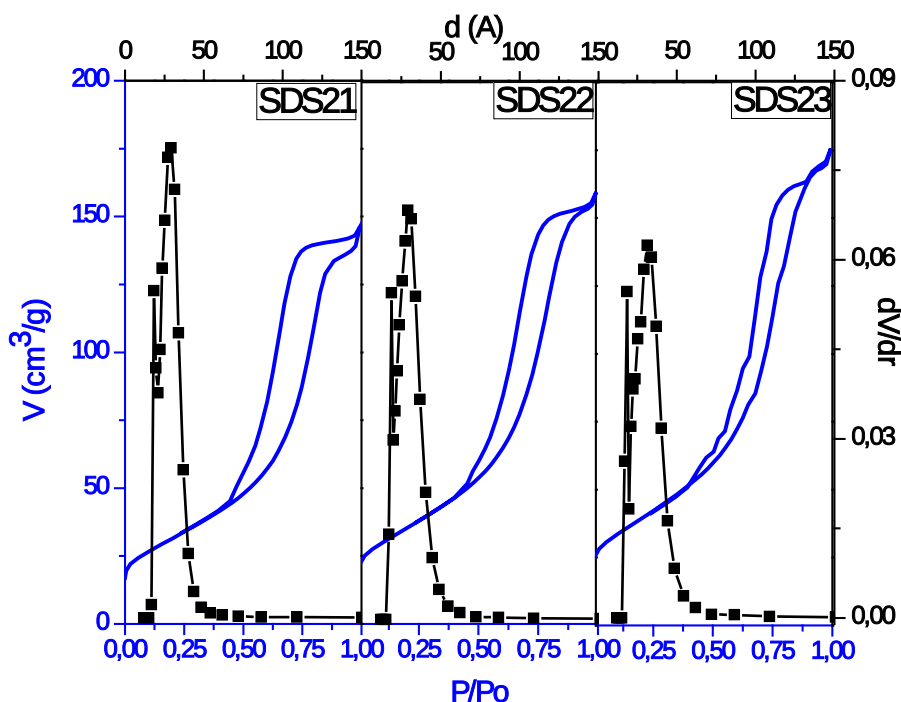
Η σειρά δειγμάτων AOT3 (Σχ. 5.1.20) έχει ελαφρώς χαμηλότερες ειδικές επιφάνειες από τις αντίστοιχες της σειράς AOT2 στα δυο πρώτα υλικά (AOT31, AOT32). Το AOT33 όμως έχει ειδική επιφάνεια $\sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ που αποτελεί και την μεγαλύτερη της σειράς υλικών που παρασκευάστηκαν με AOT. Στην κατανομή πόρων και πάλι φαίνεται πως το πρώτο δείγμα της σειράς (AOT31) εμφανίζει υψηλή κατανομή στην περιοχή των μικροπόρων ($18,6 \text{ \AA}$). και μια δεύτερη στην περιοχή του μεσοπορώδους. Η μικροπορώδη κατανομή αυτή σταδιακά εξαφανίζεται στα άλλα δυο δείγματα και μετατρέπεται σε μεσοπορώδη δομή.

Στα σχήματα 5.1.21- 5.1.23 απεικονίζονται οι καμπύλες προσρόφησης- εκρόφησης για τα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία επιφανειοδραστικού SDS.



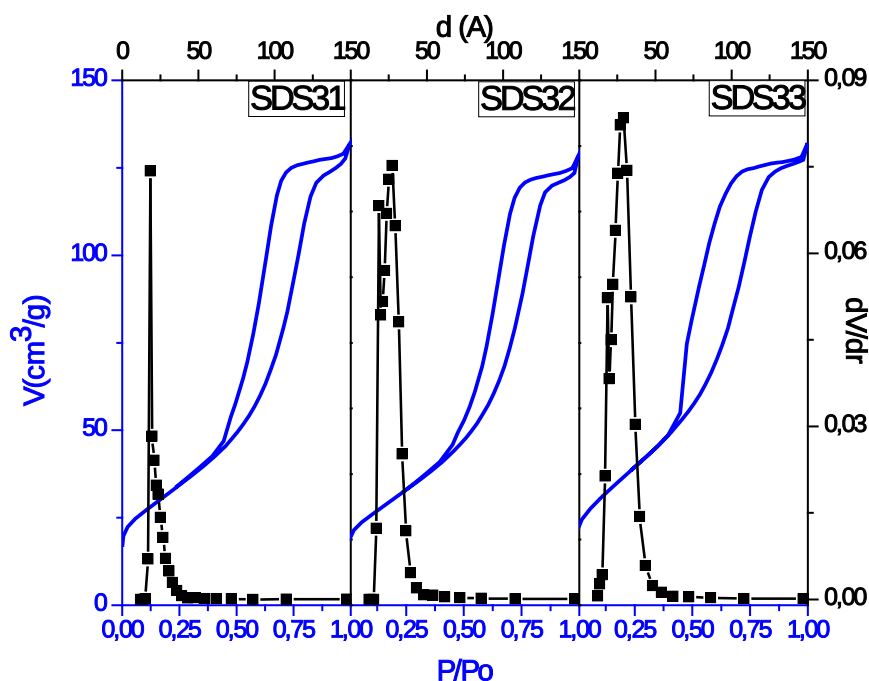
Σχήμα 5.1.21: Καμπύλες προσρόφησης- εκρόφησης και κατανομή πόρων BJH για τα δείγματα της σειράς SDS1.

Οι καμπύλες προσρόφησης- εκρόφησης της σειράς των υλικών SDS1 απεικονίζεται στο σχήμα 5.21. Οι ειδικές επιφάνειες των υλικών κυμαίνονται μεταξύ 80-130 m²/g και όπως στη σειρά δειγμάτων AOT1 η ssa αυξάνει με την αύξηση του Ti(OPr)₄, όμως είναι μικρότερες 20-30 m²/g από τις τιμές της σειρά δειγμάτων AOT1 με τις αντίστοιχες ποσότητες του Ti(OPr)₄. Από τις κατανομές πόρων παρατηρούμε ότι η διάμετρος τους παραμένει σταθερή κατά την αύξηση της ποσότητας του τιτανίου στην περιοχή των 19,3 Å.



Σχήμα 5.1.22: Καμπύλες προσρόφησης- εκρόφησης και κατανομή πόρων BJH για τα δείγματα της σειράς SDS2.

Τα δείγματα της σειράς SDS2 εμφανίζουν ελαφρώς μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες από τις αντίστοιχες της σειράς SDS1. Οι ειδικές επιφάνειες είναι της τάξης των 110- 135 m²/g και είναι μεγαλύτερες αυτών των αντιστοίχων της σειράς SDS1, ενώ είναι μικρότερες αυτών των αντιστοίχων της σειράς AOT2. Από την κατανομή πόρων BJH φαίνονται δυο διακριτές κορυφές σε όλα τα δείγματα. Από αυτές η μια είναι στο πεδίο των μικροπόρων (18,3 -18,9 Å) και η άλλη στο πεδίο των μεσοπόρων (28,8 – 31,8 Å).

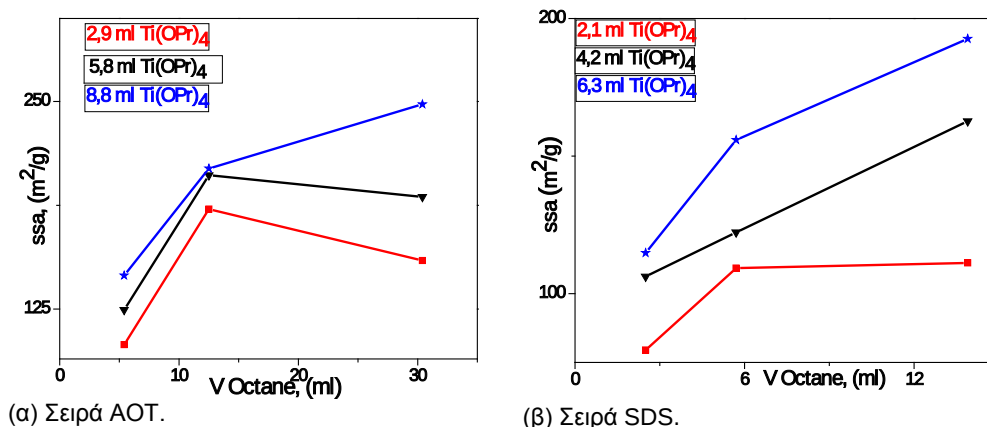


Σχήμα 5.1.23: Καμπύλες προσρόφησης εκρόφησης και κατανομή πόρων BJH για τα δείγματα της σειράς SDS3.

Η σειρά SDS3 παρουσιάζει ειδικές επιφάνειες της τάξης των 111-173 m²/g ελαφρώς υψηλότερες από τις ανάλογες της σειράς SDS2, ενώ είναι μικρότερες αυτών των αντιστοίχων της σειράς AOT3. Οι κατανομές πόρων δείχνουν ότι το δείγμα SDS31 βρίσκεται στην περιοχή των μικροπόρων με διάμετρο πόρου 18,2 Å. Στα υπόλοιπα δείγματα φαίνονται δυο κορυφές κατανομής ή μια στους μικροπόρους (18,8 Å – SDS32, 18,9 Å – SDS33) και η άλλη στους μεσοπόρους (27,6 Å – SDS32, 29,4 Å – SDS33). Η αύξηση της κορυφής της κατανομής στους μεσοπόρους φαίνεται να ευνοείται από την αύξηση του τιτανίου στο σύστημα.

Ανακεφαλαιώνοντας μπορούμε να πούμε ότι η παρασκευή τιτανίας μέσω του συστήματος των γαλακτωμάτων οδηγεί σε σχηματισμό μεσοπορωδών υλικών (τύπος IV

κατά IUPAC) με σημαντικά αυξημένες ειδικές επιφάνειες. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία AOT εμφανίζουν μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες από αυτά του SDS. Τα τελευταία έχουν την τάση να εμφανίζουν μέγιστα κατανομής στη μικροπορώδη περιοχή η οποία είναι εμφανής σε όλα τα δείγματα. Αντίθετα τα υλικά AOT εμφανίζουν μια κάποια μικροπορώδη δομή μόνο στα υλικά που έχουν χαμηλή συγκέντρωση $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο Tensile Strength Effect (TSE) και αποδίδεται στο απότομο «άδειασμα» των μικροπόρων ταυτόχρονα τους μεσοπόρους.



Σχήμα 5.1.24: Εξάρτηση της ειδικής επιφάνειας από τον όγκο οκτανίου που προστίθεται στο σύστημα.

Η αύξηση του οκτανίου στο σύστημα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ssa των υλικών στη σειρά SDS και στα δείγματα AOT33. Αντίθετα στα δυο πρώτα δείγματα της σειράς AOT φαίνεται να δημιουργεί μέγιστο στη μεσαία συγκέντρωση οκτανίου (δείγματα AOT12, AOT22).

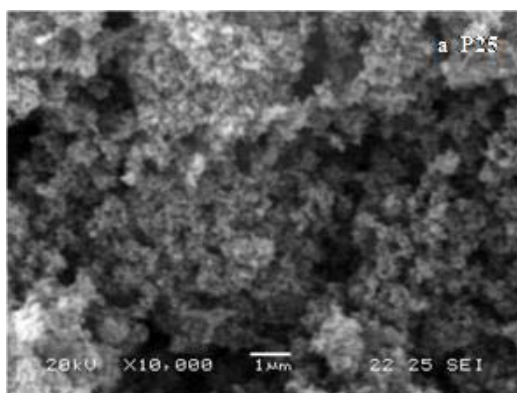
Πίνακας 5.2: συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων τεχνικών χαρακτηρισμού των υλικών.

Δείγμα	V Ti(Opr) ₄ (ml)	V Octane (ml)	W _A (%)	Μέγεθος Κρυσταλλίτη (nm)	ssa (m ² /g)	Ακτίνα Πόρων Β _Η (Å)
P25	-	-	73,99	18,31	57,8	-
TIP1	2,9	-	69,45	27,39	20,8	-
TIP2	5,9	-	69,83	27,90	41,7	-
TIP3	8,8	-	71,65	28,41	79,4	-
AOT11	2,9	5,4	100,0	18,68	103,6	18,8
AOT12	5,9	5,4	100,0	17,41	124,6	32,6
AOT13	8,8	5,4	100,0	11,26	145,3	36,3
AOT21	2,9	12,5	100,0	14,26	185,2	19,1
AOT22	5,9	12,5	100,0	10,56	205,6	18,4/ 29,4
AOT23	8,8	12,5	100,0	9,51	209,7	28,9
AOT31	2,9	30,4	100,0	13,33	154,2	18,6
AOT32	5,9	30,4	100,0	12,44	192,6	29,1
AOT33	8,8	30,4	100,0	11,89	248,3	29,4
SDS11	2,1	2,5	100,0	14,06	79,5	19,3
SDS12	4,2	2,5	100,0	10,35	106,2	19,3
SDS13	6,3	2,5	100,0	9,89	114,8	19,3
SDS21	2,1	5,7	100,0	11,43	109,3	18,3/ 28,8
SDS22	4,2	5,7	100,0	11,51	122,3	18,5/ 29,4
SDS23	6,3	5,7	100,0	11,18	155,9	18,9/ 31,8
SDS31	2,1	13,9	100,0	12,63	111,2	18,2
SDS32	4,2	13,9	100,0	12,52	162,7	18,8/ 27,6
SDS33	6,3	13,9	100,0	11,47	192,6	18,9/ 29,4

5.1.5.: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

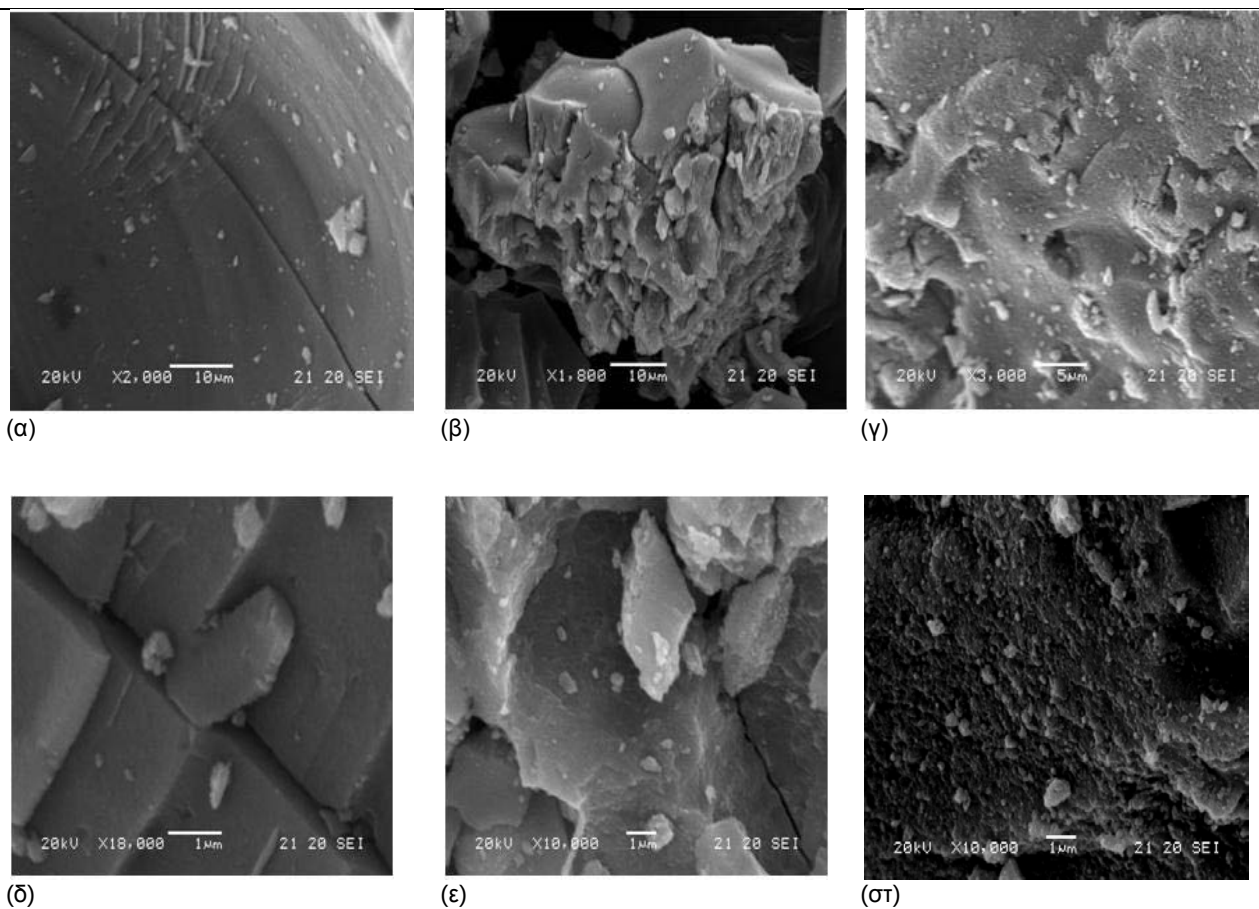
Η μορφολογία των δειγμάτων μελετήθηκε με την τεχνική SEM ενώ παράλληλα έγινε και στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας των δειγμάτων με την τεχνική EDS.

Στη φωτογραφία 5.1.25 φαίνεται η επιφάνεια του υλικού P25. Το P25 παρουσιάζει τραχιά επιφάνεια από συσσωματώματα βελονοειδών σωματιδίων μήκους ~0,5 με 1 μm . Η ειδική του επιφάνεια φαίνεται να οφείλεται στα κενά μεταξύ αυτών. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφ. 2.3.2.3, υλικά με επιφανειακές ατέλειες και τραχιές επιφάνειες είναι ιδιαιτέρως δραστικά στην φωτοκατάλυση.



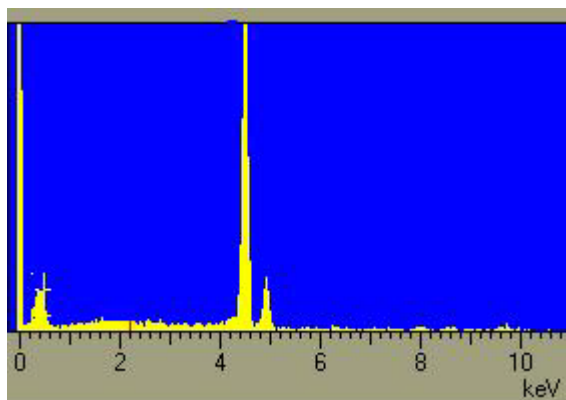
Σχήμα 5.1.25: Μικροφωτογραφία SEM του υλικού P25.

Στο σχήμα 5.1.26 φαίνεται η σταδιακή αλλαγή της υφής του υλικού με την επιπλέον προσθήκη $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. Το δείγμα TIP1 εμφανίζεται σχεδόν λείο με ογκώδη σωματίδια ~3 μm . Το γεγονός αυτό δικαιολογεί την μικρή ειδική επιφάνεια που παρουσιάζει το υλικό. Τα δείγματα TIP2 και TIP3 εμφανίζουν λιγότερο λεία επιφάνεια που σταδιακά οδηγεί σε συσσωματώματα από σωματίδια μικρότερα του 1 μm (δείγμα TIP3). Με δεδομένη την μη πορώδη δομή των υλικών η αύξηση της τραχύτητας των υλικών συνοδεύεται από αύξηση της ειδικής επιφάνειάς τους πιθανόν λόγω των κενών χώρων ανάμεσα στα συσσωματώματα



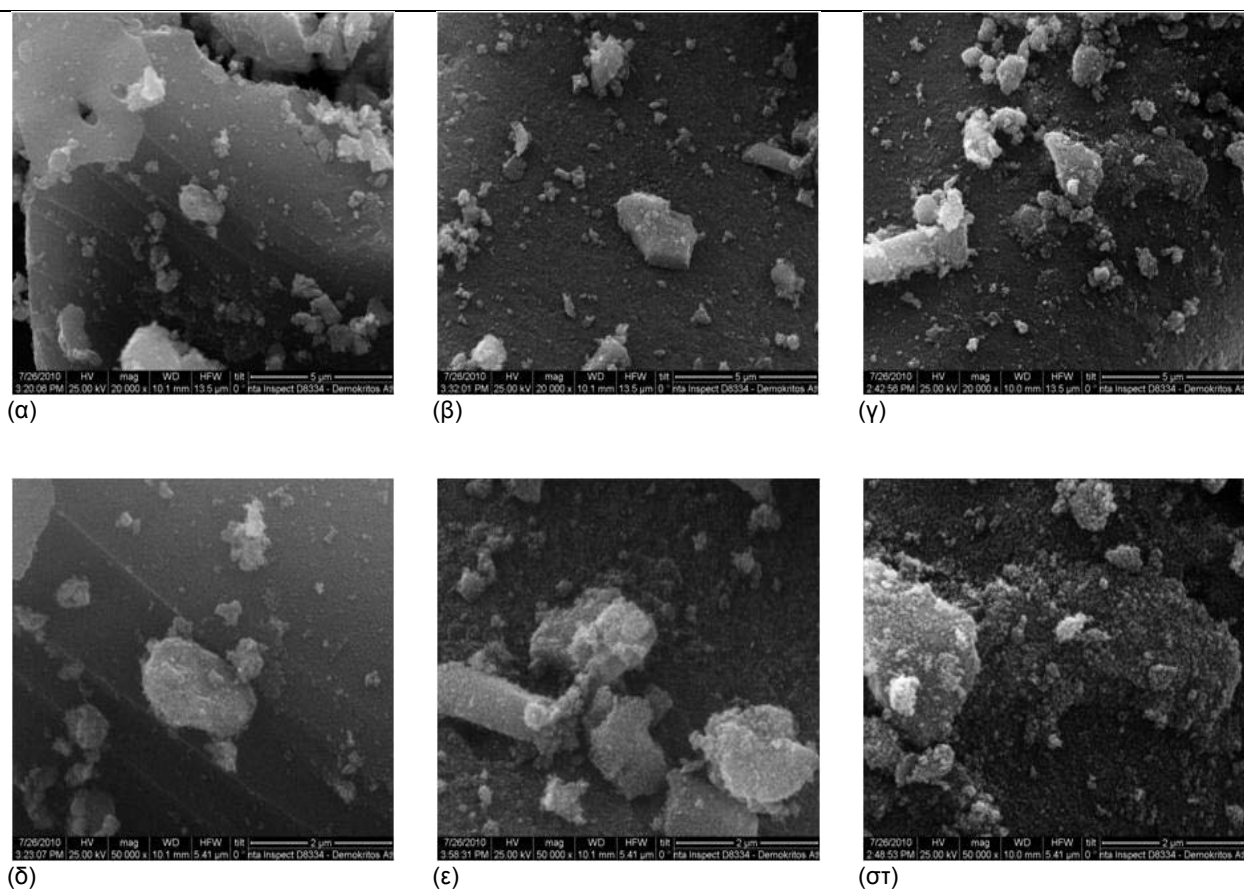
Σχήμα 5.1.26: Μικροφωτογραφίες SEM της σειράς υλικών TIP. (α) και (δ) TIP1, (β) και (ε) TIP2 και (γ) και (στ) TIP3.

Η ανάλυση EDS για τα υλικά της σειράς TIP και του P25 παρουσίασαν ταυτόσημα φάσματα. Στο σχήμα 5.1.27 φαίνεται ένα από αυτά. Οι κορυφές έντασης στα 4,5, 5,11 και 0,45 eV αποδίδονται στο τιτάνιο ενώ οι κορυφές στα 0,55 eV αποδίδονται στο οξυγόνο. Στο φάσμα δεν ανιχνεύτηκε κάποιο άλλο στοιχείο πλην του χρυσού (2,14 eV) που χρησιμοποιείται για την εππικάλυψη των δειγμάτων.

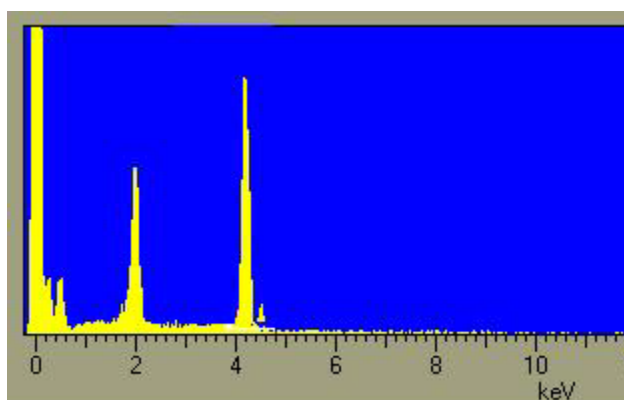


Σχήμα 5.1.27: Φάσμα EDS της σειράς υλικών TIP/ P25.

Οι μικροφωτογραφίες SEM της σειράς AOT1 ελήφθησαν στο ινστιτούτου ερευνών «Δημόκριτος» (συσκευή Siemens D500, Cu K_{α} radiation $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), ενώ τα φάσματα EDS ελήφθησαν στο Παν/μιο Ιωαννίνων (συσκευή BRÜKER D8 ADVANCE, Cu K_{α} radiation $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) και παρουσιάζονται στ Σχ. 5. 1.28. Το δείγμα AOT11 παρουσιάζει μια σχετική οργάνωση “φαινομενικά λείων” σωματιδίων η οποία επικαλύπτεται από συσσωματώματα μεγέθους $\sim 1 \mu\text{m}$ ή και μικρότερα. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση αποκαλύπτεται μια συμπαγή συσσωμάτωση σφαιροειδών σωματιδίων διαμέτρου $\sim 50 \text{ nm}$. Η συμπαγής αυτή διαμόρφωση σταδιακά χαλαρώνει στα δείγματα AOT12 και AOT13, οπότε και παρατηρείται αύξηση των διακένων των συσσωματωμάτων. Το συμπέρασμα αυτό είναι σε συμφωνία με την αντίστοιχη αύξηση του μεγέθους των πόρων (Πίνακας 5.2). Η ανάλυση EDS παρουσιάζεται στο σχήμα 5.1.29. Από την ανάλυση EDS φαίνεται η αύξηση της απορρόφησης στην περιοχή των 2 eV. Αυτή μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη θείου στο δείγμα

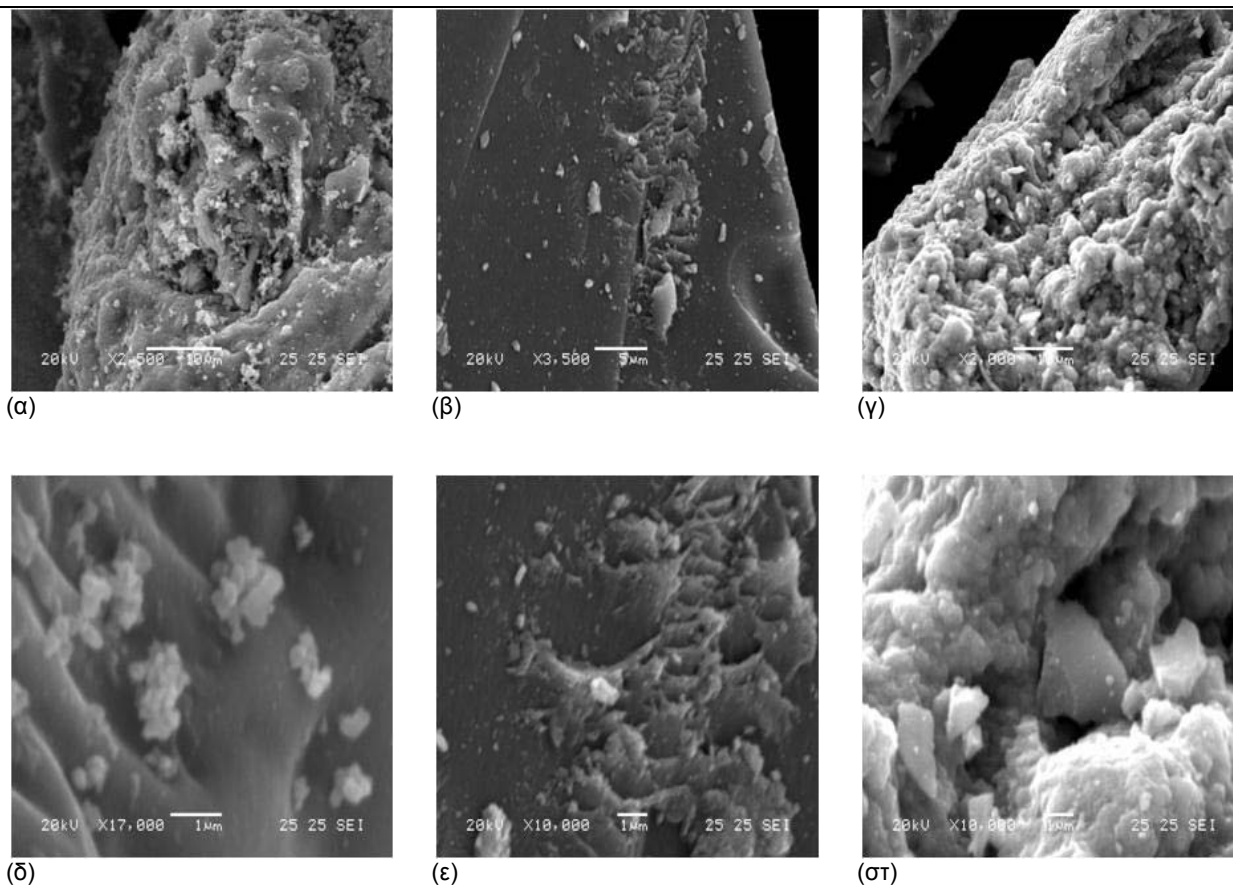


Σχήμα 5.1.28: Μικροφωτογραφίες SEM της σειράς υλικών AOT1. (α) και (δ) AOT11, (β) και (ε) AOT12 και (γ) και (στ) AOT13.



Σχήμα 5.1.29: Φάσμα EDS της σειράς υλικών AOT1.

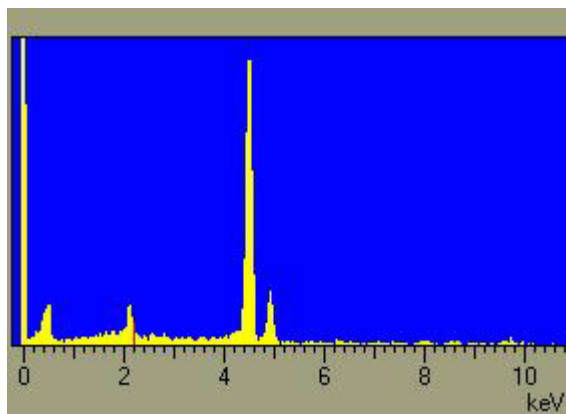
Στο σχήμα 5.1.30 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες SEM για τη σειρά υλικών AOT2. Η αύξηση της ποσότητας του τιτανίου ευνοεί την δημιουργία πιο σφαιρικών σωματιδίων που οργανώνονται σε μεγαλύτερα συσσωματώματα. Σε σχέση με τα υλικά της σειράς AOT1 αυτά της AOT2 παρουσιάζονται ως πιο ογκώδη με πολυεπίπεδη διαμόρφωση.



Σχήμα 5.1.30: Μικροφωτογραφίες SEM της σειράς υλικών AOT2. (α) και (δ) AOT21, (β) και (ε) AOT22 και (γ) και (στ) AOT23.

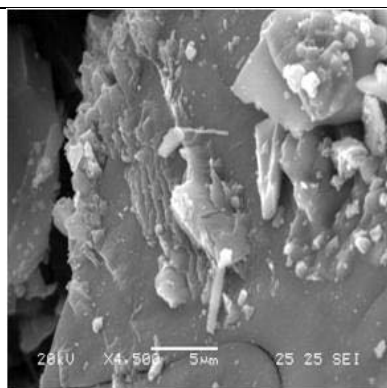
Η σειρά AOT2 εμφανίζει συσσωματώματα με τυχαίες διαμορφώσεις. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 1 έως και 5 μm . Η στοιχειακή ανάλυση (σχ. 5.1.28). Και πάλι

εμφανίζεται αυξημένη η ένταση της κορυφής στα 2eV που υποδηλώνει την ύπαρξη θείου στο υλικό.

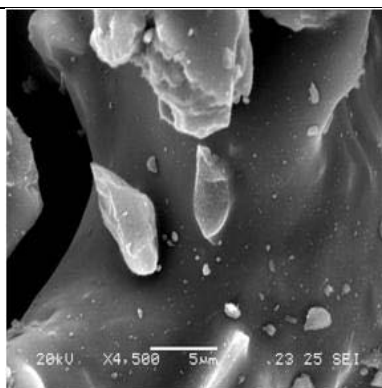


Σχήμα 5.1.31: Φάσμα EDS της σειράς υλικών AOT2.

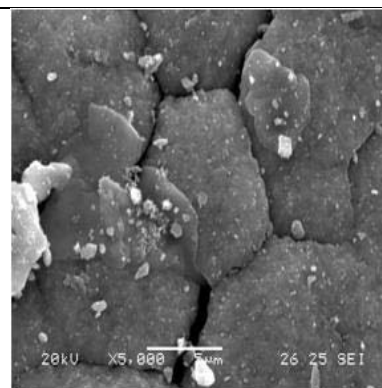
Στο σχήμα 5.1.32 παρουσιάζονται οι μικροφωτογραφίες SEM για τα υλικά της σειράς AOT3. Τα σωματίδια φαίνεται να οργανώνονται σε ακανόνιστα συσσωματώματα. Μια πιο επισταμένη ματιά φανερώνει την ύπαρξη μικρών σπών πάνω στο σώμα των υλικών που πιθανόν προέκυψαν από την έψηση του υλικού. Οι περιοχές αυτές μαρκάρονται με κόκκινο κύκλο και θα μπορούσαν να γίνουν πιο εμφανείς με ένα όργανο καλύτερης ευκρίνειας.



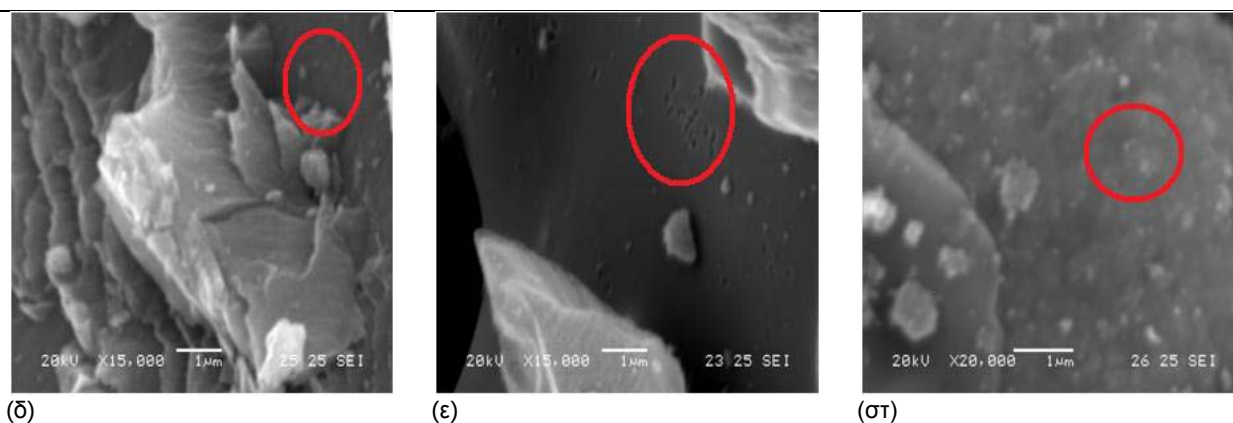
(α)



(β)

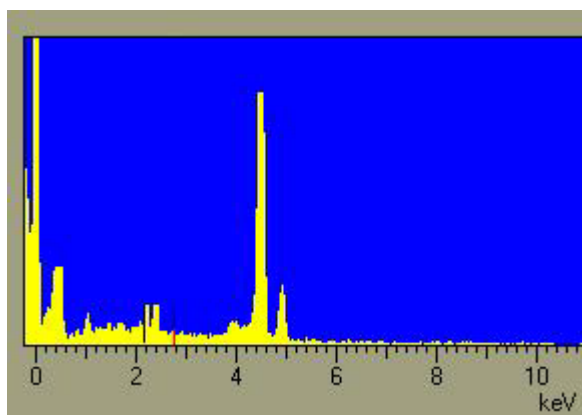


(γ)



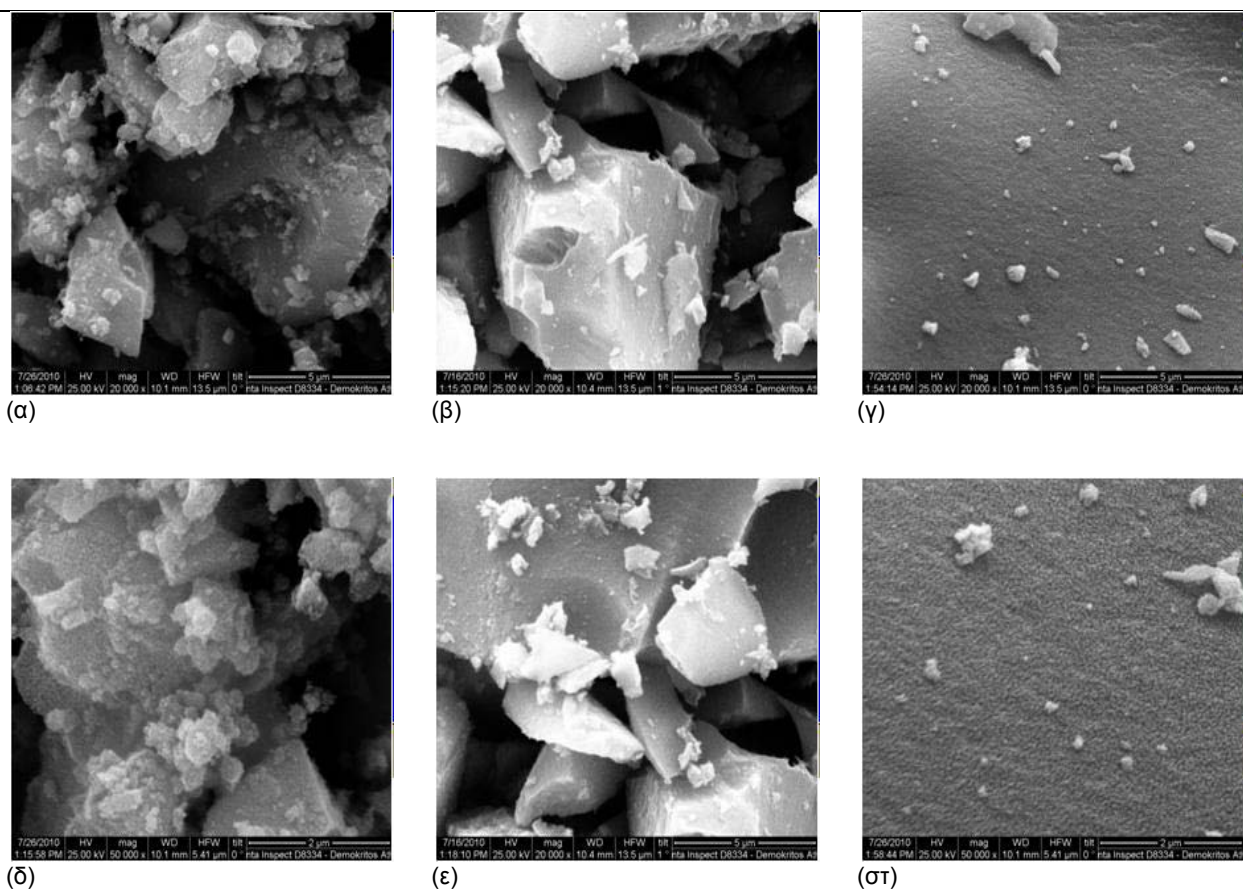
Σχήμα 5.1.32: Μικροφωτογραφίες SEM της σειράς υλικών AOT3. (α) και (δ) AOT31, (β) και (ε) AOT32 και (γ) και (στ) AOT33.

Το φάσμα ανάλυσης EDS για τη σειρά AOT3 (σχήμα 5.1.33) δείχνει τις ίδιες κορυφές με χαμηλότερη όμως ένταση. Οι κορυφές έντασης αντιστοιχούν στα στοιχεία Ti, O και S.



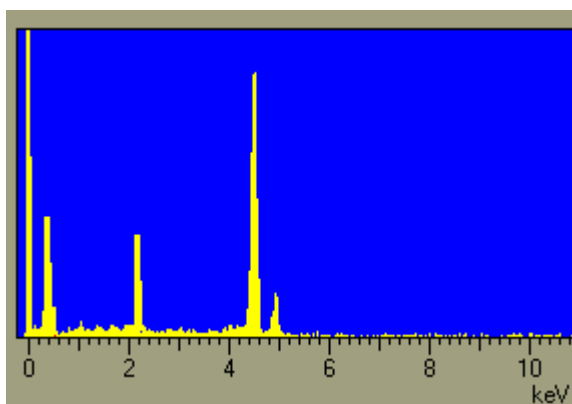
Σχήμα 5.1.33: Φάσμα EDS της σειράς υλικών AOT3.

Οι φωτογραφίες SEM των δειγμάτων της σειράς SDS1 απεικονίζονται στο σχήμα 5.1.34. Με αύξηση της ποσότητας του τιτανίου φαίνεται να μειώνεται ο όγκος των σωματιδίων. Τα σωματίδια γίνονται μικρότερα και περισσότερο σφαιρικά. Χαρακτηριστική είναι η δομή του υλικού SDS13 (σχήμα 5.1.31 (γ) και (στ)).



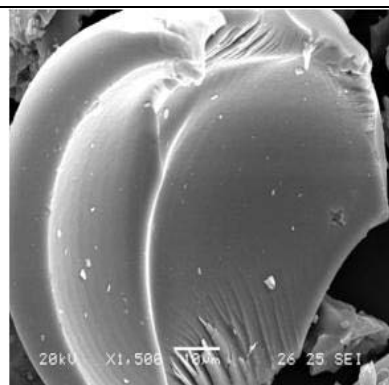
Σχήμα 5.1.34: Μικροφωτογραφίες SEM της σειράς υλικών SDS1. (α) και (δ) SDS11, (β) και (ε) SDS12 και (γ) και (στ) SDS13.

Τα δείγματα της σειράς SDS1 φαίνεται να αποτελούνται από ογκώδη συσσωματώματα μικρότερων σφαιρικών σωματιδίων. Το δείγμα SDS12 έχει τυρώδη υφή, ενώ το δείγμα SDS13 αποτελείται μόνο από ομοιόμορφα σφαιρικά νανο-σωματίδια διαμέτρου ~20 nm. Η ανάλυση EDS (Σχ. 5.1.35) έδειξε και πάλι τις χαρακτηριστικές κορυφές για τα στοιχεία Ti, O και S.

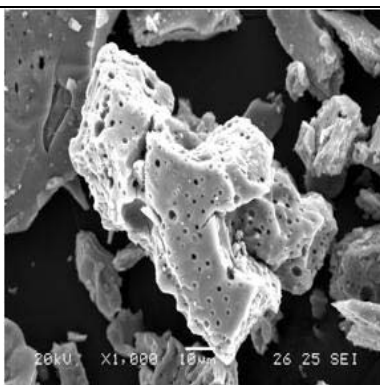


Σχήμα 5.1.35: Φάσμα EDS της σειράς υλικών SDS1.

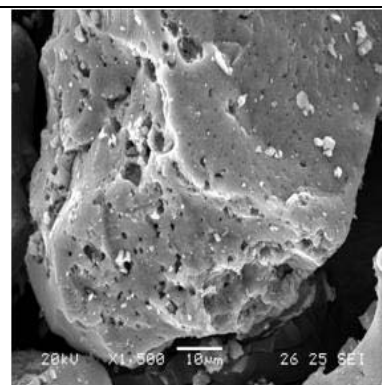
Η σειρά δειγμάτων SDS2 (σχήμα 5.1.36) σηματοδοτεί την έναρξη μιας νέας διαμόρφωσης των υλικών. Τα υλικά αυτά αν εξαιρέσουμε το SDS21 εμφανίζουν μια σπογγοειδή μορφή. Οι οπές τους έχουν μέγεθος από 0,1 μέχρι 3 μm και πιθανόν είναι προϊόντα της έψησης των δειγμάτων. Το υλικό SDS21 φαίνεται να έχει λεία επιφάνεια που δεν δικαιολογεί τη σχετικά υψηλή ειδική του επιφάνεια ($\sim 110 \text{ m}^2/\text{g}$).



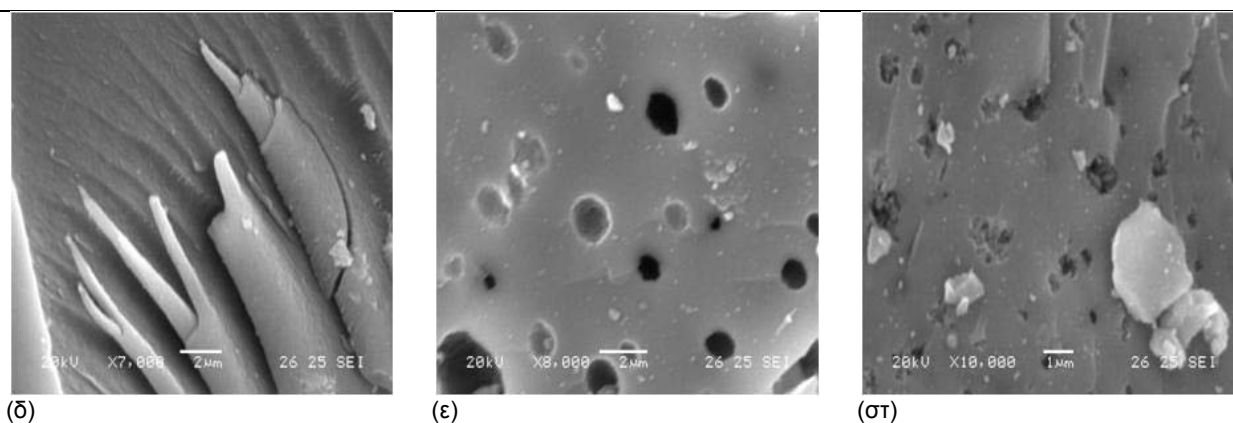
(α)



(β)

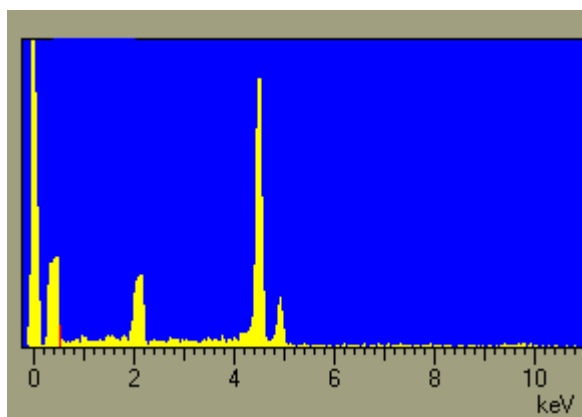


(γ)



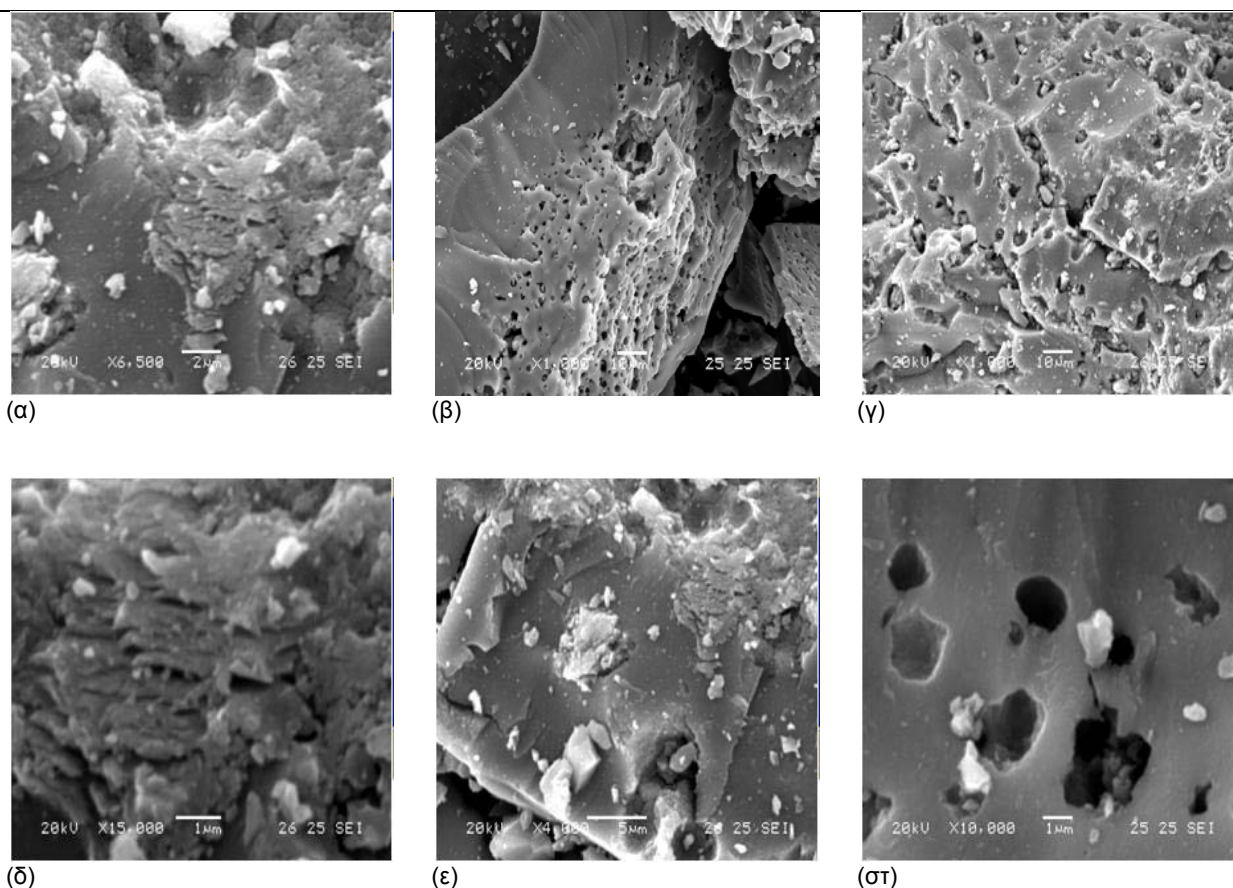
Σχήμα 5.1.36: Μικροφωτογραφίες SEM της σειράς υλικών SDS2. (α) και (δ) SDS21, (β) και (ε) SDS22 και (γ) και (στ) SDS23.

Στο σχήμα 5.1.37 παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση EDS στα υλικά η οποία ποιοτικά είναι όμοια με τις προηγούμενες.



Σχήμα 5.1.37: Φάσμα EDS της σειράς υλικών SDS2.

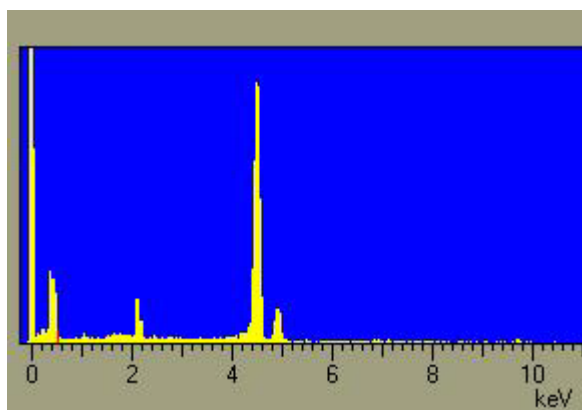
Στο σχήμα 5.1.38 απεικονίζονται οι μικροφωτογραφίες SEM για τη σειρά δειγμάτων SDS3.



Σχήμα 5.1.38: Μικροφωτογραφίες SEM της σειράς υλικών SDS3. (α) και (δ) SDS31, (β) και (ε) SDS32 και (γ) και (στ) SDS33.

Όπως φαίνεται η σπογγώδης υφή εμφανίζεται και πάλι στα δείγματα SDS32 και SDS33. Οι οπές είναι αρκετά μεγαλύτερες από αυτές της σειράς SDS2. Το SDS31 φαίνεται να αποτελείται από φυλλόμορφα στρώματα τα οποία αλληλεπικαλύπτονται. Η δομή αυτή επανεμφανίζεται μερικώς και στο δείγμα SDS32 ενώ εξαφανίζεται πλήρως στο SDS33.

Στο σχήμα 5.1.39 παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση για τη σειρά υλικών SDS3. Η ποιοτική ανάλυση είναι η ίδια με τις προηγούμενες και η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει τη συμμετοχή του θείου στα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία επιφανειοδραστικού.



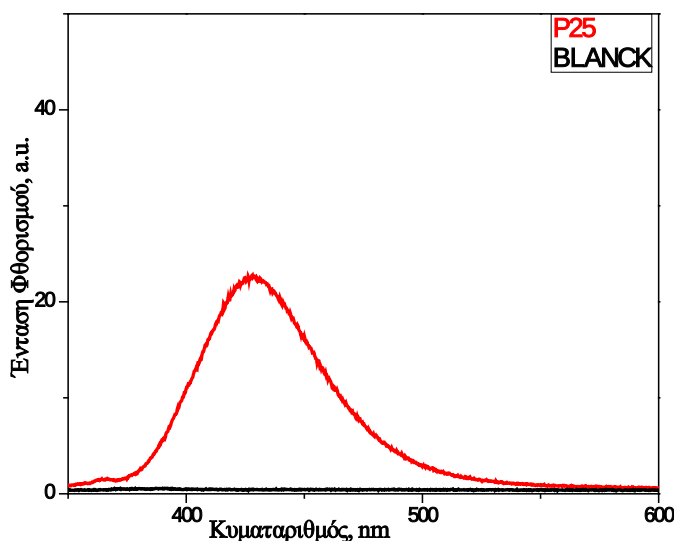
Σχήμα 5.1.39: Φάσμα EDS της σειράς υλικών SDS3.

5.2.: Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υλικών.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών μελετήθηκε ως προς την ικανότητα των υλικών να παράγουν ενεργές ρίζες υδροξυλίου, το ενεργειακό τους χάσμα αλλά και ως προς τη διάσπαση αερίων και υγρών ρύπων.

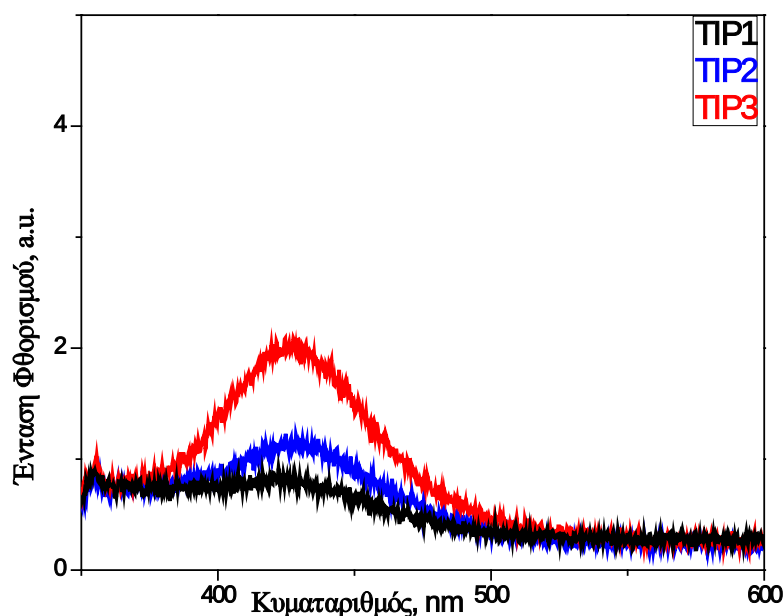
5.2.1.: Φθορισμομετρία Τερεφθαλικού Οξέος (Terephthalic Acid Fluorescence probe method, TPA-FL).

Η μέθοδος TPA-FL χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της ικανότητας των υλικών στην παρασκευή $\cdot\text{OH}$. Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.5.1. Στο σχήμα 5.2.1 φαίνεται το φάσμα έντασης φθορισμού του βιομηχανικού P25 καθώς και του τυφλού δείγματος (Blank, δείγμα TPA χωρίς καταλύτη) τα οποία θα χρησιμοποιηθούν ως δείγματα αναφοράς.



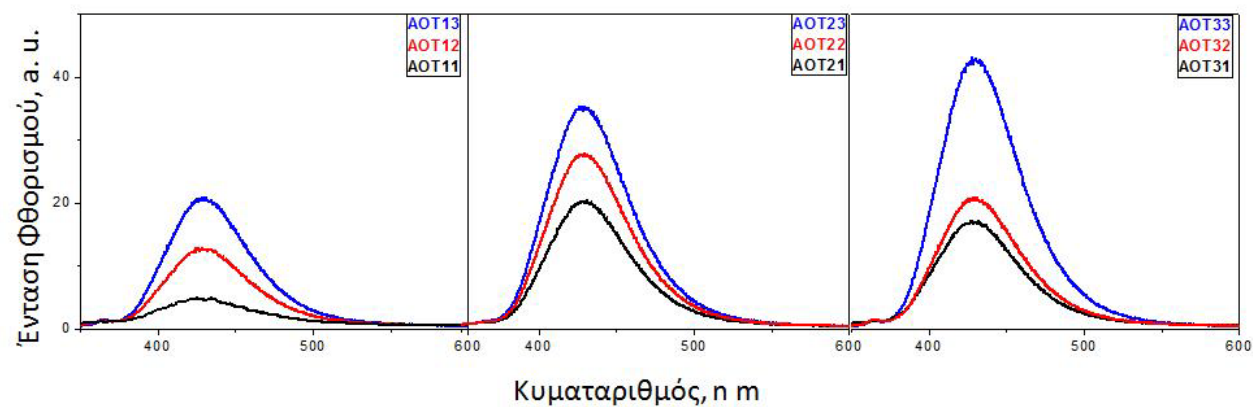
Σχήμα 5.2.1: Φάσμα φθορισμού TPA για το τυφλό δείγμα και το υλικό P25.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα το τυφλό δείγμα δεν φθορίζει. Αυτό σημαίνει ότι απουσία καταλύτη δεν πραγματοποιείται η αντίδραση 4.1.10 (Κεφ. 4.5.1.). Από την άλλη η ένταση φθορισμού του P25 κυμαίνεται κοντά στις 25 μονάδες.

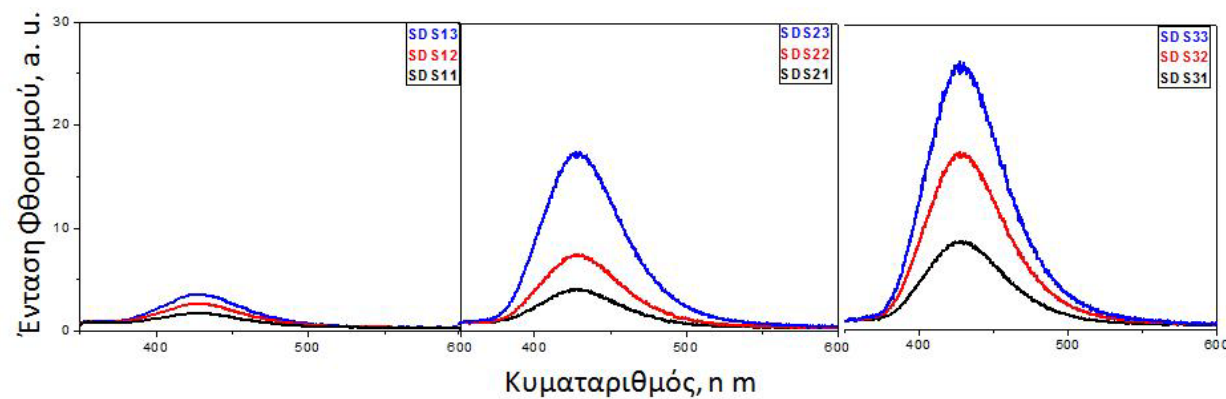


Σχήμα 5.2.2: Φάσμα φθορισμού TPA για τη σειρά υλικών TIP.

Στο σχήμα 5.2.2. φαίνεται το φάσμα απορρόφησης της σειράς TIP. Η ένταση φθορισμού είναι χαμηλή πράγμα που σημαίνει ότι η παραγωγή ριζών υδροξυλίου για τα υλικά αυτά είναι ελάχιστη. Η ένταση του φθορισμού πάντως φαίνεται να αυξάνει ανάλογα με την ποσότητα του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ που προστίθεται στο δείγμα. Η χαμηλή παραγωγικότητα σε $\cdot\text{OH}$ πιθανόν να οφείλεται στη σύσταση του υλικού (μίγμα ανατάση/ ρουτιλίου) καθώς και στο μεγάλο μέγεθος των κρυσταλλιτών που καθυστερεί την άνοδο των φορτίων στην επιφάνεια του υλικού. Στα σχήματα 5.2.3 και 5.2.4 απεικονίζονται τα φάσματα απορρόφησης των σειρών AOT και SDS αντίστοιχα.



Σχήμα 5.2.3: Φάσμα φθορισμού TPA για τη σειρά υλικών AOT.

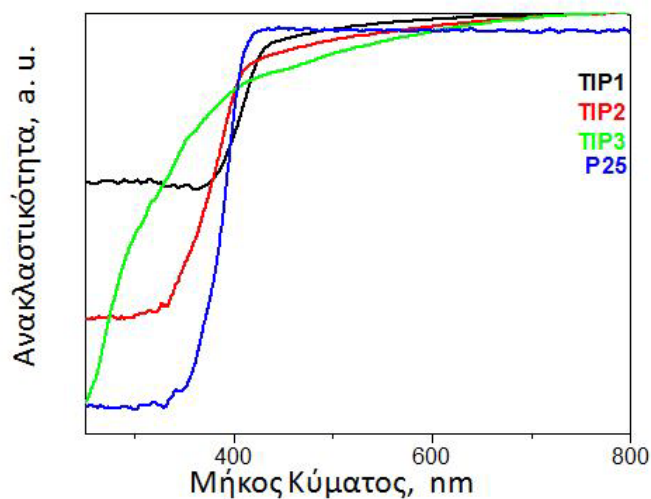


Σχήμα 5.2.4: Φάσμα φθορισμού TPA για τη σειρά υλικών SDS.

Όπως φαίνεται στα σχήματα 5.2.3 και 5.2.4 η ένταση φθορισμού αυξάνεται ανάλογα τόσο με την αύξηση της συγκέντρωσης του οκτανίου όσο και από αυτή του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. Γενικά φαίνεται ότι μεγαλύτερη ικανότητα παραγωγής OH έχουν τα υλικά με κρυσταλλίτες μετρίου μεγέθους ($\sim 11\text{-}13,5\text{ nm}$) που έχουν την ικανότητα καλύτερου διαχωρισμού φορτίων [83, 213]. Σύμφωνα με τη μέθοδο του κεφαλαίου 4.5.1. προσδιορίζεται η συγκέντρωση των OH που παράγονται. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3. Οι συγκεντρώσεις για τα υλικά TIP είναι πολύ μικρές ($0,01\text{-}0,03\text{ mM}$) και σχεδόν αμελητέες. Πολύ μικρές συγκεντρώσεις παρατηρούνται επίσης και για τη σειρά SDS1. Στη σειρά SDS η αύξηση του μεγέθους του γαλακτώματος φαίνεται να επιδρά θετικά στην αύξηση της ικανότητας παραγωγής OH . Η σειρά AOT παρουσιάζει αυξημένες συγκεντρώσεις OH . Το δείγμα AOT33 μετατρέπει σχεδόν το $1/3$ του TPA σε TPAOH. Αυτό αφήνει υποσχέσεις για υψηλή δραστηριότητα του υλικού κατά τη φωτοκατάλυση.

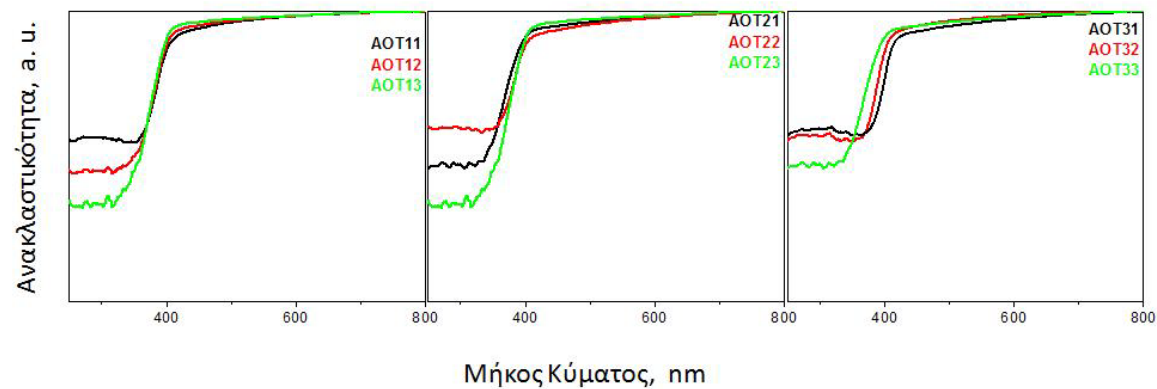
5.2.2.: Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης υπεριώδους/ ορατού (UV/Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV/Vis DRS).

Η τεχνική UV/Vis DRS χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση του ενεργειακού χάσματος (Energy Gap, E_g) των υλικών.

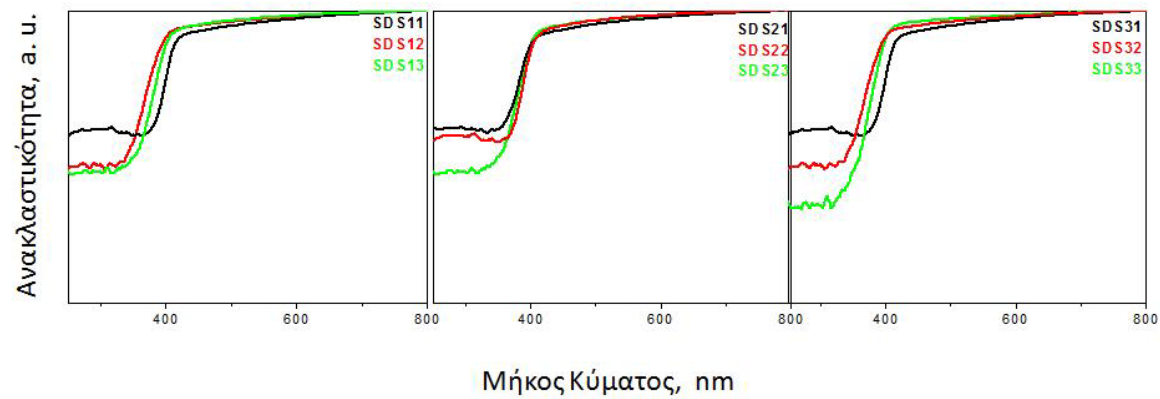


Σχήμα 5.2.5: Φάσμα UV/Vis DRS για τη σειρά υλικών TIP και το P25.

Στο σχήμα 5.2.5. απεικονίζεται το Φάσμα UV/Vis DRS για τη σειρά υλικών TIP και το βιομηχανικό προϊόν P25. Στον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος χρησιμοποιούμε τη θεωρία των Kubelka- Munk [199, 200].



Σχήμα 5.2.6: Φάσμα UV/Vis DRS για τη σειρά AOT.

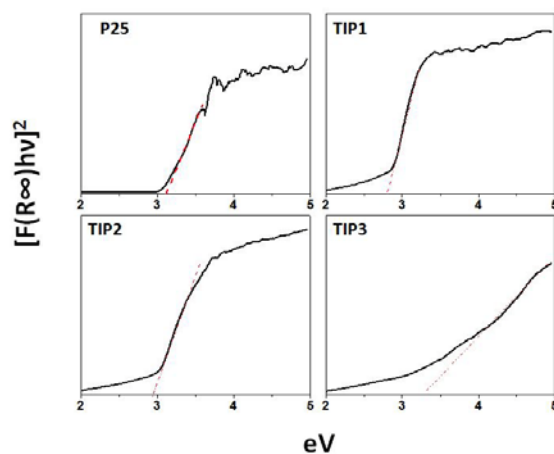


Σχήμα 5.2.7: Φάσμα UV/Vis DRS για τη σειρά SDS.

Στα σχήματα 5.2.6 και 5.2.7 παρουσιάζονται τα φάσματα UV/Vis DRS για τις σειρές AOT και SDS αντίστοιχα. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία επιφανειοδραστικών φαίνεται να απορροφούν σε μεγαλύτερα μήκη κύματος ($\lambda > 450\text{nm}$) από τα δείγματα TIP που απορροφούν στα $\sim 400\text{ nm}$. Το γεγονός αυτό είναι αρκετά ενθαρρυντικό ως προς την αξιοποίηση των υλικών ως φωτοκαταλύτες σε ακόμη πιο μεγάλα μήκη κύματος και στην περιοχή του ορατού.

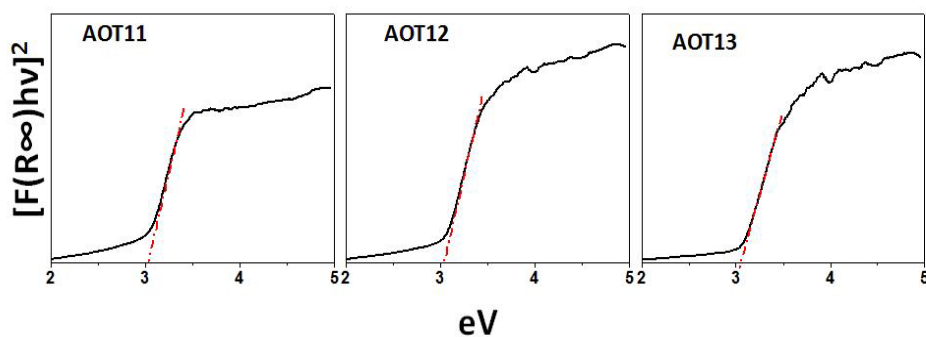
Το ενεργειακό χάσμα κάθε υλικού υπολογίζεται από τη γραφική παράσταση $[F(R_\infty)h\nu]^2 = f(\text{eV})$. Τα αποτελέσματα παρατίθενται και στον συγκεντρωτικό πίνακα 5.3.

Στο σχήμα 5.2.8 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση $[F(R_\infty)h\nu]^2 = f(\text{eV})$ για τη σειρά δειγμάτων TIP και το Degussa P25. Ο προσδιορισμός του χάσματος γίνεται από την τομή του ευθύγραμμου τμήματος της ευθείας με τον άξονα $y'y$. Το ευθύγραμμο τμήμα σηματοδοτείται από την κόκκινη ευθεία γραμμή. Τα υπολογιζόμενα E_g είναι μικρά για τα υλικά TIP1 (2,82eV) και TIP2 (2,9 eV) ενώ για το υλικό TIP3 είναι αρκετά μεγάλο (3,22 eV). Παρόλο που τα υλικά TIP1 και TIP2 είναι διφασικά (ανατάσης /ρουτίλιο) εμφανίζουν ενεργειακό χάσμα κοντά στην τιμή του καθαρού ρουτίλιου ($\sim 3,0\text{ eV}$). Αντίθετα το υλικό TIP3 που έχει μεγαλύτερη αναλογία σε ρουτίλιο εμφανίζει E_g κοντά σε αυτό του καθαρού ανατάσης ($\sim 3,20\text{ eV}$).



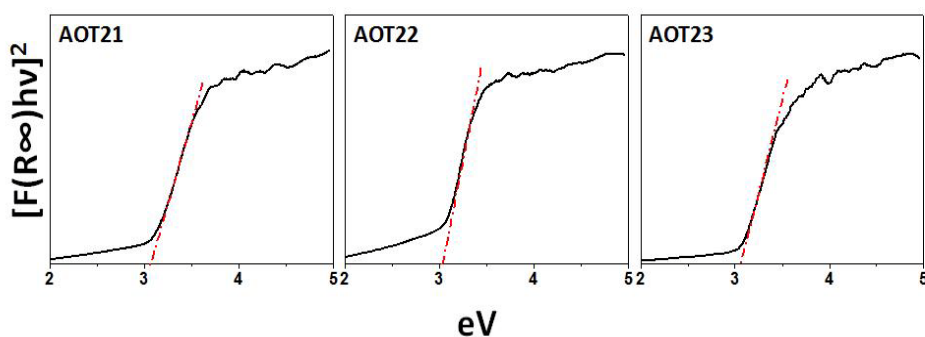
Σχήμα 5.2.8: Γραφική παράσταση $[F(R_{\infty})hv]^2 = f(eV)$ για τη σειρά δειγμάτων TIP και το Degussa P25.

Στο σχήμα 5.2.9 φαίνεται η κατά Kubelka- Munk επεξεργασία των αποτελεσμάτων UV/Vis DRS. Τα αποτελέσματα δείχνουν αύξηση του ενεργειακού χάσματος πάνω από το όριο των 3 eV. Τα δείγματα παρουσιάζουν αυξητική τάση ως προς E_g ανάλογα με την ποσότητα $Ti(OPr)_4$ του δείγματος.

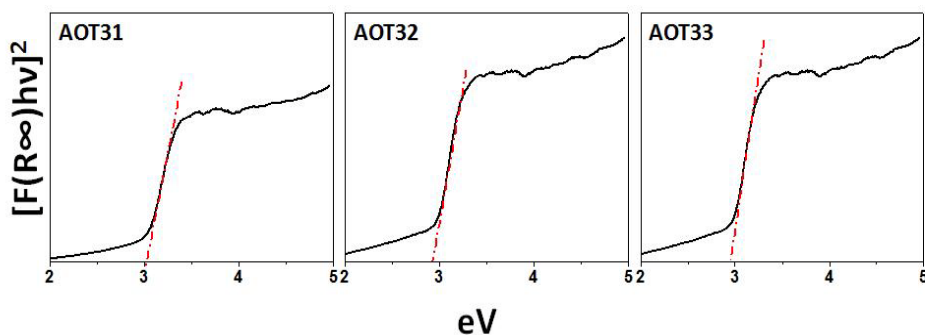


Σχήμα 5.2.9: Γραφική παράσταση $[F(R_{\infty})hv]^2 = f(eV)$ για τη σειρά δειγμάτων AOT1.

Η αύξηση του οκτανίου στο σύστημα προκαλεί επιπλέον αύξηση του E_g στη σειρά υλικών AOT2 και AOT3. Τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν μικρή αυξητική τάση στο E_g , όπως φαίνεται από τα σχήματα 5.2.10- 5.2.11, στην περιοχή των 3,07 – 3,12 eV. Η προσθήκη τιτανίου αυξάνει το βαθμό κρυστάλλωσης των δειγμάτων δημιουργώντας πιο σταθερές ενεργειακές στάθμες και αυξάνοντας ελαφρώς το E_g .

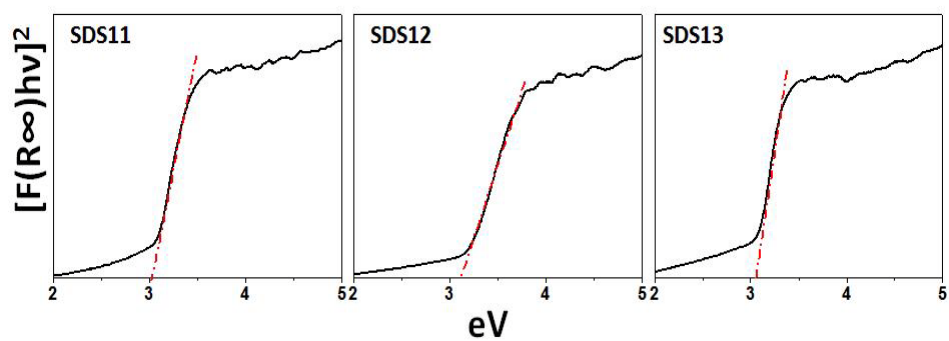


Σχήμα 5.2.10: Γραφική παράσταση $[F(R_\infty)hv]^2 = f(eV)$ για τη σειρά δειγμάτων AOT2.

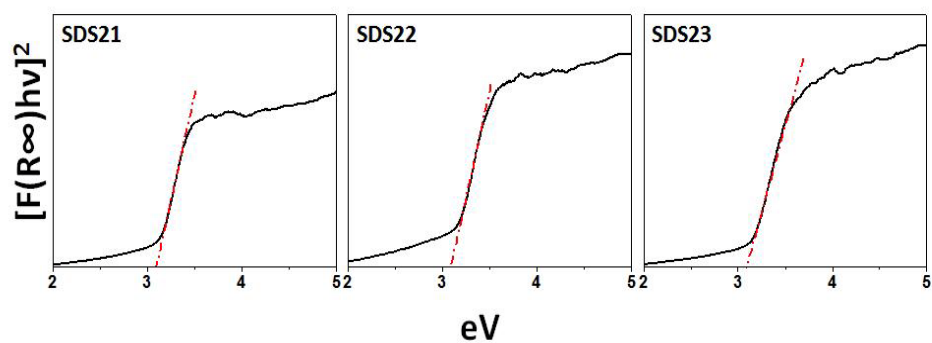


Σχήμα 5.2.11: Γραφική παράσταση $[F(R_\infty)hv]^2 = f(eV)$ για τη σειρά δειγμάτων AOT3.

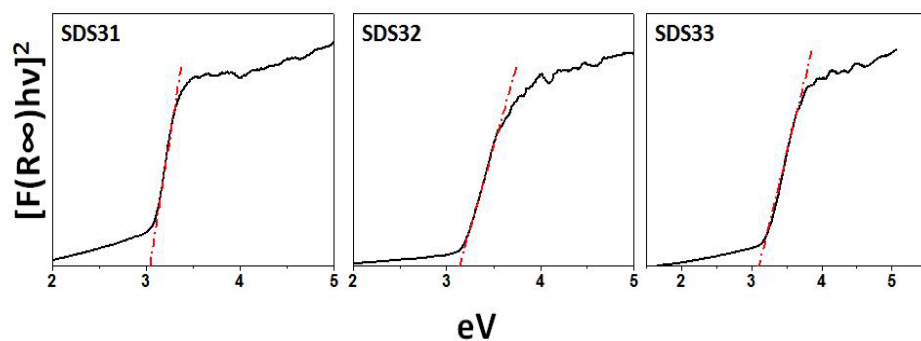
Η αλλαγή του επιφανειοδραστικού σε SDS εμφανίζει πτώση στα E_g των δειγμάτων σε σχέση με τα ανάλογα της σειράς AOT. Όπως φαίνεται από τα σχήματα 5.2.12- 5.2.14 η αύξηση του μεγέθους των μικκυλίων (αύξηση οκτανίου) προκαλεί αύξηση και στα E_g .



Σχήμα 5.2.12: Γραφική παράσταση $[F(R_{\infty})hv]^2 = f(eV)$ για τη σειρά δειγμάτων SDS1.



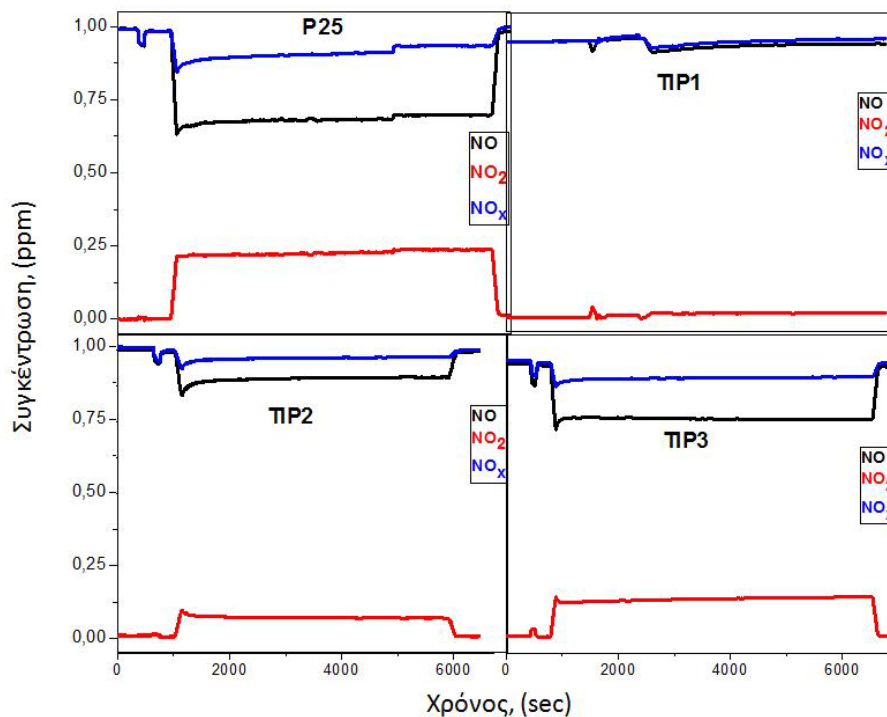
Σχήμα 5.2.13: Γραφική παράσταση $[F(R_{\infty})hv]^2 = f(eV)$ για τη σειρά δειγμάτων SDS2.



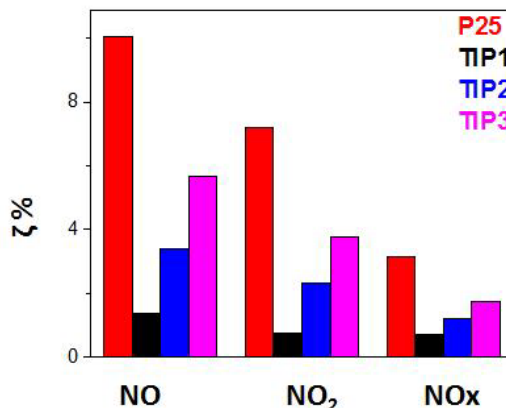
Σχήμα 5.2.14: Γραφική παράσταση $[F(R_{\infty})hv]^2 = f(eV)$ για τη σειρά δειγμάτων SDS3.

5.2.3.: Φωτοκαταλυτική διάσπαση αερίων ρύπων-μονοξείδιο του αζώτου (NO).

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα της οξειδωσης του NO προς NO₂ και NO_x. Για το σκοπό αυτό ρυθμίζεται η παροχή του NO στον αντιδραστήρα στο ~1 ppm.



Σχήμα 5.2.15: Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων πάνω στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα για τη σειρά TIP.



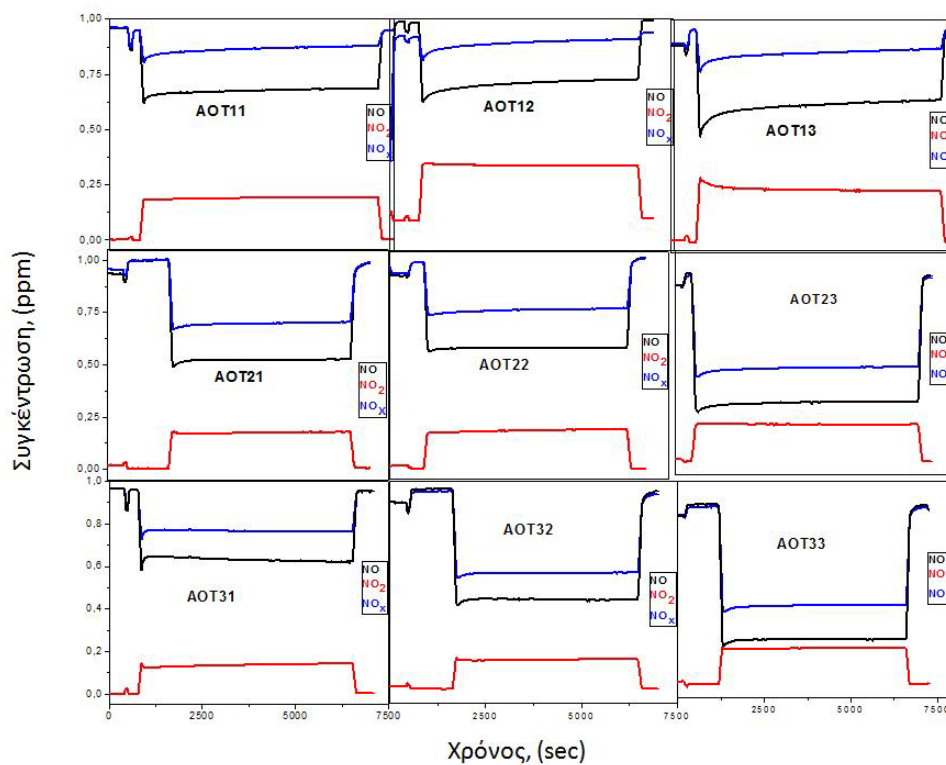
Σχήμα 5.2.16: Διάγραμμα Photonic efficiency αερίων για τα υλικά της σειράς TIP.

Στο σχήμα 5.2.15 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του NO το οποίο οξειδώνεται προς NO₂ και NO_x. Η απορρόφηση του αερίου στον καταλύτη στο σκοτάδι σηματοδοτείται από μια μικρή καμπύλη σε χρόνο ~500 sec. Στη συνέχεια αρχίζει η ακτινοβολία του αερίου και καταγράφονται οι συγκεντρώσεις των αερίων. Η απότομη πτώση της συγκέντρωσης του NO σημαίνει την έναρξη της οξείδωσής του προς NO₂ και άλλα προϊόντα αζώτου όπως νιτρικά και νιτρώδη (NO_x). Από ένα σημείο και μετά οι συγκεντρώσεις των αερίων παραμένουν σχεδόν σταθερές. Από το χρονικό σημείο αυτό και μετά όσο δεν αλλάζουν οι παράμετροι της αντίδρασης (παροχή NO, ένταση ακτινοβολίας, συγκέντρωση O₂) ο καταλύτης θα οξειδώνει σχετικά σταθερή ποσότητα NO. Η ελαφριά ανοδική κλίση της συγκέντρωσης του NO από χρονικό σημείο ~4500 Sec και μετά στα δείγματα P25 και TIP2 είναι σημάδια κορεσμού του καταλύτη.

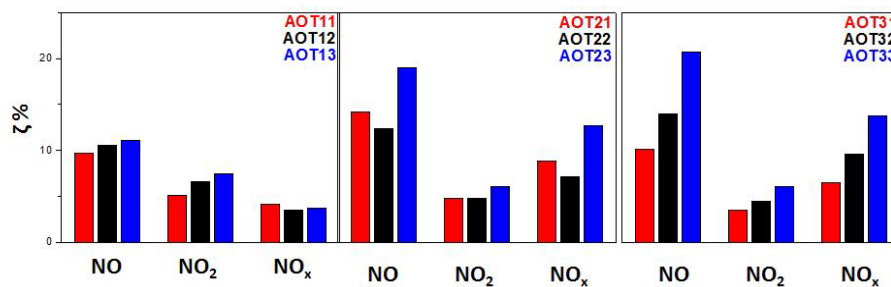
Η διεργασία της ακτινοβολήσεως διήρκεσε ~120 min για τα υλικά και στο χρονικό διάστημα αυτό το P25 παρουσίασε ικανότητα μετατροπής NO ~35%. Τα δείγματα TIP1 και TIP2 παρουσίασαν χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μετατρέποντας το NO κατά 5

και 15% αντίστοιχα ενώ το TIP3 κατά 20%. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3. Στο σχήμα 5.2.16 υπολογίζεται η φωτονική αποδοτικότητα στην διάσπαση του NO_2 καθώς και στον σχηματισμό των NO και NO_x . Παρατηρούμε μια μείωση της φωτονικής αποδοτικότητας διάσπασης του NO (και αναλόγως στο σχηματισμό των NO_2 και NO_x) στη σειρά $\text{P25} > \text{TIP3} > \text{TIP2} > \text{TIP1}$, που εξηγεί εν μέρη και τη χαμηλή αποδοτικότητα των υλικών TIP.

Στα σχήματα 5.2.17 και 5.2.18 απεικονίζονται τα διαγράμματα συγκεντρώσεων των αερίων και η φωτονική αποδοτικότητα, της σειράς υλικών AOT, αντίστοιχα. Τα υλικά εμφανίζουν αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Η δραστηριότητα αυτή εμφανίζει αυξητική τάση ως προς τη συγκέντρωση του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ στο αρχικό διάλυμα. Η αύξηση του μεγέθους των μικκυλίων στο αρχικό σύστημα μπορεί επίσης να θεωρηθεί παράγοντας αύξησης της φωτοκαταλυτικής δράσης. Φαίνεται πως η μετατόπιση σε μεγαλύτερα μικκύλια δημιουργεί μεγαλύτερη διασπορά του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ στο διάλυμα. Η διασπορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της SSA που προσφέρει περισσότερες ενεργές θέσεις στη φωτοκατάλυση. Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί, η μικροπροσθήκη (doping) της τιτανίας από άτομα θείου, τα οποία ανιχνεύονται με την τεχνική EDS, καθώς και από άτομα αζώτου που προέρχονται από την διάσπαση της DEA. Η μικροπροσθήκη αυτή αναμένεται να αυξήσει την φωτοκαταλυτική δράση της.

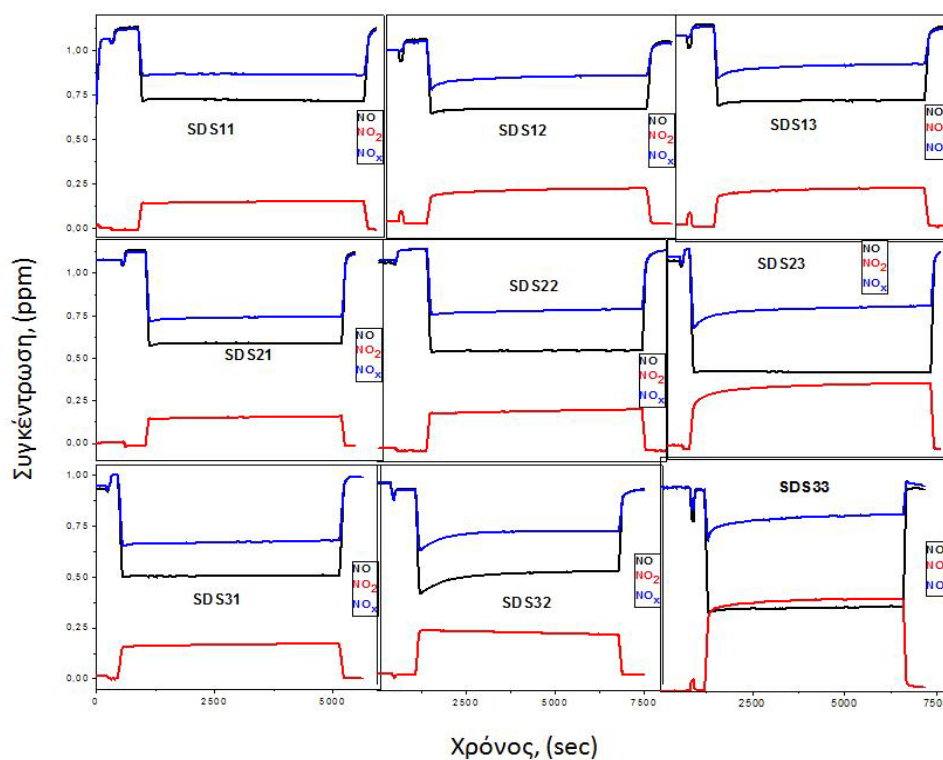


Σχήμα 5.2.17: Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων πάνω στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα για τη σειρά AOT.

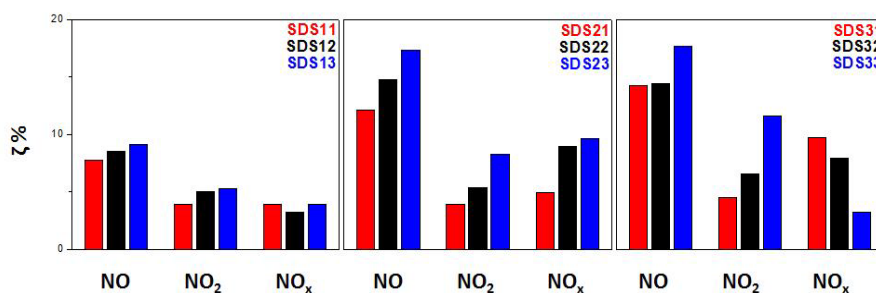


Σχήμα 5.2.18: Διάγραμμα Photonic efficiency αερίων για τα υλικά της σειράς AOT.

Στα σχήματα 5.2.19 και 5.2.20 απεικονίζονται τα διαγράμματα συγκεντρώσεων των αερίων και η φωτονική αποδοτικότητα, της σειράς υλικών SDS, αντίστοιχα. Τα υλικά παρουσιάζουν και αυτά αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Οι παράγοντες που την επηρεάζουν την αποδοτικότητά τους φαίνεται να είναι η αύξηση του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ και του μεγέθους των μικκυλίων. Το δείγμα SDS33 παρουσιάζει ~20 % φωτονική αποδοτικότητα ως προς NO γεγονός που οδηγεί στην οξείδωση του τελευταίου κατά ~70%.

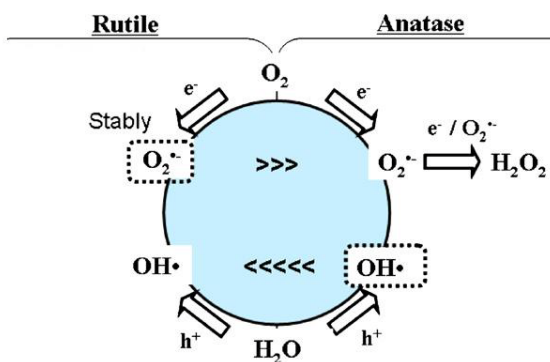


Σχήμα 5.2.19: Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων πάνω στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα για τη σειρά SDS.



Σχήμα 5.2.20: Διάγραμμα Photonic efficiency αερίων για τα υλικά της σειράς SDS.

Τα αποτελέσματα της οξείδωσης του NO μπορούν να εξηγηθούν σύμφωνα με το μηχανισμό παραγωγής ριζών των Hirakawa et al. [195] που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.2.21.



Σχήμα 5.2.21: Σχηματική αναπαράσταση της φωτοκαταλυτικής δράσης ανατάσης ρουτίλιου.

Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό ο ανατάσης και το ρουτίλιο σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (συνθήκες του πειράματος) δημιουργεί [•]O₂ οι οποίες ακολούθως συμμετέχουν στις αντιδράσεις οξείδωσης του NO με ταυτόχρονη απελευθέρωση ηλεκτρονίων (Εξ 5.2.3.1-3)



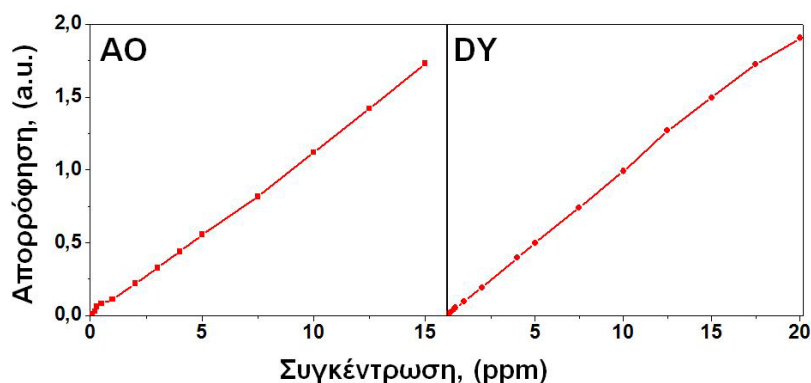


Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, το ρουτίλιο παράγει περισσότερες ρίζες $\cdot\text{O}_2$ από τον ανατάση καθώς και λιγότερες ρίζες $\cdot\text{OH}$. Με τον τρόπο αυτό εξηγείται ότι παρά τις χαμηλές εντάσεις φθορισμού των υλικών TIP, αυτά έχουν φωτοκαταλυτική δραστηριότητα που αποδίδεται κυρίως στις ρίζες $\cdot\text{O}_2$. Η αύξηση της δραστηριότητας των δειγμάτων AOT και SDS πιθανότατα οφείλεται στις μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες τους που επιτρέπουν την προσρόφηση μορίων NO και την άμεση οξειδωσή τους. Γενικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι υλικά με $\text{ssa} > 150 \text{ m}^2/\text{g}$ παρουσιάζουν αρκετά ψηλές τιμές φωτονικής αποδοτικότητας.

5.2.4.: Διάσπαση αζωχρωμάτων (Azo dyes).

Η διάσπαση υγρών ρύπων μελετήθηκε με τη βοήθεια της διάσπασης των αζωχρωμάτων Direct Yellow-12 (DY) και Auramine – O (AO). Υδατικό διάλυμα αζωχρώματος γνωστής αρχικής συγκέντρωσης (10 ppm), ακτινοβολήθηκε παρουσία ποσότητας καταλύτη (βλ. 4.5.4.) και μετρήθηκε η απορρόφηση του σε μήκος κύματος 395,2 και 432 nm για τα DY και AO αντίστοιχα.

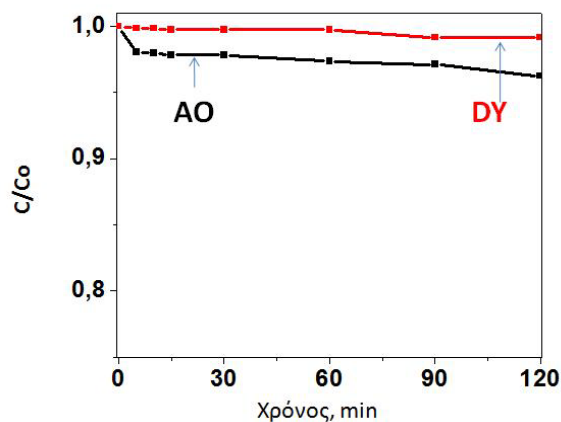
Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης καταρτίστηκαν πρότυπες καμπύλες αναφοράς απορρόφησης (A)/ συγκέντρωσης (C) [$A=f(C)$] για τα δυο αζωχρώματα. Οι καμπύλες αυτές παρουσιάζονται στο σχήμα 5.2.22.



Σχήμα 5.2.22: Καμπύλες αναφοράς για τα αζωχρώματα ΑΟ και ΔΥ.

Η κλίση των ευθειών είναι 0,115 και 0,104 για τα ΑΟ και ΔΥ αντίστοιχα που σύμφωνα με το νόμο των Beer- Lambert αντιστοιχεί στο $\epsilon \cdot b$. Σύμφωνα με αυτό μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση των αζωχρωμάτων για κάθε δείγμα από την απορρόφηση του διαλύματός του.

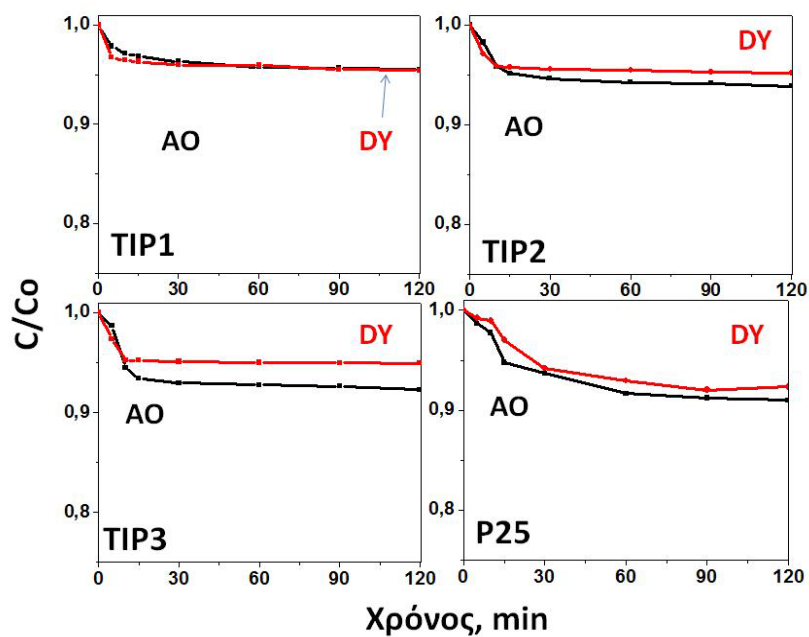
Αρχικά μετρούμε την ικανότητα διάσπασης των αζωχρωμάτων κάτω από την επίδραση ακτινοβολίας χωρίς την παρουσία φωτοκαταλύτη (φωτοδιάσπαση). Για το λόγο αυτό μετρούμε την απορρόφηση των διαλυμάτων αρχικής συγκέντρωσης ~15 ppm σε τακτά χρονικά διαστήματα. Οι χρόνοι που επιλέχθηκαν είναι 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 και 120 min. Τα αποτελέσματα της φωτοδιάσπασης των αζωχρωμάτων παρατίθενται στο σχήμα 5.2.23.



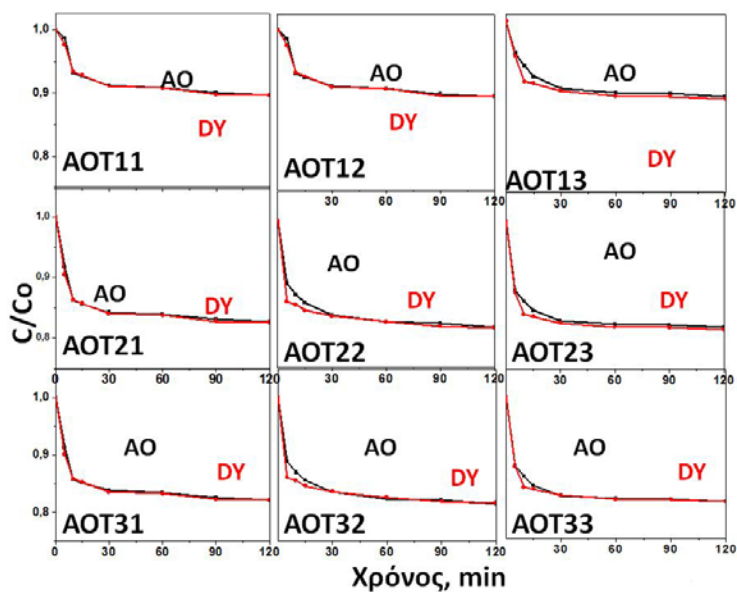
Σχήμα 5.2.23: Καμπύλες φωτοδιάσπασης για τα αζωχρώματα AO και DY.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.2.23 η ικανότητα φωτοδιάσπασης των αζωχρωμάτων σε χρόνο 120 min είναι πολύ μικρή. Για το AO είναι της τάξης των ~3,8% ενώ για το DY είναι ~0,4%.

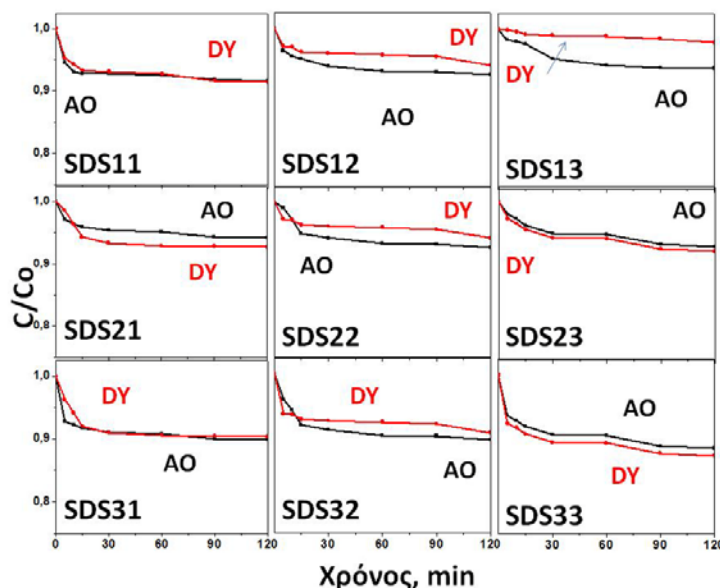
Στη συνέχεια μελετήθηκε η ικανότητα προσρόφησης των αζωχρωμάτων πάνω στα υλικά στους αντίστοιχους χρόνους. Για το λόγο αυτό προστέθηκαν περίπου 15mg από κάθε υλικό σε κυψελίδα όγκου 5 cm³ που περιείχε την ίδια αρχική ποσότητα αζωχρωμάτων (~15 ppm). Η κυψελίδα ανακινείται καλά και τοποθετείται στο σκοτάδι. Μετά την πάροδο 5 min απομακρύνεται το υλικό με φιλτράρισμα και ακολούθως καταγράφουμε την απορρόφηση του διαλύματος. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για τα υπόλοιπα χρονικά διαστήματα, σε χρόνους t=10, 15, 30, 60, 90 και 120 min.. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στα σχήματα 5.2.24- 5.2.26.



Σχήμα 5.2.24: Καμπύλες προσρόφησης για τα αζωχρώματα ΑΟ/ΔΥ πάνω στα υλικά TIP/P25.

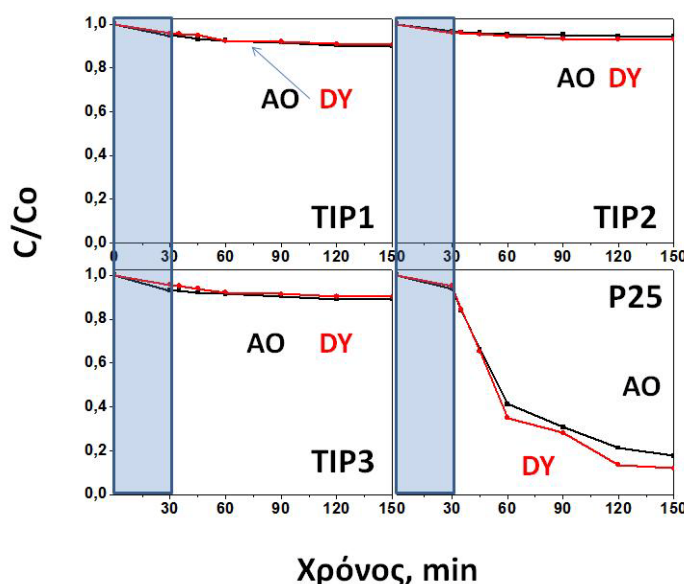


Σχήμα 5.2.25: Καμπύλες προσρόφησης για τα αζωχρώματα ΑΟ/ΔΥ πάνω στα υλικά ΑΟΤ.



Σχήμα 5.2.26: Καμπύλες προσρόφησης για τα αζωχρώματα AO/DY πάνω στα υλικά SDS.

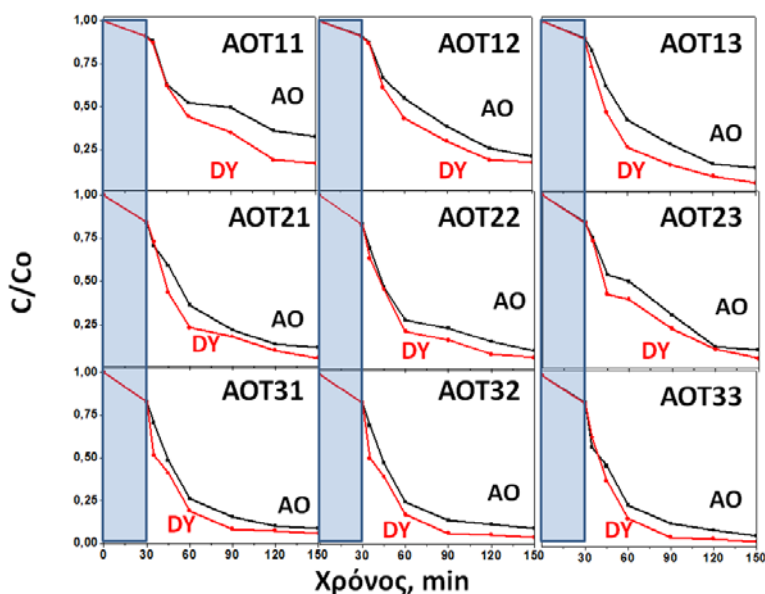
Από τις καμπύλες προσρόφησης των αζωχρωμάτων πάνω στα υλικά φαίνεται η επίδραση της αύξησης της ειδικής τους επιφάνειας. Τα μη πορώδη υλικά των σειρών TIP και P25 φαίνεται να έχουν χαμηλή ικανότητα προσρόφησης και συνεπώς απομάκρυνσης των αζωχρωμάτων. Αντίθετα στα σχήματα 5.2.25 και 5.2.26 η αύξηση της ειδικής επιφάνειας των υλικών οδηγεί σε αύξηση της απομάκρυνσης των αζωχρωμάτων μέχρι και σε 20%. Η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων έχει ανάλογα αποτελέσματα. Παρατηρούμε ότι κατά μήκος μιας σειράς δειγμάτων, αυξάνεται η προσροφητική ικανότητα. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία επιφανειοδραστικών φαίνεται να έρχονται σε προσροφητική ισορροπία σε χρόνο $t \sim 30 \text{ min}$. Ο χρόνος αυτός επιλέχθηκε ως χρόνος έναρξης ακτινοβολήσης για τα πειράματα φωτοδιάσπασης. Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των υλικών παρουσιάζονται στα σχήματα 5.2.27-5.2.29. Η γραμμοσκιασμένη περιοχή αναφέρεται στην περίοδο που το δείγμα έμεινε στο σκοτάδι για να γίνει η προσρόφηση.



Σχήμα 5.2.27: Καμπύλες φωτοδιάσπασης για τα αζωχρώματα AO/DY πάνω στα υλικά TIP/P25.

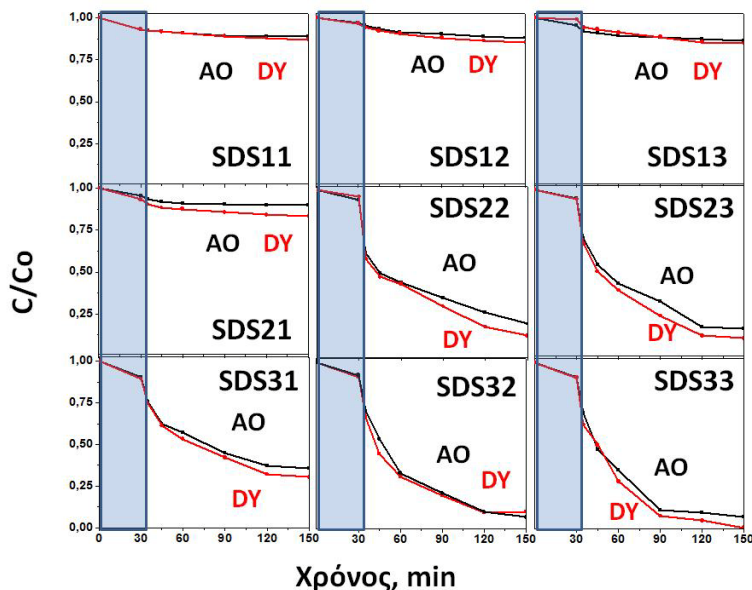
Στο σχήμα 5.2.27 παρουσιάζεται η ικανότητα φωτοκαταλυτικής διάσπασης των αζωχρωμάτων, για τη σειρά υλικών P25 και TIP, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολήσης. Παρατηρούμε ότι στο υλικό P25 η συγκέντρωση και των δυο αζωχρωμάτων μειώνεται κατά ~50% και ~75% σε χρόνο 60 min, ενώ στο τέλος της διεργασίας έχει διασπάσει ~85% το AO και ~95% το DY. Τα δείγματα της σειράς TIP δεν δείχνουν σημαντική δραστηριότητα στη διάσπαση. Σύμφωνα με το σχήμα 5.2.21 σε υγρούς ρύπους ο ανατάσης είναι πιο αποδοτικός από το ρουτίλιο καθώς παράγει μεγαλύτερη ποσότητα ριζών OH. Συνεπώς τα δείγματα TIP που αποτελούνται από μίγμα ρουτιλίου/ ανατάση δεν έχουν την ίδια ικανότητα παραγωγής ριζών σε υδατικό περιβάλλον. Η διαφορά των P25 με το TIP3 ως προς την αναλογία φάσεων είναι μικρή, παρόλα αυτά το P25 παρουσιάζεται κατά πολύ δραστικότερο από το TIP3. Το γεγονός αυτό εξηγείται από το μέγεθος των κρυσταλλιτών, καθώς στο P25 είναι ~18nm στο δε TIP3 είναι ~29 nm. Όπως αναφέραμε και στην εισαγωγή μεγάλοι

κρυσταλλίτες (> 20 nm) είναι ελάχιστα αποδοτικοί λόγω της επαναδιάταξης των φορτίων h^+ - e^- που δεν προλαβαίνουν να μεταφερθούν στην επιφάνεια του υλικού.



Σχήμα 5.2.28: Καμπύλες φωτοδιάσπασης για τα αζωχρώματα AO/DY πάνω στα υλικά AOT.

Η σειρά των δειγμάτων AOT εμφανίζει σημαντική αποτελεσματικότητα στη διάσπαση των δυο αζωχρωμάτων. Παρατηρείται αύξηση της αποδοτικότητας ανάλογη τόσο με την περιεκτικότητα σε $Ti(OPr)_4$ όσο και με την αύξηση του μεγέθους του μικκυλίου. Τα δείγματα των σειρών AOT2 και AOT3 εμφανίζονται ως ιδιαίτερα δραστικά και έχουν την ικανότητα να διασπούν τα αζωχρώματα σε ποσοστό άνω του 90% σε χρόνο περίπου 60 min.



Σχήμα 5.2.29: Καμπύλες φωτοδιάσπασης για τα αζωχρώματα AO/DY πάνω στα υλικά SDS.

Τα δείγματα της σειράς SDS εμφανίζουν καλή απόδοση σε μέτρια και μεγάλα μεγέθη μικκυλίων (σειρές SDS2 και SDS3). Οι σειρές SDS φαίνεται να είναι λιγότερο αποδοτικές από τις ανάλογες του AOT. Το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται στην ειδική επιφάνεια των υλικών.

Ο μηχανισμός φωτοδιάσπασης των AO και DY είναι ο εξής: Τα αζωχρώματα προσροφώνται στην επιφάνεια των καταλυτών και με την επίδραση ριζών διασπώνται. Όπως βλέπουμε από τα διαγράμματα το ποσοστό διάσπασης των DY είναι συνήθως μεγαλύτερο από αυτό των AO. Η εξήγηση βρίσκεται στη δομή των αζωχρωμάτων.

Σύμφωνα με τους Vinu et al. [214] η φωτοδιάσπαση των αζωχρωμάτων που περιέχουν θείο ξεκινά με την αντίδραση:



Όπου Φ: οποιαδήποτε αλκυλική, αρυλική ρίζα ή μέρος του οργανικού σκελετού που περιέχει δεσμό C-S. Στη συνέχεια η $\text{SO}_3^{\cdot-}$ μετασχηματίζεται προς αβλαβή θειικά ανιόντα.



Σύμφωνα με τους Lachheb et al. [215] η έναρξη της διάσπαση των $\text{SO}_3^{\cdot-}$ εξαρτάται από τον τρόπο σύνδεσης του θείου στον οργανικό σκελετό. Έτσι η σειρά δραστηριότητας ακολουθεί τη σειρά: αλειφατική αλυσίδα-S> δακτύλιος βενζίνιου-S> δακτύλιος ναφθαλένιου-S> ετεροάτομο αρωματικού δακτυλίου-S.

Στο DY το θείο ενώνεται με αρωματικό δακτύλιο βενζίνιου πράγμα που σημαίνει ότι η διάσπασή τους ξεκινά σχετικά γρήγορα. Σημαντικό ρόλο όμως διαδραματίζει και η ρίζα υδρογόνου που δημιουργείται στην αντίδραση 5.1.4.2 η οποία συμμετέχει ενεργά στην περαιτέρω διάσπαση του αζωχρώματος.

Η ρίζα H χρησιμεύει για την διάσπαση των δεσμών που σχηματίζει το άζωτο. Στα αζωχρώματα που χρησιμοποιήσαμε το άζωτο συνδέεται με δυο τρόπους: α) Φ-NH₂ (ΑΟ) και β) Φ-N=N-Φ' (DY). Η διάσπαση τους γίνεται με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η παρουσία λοιπόν των θειικών στο αζώχρωμα επιταχύνει τη διαδικασία της διάσπασης. Στο DY δυο ομάδες SO_3^- ανά μόριο, προσφέρουν αρκετές ρίζες H που επιταχύνουν την διάσπασή του. Αντίθετα στο AO όπου δεν υπάρχουν τέτοιες ομάδες η διάσπαση είναι πιο δύσκολη.

Σύμφωνα με τους Πούλιο και τους άλλους [216], η διάσπαση ξεκινάει στην AO με σχάση του δεσμού $-\text{C}=\text{N}-$ (συντονισμός) με επίδραση $\cdot\text{OH}$. Η σχάση αυτή δημιουργεί αρωματικές αμίνες που τελικά παράγουν αμμωνία. Επιπλέον αντίδραση με $\cdot\text{OH}$ οδηγεί στο άνοιγμα του αρωματικού δακτυλίου. Αφού διασπαστούν οι δεσμοί C-S και C-N ακολουθεί το υπόλοιπο οργανικό μόριο που διασπάται συνήθως προς CO_2 και H_2O .

Όπως αναφέραμε και στο κεφάλαιο 2.2 η κινητική της διάσπασης των αζωχρωμάτων είναι ψευδο- πρώτης τάξης. Η εξίσωση ακολουθεί το μοντέλο των Langmuir- Hinselwood (Εξ. 5.1.4.5).

$$\log C_t = \log C_0 - \left(\frac{k}{2,303} \right) t \quad (5.1.4.6)$$

όπου C_0 : αρχική συγκέντρωση ρύπου, C_t : συγκέντρωση ρύπου σε χρόνο t και k : σταθερά της αντίδρασης. Άρα ο χρόνος ημιζωής της αντίδρασης διάσπασης θα δίνεται από την εξίσωση 5.1.4.7.

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (5.1.4.7)$$

όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα πολλά από τα δείγματα έχουν την ικανότητα να διασπούν τη μισή ποσότητα των αζωχρωμάτων σε χρόνο μικρότερο των 30 min από την

έναρξη της ακτινοβολήσης των δειγμάτων. Γενικά φαίνεται πως η προσθήκη τιτανίου αυξάνει το ρυθμό διάσπασης των αζωχρωμάτων. Ο ρυθμός αυτός εμφανίζεται μεγαλύτερος σε γαλακτώμα με μεγάλα σωματίδια (σειρές AOT2, AOT3 και SDS2). Η σειρά SDS3 εμφανίζει αυξημένο ρυθμό διάσπασης μετά την πάροδο 30 min γεγονός που ίσως φανερώνει την προσρόφηση μεγάλου ποσοστού του ρύπου σε πόρους μεγάλης διαμέτρου που υπερκαλύπτονται από άλλους μικρότερης. Το γεγονός αυτό έρχεται σε αντιστοιχία με τις κατανομές πόρων κατά BJH. Όταν διασπαστούν και αδειάσουν οι μικρότεροι πόροι ($t > 30$ min), τότε αρχίζει και ο αποχρωματισμός του μεγαλύτερου όγκου που βρίσκεται από κάτω και ολοκληρώνεται στο τέλος της διεργασίας.

Πίνακας 5.3.: Συνοπτικός πίνακας φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών.

Δείγμα	[OH] (mM)	E _g (eV)	Διάσπαση NO (%)	Παραγωγή NO ₂ (%)	Παραγωγή NO _x (%)	Διάσπαση AO (%)	Διάσπαση DY (%)	k AO (min ⁻¹)	t _{1/2} AO (min)	k DY (min ⁻¹)	t _{1/2} DY (min)
P25	0,55	3,09	35,3	25,3	11,1	84,2	93,4	0,017	41,5	0,031	22,4
TIP1	0,02	2,82	4,8	2,6	2,5	4,1	1,3	0,030	23,3	0,025	27,2
TIP2	0,03	2,90	11,9	8,2	4,2	5,6	11,6	0,049	14,2	0,025	27,2
TIP3	0,05	3,22	19,9	13,3	6,1	5,2	12,5	0,052	13,4	0,047	14,8
AOT11	0,49	3,05	34,2	17,9	14,5	69,7	82,6	0,015	46,6	0,024	28,8
AOT12	0,67	3,08	37,0	23,4	12,3	81,8	94,8	0,026	26,6	0,046	15,2
AOT13	0,85	3,10	38,8	26,2	13,2	85,7	98,3	0,038	18,3	0,047	14,8
AOT21	0,12	3,07	49,7	17,0	31,3	82,4	98,4	0,03	23,1	0,034	20,3
AOT22	0,31	3,09	43,3	17,0	25,0	82,5	97,1	0,039	17,3	0,046	15,2
AOT23	0,50	3,11	66,7	21,2	44,8	91,2	98,5	0,048	14,3	0,05	13,9
AOT31	0,41	3,08	35,6	12,2	22,8	85,1	95,3	0,035	19,8	0,028	24,4
AOT32	0,51	3,10	49,1	15,8	33,8	92,6	98,3	0,043	16,2	0,033	20,8
AOT33	1,05	3,12	72,8	21,5	48,4	97,4	98,5	0,061	11,3	0,061	11,4
SDS11	0,04	3,05	27,2	13,9	13,8	3,0	3,8	0,009	73,1	0,023	30,2
SDS12	0,06	3,08	30,1	17,7	11,5	5,5	13,0	0,023	29,6	0,029	23,7
SDS13	0,09	3,10	30,3	17,5	12,9	6,7	14,6	0,025	27,3	0,04	17,2
SDS21	0,10	3,09	42,7	13,7	17,3	8,3	13,4	0,015	47,1	0,024	28,9
SDS22	0,18	3,10	51,9	18,8	31,6	87,3	83,3	0,016	42,5	0,028	24,8
SDS23	0,43	3,11	60,9	29,2	33,8	98,5	91,2	0,023	29,8	0,03	23,3
SDS31	0,21	3,07	50,2	16,0	34,1	67,3	71,9	0,023	29,8	0,01	72,1
SDS32	0,42	3,12	50,8	23,0	28,0	92,1	92,3	0,022	30,2	0,014	50,1
SDS33	0,64	3,13	62,1	40,7	11,4	97,9	94,5	0,021	31,3	0,02	33,4

6.: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

6.1.: Συμπεράσματα.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε ο σχηματισμός τιτανίας, μέσω συστήματος μικρογαλακτωμάτων, ως προς τη δομή και τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Τα δείγματα έδειξαν ότι υπάρχει δυνατότητα παρασκευής μεσοπορώδους τιτανίας με αυξημένες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες.

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν σε σύστημα μικρογαλακτωμάτων παρουσία επιφανειοδραστικών ΑΟΤ και SDS έδειξαν αύξηση της ειδικής επιφάνειας έως και πάνω από 4 φορές σε σχέση με το βιομηχανικό προϊόν P25 και έως και 3 σε σχέση με τα προϊόντα υδρόλυσης TIP. Η παρουσία των θειικών ομάδων στα επιφανειοδραστικά οδήγησε στην παραγωγή μονοφασικών υλικών ανατάση- TiO_2 ενώ η προσθήκη οκτανίου μεγάλωσε το μέγεθος των μικκυλίων με αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά του $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. Η διασπορά αυτή δημιουργεί μετά την υδρόλυση σωματίδια με μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών και μεγαλύτερη επιφάνεια. Οι φωτογραφίες SEM δείχνουν τραχιά υφή επιφάνειας γεγονός που ενισχύει την φωτοκαταλυτική αντίδραση στην επιφάνεια του υλικού.

Τα δείγματα TIP εμφανίζουν ελάχιστη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στη διάσπαση υγρών ρύπων αλλά είναι αρκετά αποδοτικά στην διάσπαση αερίων ρύπων. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ελάχιστη ικανότητα παραγωγής ριζών OH που είναι αποδοτικές στην πρώτη περίπτωση. Αντίθετα η παρουσία ρουτιλίου στα δείγματα σε ποσοστό 30-35% που παράγει O_2 τα βοηθά ιδιαίτερα στην δεύτερη περίπτωση.

Τα δείγματα SDS εμφανίζουν καλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα τόσο στη αέρια όσο και στην υγρή ετερογενή διάσπαση ρύπων. Οι αυξημένες ειδικές επιφάνειες και το σχετικά μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών βοηθάει τα υλικά στις διεργασίες αυτές.

Τα δείγματα AOT είναι τα πιο αποδοτικά σε όλες σχεδόν τις κατηγορίες. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν σε μεγάλα μεγέθη μικκυλίων μπορούν να διασπάσουν ~99% τα αζωχρώματα Auramine-O και Direct Yellow-12 σε 2 ώρες και να οξειδώσουν το NO έως 73%. Τα υλικά αυτά έχουν ειδικές επιφάνειες 150-250m²/g και κρυσταλλίτες μεσαίου μεγέθους 11-13 nm. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθώς και το σχετικά υψηλό ενεργειακό χάσμα, που διατηρεί τον καταλύτη σταθερό, ευνοεί την αποδοτικότητα τους και σε βάθος χρόνου.

6.2.: Προοπτικές.

Τα υλικά που παρήχθησαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες διεργασίες ή βιομηχανικές παραγωγές. Ο τρόπος παρασκευής των υλικών TIP μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή διφασικών υλικών τιτανίας με επιθυμητή αναλογία ρουτιλίου/ ανατάση με απλή ρύθμιση της συγκέντρωσης του Ti(OPr)₄ που προστίθεται. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών αυτών ως προς την παραγωγή των [•]O₂ μπορεί να μελετηθεί με τις μεθόδους Χημειοφωταύγειας λουμινόλης [Luminol chemiluminescence (LCL)] και electro spin resonance (ESR). Λόγω του χαμηλότερου κόστους παρασκευής τα TIP προσφέρονται για την διάσπαση μικρών συγκεντρώσεων ευοξειδωτων αερίων ρύπων. Η προσθήκη ποσότητας H₂O₂ μπορεί να ενισχύσει την δραστηριότητα τους.

Τα υλικά SDS και AOT μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες σε υγρή και αέρια ετερογενή φωτοκατάλυση ως coatings σε αδρανείς επιφάνειες ή χρώματα. Το μεγάλο

σχετικά ενεργειακό τους χάσμα τα καθιστά ανθεκτικά ως προς την πάροδο του χρόνου και τις ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Όλα τα παραπάνω υλικά μπορούν να δοκιμαστούν και ως προς τη διάσπαση άλλων αερίων (π.χ. SO_2) τόσο και υγρών ρύπων (π.χ. φυτοφάρμακα, αζωχρώματα).

7: Βιβλιογραφία

[1] EU – The Council of the European Union, Council Directive 1999/30/EC – Relating to Limit Values for Sulphur Dioxide, Nitrogen Dioxide and Oxides of Nitrogen, Particulate Matter and Lead in Ambient Air, 1999.

[2] Ming Shen, Zunyi Wu, Hui Huang, Yukou Du, Zhigang Zou, Ping Yang. **“Carbon-doped anatase TiO₂ obtained from TiC for photocatalysis under visible light irradiation”** Mater. Letters. 60 (2006) 693.

[3] B. Sun, P.G. Smirniotis, P. Boolchand, **“Visible Light Photocatalysis with Platinized Rutile TiO₂ for Aqueous Organic Oxidation”**. Langmuir 21 (24) (2005)11397

[4] J. Fernández, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, H. D. Mansilla, **“Orange II photocatalysis on immobilised TiO₂: Effect of the pH and H₂O₂”**. Applied Catalysis B:Environ. 3 (2004) 205.

[5] S. C. Wilson, V. Burnett, K. S. Waterhouse, K. C. Jones. **“Volatile organic compounds in digested U.K. sewage sludge”** Environmental Science Technology. 28 (1994) 259.

[6] U. Diebold. **“The surface science of TiO₂”** Surface Science Reports. 48 (2003) 53.

[7] K. Chang, R. Amal, T. Tran. **“Photocatalytic Degradation of cyanide using TiO₂ modified with copper oxide”** Advances in Environmental Research. 6 (2002) 471

[8] D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazur, M. Malati **“Investigation of Metal-doped TiO₂ photo catalysts”** Applied Catalysis B: Environmental. 37 (2002) 91.

[9] 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.

[10] T. Yamaki, T. Umebayashi, T. Sumita, S. Yamamoto, M. Maekawa, A. Kawasuso, H. Itoh, **“Fluorine Doping in TiO₂ by ion implantation technique”** Nuclear Instruments and methods in physics research B. 206 (2003) 254.

[11] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. Samia, J. Stout, J. Gole. **“Enhanced Nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles”** Nano Letters. 3 (2003) 1049.

[12] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Ashai, T. Mitsui, M. Matsumura. **“Preparation of S-doped TiO₂ photo catalysts and their photocatalytic activities under visible light”** Applied Catalysis A: general. 265 (2004) 115.

[13] Z. Ding, G. Q. Lu, P. F. Greenfield. **“Role of TiO₂ in heterogeneous catalysis for phenol oxidation in water”**. J. Phys. Chem B. 104 (2000) 4815.

[14] Y. Q. Wang, X. H. Tang, W. Huang, Y. Yin, R. Hackocken, A. Gedanken. **“Sonochemical synthesis of mesoporous TiO₂ with wormhole like framework”**. Advanced Materials. 12 (2000) 1183.

[15] P. Pucher, M. Benmami, R. Azouami, G. Krammer, K. Cher, J. F. Bocquet, A. V. Kanaev. **“Nano-TiO₂ sols immobilized on porous silica as new efficient photocatalyst”**. Applied Catalysis A 332 (2007) 297-303.

[16] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk **“TiO₂ Photocatalysis”** Journal of Photochemistry and Photobiology C. Photochemistry Review 1 (2000) 1.

[17] S. Frank, A. Bard **“Heterogeneous Photocatalytic oxidation of Cyanide ion in aqueous solution of TiO₂ powder”** Journal of American Ceramic Society 99 (1977) 303.

[18] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann **“Environmental Applications of semiconductor Photocatalysis”** Chem. Rev. 95 (1995) 69.

[19] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, **“Photo induced reactivity of TiO₂”** Progress in solid state chemistry. 32 (2004) 33.

[20] C.T. Kresge, M.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, **“Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism”**, Nature 359 (1992) 710.

[21] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, **“Synthesis of Hexagonally-Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method”**, Angew. Chem. 34 (1995) 2014.

[22] T. Sun, J.Y. Ying, **“Synthesis of Microporous Transition-Metal-Oxide Molecular Sieves by a Supramolecular Templating Mechanism”**, Nature 389 (1997) 704.

[23] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, **“Synthesis of Continuous Mesoporous Silica Thin Films with Three-Dimensional Accessible Pore Structures”** Nature 396 (1998) 152.

[24] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, **“Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework”** Chem. Mater. 249 (1999) 458.

[25] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, **“Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Å Pores”** Science 249 (1998) 458

[26] M. Schneider, A. Baiker, **“High-surface-area titania aerogels: preparation and structural properties”** J. Mater. Chem., 2 (1992) 587.

[27] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, **“Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles”**, Chem. Mater. 7 (1995). 663

[28] Rubio, J. L. Oteo, M. Villegas, and P. Duran, **“Characterization and ... tained by Gas-Phase Hydrolysis of Titanium Tetrabutoxide”** J. Mater. Sci., 32 (1997) 643.

[29] F. Cot, A. Larbot, G. Nabias, L. Cot, **“Preparation and characterization of colloidal solution derived crystallized titania powder”** J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 2175.

[30] V. Pillai, P. Kumar, M. J. Hou, P. Ayyub, D. O. Shah, **“Preparation of nanoparticles of silver halides, superconductors and magnetic materials using water-in-oil microemulsion as nano-reactors”** Adv. Coll. Interf. Sci. 55 (1995) 241.

[31] K. C. Song, J. H. Kim, **“Preparation of nanosize tin oxide particles from water-in-oil microemulsion”** J. Coll. Interf. Sci. 212 (1999) 193.

[32] O. A. Hougen and K. M. Watson, "**Chemical Process Principles**," vol. III, Wiley, New York, 1943.

[33] Α. Θ. Σδούκος, Φ. Ι. Πομώνης, "**Χημικές διεργασίες της χημικής τεχνολογίας**", Ιωάννινα 2002.

[34] A. C. Lee , R. H. Lin, C. Y. Yang, M. H. Lin, W. Y. Wang "**Preparations and characterization of novel photocatalysts with mesoporous TiO₂ via a sol-gel method**". Materials Chemistry and Physics 109 (2008) 275.

[35] D. Robert, S. Malato, "**Solar Photocatalysis: A clean process for water detoxification**", The Science of the Total Environment 291 (2002) 85.

[36] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, "**Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts**". Environmental Science and Technology 32 (1998) 726.

[37] O. Alfano, D. Bahnemann, A. Cassano, R. Dillert, R. Goslich, "**Photocatalysis in water environments using artificial and solar light**" Catalysis Today 58 (2000)199.

[38] Τ. Αλμπάνης **«Ρύπανση και τεχνολογία περιβάλλοντος»** Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1996.

[39] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, "**Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst**". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 134 (2000) 139.

[40] D.F. Ollis, "**Contaminant Degradation in Water**". Environmental Science and Technology. 19 (1985) 480.

[41] D. Bahnemann, **“Photocatalytic water treatment: solar energy applications”** Sol. Energy 77 (2004) 445.

[42] J. Ovenstone, **“Preparation of novel titania photocatalysts with high activity”**, Journal of Materials Science 36 (2001) 1325.

[43] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, **“Photocatalysis on TiO₂ surface: principles, mechanisms and selected results”**. Chemical Reviews 95 (1995) 735.

[44] D. Bahnemann, J. Cunningham, 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.

[45] S. Turchi, D. Ollis, **“Photocatalytic Degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack”**, Journal of Catalysis 122 (1990) 178.

[46] A. Mills, S. Morris, R. Davies, **“Photo mineralization of 4- chlorophenol sensitized by TiO₂: A study of the intermediates”**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 70 (1993) 183.

[47] V. Augugrialo, 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.

[48] D. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, **“Photocatalyzed destruction of water contaminants”** Environmental science and technology 25 (1991) 1522.

[49] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, **“TiO₂ photocatalysis-fundamentals and applications”**. Bkc, Inc.

[50] Y. Wang, C. Hong, **“TiO₂ mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: the role of O₂”**, Water Research 34 (2000) 2791.

[51] **“Household Water Treatment Options in Developing Countries: Solar Disinfection (SODIS)”** Centers for Disease Control and Prevention. January 2008.

[52] **“Household Water Treatment and Safe Storage.”** World Health Organization. May 2008.

[53] K. Wang, Y. Hsieh, L. Chen, **“The heterogeneous photocatalytic degradation, intermediates and mineralization for the aqueous solutions of cresols and nitrophenols”**. J. Hazard. Mater. 59 (1998) 251.

[54] M. Kosmulski, J. B. Rosenholm, **“Electroacoustic Study of Adsorption of Ions on Anatase and Zirconia from Very Concentrated Electrolytes”**. *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 11681.

[55] 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”**. J. Photochem Photobiol A: Chem. 108 (1997) 37.

[56] J. W. Bullard, M. J. Cima, **“Orientation dependence of the isoelectric point of TiO₂ (rutile) surfaces”**. Langmuir. 24 (2006) 10264

[57] M. Apro, **“Utilization of TiO₂ photocatalysts in green chemistry”**. Appl. Chem. 72 (2000) 1265.

[58] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, **“Photocatalytic activities of pure rutile particles isolated from TiO₂ powder by dissolving the anatase component in HF solution”**. J. Phys. Chem. B 109 (2001) 2417.

[59] R. Basca, J. Kiwi, T. Ohno, P. Alberts, V. Nadtochenko, **“Preparation, testing and characterization of doped TiO₂ active in the peroxidation of biomolecules under visible light”**. J. Phys. Chem. B 109 (2005) 5994.

[60] M. Pratap Reddy, A. Venugopal, M. Subrahmanyam, **“Hydroxyapatite-supported Ag-TiO₂ as E. Coli disinfection photocatalyst”**. Water Research 41 (2007) 379.

[61] C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer. **“The hydrolysis of cations”** Wiley, New York (1976).

[62] John Emsley. **“Titanium: Nature's building blocks : an A-Z guide to the elements”**. Oxford ; New York : Oxford University Press (2001).

[63] Greg Roza **“Understanding the elements of the periodic table: Titanium”**. New York: Rosen Central (2008).

[64] T. Lindgren, **“In Search of the Holy Grail of Photoelectrochemistry. A Study of Thin Films Electrodes for Solar Hydrogen Generation”**, Uppsala University, 2004.

[65] J. Yu, X. Zhao, Q. Wang, **“Preparation and Characterization of Super-Hydrophilic Porous TiO₂ Coating Films”**, Materials Chemistry and Physics 68 (2001) 253.

[66] T. Lindgren, J. Mwabora, E. Avendano, J. Jonsson, A. Hoel, C-G. Granquist, **“ Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide**

Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering", J. Phys. Chem. B 107 (2003) 5709.

[67] Y. Haga, H. An, R. Yosomiya, **"Photoconductive Properties of TiO₂ Films Prepared by the Sol-Gel Method and Its Application"**, J. Materials Science 32 (1997) 3183-3188.

[68] X. Rocquefelte, F. Goubin, Y. Montardi, N. Viadere, A. Demoyrgues, A. Tressayd, M. Whangbo, S. Jobic, **"Analysis of the Refractive Indices of TiO₂, TiOF₂, and TiF₄: Concept of Optical Channel as a Guide to Understand and Design Optical Materials"**, Inorganic Chemistry 44 (2005) 3589.

[69] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Mastumura, **"Morphology of TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases"**, Journal of Catalysis 203 (2001) 82.

[70] 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.

[71] 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.

[72] B. Sun, P. Smirniotis, **"Interaction of Anatase and Rutile TiO₂ Particles in Aqueous Photooxidation"**, Catalysis Today 88 (2003) 49.

[73] M. Kaneko, I. Okura (Eds.), **"Photocatalysis – Science and Technology"**, Kodansha, Springer, 2002.

[74] M. Kaneko, I. Okura (Eds.), **“Photocatalysis – Science and Technology”**, Kodansha, Springer, 2002.

[75] 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.

[76] R. Asahi, Y. Tada, **“Electronic and Optical Properties of Anatase TiO₂”**, Physical Review B 61 (2000) 7459.

[77] C. 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.

[78] 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.

[79] Λ. Λουκατζίκου, **«Ετερογενής Φωτοκατάλυση – Εισαγωγικές Έννοιες»**, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2005.

[80] M. Litter, **“Heterogeneous Photocatalysis - Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems”**, Applied Catalysis B: Environmental 23 (1999) 89.

[81] M. Ward, J. White, A. Brad, **“Electrochemical Investigation of the Energetics of Particulate Titanium Dioxide Photocatalysts”**, J. Am. Chemical Society 105 (1983) 27.

[82] P. Pucher, M. Benmami, R. Azouani, G. Krammer, K. Chhor, J. F. Bocquet, A. V. Kanaev, **“Nano-TiO₂ sols immobilized on porous silica as new efficient photocatalyst”**. Appl. Catal. A: Gen. 332 (2007) 297.

[83] G. Tian, H. Fu, L. Jing, C. Tian, **“Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO₂ with high crystallinity and large surface area”**. J. Hazard. Mater. 181 (2009) 1122.

[84] J. Ovenstone, K. Yanagisawa, **“Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcinations”**. Chem. Mater. 11 (1999) 2770.

[85] C. H. Deanna, G. A. Alexander, A. G. Kimberly, **“Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa-P25 mixed phase using EPR”**. J. Phys. Chem. B107 (2003) 4545.

[86] T. Ozawa, M. Iwasaki, H. Tada, T. K. Akita, S. I. Tanaka, **“Low temperature synthesis anatase-brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity”**. J. Colloid Interface Sci. 281 (2005) 510.

[87] J. G. Yu, J. C. Yu, W. Ho, L. Z. Zhang, **“Preparation of highly photoactive nano-sized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation”**. Chem. Commun. 19 (2001) 1941.

[88] D. F. Ollis, **“Photocatalytic Purification and Remediation of Contaminated Air and Water”**. C. R. Acad. Sci. Paris, Serie IIc, Chemie/Chem. 3 (2000) 405.

[89] D. Bahnemann, M. Higendorff, R. Memming, **“Charge Carrier Dynamics at TiO₂ Particles”**, J. Phys. Chem. 101 (1997) 4265.

[90] H. Zhang, J. F. Banfield, **“Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania”**. J. Mater. Chem. 8 (1998) 2073.

[91] N. Seprone, **“Brief Introductory Remarks on Heterogeneous Photocatalysis”**. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 38 (1995) 269.

[92] J. Herrmann, **“Active Agents in Heterogeneous Photocatalysis: Atomic Oxygen Species vs. OH Radicals: Relative Quantum Yields”**. Helvetica Chimica Acta 84 (2001) 2731.

[93] 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 Res. 33 (1999) 661.

[94] 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 (II): Photocatalytic Mechanisms”**. Wat. Res. 33 (1999) 669.

[95] J. Blanchard, F. Schueth, P. Trens, M. Hudson, **“Synthesis of titanium-doped ordered porous zirconium oxide with high-surface-area”**. Micoporous Mesoporous Materials 39 (2000) 163.

[96] V. Balek, H. Imai, H. Hirashima, **“Preparation of meso-porous TiO₂ gels and their characterization”**. J. Non Crystalline Solids. 285 (2001) 96.

[97] V. Fuchs, L. Mendez, M. Blanco, L. Pizzio, **“Mesoporous titania directly modified with tungstophosphoric acid: Synthesis, characterization and catalytic evaluation”**. Applied Catalysis A: General 358 (2009) 73.

[98] M. Vohra, S. Kim, W. Choi, **“Effects of Surface Fluorination of TiO₂ on the Photocatalytic Degradation of Tetramethylammonium”**, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 160 (2003) 55.

[99] Y. Hong, C. Bang, D. Shin, H. Uhm, **“Band Gap Narrowing by Nitrogen Doping in Atmospheric Microwave Plasma”**, Chemical Physics Letters 413 (2005) 454-457.

[100] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, **“Band Gap Narrowing of Titanium Dioxide by Sulfur Doping”**, Applied Physics Letters 81 (2002) 454-456.

[101] J. Wu, C. Chen, **“A Visible-Light Response Vanadium Doped Titania Nanocatalyst by Sol-Gel Method”**, J. Photochem. Photobiol A: Chem. 163 (2004) 507-513.

[102] 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.

[103] 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”**, Res. Chem. Intermed. 26 (2000) 567.

[104] 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”**, J. Phys. Chem. 109 (2005) 2805.

[105] A. Sclafani, J. Herrmann, **“Influence of Metallic Silver and Platinum-Silver Bimetallic Deposits on the Photocatalytic Activity of Titania”**, J. Photochem. Photobiol A: Chem. 113 (1998) 181.

[106] M. Deskman, K. Gray, R. Zap, **“The Sensitized Photocatalysis of Azo Dyes in a Solid System: a Feasibility Study”**, Chemosphere 28 (1994) 1021.

[107] H. Ding, H. Sun, Y. Shan. **“Preparation and Characterization of Mesoporous SBA-15 Supported Dye-Sensitized TiO₂ Photocatalyst”**, J. Photochem. Photobiol A: Chemistry 169 (2005) 101.

[108] 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”**, J. Chem. Soc. Fara. Trans, I 84 (1988) 261.

[109] A. Sobczynski, A. Bard, A. Campion, M. Fox, T. Mallouk, S. Webber, J. White, **“Photoassisted Hydrogen Generation: Pt and CdS Supported on Separate Particles”**, J. Phys. Chem. 91 (1987) 3316.

[110] Y. Gui, S. Li, J. Xu, C. Li, **“Study on TiO₂-doped ZnO thick film gas sensors enhanced by UV light at room temperature”**, Microelectronics Journal, 39 (2008) 1120.

[111] J. Wang, Z. Jiang, L. Zhang, P. Kang, Y. Xie, Y. Lv, R. Xu, X. Zhang, **“Enhanced toluene sensing characteristics of TiO₂-doped flowerlike ZnO nanostructures”**, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 140 (2009) 73.

[112] J. Sullivan, S. Erwin, **“Theory of Dopants and Defects in Co-doped TiO₂ Anatase”**, Cond-mat / 0211614 v2 (2003) 1.

[113] 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”**, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 17198.

[114] E. Piera, M. Tejedor-Tejedor, M. Zorn, M. Anderson, **“Relationship Concerning the Nature and Concentration of Fe(III) Species on the Surface of TiO₂ Particles and Photocatalytic Activity of the Catalyst”**, Applied catalysis B: Environmental 46 (2003) 671.

[115] Y. Xie, C. Yuan, **“Characterization and Photocatalysis of Eu^{3+} - TiO_2 Sol in the Hydrosol Reaction System”**, Materials Research Bulletin 39 (2004) 533.

[116] K. Chiang, R. Amal, T. Tran, **“Photocatalytic Degradation of Cyanide Using Titanium Dioxide Modified with Copper Oxide”**, Advances in Environmental Research 6 (2002) 471.

[117] Y. Xie, C. Yuan, **“Photocatalysis of Neodymium Ion Modified TiO_2 Sol Under Visible Light Irradiation”**, Applied Surface Science 221 (2004) 17.

[118] 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.

[119] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, **“Effects of F^- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO_2 Powders”**, Chemical Materials 14 (2002) 3808.

[120] 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”**, J. Phys. Chem. 98 (1994) 13669.

[121] T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto, **“Formation of $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x$ Compounds in Fluorine-Implanted TiO_2 ”**, J. Materials Science Letters 21 (2002) 33.

[122] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, N. K. Labhsetwar, **“Fluorine -Doped TiO_2 Powders Prepared by Spray Pyrolysis and Their Improved Photocatalytic Activity for Decomposition of Gas-Phase Acetaldehyde”**, J. Fluorine chemistry 126 (2005) 69.

[123] S. Sato, **“Photocatalytic Activity of NO_x -Doped TiO_2 in the Visible Light Region”**, Chemical Physics Letters 123 (1986) 126.

[124] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, **“Visible-Light-Driven Nitrogen-Doped TiO₂ Photocatalysis: Effect of Nitrogen Precursors on Their Photocatalysis for Decomposition of Gas-Phase Organic Pollutants”**, Materials science and Engineering B 117 (2005) 67.

[125] J. Gole, J. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen, **“Highly Efficient Formation of Visible Light Tuneable TiO_{2-x}N_x Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale”**, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 1230.

[126] X. Chen, C. Burda, **“Photoelectron Spectroscopic Investigation of Nitrogen-Doped Titania Nanoparticles”**, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 15446.

[127] G. Colon, M. Hidalgo, J. Navio, **“Photocatalytic Behaviour of Sulfonated TiO₂ for Phenol Degradation”**, Applied Catalysis B: Environmental 45 (2003) 39.

[128] T. Tan, M. Zaw, D. Beydoun, R. Amal, **“The Formation of Nano-sized Selenium-Titanium Dioxide Composite Semiconductors by Photocatalysis”**, J. Nanoparticle Research 4 (2002) 541.

[129] H. Park, W. Choi, **“Effects of TiO₂ Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behavior”**, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 4086.

[130] 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.

[131] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, **“Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides”**, Science 293 (2001) 269.

[132] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, **“Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ Powders”**, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 5483.

[133] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, **“Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO_2 Photocatalysts. 1. Synthesis by Spray Pyrolysis and Surface Characterization”**, Chem. Mater. 17 (2005) 2588.

[134] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, **“Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO_2 Photocatalysts. 2. Optical Characterization, Photocatalysis, and Potential Application to Air Purification”**, Chem. Mater. 17 (2005) 2596.

[135] S. Mohamed, O. Kappertz, T. Niemeier, R. Drese, M. Wakkad, M. Wuttig, **“Effect of Heat Treatment on Structural, Optical and Mechanical Properties of Sputtered TiO_xN_y Films”**, Thin Solid Films 468 (2004) 48.

[136] V. Pore, M. Heikkila, M. Ritala, M. Ieskela, S. Areva, **“Atomic Layer Deposition of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ Thin Films for Photocatalytic Applications”**, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 177 (2006) 68.

[137] B. Kim, J. Ahn, J. Jeong, Y. Jeon, K. Jeon, K. Hwang, **“Preparation of TiO_2 Thin Film on SiO_2 Glass by a Spin Coating-Pyrolysis Process”**, Ceramics International 32 (2006) 223.

[138] C. Bang, Y. Hong, D. Shin, H. Uhm, **“Preparation of N-Doped TiO_2 Nanopowders by Microwave Plasma-Torch”**, XXVIIth ICPIG, Eindhoven, the Netherlands, 18-22 July 2005, topic number 10.

[139] W. Bauer, G. Tomandl, **“Preparation of spherical TiO_2 particles by an emulsion method using TiCl_4 ”**. Ceramics International 20 (1994) 189.

[140] T. Pernyeszi, I. Dékány “**Photocatalytic degradation of hydrocarbons by bentonite and TiO₂ in aqueous suspensions containing surfactants**”. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 230 (2003) 191.

[141] M. Porras, A. Martínez, C. Solans, C. González, J.M. Gutiérrez, “**Ceramic particles obtained using W/O nano-emulsions as reaction media**”. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 270 (2005) 189.

[142] M. C. Rath, D. K. Palit, T. Mukherjee, H. N. Ghosh “**Sensitization of TiO₂ nanoparticles in micro-emulsion by photo-excited dye molecules: A femtosecond transient absorption study**”. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 204 (2009) 209.

[143] D. A. Fridrikhsberg “**A course in colloid chemistry**”, Mir Publishers, Moscow, 1986.

[144] D. Langevin “**Microemulsions**”. Acc. Chem. Res. 21 (1988) 255.

[145] T. Hellweg “**Phase structures of microemulsions**”. Curr. Opin. Coll. Interf. Sci. 7 (2002) 50.

[146] I. D. Robb “**Specialist surfactants**”. Blackie academic and professional, London, 1997.

[147] S. P. Moulik, B. K. Paul “**Structure, dynamics and transport properties of microemulsion**”. Adv. Coll. Interf. Sci. 78 (1998) 99.

[148] P. D. I. Fletcher, A. M. Howe, B. H. Robinson “**The kinetics of solubilisate exchange between water droplets of a water-in-oil microemulsion**”, J. Chem. Soc. Faraday Trans.1 83 (1987) 985.

[149] V. Pillai, P. Kumar, M. J. Hou, P. Ayyub, D. O. Shah **“Preparation of nanoparticles of silver halides, superconductors and magnetic materials using water-in-oil microemulsion as nano-reactors”**. Adv. Coll. Interf. Sci. 55 (1995) 241.

[150] K. C. Song, J. H. Kim **“Preparation of nanosize tin oxide particles from water-in-oil microemulsion”**, J. Coll. Interf. Sci. 212 (1999) 193.

[151] A. E. Giannakas, T. C. Vaimakis, A. K. Ladavos, P. N. Trikalitis, P. J. Pomonis **“Variation of surface properties and textural features of spinel ZnAl_2O_4 and perovskite LaMnO_3 nanoparticles prepared via CTAB–butanol–octane–nitrate salt microemulsions in the reverse and bicontinuous states”**, J. Coll. Interf. Sci. 259 (2003) 244.

[152] D. Walsh, J. D. Hopwood, S. Mann **“Crystal tectonics:Construction of reticulated calcium phosphate frameworks in bicontinuous reverse microemulsion”**, Science 264 (1994) 1576.

[153] E. Caponetti, L. Pedone, D. Chillura Martino, V. Pantò, V. Turco Liveri **“Synthesis, size control, and passivation of CdS nanoparticles in water/AOT/*n*-heptane microemulsions”**, Mater. Sci. Engineering C 23 (2003) 531.

[154] M. A. James-Smith, K. Alford, D. O. Shah, **“Effect of long-chain alcohols on SDS partitioning to the oil/water interface of emulsions and on droplet size”**. J. Coll. Interf. Sci. 315 (2007) 307.

[155] J. Xu, Y. Li, **“Formation of zinc sulfide nanorods and nanoparticles in ternary W/O microemulsion”**, J. Coll. Interf. Sci. 259 (2003) 275.

[156] G. Q. Liu, Z. G. Jin, X. X. Liu, T. Wang, Z. F. Liu, **“Anatase TiO_2 porous thin films prepared by sol-gel method using CTAB surfactant”**. J. Sol-Gel Sci. Techn. 41 (2007) 49.

[157] A. Skrzecz, **“Critical evaluation of solubility data in binary systems formed by methanol with n-hydrocarbons”**. *Thermochimica Acta*. 182 (1991) 123.

[158] R. Souda, **“Solvation of Octane at Water- and Methanol-Ice Surfaces and Surfactant Effect of Methanol at Octane-Water Interface Studied by Temperature-Programmed TOF-SIMS”**. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 12159.

[159] J. Eastoe, B. H. Robinson, D. C. Steyler, D. Thorn-Leeson **“Structural studies of microemulsions stabilized by Aerosol-OT”**, *Adv. Coll. Interf. Sci.* 36 (1991) 1.

[160] R. Bru, A. Sanchez-Ferrer, F. Garcia-Carmona, **“A theoretical study on the expression of enzymic activity in reverse micelles”**. *Biochemical Journal*, 259 (1989) 355.

[161] J. D. Nicholson, J.H.R. Clarke **“Surfactants in solution”**, vol. 3 (Mittal, K. L. & Lindman, B., eds) Plenum Press, New York (1984) 1663.

[162] A. Jada, J. Lang, R. Zana **“Relation between electrical percolation and rate constant for exchange of material between droplets in water in oil microemulsions”**, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 10.

[163] N. Kumaraguru, K. Santhakumar, **“Studies on solvophobic interactions and micelle formation of some surface active Cr(III) complexes in non-aqueous solvents”**. *Polyhedron* 25 (2006) 2452.

[164] M. J. Rosen, **“Surfactants and Interfacial Phenomena”**, 2nd ed. Wiley, New York, 1989.

[165] Α. Θ. Σδούκου, **«Φυσικές διεργασίες της χημικής τεχνολογίας μέρος 1^ο – Μηχανική ρευστών και τεχνική σωματιδίων»**, σελ. 34, 3^η έκδοση, Ιωάννινα, 1993.

[166] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd edition, 1992–1993.

[167] T. Paxton **“Adsorption of Emulsifier on Polystyrene and Poly-(Methyl Methacrylate) Latex Particles”**, Journal of Colloid and Interface Science 31 (1969) 19.

[168] G. G. Liang, B. S. Hawkett, R. I. Tanner, **“A rheological investigation of the self-assembly and adsorption behavior of a surfactant salt”**. Journal of Colloid and Interface Science 292 (2005) 46

[169] P.C. Shanks, E.I. Franses, **“Estimation of micellization parameters of aqueous sodium dodecyl sulfate from conductivity data”**. J. Phys. Chem. 96 (1992) 1794.

[170] R. Vanyúr, L. Biczók, Z. Miskolczy, **“Micelle formation of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids in aqueous solution”**. Colloids Surf. A 299 (2007) 256.

[171] A. D.W. Carswell, A. M. Lowe, X. Wei, B. P. Grady **“CMC determination in the presence of surfactant-adsorbing inorganic particulates”** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 212 (2003) 147.

[172] T. Inoue , H. Ebina , B. Dong , L. Zheng **“Electrical conductivity study on micelle formation of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution”** Journal of Colloid and Interface Science 314 (2007) 236.

[173] A. Domínguez, A. Fernández, N. González, E. Iglesias, L. Montenegro, **“Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques”**. Journal of Chemical Education 74 (1997) 1227.

[174] M. F. Rodríguez-Prieto, M. C. Rios-Rodríguez, M. Mosquera-González, A. Rios-Rodríguez, J. C. Mejuto-Fernández. **“Fluorescence Quenching in Microheterogeneous Media: A Laboratory Experiment Determining Micelle Aggregation Number”**. J.Chem. Educ. 72 (1995) 662.

[175] R. A. Robinson, R. H. Stokes, **“Electrolyte Solutions, second ed. (revised)”**, Butterworths, London, (1959) chap. 7.

[176] K. Kalyanasundaram, **“Photochemistry in Organized and Constrained Media”**; Ramamurthy, V., Ed.; VCH: New York, (1991) 54.

[177] C. Bohne, R. Redmond, J. Scaiano, **“Photochemistry in Organized and Constrained Media”**; Ramamurthy, V., Ed.; VCH: New York, (1991) 100.

[178] J. Aguiar, P. Carpana, J.A. Molina-Boliver, C. Carnero Ruiz, **“On the determination of the critical micelle concentration by the pyrene 1:3 ratio method”**, Journal of Colloid and Interface Science. 258 (2003) 116.

[179] G. B. Ray, I. Chakraborty, S. P. Moulik, **“Pyrene absorption can be a convenient method for probing critical micellar concentration (cmc) and indexing micellar polarity”**, Journal of Colloid and Interface Science 294 (2006) 248.

[180] K. M. S. Khalil, M. I. Zaki, **“Titania powder synthesis by hydrolysis of titanium isopropoxide”**, Metal Powder Report, 53 (1998) 36.

[181] K. M. S. Khalil, T. B., M. I. Zaki, A. A. El-Samahy, A. M. Awad, **“Synthesis and characterization of catalytic titanias via hydrolysis of titanium (IV) isopropoxide”**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 132 (1998) 31.

[182] Ν. Ε. Αλεξάνδρου, «Γενική Οργανική Χημεία, Δομή- Φάσματα- Μηχανισμοί», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη (1996).

[183] M. E. Brown (Ed.), **“Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry”**. Elsevier, Amsterdam, (1998).

[184] W. W. Wendlandt, **“Thermal Analysis”**. 3rd Ed. Wiley, New York, (1986).

[185] Μ. Λάλια- Καντούρη, Σ. Λιοδάκης, Γ. Παπανικολάου, **«Θερμική ανάλυση. Θεωρία- Οργανολογία- Εφαρμογές»**. Ελληνική Εταιρία Θερμικής Ανάλυσης, Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιάνου Α.Ε., Αθήνα (2006).

[186] H. W. Jaffe, **“Introduction to crystal chemistry”**. Cambridge University Press, (1988).

[187] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, **“Scanning and transition electron microscopy an introduction”**. Oxford University Press, New York, (1993).

[188] Θ. Π. Χατζηγιάννου, Μ. Α. Κουππάρης, **«Ενόργανη Ανάλυση»**, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα (2005).

[189] E. A. Armstrong, D. W. Grant, **“A Highly Sensitive Chemical Dosimeter for Ionizing Radiation.”** Nature 182 (1958) 747.

[190] R. W. Matthews, **“The Radiation Chemistry of the Terephthalate Dosimeter.”** Radiation Res. 83 (1980) 27.

[191] J. C. Barreto, G. S. Smith, N. H. P. Strobel, P. A. McQuillin, T. A. Miller, **“Terephthalic Acid: A Dosimeter for the detection of hydroxyl radicals in vitro.”** Pharmacology Letters, 56 (1995) 89.

[192] K. Ishibasi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, **“Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique.”** J. Electrochem. Communications, 2 (2000) 207.

[193] T. Hirakawa, Y. Nosaka, **“Properties of $O_2^{\cdot -}$ and $OH^{\cdot}$ Formed in TiO_2 Aqueous Suspensions by Photocatalytic Reaction and the Influence of H_2O_2 and Some Ions.”** Langmuir, 18 (2002) 3247.

[194] Y. Nosaka, S. Komori, K. Yawata, T. Hirakawa, A. Y. Nosaka, **“Photocatalytic $\cdot OH$ radical formation in TiO_2 Aqueous Suspension Studied by Several Detection Methods.”** Phys. Chem. Chem. Phys, 5 (2003) 4731.

[195] T. Hirakawa, K. Yawata, Y. Nosaka, **“Photocatalytic reactivity for $O_2^{\cdot -}$ and $OH^{\cdot}$ radical formation in anatase and rutile TiO_2 suspension as the effect of H_2O_2 addition.”** Applied Catalysis A: General 325 (2007) 105.

[196] A. Shafaei, M. Nikazar, M. Arami, **“Photocatalytic degradation of TPA using titania and zinc oxide photocatalysts: Comperative study.”** Desalination, 252 (2010) 8.

[197] Y. Mansourpanah, S. S. Madaeni, A. Rahimpour, A. Farhadian, A. H. Taheri, **“Formation of appropriate sites on nanofiltration membrane surface for binding TiO_2 photocatalyst: Performance, characterization and fouling resistant capability”.** J, Membrane Sci. 330 (2009) 297.

[198] U. Pal, D. Samanta, S. Ghorai, A. K. Chaudhuri, **“Optical constants of vacuum-evaporated polycrystalline cadmium selenide thin films.”**J. Appl. Phys. 74 (1993) 6368.

[199] D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, and E. Iglesia, **“Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures”.** J. Phys. Chem. B 103 (1999) 630.

[200] A. B. Murphy, **“Modified Kubelka–Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically-rough surfaces.”** J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 3571.

[201] P. Kubelka, F. Munk, **“Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche.”** Zeit. Fur Tekn. Physik, 12 (1931) 593.

[202] R. A. Smith, **“Semiconductors”**, 2nd ed. (Cambridge University Press: Cambridge, 1978).

[203] Y. H. Tseng, C. S. Kuo, C. H. Huang, Y. Y. Li, P. W. Chou, C. L. Cheng, M. S. Wong, **“Visible-light-responsive nano-TiO₂ with mixed crystal lattice and its photocatalytic activity .”** Nanotechnology, 17 (2006) 2490.

[204] V. Kalousek, J. Tschirch, D. Bahnemann, J. Rathousky, **“Mesoporous layers of TiO₂ as highly efficient photocatalysts for the purification of air”** *Superlattices and Microstructures*, 44 (2008) 506.

[205] 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

[206] ISO/DIS 22197-1, **“Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials”**. International Organization for Standardization, 2006, 1-11.

[207] A. Reife, H. S. Freemann. **“Environmental chemistry of dyes and pigments.”** Canada: John Wiley and Sons Inc.; 1996.

[208] M. Vautier, C. Guillard, J. M. Herrmann. **“Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine.”** J Catal 46 (2001) 201.

[209] G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, **“Facile preparation of transparent monolithic titania gels utilizing a chelating ligand and mineral salts”**. J. Colloid Interf. Sci. 326 (2008) 537.

[210] H. Zhang, J.F. Banfield, **“Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO_2 ”** J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3481.

[211] F. Babou, G. Coudurier, J. C. Vedrine, **“Acidic Properties of Sulfated Zirconia: An Infrared Spectroscopic Study”**. J. Catal. 152 (1995) 341.

[212] B. Tian, F. Chen, J. Zhang, M. Anpo, **“Influences of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO_2 prepared under ultrasound irradiation.”** Journal of Colloid and Interface Science 303 (2006) 142.

[213] J. C. Yu., J. Lin, R. W. M. Kwok, **“Enhanced photocatalytic activity of $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ solid solution on the degradation of acetone”**. J. Photochem. Photobiol. A: Chem, 111 (1997) 199.

[214] R. Vinu, S. U. Akki, G. Madras, **“Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano- TiO_2 ”**. J. Hazard. Mater. 176 (2010) 765.

[215] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, **“Photocatalytic degradation of various types of dyes (alizarin S, crocein orange g, methyl red, congo red, methylene blue) in water by UV-irradiated titania.”** Appl. Catal. B: Environ. 39 (2002) 75.

[216] I. Poullos, A. Avranas, E. Rekliti, A Zouboulis, **“Photocatalytic oxidation of Auramine O in the presence of semiconducting oxides”**. J. Chem Technol Biotechnol 75 (2000) 205.