



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΡΥΠΩΝ

ΕΙΔΙΚΗ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΑΛΑΝΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ
ΦΥΣΙΚΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΛΕΥΘΕΡΙΩΤΗΣ ΓΙΩΡΓΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2013

Ευχαριστίες

Η παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Περιβάλλοντος του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στη διεκπεραίωση και ολοκλήρωσή της, και συγκεκριμένα:

Τον επιβλέποντα Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Πατρών κ. Γ. Λευθεριώτη για τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και υποστήριξή του σε όλη τη διάρκειά της.

Το Λέκτορα του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών κ. Ι. Μαναριώτη για την πολύτιμη συνεισφορά του στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, την άριστη συνεργασία μας και τη συμμετοχή του στην Τριμελή Επιτροπή.

Τον Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Π. Γιαννούλη για την καθοδήγηση, υποστήριξη και συμμετοχή του στην Τριμελή Εξεταστική Επιτροπή.

Τους υποψήφιους Διδάκτορες του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών κ. Α. Αραβαντινού και κ. Μ. Θεοδωρακόπουλο για την πολύτιμη συνεισφορά τους στην πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας κατά τη διάρκεια της παραμονής μου στο εργαστήριο.

Το Διδάκτορα του Τμήματος Φυσικής κ. Γ. Συρροκώστα για τη βοήθειά του στις πειραματικές μετρήσεις που ελήφθησαν στο εργαστήριο Περιβάλλοντος του τμήματος Φυσικής.

Τη Διδάκτορα του Γενικού Τμήματος κ. Μ. Αντωνιάδου για τις πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές που μου προσέφερε.

Ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη οφείλω στην οικογένειά μου για την αμέριστη ηθική συμπαράστασή της. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου για τη σημαντική ψυχολογική υποστήριξη που μου προσέφεραν όλο αυτό το διάστημα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα ερευνητική εργασία μελετάται η φωτοηλεκτροχημική διάσπαση δύο οργανικών ενώσεων: της χρωστικής Methylene Blue (MB), και της γλυκόζης. Η φωτοκαταλυτική διεργασία πραγματοποιήθηκε με φωτοβόληση υπεριώδους ακτινοβολίας UV (λάμπα Hg, 125 W). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δύο φωτοκαταλύτες: η νανοκρυσταλλική τιτάνια (TiO_2) και το οξειδίο του βολφραμίου (WO_3).

Η φωτοδιάσπαση των οργανικών ρύπων πραγματοποιήθηκε σε μία φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα, η οποία αποτελείται από τα εξής μέρη:

- 1) Το ηλεκτρόδιο της ανόδου το οποίο φέρει το φωτοκαταλύτη. Στη φωτοάνοδο παράγονται τα ηλεκτρόνια και πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξειδωσης.
- 2) Το ηλεκτρόδιο της καθόδου, το οποίο φέρει τον ηλεκτροκαταλύτη, ο οποίος διευκολύνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα. Στη φωτοκάθοδο πραγματοποιούνται αντιδράσεις αναγωγής. Ως ηλεκτροκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε η Pt, η οποία είναι ευγενές μέταλλο.
- 3) Τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος ρυθμίζει το pH του διαλύματος και αυξάνει την ιοντική αγωγιμότητα. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι το καυστικό νάτριο (NaOH).

Όταν ο φωτοκαταλύτης διεγείρεται με ακτινοβολία ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης του ενεργειακού του χάσματος, δημιουργούνται ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων. Ένα μέρος των δημιουργούμενων ζευγών φορτίου επανασυνδέονται χάνοντας τη φωτεινή ενέργεια σε θερμότητα. Οι οπές οξειδώνουν το ρύπο απελευθερώνοντας ιόντα υδρογόνου. Τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, όπου αντιδρούν με τα ιόντα υδρογόνου, σχηματίζοντας είτε μοριακό υδρογόνο (υπό αναερόβιες συνθήκες), είτε νερό (υπό αερόβιες συνθήκες).

Το πρώτο και σημαντικότερο στάδιο της φωτοκαταλυτικής διεργασίας είναι η προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Ο μηχανισμός προσρόφησης γίνεται σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood.

Το TiO_2 αποτελεί έναν από τους πιο διαδεδομένους και αποδοτικούς φωτοκαταλύτες. Τα υμένια TiO_2 εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα γυαλιού με τη μέθοδο Doctor Blade.

Το WO_3 είναι ένας εξίσου αποδοτικός φωτοκαταλύτης με το TiO_2 , αλλά λιγότερο δημοφιλής. Η εναπόθεση των υμενίων WO_3 σε γυάλινα υποστρώματα έγινε με τη μέθοδο του ψεκασμού.

Η παρασκευή του αντιηλεκτροδίου, δηλαδή του ηλεκτροδίου της καθόδου, έγινε με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης.

Το υψηλό pH του ηλεκτρολύτη (NaOH) είναι απαραίτητο για τη φωτοδιάσπαση οργανικών ενώσεων. Εκτός από την ιοντική αγωγιμότητα που προσφέρει στο φωτοηλεκτροχημικό κελί, επηρεάζει και την επιφανειακή φόρτιση του φωτοκαταλύτη. Η αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH , δηλαδή η αύξηση των ιόντων OH^- , είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της σταθεράς ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης k_{app} και επομένως ταχύτερη φωτοδιάσπαση του ρύπου. Στα διαλύματα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη ο χρόνος ημιζωής του ρύπου είναι πολύ μικρότερος συγκριτικά με τα διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης NaOH .

Η μέτρηση της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων στα υδατικά διαλύματα έγινε με φασματοφωτομετρία απορρόφησης ορατού-υπεριώδους (UV/vis).

Οι φωτοαποικοδομούμενες ουσίες, λειτουργούν ως «θυσιασθήριες ενώσεις», αφού μειώνουν το ρυθμό επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών και επομένως συμβάλλουν στην αύξηση της απόδοσης του συστήματος, ενώ παράλληλα η διάσπασή τους προσφέρει τεράστιο περιβαλλοντικό όφελος. Από τις δύο οργανικές ενώσεις που μελετήθηκαν, μόνο η χρωστική Methylene Blue λειτούργησε αποτελεσματικά ως θυσιασθήρια ένωση. Αντιθέτως η γλυκόζη, που είναι πολύπλοκο μόριο, δεν κατάφερε να διασπαστεί.

Τέλος έγινε σύγκριση της δραστηριότητας των δύο φωτοκαταλυτών, κατά τη φωτοαποικοδόμηση των οργανικών ρύπων που μελετήθηκαν. Παρατηρήθηκε ότι και το TiO_2 και το WO_3 είναι εξίσου αποδοτικοί φωτοκαταλύτες. Σε αντίθεση με το TiO_2 , το WO_3 δεν είναι ανθεκτικό στη φωτοδιάβρωση, καθιστώντας αδύνατη την επαναχρησιμοποίησή του σε περισσότερες από δύο φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

ABSTRACT

In the present study, has been investigated the photoelectrochemical degradation of two organic structures: Methylene Blue and glucose. The photocatalytic process was carried out using UV radiation (Hg lamp, 125 W). The employed photocatalysts were titanium dioxide (TiO_2) and tungsten oxide (WO_3).

The photodecomposition of organic wastes was carried out in a photoelectrochemical (PEC) cell which main components are: 1) The anode electrode which carries the photocatalyst. The photoanode produces electrodes and oxidation reactions take place there. 2) The cathode electrode, which carries the electrocatalyst and facilitates the transfer of electrons from the cathode to the liquid phase. Reductive interactions take place at the cathode. In this study, the cell was operated with a noble metal, Pt. The thin films of Pt were obtained by electrodeposition on glass slides 3) The electrolyte which is added to adjust the Ph in order to increase conductivity. In this study the pH was defined using NaOH.

The absorption of photons by the photocatalyst leads to the creation of electron-hole pairs. The photodegradable substance is oxidized by the holes, liberating hydrogen ions in the aqueous solution. Electrons are transferred through the external circuit towards the cathode, where they reduce hydrogen ions producing hydrogen molecules (in the absence of oxygen).

The initial step of the photoelectrocatalytic decomposition is the adsorption of the organic waste on the surface of the photocatalyst according to the Langmuir-Hinshelwood mechanism.

TiO_2 is the most successful photocatalyst for heterogenous photocatalytic degradation of organic wastes. Thin films of nanocrystalline titania were deposited on glass substrates using Doctor Blade method.

An other semiconductor with wide band gap that can be used in heterogenous photocatalysis is WO_3 .

The high pH of the electrolyte (NaOH) was very important to obtain high OH^- concentration because efficient hole scavenging and production of hydrogen radicals is ensured, especially when an organic sacrificial agent is added. As a consequence, the apparent rate constant k_{app} was increased.

A UV/vis spectrometer was used for the determination of Methylene Blue concentration in aqueous solutions.

The photodegradable substances act like "sacrificial agents" avoiding the recombination of electron-hole pairs, which is the main cause for low efficiencies.

Between the two organic wastes that have been studied, only MB could be successfully degraded.

Finally, the photocatalytic activity of TiO_2 and WO_3 was compared. Although both catalysts were equally efficient, WO_3 is characterized by low stability.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	4
1.1 Φωτοκατάλυση.....	4
1.2 Παραγωγή υδρογόνου.....	4
1.3 Θεωρία ημιαγωγών.....	7
1.3.1 Θεωρία των ενεργειακών ζωνών.....	7
1.3.2 Ημιαγωγοί n και p τύπου.....	8
1.3.3 Επίπεδο Fermi.....	9
1.4 Φωτοδιέγερση ημιαγωγών.....	10
1.5 Βασικές αρχές λειτουργίας μιας φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας.....	12
1.5.1 Φωτοηλεκτροχημικό κελί των Fujishima και Honda.....	12
1.5.2 Φωτοηλεκτροχημικά κελιά με αντιδραστήρα ενός θαλάμου.....	13
1.5.3 Φωτοηλεκτροχημικά κελιά με αντιδραστήρα δύο θαλάμων.....	14
1.5.4 Σύγκριση των δύο τύπων φωτοηλεκτροχημικών κελιών.....	16
1.6 Επίδραση των ελευθέρων ριζών στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες.....	16
1.7 Υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως για την κατασκευή μιας φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας.....	18
1.7.1 Υλικά για ηλεκτρόδια.....	18
1.7.2 Φωτοάνοδος-παρουσίαση του TiO_2	19
1.7.3 Φωτοδιέγερση του TiO_2	20
1.7.4 Παρουσίαση του WO_3	21
1.7.5 Φωτοδιέγερση του WO_3	22
1.8 Επιλογή φωτοκαταλυτών.....	22
1.8.1 Οξειδία ημιαγωγών.....	22
1.8.2 Ενώσεις χαλκογενών για κατασκευή φωτοανόδων.....	25
1.8.3 Συνδυασμός ενώσεων χαλκογενών.....	25
1.8.4 Σύνθετοι ημιαγωγοί Cds/ TiO_3	26
1.9 Εμπλουτισμός του TiO_2 με προσμίξεις.....	27
1.10 Νανοκατασκευές πτάνιας μιας διάστασης.....	28
1.11 Φωτοκάθοδος.....	28
1.12 Ηλεκτρολύτης.....	30
1.13 Επίδραση του pH του ηλεκτρολύτη.....	31
1.14	32

Φωτοαποικοδομούμενες ουσίες.....	
1.14.1 Παρουσίαση του Μπλε του Μεθυλενίου.....	33
1.15 Κινητική Μελέτη Ετερογενούς φωτοκατάλυσης του Μπλε του Μεθυλενίου.....	33
1.15.1 Φωτοδιάσπαση του Μπλε του Μεθυλενίου.....	36
1.16 Φωτοδιάσπαση της γλυκόζης.....	37
Βιβλιογραφία.....	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	43
2.1 Κατασκευή των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου.....	43
2.2 Πειραματική διάταξη-Μεθοδολογία.....	47
2.3 Φωτοδιάσπαση του Methylene Blue.....	48
2.4 Φωτοδιάσπαση γλυκόζης.....	49
2.5 Φασματοφωτομετρία Απορρόφησης Ορατού-Υπεριώδους.....	49
2.6 Φάσμα Απορρόφησης Ορατού της χρωστικής Methylene-Blue.....	52
2.7 Μέτρηση συγκέντρωσης γλυκόζης με τη μέθοδο του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου.....	52
Βιβλιογραφία.....	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	55
3.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης Methylene Blue.....	55
3.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στον αποχρωματισμό υδατικών διαλυμάτων παρουσία υμενίων TiO_2	57
3.3 Σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με αντίστοιχα αποτελέσματα από τη Βιβλιογραφία με TiO_2 ως φωτοκαταλύτη.....	59
3.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στον αποχρωματισμό των υδατικών διαλυμάτων παρουσία υμενίων WO_3	63
3.5 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχα αποτελέσματα από τη Βιβλιογραφία με WO_3 ως φωτοκαταλύτη.....	64
3.6 Σύγκριση των οξειδίων TiO_2 και WO_3 ως φωτοκαταλύτες.....	68
3.7 Σύγκριση με αντίστοιχα βιβλιογραφικά αποτελέσματα.....	70
3.8 Επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στη φωτοδιάσπαση της γλυκόζης παρουσία υμενίων TiO_2 και WO_3	72
Βιβλιογραφία.....	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	74

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αναμόρφωσης οργανικών ουσιών σε φωτοκαταλυτική διεργασία [2].....	5
Σχήμα 1.2: Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αναμόρφωσης οργανικών ουσιών σε φωτοηλεκτροκαταλυτική διεργασία [2].....	6
Σχήμα 1.3: Ενεργειακές Ζώνες (Α) Μονωτή, (Β) Ημιαγωγού, (Γ) Αγωγού [12].....	8
Σχήμα 1.4: Ενεργειακό επίπεδο Fermi για (1) ενδογενείς ημιαγωγούς, (2) n-τύπου εξωγενείς και p-τύπου εξωγενείς ημιαγωγούς [13].....	10
Σχήμα 1.5: Φωτοδιέγερση ημιαγωγού [14].....	11
Σχήμα 1.6: Δομή του πρώτου φωτοηλεκτροχημικού κελιού για τη διάσπαση του νερού [3].....	13
Σχήμα 1.7: Σχηματική απεικόνιση της πόλωσης εξωτερικού κυκλώματος σε μία φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα [2].....	14
Σχήμα 1.8: Απεικόνιση φωτοηλεκτροχημικού κελιού σχήματος-H, με TiO ₂ στην άνοδο και Pt στην κάθοδο [2].....	14
Σχήμα 1.9: Ηλιακό φάσμα και παρουσίαση φωτοχημικής περιοχής του TiO ₂ [1].....	19
Σχήμα 1.10: Ενεργειακές καταστάσεις ημιαγωγών σε επαφή με ηλεκτρολύτες με Ph=7 [2].....	24
Σχήμα 1.11: Διαχωρισμός ηλεκτρονίων-οπών στο σύστημα ημιαγωγών CdS/TiO ₂ με απορρόφηση ακτινοβολίας UVA (αριστερά) ή με UVB (δεξιά) [2].....	26
Σχήμα 1.12: Μεταβολή των ενεργειακών ζωνών του TiO ₂ συναρτήσει του pH [1].....	32
Σχήμα 1.13: Συντακτική δομή του μπλέ του μεθυλενίου [51].....	33
Σχήμα 1.14: Σχηματική απεικόνιση του αρχικού σταδίου της προσρόφησης της χρωστικής στην επιφάνεια του TiO ₂ [49].....	37
Σχήμα 1.15: Συντακτικός τύπος της γλυκόζης [52].....	38
Σχήμα 2.1: Ηλεκτρόδιο ανόδου με υμένιο TiO ₂	44
Σχήμα 2.2: Εικόνα SEM για το υμένιο TiO ₂ [1].....	44
Σχήμα 2.3: Ηλεκτρόδιο ανόδου με υμένιο WO ₃	45
Σχήμα 2.4: Εικόνες SEM για το υμένο WO ₃	45
Σχήμα 2.5: Αντιηλεκτρόδια με επίστρωση Pt.....	46
Σχήμα 2.6: Εικόνα SEM για το ηλεκτρόδιο της Pt [1].....	47

Σχήμα 2.7: Πειραματική διάταξη.....	47
Σχήμα 2.8: Φασματική κατανομή λάμπας Hg [6].....	48
Σχήμα 2.9: Μεταβολή της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας κατά τη διέλευση από υλικό πάχους db [4].....	50
Σχήμα 2.10: Φάσμα απορρόφησης υδατικού διαλύματος Methylene Blue συγκέντρωσης $C_0=20$ mg/L.....	52
Σχήμα 2.11: Φασματοφωτόμετρο και σύστημα θέρμανσης (CODReactor).....	54
Σχήμα 3.1: Καμπύλη βαθμονόμησης για υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση NaOH $C=0,01$ M, για μήκος κύματος 590 nm.....	55
Σχήμα 3.2: Καμπύλη βαθμονόμησης για υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση NaOH $C=0,1$ M, για μήκος κύματος 590 nm.....	56
Σχήμα 3.3: Καμπύλη βαθμονόμησης για υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση NaOH $C=0,4$ M, για μήκος κύματος 590 nm.....	56
Σχήμα 3.4: Καμπύλη βαθμονόμησης για υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση NaOH $C=0,8$ M, για μήκος κύματος 590 nm.....	57
Σχήμα 3.5: Μεταβολή της συγκέντρωσης του NaOH στη φωτοδιάσπαση της χρωστικής Methylene Blue σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 20 mg/L, με υμένιο TiO_2 στην άνοδο συναρτήσει του χρόνου.....	58
Σχήμα 3.6: Εικόνα του ηλεκτροδίου της ανόδου με υμένιο TiO_2 πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική διεργασία.....	59
Σχήμα 3.7: Μεταβολή της συγκέντρωσης C της Methylene Blue ($C_0=23$ mg/L) με το χρόνο φωτοβόλησης με UV σε $\lambda=340$ nm και $\lambda=290$ nm [2], παρουσία TiO_2	60
Σχήμα 3.8: Μεταβολή της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο φωτοβόλησης για $C=0,01$ M NaOH.....	61
Σχήμα 3.9: Μεταβολή της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο για $C=0,1$ M NaOH.....	61
Σχήμα 3.10: Μεταβολή της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο για $C=0,4$ M NaOH.....	62
Σχήμα 3.11: Μεταβολή της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο για $C=0,8$ M NaOH.....	62
Σχήμα 3.12: Μεταβολή της συγκέντρωσης του NaOH στη φωτοδιάσπαση της χρωστικής Methylene Blue σε υδατικό διάλυμα, με υμένιο WO_3 στην άνοδο συναρτήσει του χρόνου.....	63
Σχήμα 3.13: Εικόνα του ηλεκτροδίου της ανόδου με υμένιο WO_3 , πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική διεργασία.....	64

Σχήμα 3.14: Μεταβολή της φωτοδιασπώμενης μάζας της Methylene Blue. (μg), παρουσία WO ₃ στην άνοδο, με το χρόνο.....	65
Σχήμα 3.15: Μεταβολή της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο φωτοβόλησης για C=0,01 M NaOH,παρουσία WO ₃	66
Σχήμα 3.16: Μεταβολή της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο φωτοβόλησης για C=0,1 M NaOH,παρουσία WO ₃	66
Σχήμα 3.17: Μεταβολή της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο φωτοβόλησης για C=0,4 M NaOH, παρουσία WO ₃	67
Σχήμα 3.18: Μεταβολή της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο φωτοβόλησης για C=0,8 M NaOH, με υμένιο WO ₃ στην άνοδο.....	67
Σχήμα 3.19: Μεταβολή της συγκέντρωσης της Methylene Blue στο διάλυμα (C=0,01 M NaOH) με το χρόνο φωτοβόλησης, παρουσία υμενίου TiO ₂ και WO ₃	68
Σχήμα 3.20: Μεταβολή της συγκέντρωσης της Methylene Blue στο διάλυμα (C=0,1 M NaOH) με το χρόνο φωτοβόλησης, παρουσία υμενίου TiO ₂ και WO ₃	68
Σχήμα 3.21: Μεταβολή της συγκέντρωσης της Methylene Blue στο διάλυμα (C=0,4 M NaOH) με το χρόνο φωτοβόλησης, παρουσία υμενίου TiO ₂ και WO ₃	69
Σχήμα 3.22: Μεταβολή της συγκέντρωσης της Methylene Blue στο διάλυμα (C=0,8 M NaOH) με το χρόνο φωτοβόλησης, παρουσία υμενίου TiO ₂ και WO ₃	69
Σχήμα 3.24: Μεταβολή της συγκέντρωσης της Methylorange σε υδατικό διάλυμα με pH=7, με το χρόνο φωτοβόλησης, παρουσία υμενίου TiO ₂ και WO ₃	71
Σχήμα 3.25: Μεταβολή της συγκέντρωσης της Methylene Blue (C ₀ =20 mg/L) σε υδατικό διάλυμα με pH=12,62 (C=0,01 M NaOH), με το χρόνο φωτοβόλησης, παρουσία υμενίου TiO ₂ και WO ₃	71

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το νερό αποτελεί έναν από τους κύριους φυσικούς πόρους του πλανήτη μας, αφού είναι απαραίτητο για την επιβίωση του ανθρώπου και των άλλων οργανισμών. Σε μακροχρόνια κλίμακα, θεωρητικά η συνολική διαθέσιμη ποσότητα νερού σε κάθε περιοχή, είναι περίπου σταθερή. Παρόλη τη σπουδαιότητά του όμως, μέχρι πριν από μερικές δεκαετίες, αντιμετωπιζόταν σαν μία άφθονη και φθηνή πρώτη ύλη σύμφωνα με την τεχνοκρατική αντίληψη ότι σημασία έχει η οικονομική ανάπτυξη και η τεχνολογική πρόοδος. Η φιλοσοφία όμως αυτή μεταχείρισης των υδάτινων πόρων, τα τελευταία χρόνια, αλλάζει δραματικά.

Η ρύπανση των υδάτων, δηλαδή η οποιαδήποτε μεταβολή των φυσικών, χημικών και βιολογικών παραμέτρων του νερού, λόγω της παρουσίας σε αυτό ουσιών σε ποσότητα που υπερβαίνει τα φυσιολογικά όρια, έχει αρνητικές επιπτώσεις στον άνθρωπο και σε άλλους ζωικούς ή φυτικούς οργανισμούς. Γενικότερα μπορεί να διαταράξει την ισορροπία των οικοσυστημάτων σε μικρή ή μεγάλη γεωγραφική κλίμακα.

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες η φυσική ποιότητα των υδατικών πόρων μεταβλήθηκε σημαντικά λόγω των φυσικών διεργασιών (π.χ ηφαίστεια), αλλά και διάφορων ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Οι κυριότερες κατηγορίες ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης των υδάτων είναι οι εξής [1]:

- 1) Βιομηχανίες.** Αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή ρύπανσης των υδάτων, και του περιβάλλοντος γενικότερα, μέσω των αερίων, στερεών και υγρών αποβλήτων τους.
- 2) Γεωργικές δραστηριότητες.** Τα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται για τη γεωργική ανάπτυξη δημιουργούν σοβαρά προβλήματα στους υδάτινους αποδέκτες.
- 3) Αστικά απόβλητα.** Τα αστικά λύματα προκαλούν σημαντική υποβάθμιση των υδάτινων πόρων.

Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε κυρίως με τον καθαρισμό του νερού από μια χρωστική ουσία (το μπλε του μεθυλενίου), η οποία αποτελεί βιομηχανικό απόβλητο από υφαντουργεία και βαφεία.

Οι περισσότερες περιπτώσεις ρύπανσης αναπτύχθηκαν βαθμιαία μέχρις ότου έγιναν φανερές και μετρήσιμες. Χρειάστηκε πολύς χρόνος μέχρι να φτάσει ο άνθρωπος στην αναγνώριση των προβλημάτων ρύπανσης και ακόμα περισσότερος για να γίνουν οι απαραίτητες μετρήσεις και έλεγχοι. Η ραγδαία βιομηχανική ανάπτυξη του εικοστού αιώνα προκάλεσε γενική υποβάθμιση της ποιότητας του νερού στον πλανήτη. Οι επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων και των οικοσυστημάτων

άρχισαν να μελετούνται εντατικά και η έρευνα για τον έλεγχο και τον περιορισμό τους αποτελούν την κύρια προσπάθεια των τελευταίων ετών.

Από τη μία πλευρά η ρύπανση των υδάτων και του υδροφόρου ορίζοντα από τα υγρά απόβλητα και από την άλλη η ολοένα αυξημένη ζήτηση σε κατανάλωση πόσιμου νερού παγκοσμίως, καθιστούν το ζήτημα του καθαρισμού, τόσο του πόσιμου νερού όσο και των αποβλήτων, ως ένα από τα πρώτης προτεραιότητας περιβαλλοντικά ζητήματα. Για τους λόγους αυτούς κρίθηκε αναγκαία η λήψη μέτρων, παγκοσμίως, προς δύο βασικές κατευθύνσεις:

- α)** στον καθαρισμό του ρυπαρού νερού που συναντάται στα επιφανειακά νερά και στα υπόγεια ύδατα, προκειμένου να γίνει πόσιμο, και
- β)** στον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων, που περιέχουν τοξικά και επικίνδυνα συστατικά για το οικοσύστημα.

Οι γνωστοί βιολογικοί σταθμοί μπορούν εν μέρει μόνο να αντιμετωπίσουν το πρόβλημα. Οι βασικότεροι λόγοι είναι οι συνεχώς αυξανόμενες ποσότητες υγρών αποβλήτων, η ακαταλληλότητα των βιοχημικών μεθόδων για απόβλητα με εγγενή τοξικότητα και η αυξημένη δαπάνη ενέργειας, που απαιτούν πολλές από τις κλασικές φωτοχημικές διεργασίες.

Εξαιτίας όλων των παραπάνω, μόλις τις τελευταίες δεκαετίες, άρχισαν να ερευνώνται εντατικά διάφορες καταλυτικές τεχνολογίες επεξεργασίας του πόσιμου νερού. Οι μέθοδοι που συνήθως χρησιμοποιούνται έχουν ως βάση συνδυασμένα συστήματα βιολογικών και χημικών μεθόδων για τον εντοπισμό, χαρακτηρισμό και την καταστροφή των επικίνδυνων ρύπων που περιέχονται τόσο στα ρυπαρά νερά όσο και στα υγρά απόβλητα.

Οι μέθοδοι που αναπτύσσονται ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια είναι οι λεγόμενες “Διεργασίες Υδρογόνωσης (Hydrogenating Processes)” όπως π.χ. η υδρογονοαποχλωρίωση, η απονιτροποίηση, η υδρογονοαποθειώση κ.ά. Η κατηγορία αυτή λόγω του περιορισμένου ενδιαφέροντος, δε θα απασχολήσει τη μελέτη μας.

Μία άλλη επίσης γνωστή κατηγορία μεθόδων επεξεργασίας του νερού είναι οι λεγόμενες “Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes)”, κατά τις οποίες πραγματοποιείται οξείδωση των οργανικών ρύπων με φωτοχημικές και καταλυτικές διεργασίες [2]. Μία από αυτές τις διεργασίες είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση με την οποία και θα ασχοληθούμε στην παρούσα ερευνητική εργασία. Πιο συγκεκριμένα θα μελετήσουμε το μηχανισμό της, θα αναφερθούμε στους καταλύτες που είναι κατάλληλοι γι'αυτή τη διεργασία και τέλος θα περιγράψουμε τους αντιδραστήρες στους οποίους λαμβάνει χώρα.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση βρίσκει εφαρμογές στους παρακάτω τομείς:

- 1) Επεξεργασία αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων σε συνδυασμό με τη χρησιμοποίηση ήπιων μορφών ενέργειας.
- 2) Εφαρμογή της φωτοκατάλυσης στην ατμοσφαιρική αντιρύπανση, π.χ. φωτοκατάλυση φωτοχημικού νέφους.
- 3) Εφαρμογή της φωτοκατάλυσης στην οδοποιΐα για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε βιομηχανικές περιοχές. Στην περίπτωση αυτή γίνεται ενσωμάτωση κατάλληλων φωτοκαταλυτών σε δομικά υλικά (πλακάκια, γυαλία, τσιμέντο, άσφαλτο, κ.ά.) για τη δημιουργία φωτοκαταλυτικών αυτοκαθαριζόμενων δομικών υλικών. Έτσι τα υλικά αυτά συμβάλλουν στην προστασία του περιβάλλοντος καταστρέφοντας τους ανόργανους ή οργανικούς ρύπους της ατμόσφαιρας.
- 4) Κατασκευές αυτοκαθαριζόμενων κτιρίων των οποίων οι επιφάνειες επικαλύπτονται από διοξείδιο τιτανίου.

Βιβλιογραφία

[1] Μπούρας Παναγιώτης, PhD, Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές, 2007, Πάτρα.

[2] Μπουρίκας Κυριάκος, Καταλυτικές Διεργασίες Αντιρύπανσης, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, 2004, Πάτρα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

1.1 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Με τον όρο «κατάλυση» εννοούμε τη διεργασία κατά την οποία ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης επιταχύνεται με την ενεργοποίηση μιας ουσίας, του καταλύτη. Όταν η ουσία αυτή ενεργοποιείται με κατάλληλης ενέργειας φωτόνια, τότε η διεργασία λέγεται «φωτοκατάλυση» [1].

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος: (α) στις Ομογενείς και (β) στις Ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Όταν ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα τότε η φωτοκατάλυση είναι ομογενής, ενώ όταν βρίσκεται σε διαφορετική φάση είναι ετερογενής.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι η δημοφιλέστερη από τις δύο διεργασίες αφού τα τελευταία χρόνια κερδίζει το ενδιαφέρον σε σχέση με την ομογενή φωτοκατάλυση εξαιτίας της δυνατότητάς της να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο αριθμό ενεργειακών και περιβαλλοντικών εφαρμογών.

Οι αντιδράσεις στην ετερογενή φωτοκατάλυση πραγματοποιούνται στη διεπιφάνεια του φωτοκαταλύτη και των αντιδρώντων. Τα στάδια και ο μηχανισμός των αντιδράσεων διαφέρουν, ανάλογα με τον τρόπο που διεγείρεται ο φωτοκαταλύτης.

Μία χαρακτηριστική περίπτωση ετερογενούς φωτοκατάλυσης, απαντάται όταν ο φωτοκαταλύτης, που συνήθως είναι ημιαγωγός n-τύπου, είναι εναποτεθειμένος στην άνοδο ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου. Σε αυτήν την περίπτωση η διεργασία λέγεται «φωτοηλεκτροκατάλυση» με την οποία και θα ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφέρουμε τις βασικές αρχές της ετερογενούς φωτοηλεκτροκατάλυσης, την ηλεκτρική διέγερση των ημιαγωγών, τις ιδιότητες και τα βασικά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν ώστε να είναι αποδοτικοί φωτοκαταλύτες.

1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

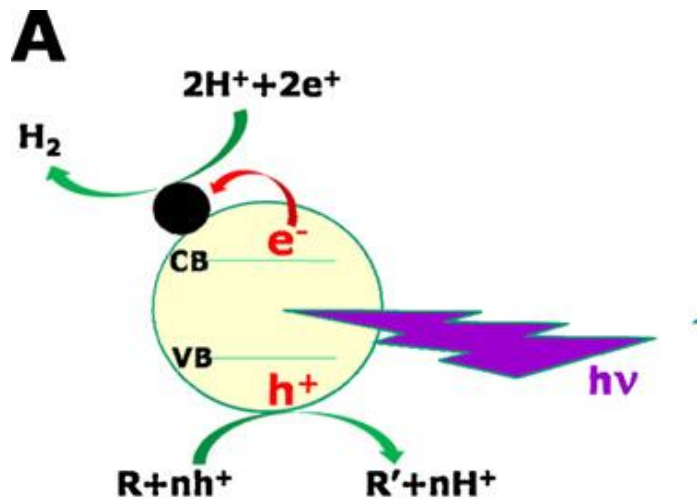
Η παραγωγή ηλεκτρισμού και υδρογόνου μέσω της φωτοκαταλυτικής διάσπασης οργανικών λυμάτων σε μια φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα (photoelectrochemical cell) αποτελεί ένα ενδιαφέρον ερευνητικό αντικείμενο αφού παρουσιάζει διπλό όφελος:

(α) επεξεργασία λυμάτων και

(β) η ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμες μορφές ενέργειας όπως ηλεκτρισμό και παραγωγή υδρογόνου. Το υδρογόνο αποτελεί ένα ιδανικό καύσιμο, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του [2]. Οι Fujishima και Honda [3] το 1972 ήταν οι πρώτοι που ανέφεραν τη φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας.

Η παραγωγή υδρογόνου μέσω της διάσπασης οργανικών ουσιών με την παρουσία ενός φωτοκαταλύτη μπορεί να διακριθεί σε δύο βασικές κατηγορίες:

(α): Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Με τον όρο αυτό εννοούμε την παραγωγή υδρογόνου μέσω ετερογενούς φωτοκατάλυσης χρησιμοποιώντας έναν ημιαγωγό ως φωτοκαταλύτη. Ακόμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί συνδυασμός φωτοκαταλυτών. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.1 ο φωτοκαταλύτης διεγείρεται από την απορρόφηση φωτονίων και έτσι δημιουργούνται ζεύγη οπών (h^+)-ηλεκτρονίων (e^-). Οι οπές οξειδώνουν τη φωτοδιασπώμενη ουσία, είτε απευθείας, είτε μέσω ενδιάμεσων ριζών που συνήθως είναι ρίζες υδροξυλίου (OH^\bullet), οι οποίες είναι πολύ αποδοτικές «παγίδες» οπών. Η οξείδωση ελευθερώνει ιόντα υδρογόνου τα οποία ανάγονται από τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια, παράγοντας μοριακό υδρογόνο [4,5,6].



Σχήμα 1.1: Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αναμόρφωσης οργανικών ουσιών σε φωτοκαταλυτική διεργασία [2].

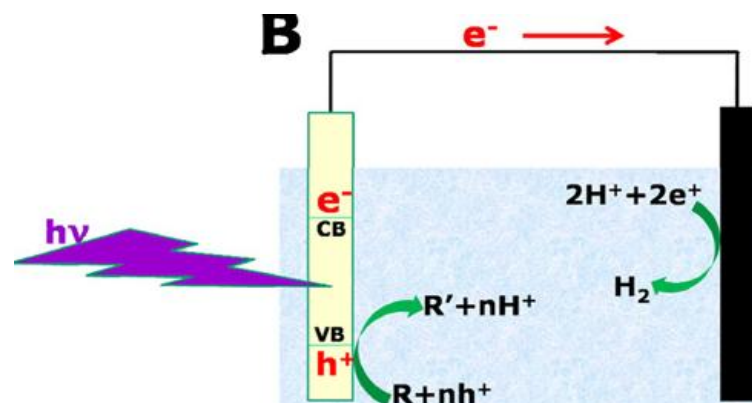
Η φωτοδιασπώμενη ουσία θα μπορούσε να είναι το νερό. Η οξείδωση του νερού όμως παράγει οξυγόνο, το οποίο αντιδρά με το υδρογόνο και ξανασηματίζεται νερό. Για το λόγο αυτό είναι δύσκολο να διασπαστεί το νερό φωτοκαταλυτικά, αφού χρειάζονται συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί σε μία φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα (PEC cell), την οποία θα αναλύσουμε παρακάτω.

(β): Φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου. Στην περίπτωση αυτή το υδρογόνο παράγεται σε μία φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα η οποία αποτελείται από:

(i) Το ηλεκτρόδιο της ανόδου, το οποίο φέρει το φωτοκαταλύτη και για το λόγο αυτό ονομάζεται «φωτοάνοδος». Όταν ο φωτοκαταλύτης είναι ημιαγωγός n-τύπου, τότε η φωτοάνοδος παράγει ηλεκτρόνια, δηλαδή πραγματοποιούνται αντιδράσεις οξείδωσης.

(ii) Το ηλεκτρόδιο της καθόδου, το οποίο φέρει τον ηλεκτροκαταλύτη και συνήθως είναι ένα υλικό το οποίο διευκολύνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από την κάθοδο στον ηλεκτρολύτη. Στην κάθοδο λαμβάνουν χώρα αναγωγικές αντιδράσεις, για παράδειγμα τα ιόντα υδρογόνου ανάγονται σε μοριακό υδρογόνο. Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται μεταξύ τους με εξωτερικό κύκλωμα.

(iii) Τον ηλεκτρολύτη ο οποίος προστίθεται για να ενισχυθεί η αγωγιμότητα και να καθοριστεί το pH. Η διεργασία που πραγματοποιείται στη φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα είναι η εξής: αρχικά τα φωτόνια που προσπίπτουν στη φωτοάνοδο, απορροφώνται από αυτή και παράγονται ζεύγη οπών(h^+)-ηλεκτρονίων(e^-). Οι οπές οξειδώνουν τη φωτοδιασπώμενη ουσία παράγοντας ιόντα υδρογόνου τα οποία διαχέονται στον ηλεκτρολύτη. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο, όπου ανάγουν τα ιόντα υδρογόνου σε μόρια [7]. Απαραίτητη προϋπόθεση για να ανιχνευθεί το μοριακό υδρογόνο είναι η απουσία οξυγόνου. Σε αντίθετη περίπτωση ξανασχηματίζεται νερό. Η παραπάνω διαδικασία απεικονίζεται στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2: Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αναμόρφωσης οργανικών ουσιών σε φωτοηλεκτροκαταλυτική διεργασία [2].

Οι βασικές **διαφορές** των δύο παραπάνω μεθόδων παραγωγής υδρογόνου είναι:

1) Η περιοχή που λαμβάνουν χώρα οι οξειδωτικές και αναγωγικές αντιδράσεις. Στη φωτοκαταλυτική διεργασία οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής πραγματοποιούνται σε μία και μόνο επιφάνεια, αυτή του φωτοκαταλύτη (Σχήμα 1.2). Αντίθετα στη φωτοηλεκτροχημική διεργασία οι αντιδράσεις της οξείδωσης και της αναγωγής λαμβάνουν χώρα σε δύο διαφορετικά ηλεκτρόδια, αυτά της ανόδου και της καθόδου, αντίστοιχα (Σχήμα 1.2).

2) Στις φωτοηλεκτροκαταλυτικές κυψελίδες οι ημιαγωγοί είναι με τη μορφή υμενίου ακινητοποιημένου πάνω σε ηλεκτρόδιο, ενώ στις φωτοκαταλυτικές βρίσκονται είτε με τη μορφή σκόνης διεσπαρμένης σε διάλυμα, είτε με τη μορφή υμενίου εναποτιθέμενου πάνω σε διάφορες στερεές επιφάνειες. Η εναπόθεση του υμενίου σε ένα υπόστρωμα πλεονεκτεί σε σχέση με τη μορφή σκόνης, λόγω της εύκολης απομάκρυνσής του από το διάλυμα μετά τη λήξη της διεργασίας [8].

1.3 ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

1.3.1 ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΖΩΝΩΝ

Ο ημιαγωγός ορίζεται ως το στερεό που οι τιμές της ειδικής αντίστασης είναι της τάξης του 10^{-4} - 10^{-7} Ωm ή εναλλακτικά ως το στερεό του οποίου το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών, σθένους και αγωγιμότητας, δεν υπερβαίνει τα 4 eV [9,10].

Η διάκριση των στερεών σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές, αποσαφηνίζεται με τη βοήθεια της θεωρίας των ενεργειακών ζωνών. Γενικότερα, η **θεωρία των ενεργειακών ζωνών** αναφέρει ότι αν σε έναν κρύσταλλο, πολλά άτομα συνέρχονται για το σχηματισμό ενός μορίου, κάθε στάθμη διευρύνεται σε ενεργειακή ζώνη [11]. Η κάθε ενεργειακή ζώνη διακρίνεται από ένα καθορισμένο ανώτατο και ένα κατώτατο άκρο εντός των οποίων γίνεται μετάπτωση ηλεκτρονίων με σχεδόν μηδενική ενέργεια. Στις διεργασίες της φωτοηλεκτροκατάλυσης το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι υψηλότερα κατειλημμένες από ηλεκτρόνια και οι χαμηλότερα κενές ενεργειακές ζώνες. Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνης σθένους (Valence Band, E_{VB}) και η χαμηλότερα κενή ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, E_{CB}). Η διαφορά ενέργειας που υπάρχει μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (band gap energy, E_g) και αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο του υλικού.

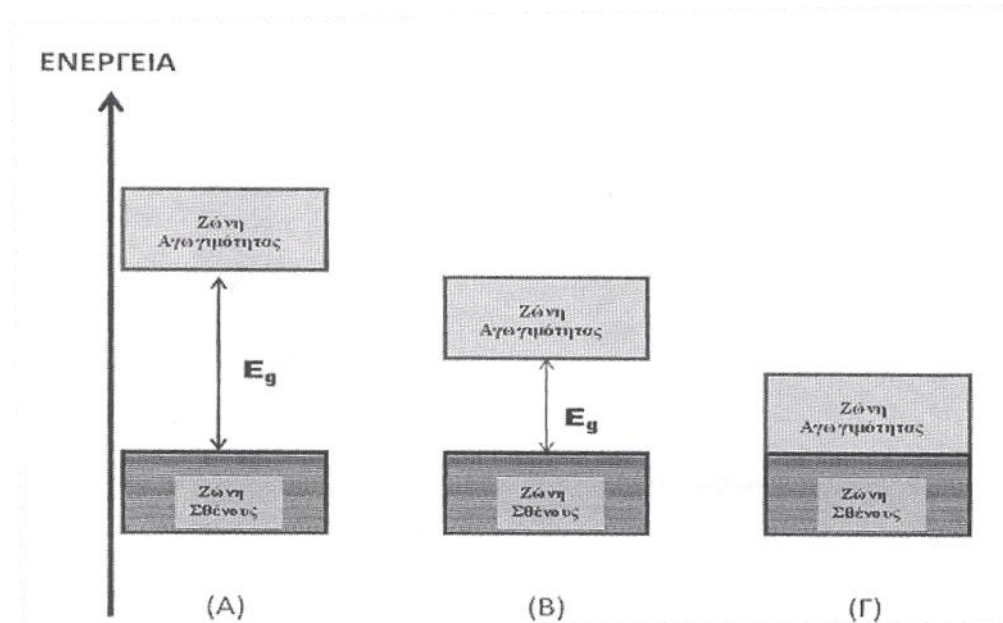
Ανάλογα με τη σχετική θέση των E_{VB} και E_{CB} τα στερεά σώματα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

1) **Στους αγωγούς** (μέταλλα) η ζώνη σθένους και αγωγιμότητας αλληλεπικαλύπτονται και δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ τους. Έτσι με την εφαρμογή μιας τάσης τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από τη μία ζώνη στην άλλη και μετακινούνται μέσα στο υλικό.

2) **Στους ημιαγωγούς**, όπου το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο των 4eV ($E_g < 4\text{eV}$), όταν τα ηλεκτρόνια σθένους διεγερθούν, είτε θερμικά, είτε φωτονικά, μπορούν να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα και να εισέλθουν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους κενές θέσεις, τις καλούμενες οπές (h^+).

3) **Στους μονωτές** το ενεργειακό χάσμα μεγαλύτερο ($E_g > 4\text{eV}$) και επομένως είναι αδύνατη η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας.

Ο λόγος για τον οποίο η χρήση των ημιαγωγών ενδείκνυται στην περίπτωση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, είναι ότι όταν απορροφούν φως κατάλληλου μήκους κύματος, διεγείρονται και τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από τη μία ζώνη στην άλλη.



Σχήμα 1.3: Ενεργειακές Ζώνες (Α) Μονωτή, (Β) Ημιαγωγού, (Γ) Αγωγού [12]

Με τον τρόπο αυτό, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, πραγματοποιούνται φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, οι οποίες θα αναλυθούν σε επόμενες ενότητες [12].

1.3.2 ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ n ΚΑΙ p ΤΥΠΟΥ

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

1) Στους **ενδογενείς** ημιαγωγούς (intrinsic semiconductors), όπως το Si, το Ge και σύνθετοι ημιαγωγοί, όπως InAs, SiC, GaAs. Στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωση

των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μικρό. Έτσι με την πρόσπτωση φωτός τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και αφήνουν πίσω τις θετικά φορτισμένες οπές. Για κάθε ένα ηλεκτρόνιο που μετακινείται δημιουργείται και μία οπή. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς οφείλεται μόνο στη θερμική διέγερση και εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία.

2) Στους **εξωγενείς** ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μεγάλο και η διέγερση γίνεται δυσκολότερα. Στους ημιαγωγούς αυτούς η αγωγιμότητα αυξάνεται από εξωγενή αίτια, όπως για παράδειγμα με την προσθήκη προσμίξεων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην έχουν ίσες συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών (NiO, TiO₂, ZnO). Στους εξωγενείς ημιαγωγούς η αγωγιμότητα οφείλεται στην απορρόφηση φωτός (φωτονική διέγερση) με ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος.

Με τη σειρά τους οι εξωγενείς ημιαγωγοί διακρίνονται σε δύο τύπους ανάλογα με τον επικρατούντα φορέα φορτίου:

1) Στους **ημιαγωγούς τύπου n**. Σε αυτή την κατηγορία (TiO₂, ZnO) οι φορείς πλεονότητας είναι τα ηλεκτρόνια, δηλαδή η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους.

2) Στους **ημιαγωγούς τύπου p**. Στην περίπτωση αυτή (NiO) οι φορείς πλεονότητας είναι οι οπές.

1.3.3 ΕΠΙΠΕΔΟ FERMI

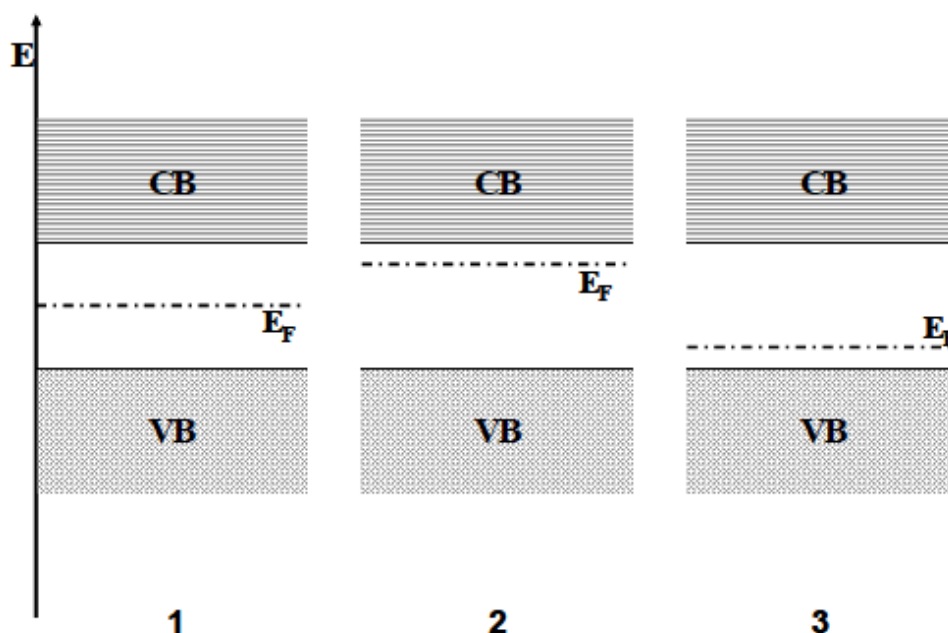
Η διάκριση των ημιαγωγών σε ενδογενείς, εξωγενείς, n και p τύπου, μπορεί να περιγραφεί με τη χρήση της ενέργειας επιπέδου Fermi (E_F).

Το επίπεδο Fermi ορίζεται ως το μέτρο της πιθανότητας κατάληψης από ηλεκτρόνια ή οπές μιας επιτρεπτής ενεργειακής στάθμης όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Αποτελεί δηλαδή ένα δείκτη στο κατά πόσο υπάρχουν συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους [13]. Η πιθανότητα οι ενεργειακές στάθμες με ενέργεια E (eV), να καταληφθούν από ένα ηλεκτρόνιο, κάτω από συνθήκες θερμικής ισορροπίας, δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi- Dirac:

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E - E_F)}{kT}}}$$

Όπου k είναι η σταθερά Boltzman σε eV/K, T είναι η θερμοκρασία σε K και E_F το επίπεδο Fermi σε eV.

Στο Σχήμα 1.4 παρουσιάζονται οι ενεργειακές στάθμες στο επίπεδο Fermi και η διάκριση των ημιαγωγών.



Σχήμα 1.4: Ενεργειακό επίπεδο Fermi για (1) ενδογενείς ημιαγωγούς, (2) n-τύπου εξωγενείς και p-τύπου εξωγενείς ημιαγωγούς [13].

Όπως παρατηρείται στο παραπάνω σχήμα:

- 1) Στους ενδογενείς ημιαγωγούς το επίπεδο Fermi βρίσκεται ακριβώς στο μέσο της περιοχής του ενεργειακού χάσματος.
- 2) Στους εξωγενείς n-τύπου ημιαγωγούς το επίπεδο Fermi βρίσκεται πολύ κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας.
- 3) Στους εξωγενείς p-τύπου το επίπεδο Fermi βρίσκεται πολύ κοντά στη ζώνη σθένους.

1.4 ΦΩΤΟΔΙΕΓΕΡΣΗ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Η διέγερση ενός ημιαγωγού μπορεί να γίνει είτε θερμικά, είτε φωτονικά. Για να επιτευχθεί θερμική διέγερση, πρέπει ο ημιαγωγός να έχει μικρό ενεργειακό χάσμα, ώστε να μεταπηδήσουν ηλεκτόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας [1]. Στη φωτοδιέγερση, προσπίπτουν φωτόνια κατάλληλης ενέργειας ($h\nu \geq E_g$) στον ημιαγωγό. Έτσι ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη ζώνη σθένους απορροφά το φωτόνιο κατάλληλης ενέργειας και μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας. Απαραίτητη προϋπόθεση για να γίνει αυτό είναι η ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου να υπερβαίνει το ενεργειακό χάσμα (E_g) του ημιαγωγού ($E_g \leq h\nu$). Η σχέση που συνδέει

το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με το απαιτούμενο μήκος κύματος των φωτονίων είναι:

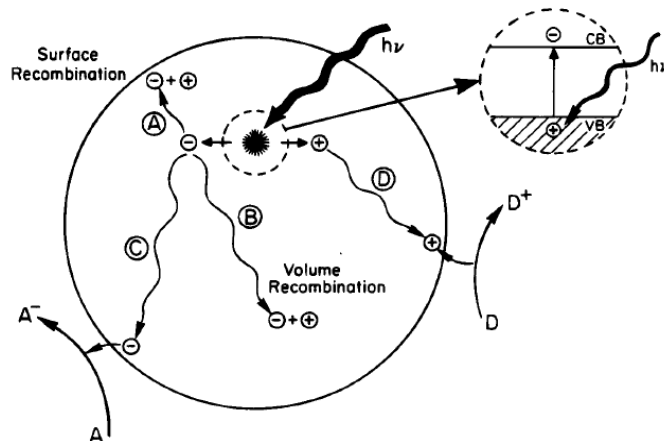
$$\lambda_g (nm) = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g (eV)}$$

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία όταν ο ημιαγωγός απορροφά ένα φωτόνιο κατάλληλης ακτινοβολίας, δημιουργούνται ζεύγη οπών και ηλεκτρονίων. Ένα μέρος αυτών των ζευγών είναι πιθανό να επανασυνδεθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού, εκλύοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας, ενώ στη μάζα του ημιαγωγού κάποια ζεύγη μπορούν να επανασυνδεθούν εκλύοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας στη μάζα του ημιαγωγού.

Όσα ζεύγη δεν επανασυνδέονται αντιδρούν με προσροφημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι οπές θα αντιδράσουν με μόρια που μπορούν να προσφέρουν ένα ηλεκτρόνιο (Donor, D) προκαλώντας την οξειδωσή τους ($D \rightarrow D^+$), ενώ τα ηλεκτρόνια θα αντιδράσουν με μόρια που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια (Acceptor, A) προκαλώντας την αναγωγή τους ($A \rightarrow A^-$) (Σχήμα 1.5). Μετά την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τον ημιαγωγό, οι αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι οι παρακάτω:

- 1) $h\nu \rightarrow e^- + h^+$
- 2) $e^- + h^+ \rightarrow \text{θερμότητα (μάζα ημιαγωγού)}$
- 3) $h^+ (\text{επιφάνεια ημιαγωγού}) + D \rightarrow D^+$
- 4) $e^- (\text{επιφάνεια ημιαγωγού}) + A \rightarrow A^-$

Εξαιτίας της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και οπών η δραστηριότητα του ημιαγωγού ελαττώνεται, και για το λόγο αυτό επιδιώκεται η παρουσία κατάλληλων υλικών, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύσουν τα ηλεκτρόνια ή τις οπές και να εμποδίσουν την επανασύνδεσή τους



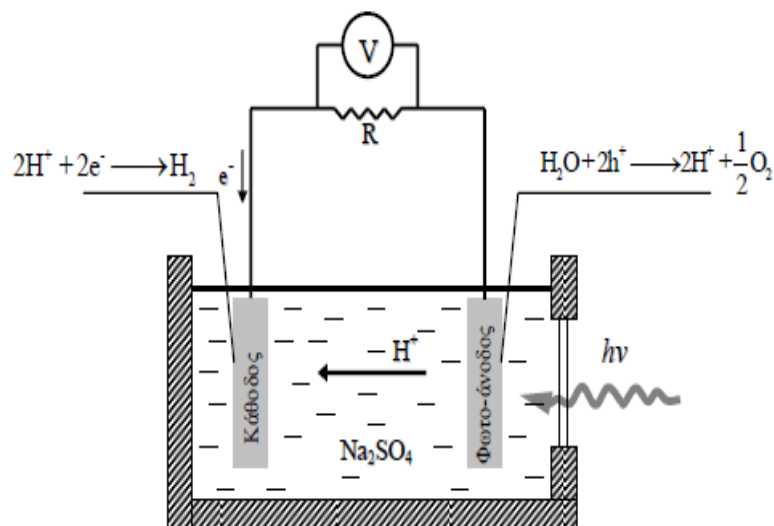
Σχήμα 1.5: Φωτοδιέγερση ημιαγωγού [14].

1.5 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΙΑΣ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ

1.5.1 ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΚΕΛΙ ΤΩΝ FUJISHIMA-HONDA

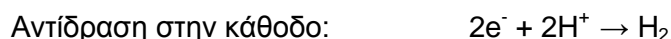
Η βασική κατασκευή μιας φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας παραμένει αναλλοίωτη με το πέρασμα των χρόνων [1,15,16,17]. Η αρχή λειτουργίας ενός φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικού συστήματος στηρίζεται στη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ή/και χημική, μέσω ενός υλικού που έχει την ικανότητα να απορροφά την ενέργεια των φωτονίων του ηλιακού φωτός και τα ηλεκτρόνια του να διεγείρονται σε κατάλληλη ενεργειακή στάθμη, που να επιτρέπει να λάβουν χώρα χημικές αντιδράσεις, όπως η διάσπαση του νερού από την οποία παράγεται υδρογόνο. Τα υλικά αυτά συνήθως είναι ημιαγωγοί.

Όπως αναφέρθηκε, οι Fujishima και Honda το 1972 ανέφεραν για πρώτη φορά τη δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου και οξυγόνου από τη διάσπαση του νερού σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί. Η κυψελίδα των Fujishima και Honda (Σχήμα 1.6) αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) που αποτελεί την άνοδο και ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου (Pt) που συνιστά την κάθοδο. Το TiO_2 διεγείρεται από υπεριώδη ακτινοβολία, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Μέσω του εξωτερικού κυκλώματος τα ηλεκτρόνια ρέουν από το ηλεκτρόδιο της ανόδου προς το ηλεκτρόδιο της καθόδου. Στην περιοχή της καθόδου τα ηλεκτόνια αντιδρούν με τα ιόντα υδρογόνου, των οποίων η διέλευση γίνεται μέσω ηλεκτρολύτη, και παράγουν μοριακό οξυγόνο και υδρογόνο. Ο υδατικός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποίησαν οι δύο ερευνητές ήταν το θειϊκό νάτριο (Na_2SO_4).



Σχήμα 1.6: Δομή του πρώτου φωτοηλεκτροχημικού κελιού για τη διάσπαση του νερού [3].

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα είναι οι εξής:

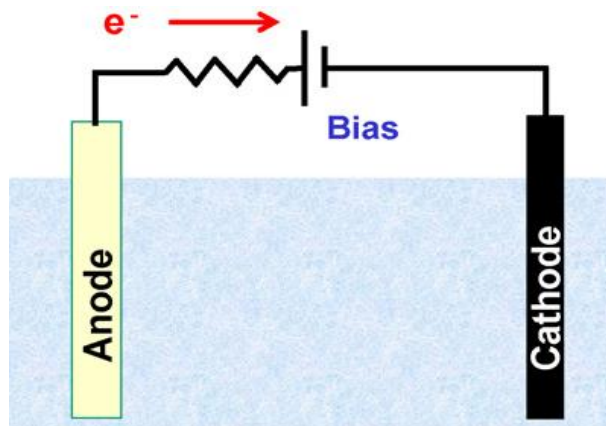


Από το 1972 και έπειτα πολλοί ερευνητές ασχολήθηκαν και εξακολουθούν να ασχολούνται με το συγκεκριμένο θέμα, το οποίο παρουσιάζει αμείωτο ενδιαφέρον [18,19,20,21].

1.5.2 ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΚΕΛΙΑ ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΕΝΟΣ ΘΑΛΑΜΟΥ

Τα φωτοηλεκτροχημικά κελιά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία, που είναι και η απλούστερη αναφέρεται σε αντιδραστήρα ενός θαλάμου, στον οποίο συνειπάρχουν το ηλεκτρόδιο της ανόδου και της καθόδου. Η δεύτερη κατηγορία αφορά αντιδραστήρα δύο θαλάμων, ένα για κάθε ηλεκτρόδιο, οι οποίοι ενώνονται με μία μεμβράνη αγωγής ιόντων. Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με την πρώτη κατηγορία.

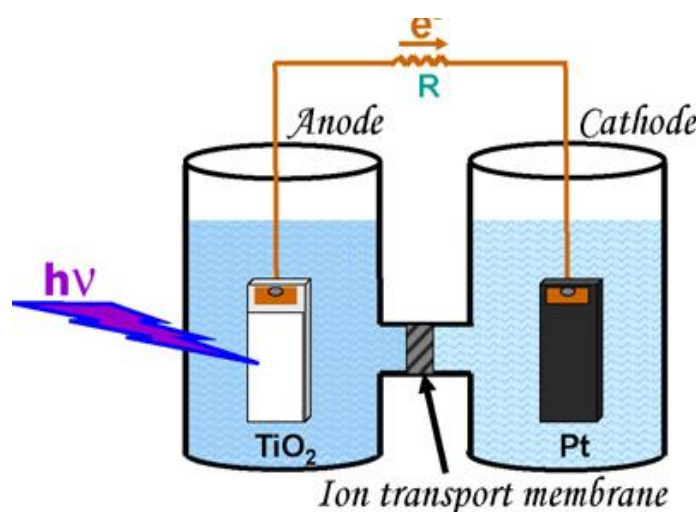
Η αρχή λειτουργίας των φωτοηλεκτροχημικών κελιών με αντιδραστήρα ενός θαλάμου (Σχήμα 1.7) είναι παρόμοια με αυτή της κυψελίδας των Fujishima και Honda.



Σχήμα 1.7: Σχηματική απεικόνιση της πόλωσης εξωτερικού κυκλώματος σε μία φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα [2].

1.5.3 ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΚΕΛΙΑ ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΔΥΟ ΘΑΛΑΜΩΝ

Στο Σχήμα 1.8 φαίνεται σχηματικά μία φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα Η-μορφής της οποίας το ηλεκτρόδιο ανόδου φέρει τον ημιαγωγό-φωτοκαταλύτη (TiO_2) και το ηλεκτρόδιο της καθόδου φέρει τον ηλεκτροκαταλύτη (Pt). Η κυψελίδα αυτή διαιρείται σε δύο μέρη από μία μεμβράνη μεταφοράς ιόντων. Το ηλεκτρικό ρεύμα ρέει διαμέσου ενός εξωτερικού κυκλώματος αντίστασης R . Στη σινηθέστερη περίπτωση που ο φωτοκαταλύτης είναι ημιαγωγός τύπου n και ο ηλεκτρολύτης είναι ένα ευγενές μέταλλο, τότε η άνοδος αποτελεί το αρνητικό ηλεκτρόδιο και η κάθοδος το θετικό. Η ροή του εξωτερικού ρεύματος εξαρτάται από το ηλεκτρικό δυναμικό κάθε ηλεκτροδίου.

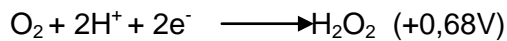
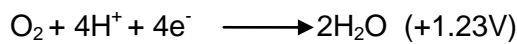


Σχήμα 1.8: Απεικόνιση φωτοηλεκτροχημικού κελιού σχήματος-Η, με TiO_2 στην άνοδο και Pt στην κάθοδο [2].

➤ Όταν η κάθοδος βρίσκεται σε επαφή με διάλυμα ηλεκτρολύτη που έχει pH=0 τότε το δυναμικό της εξαρτάται από την απουσία ή την παρουσία οξυγόνου.

α) Όταν το οξυγόνο απουσιάζει, η κάθοδος συμπεριφέρεται σαν ένα ηλεκτρόδιο υδρογόνου, του οποίου το δυναμικό συμβατικά θεωρείται ίσο με μηδέν.

β) Με την παρουσία οξυγόνου, η κάθοδος συμπεριφέρεται σαν ένα ηλεκτρόδιο οξυγόνου, του οποίου το δυναμικό καθορίζεται από τις παρακάτω αναγωγικές αντιδράσεις [22]:



Αυτό σημαίνει ότι το δυναμικό της καθόδου, για τις παραπάνω συνθήκες μπορεί να πάρει τιμές από 0,68-1,23V.

➤ Όταν η άνοδος βρίσκεται σε επαφή με διάλυμα ηλεκτρολύτη που έχει pH=0 τότε το δυναμικό της εξαρτάται από την απουσία ή την παρουσία οξυγόνου και από την ενέργεια Fermi (E_F) του ημιαγωγού-φωτοκαταλύτη. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του τιτανίου, που είναι και η συνηθέστερη, για pH=0, η ζώνη αγωγιμότητας, έχει ένα ελαφρώς θετικό δυναμικό. Όταν διεγερθεί το τιτάνιο από ακτινοβολία κάποιου μήκους κύματος, τότε η ζώνη αγωγιμότητας αποκτά ένα ελαφρώς αρνητικό δυναμικό [23].

α) Όταν το οξυγόνο απουσιάζει, λαμβάνοντας υπ' όψην τις αναπόφευκτες απώλειες, τότε αυτή η διαφορά δυναμικού είναι πολύ μικρή ώστε να λειτουργήσει η κυψελίδα. Για το λόγο αυτό, απαιτείται μία εξωτερική ηλεκτρική πόλωση. Δημιουργείται έτσι ένα εξωτερικό ηλεκτρικό δυναμικό, το οποίο εφαρμόζεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια (Σχήμα 1.8). Έτσι αυξάνεται η ταχύτητα μεταφοράς των ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο [24]. Συνήθως, η εξωτερική πόλωση που εφαρμόζεται, προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως τα φωτοβολταϊκά [24,25,26].

β) Με την παρουσία οξυγόνου, δεν απαιτείται καμία πόλωση, αφού δημιουργείται διαφορά εκατοντάδων mV ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, χωρίς ιδιαίτερη προσπάθεια.

Για υψηλότερες τιμές pH και για συνθήκες θερμοκρασίας, η διαφορά δυναμικού των δύο ηλεκτροδίων δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta V (\text{Volts}) = -0,059 (\Delta \text{pH})$$

Αυτό σημαίνει ότι, αν για την ίδια ποσότητα υγρού ηλεκτρολύτη, αυξηθεί το pH, τότε η διαφορά δυναμικού των δύο ηλεκτροδίων θα παραμείνει η ίδια. Αν το pH του ηλεκτρολύτη γύρω από την άνοδο είναι βασικό και το pH του ηλεκτρολύτη γύρω από την κάθοδο είναι όξινο, τότε η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια αυξάνεται. Τότε λέμε ότι στην κυψελίδα εφαρμόζεται χημική πόλωση. Η διαφορά

δυναμικού των δύο ηλεκτροδίων φαίνεται στη μέτρηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος της κυψελίδας V_{OC} που αντιστοιχεί σε άπειρη αντίσταση R όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.8. Έτσι όταν εφαρμόζεται χημική πόλωση, το V_{OC} μπορεί να γίνει πολύ μεγαλύτερο από 1V.

Η χημική πόλωση, δημιουργείται μόνο όταν πρόκειται για κυψελίδα σχήματος-H, της οποίας τα δύο βασικά μέρη της συνδέονται με μία μεμβράνη μεταφοράς ιόντων, όπως για παράδειγμα η μεμβράνη Nafion, μέσω της οποίας μεταφέρονται πρωτόνια.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η χημική πόλωση, δεν αποτελεί μία σταθερή κατάσταση, αφού προστίθενται συνεχώς νέα αντιδραστήρια ώστε να διατηρηθεί η διαφορά του pH. Επιπλέον χημική πόλωση εφαρμόζεται στην κυψελίδα όταν προστεθεί μία «θυσιαστήρια ένωση» η οποία φωτοπαράγει οπές. Στην περίπτωση αυτή, η κατανάλωση των οπών προκαλεί αύξηση των φωτοπαραγόμενων ελεύθερων ηλεκτρονίων και έτσι το δυναμικό της ανόδου γίνεται πιο ηλεκτραρνητικό. Αυτό έχει αντίκτυπο στην τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{OC} η οποία αυξάνεται. Πράγματι, όταν μία κυψελίδα έχει το ίδιο pH στην άνοδο και στην κάθοδο, και θυσιαστήρια ουσία είναι η αιθανόλη ή η γλυκερόλη, το V_{OC} αυξάνεται κατά 0,3 V [2,27].

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα, ότι είναι πολύ εύκολο να λειτουργήσει μία φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα, με ή χωρίς θυσιαστήρια ένωση, απλά με την πρόσπτωση κατάλληλης ακτινοβολίας στη φωτοάνοδο.

1.5.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΤΥΠΩΝ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΕΛΙΩΝ

Οι διαφορές μεταξύ των δύο τύπων φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων εντοπίζονται στα εξής σημεία:

- 1) Ο αριθμός των θαλάμων.
- 2) Στα φωτοηλεκτροχημικά κελιά με αντιδραστήρα ενός θαλάμου, εφαρμόζεται εκτός από χημική και ηλεκτρική πόλωση, γεγονός το οποίο επιτρέπει τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η ηλιακή.
- 3) Στις κυψελίδες με αντιδραστήρα δύο θαλάμων (κυψελίδες H-σχήματος), οι περιοχές της ανόδου και της καθόδου, διαχωρίζονται με μεμβράνη αγωγής ιόντων, και για το λόγο αυτό έχουν υψηλό κόστος.

1.6 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ ΣΤΙΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Τα μόρια αποτελούνται από έναν ή περισσότερους ατομικούς πυρήνες οι οποίοι περιβάλλονται από ηλεκτρόνια τα οποία περιφέρονται γύρω από τον πυρήνα.

Τα ηλεκτρόνια είναι διευθετημένα σε έναν αριθμό τροχιακών, τα οποία βρίσκονται σε διαφορετικές αποστάσεις από τον πυρήνα. Στα περισσότερα μόρια τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε κάθε τροχιακό ζευγαρώνουν με ένα άλλο ηλεκτρόνιο. Τα δύο ηλεκτρόνια κάθε ζεύγους περιστρέφονται γύρω από τον εαυτό τους (spin) σε αντίθετες κατευθύνσεις. Τα ζευγαρωμένα ηλεκτρόνια διατηρούν το μόριο σχετικά σταθερό, σε μικρότερη ενεργειακή κατάσταση, και ως εκ τούτου λιγότερο δραστικό.

Όταν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια, ιδιαίτερα αυτά που βρίσκονται στα εξωτερικά τροχιακά του ατόμου, είναι ασύζευκτα, τότε το μόριο γίνεται ασταθές (έχει μεγαλύτερη ενεργειακή κατάσταση), και συνεπώς πιο δραστικό από άλλα μόρια. Άτομα ή μόρια με ασύζευκτα ηλεκτρόνια ονομάζονται παραμαγνητικά, ενώ όταν δε διαθέτουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ονομάζονται διαμαγνητικά. Ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο παρουσιάζει τεράστια έλξη στα ηλεκτρόνια γειτονικών ατόμων με αποτέλεσμα την πρόκληση χημικών αντιδράσεων μεταξύ ατόμων ή μορίων, κατά τις οποίες έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων. Οι αντιδράσεις αυτές λέγονται οξειδοαναγωγικές. Κατά την οξείδωση έχουμε απώλεια ηλεκτρονίων, ενώ κατά την αναγωγή έχουμε απόκτηση ηλεκτρονίων από ένα άτομο.

Ένα άτομο ή μόριο με ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια και ανεξάρτητη παρουσία λέγεται ελεύθερη ρίζα και συμμετέχει πολύ εύκολα σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με γειτονικά μόρια. Κατά τις αντιδράσεις αυτές όχι μόνο μεταβάλλονται σημαντικά τα γειτονικά μόρια-στόχοι, αλλά μερικές φορές μεταβιβάζονται τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια από στόχο σε στόχο, δημιουργώντας έτσι μία δεύτερη, τρίτη, κ.ο.κ, ελεύθερη ρίζα υπό μορφή αλυσιδωτής αντίδρασης.

Η πολύ έντονη δράση των ελευθέρων ριζών οφείλεται ακριβώς στον πολλαπλασιασμό των μεταβολών που προκαλούνται από παρόμοιες αλυσιδωτές αντιδράσεις. Οι πλέον σημαντικές ελεύθερες ρίζες είναι μοριακά είδη με κέντρο το οξυγόνο και μερικές φορές το άζωτο ή τον άνθρακα. Συνολικά όλα τα μοριακά είδη που περιλαμβάνουν οξυγόνο, είτε είναι ελεύθερες ρίζες είτε όχι, ονομάζονται δραστικά είδη οξυγόνου (ΔΕΟ). Τα κυριότερα ΔΕΟ είναι η ρίζα υπεροξειδίου (O_2^{\bullet}), η ρίζα υδροξειλίου (OH^{\bullet}), η ρίζα υπεροξειδίου ($RCOO^{\bullet}$), το O_2 απλής κατάστασης, το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και το υποχλωριώδες οξύ ($HOCl$) [28].

1.7 ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΥΝΗΘΩΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΙΑΣ ΦΩΤΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ

1.7.1 ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ

Γενικά για την κατασκευή των ηλεκτροδίων σε μορφή λεπτών υμενίων χρησιμοποιούνται υποστρώματα εύκαμπτα ή μη (γυάλινα), τα οποία πρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις για τη χρήση τους σε φωτοηλεκτροκαταλυτικές διαδικασίες:

- α) πρέπει να έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα,
- β) να είναι σε ορισμένες περιπτώσεις διαφανή,
- γ) να είναι όσο το δυνατόν πιο λεπτά,
- δ) να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες,
- ε) να επιτρέπουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό (φωτοκαταλύτη) στο αγωγίμο υπόστρωμα.

Τα **γυάλινα** αγωγίμα υποστρώματα, έχουν στην επιφάνειά τους ένα ηλεκτροαγωγίμο υμένιο το οποίο μπορεί να είναι είτε από οξειδίο του ινδίου με προσμίξεις κασσιτέρου $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (Indium Tin Oxide, ITO), είτε από διοξειδίο του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου $\text{SnO}_2:\text{F}$ (Fluoride Tin Oxide, FTO) [29].

Ως **εύκαμπτα** υποστρώματα μπορεί να χρησιμοποιηθούν φύλλα από πολυμερή όπως ITO-PET (polyethylene terephthalate) ή υμένια PEN-ITO (polyethylene naphthalate) πάνω στα οποία έχει γίνει εναπόθεση ITO ή ακόμα και μεταλλικά φύλλα [30].

Τα πλεονεκτήματα των εύκαμπτων υποστρωμάτων σε σύγκριση με τα γυάλινα είναι τα εξής:

- 1) Τα εύκαμπτα υποστρώματα είναι λιγότερο εύθραυστα και με μικρότερο κόστος.
- 2) Έχουν μικρότερο βάρος.

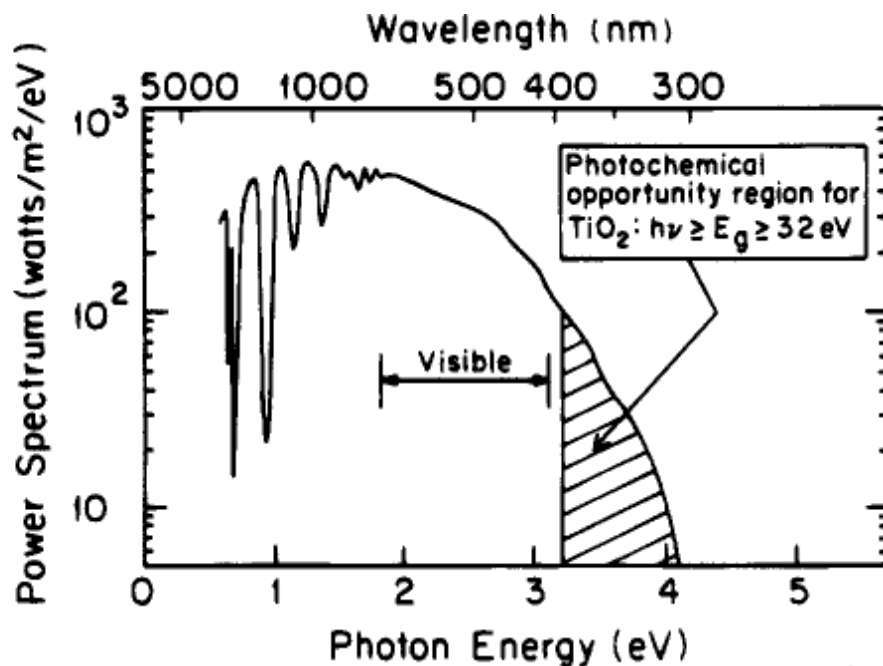
Τα πλεονεκτήματα των γυάλινων υποστρωμάτων σε σχέση με τα εύκαμπτα είναι τα ακόλουθα:

- 1) Τα γυάλινα υποστρώματα χαρακτηρίζονται από καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, παρουσιάζουν δηλαδή επιφανειακή αντίσταση 8-15 Ω, σε αντίθεση με τα εύκαμπτα.
- 2) Παρουσιάζουν καλή διαπερατότητα 80-85% για την περιοχή του ορατού φάσματος.
- 3) Αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες οι οποίες χρειάζονται για την παρασκευή φωτοκαταλύτη όπως το TiO_2 . Στα εύκαμπτα υποστρώματα οι θερμοκρασίες δεν μπορεί να υπερβαίνουν τους 150⁰ C.

1.7.2 ΦΩΤΟΑΝΟΔΟΣ-ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΟΥ TiO_2

Η φωτοανόδος αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο στο οποίο εναποτίθεται ένα νανοκρυσταλλικό ημιαγωγίμο υμένιο. Συνήθως το υμένιο αυτό είναι νανοκρυσταλλική τιτάνια (TiO_2) και αποτελεί έναν από τους καταλληλότερους φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται για την ετερογενή φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων. Το διοξείδιο του τιτανίου συνιστά έναν πολλά υποσχόμενο και αποτελεσματικό φωτοκαταλύτη.

Το TiO_2 είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου, που απαντάται σε τρεις κρυσταλλικές δομές: τον ανατάση (anatase), το ρουτήλιο (rutile) και τον μπρουκίτη (brookite). Η πιο σταθερή δομή είναι το ρουτήλιο, όμως ο πιο αποτελεσματικός σε χαμηλές θερμοκρασίες και με μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα, είναι ο ανατάσης. Το ενεργειακό χάσμα του ανατάσης είναι 3,23 eV και του ρουτηλίου 3,02 eV, κατά συνέπεια το «κατώφλι» του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που απορροφούν οι δύο αυτές δομές, είναι στα 384 nm και στα 410 nm αντίστοιχα [31].



Σχήμα 1.9: Ηλιακό φάσμα και παρουσίαση φωτοχημικής περιοχής του TiO_2 [1]

Τα **πλεονεκτήματά** του σε σχέση με άλλους ημιαγωγούς που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική του απόδοση είναι τα ακόλουθα [43]:

- 1) Η τιτάνια είναι ένα υλικό που παραμένει σταθερό σε διάφορα χημικά περιβάλλοντα.
- 2) Εναποτίθεται σχετικά εύκολα, ως λεπτό μεσοπορώδες υμένιο ,με διάφορες τεχνικές, όπως η sol-gel μέθοδος και η Doctor Blading, η οποία εφαρμόστηκε στην εργασία αυτή [32].

- 3) Είναι ένα υλικό ευρέως διαθέσιμο και χαμηλού κόστους.
- 4) Είναι μη τοξικό, φιλικό προς το περιβάλλον και ανθεκτικό υλικό στη φωτοδιάβρωση.
- 5) Είναι χημικά και βιολογικά αδρανές υλικό.
- 6) Μπορεί να διεγερθεί είτε άμεσα μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας, είτε έμμεσα μέσω ορατής ακτινοβολίας με το μηχανισμό της φωτοευαισθητοποίησης.
- 7) Έχει υψηλή απόδοση στην ενεργειακή μετατροπή, δηλαδή καλή συμφωνία μεταξύ ενεργειακού του χάσματος και του ηλιακού φάσματος.
- 8) Έχει κατάλληλη ειδική επιφάνεια. Η ειδική επιφάνεια ενός καταλύτη αυξάνεται πάρα πολύ όταν το μέγεθος των σωματιδίων του μειωθεί στην κλίμακα των νανομέτρων.
- 9) Τα νανοσωματίδια του TiO_2 έχουν μοναδικές φυσικοχημικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες, αφού οι κυματικές τους ιδιότητες των φορέων φορτίου εκτείνονται σε όλη τη μάζα του καταλύτη.

Το **μειονέκτημα** της τιτανίας το οποίο επηρεάζει την απόδοσή του ως φωτοκαταλύτης είναι οι μεγάλες τιμές του ενεργειακού του χάσματος. Η ακτινοβολία που μπορεί να διεγείρει τον ημιαγωγό ανήκει στο εγγύς υπεριώδες φάσμα και όχι στο ορατό, δηλαδή μόνο ένα μικρό ποσοστό (<5%) από την ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη Γη μπορεί να αξιοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

Η **απόδοση** του TiO_2 σε κάθε αντίδραση εξαρτάται από:

- 1) Τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας της κάθε δομής που μπορούν να επηρεάσουν τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του ημιαγωγού, όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η κρυσταλλική δομή, το πορώδες, η ειδική επιφάνεια.
- 2) Από εξωτερικούς παράγοντες όπως η ένταση της ακτινοβολίας, το pH του ηλεκτρολύτη και η επιβολή δυναμικού (αν επιβάλλεται). Αυτά τα χαρακτηριστικά του TiO_2 επηρεάζουν το ποσοστό παραγωγής ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών κατά τη διέγερσή του.

1.7.3 ΦΩΤΟΔΙΕΓΕΡΣΗ ΤΟΥ TiO_2

Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 1.4 οι ημιαγωγοί απορροφούν φως κάτω από ένα κατώφλι μήκους κύματος λ_g το οποίο αποτελεί και το άκρο ενός φάσματος απορροφήσεως του ημιαγωγού. Αυτό συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με την εξίσωση:

$$\lambda_g (nm) = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g (eV)}, \text{ όπου}$$

h : σταθερά του Planck, και

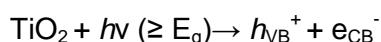
c: ταχύτητας του φωτός.

Στην περίπτωση του TiO_2 με $E_g=3,2\text{eV}$,

$$\lambda_g = \frac{(4,135667 \times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s})(3 \times 10^8 \text{ms}^{-1})}{3,2\text{eV}} = 387,5 \text{nm} \text{ (υπεριώδης ακτινοβολία)}$$

Όταν ο ημιαγωγός διεγείρεται με ακτινοβολία ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης του ενεργειακού χάσματος, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους θετικά φορτισμένες οπές.

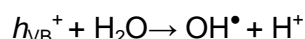
Συγκεκριμένα για το TiO_2



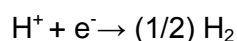
Μερίδα των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών μετακινούνται τόσο στη μάζα όσο και στην επιφάνεια του TiO_2 , όπου και συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αρκεί να αποφευχθεί η επανασύνδεσή τους με την οποία εκλύουν θερμότητα.



Όταν το TiO_2 βρεθεί σε υδατικά διαλύματα, οι οπές αντιδρούν με το H_2O ή με τα προσροφημένα ιόντα OH^- στην επιφάνεια του TiO_2 , τα οποία είναι παγίδες οπών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία επιφανειακών ριζών υδροξυλίου.



Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο και ανάγουν τα παραγόμενα ιόντα H^+ , παράγοντας μοριακό υδρογόνο (υπό αναερόβιες συνθήκες), σύμφωνα με την αντίδραση



Η επιλογή του κατάλληλου φωτοκαταλύτη για τη για τη βέλτιστη απόδοση ενός φωτοηλεκτροκαταλυτικού συστήματος γίνεται με βάση τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του (την ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων και την κρυσταλλική δομή του) [33, 1].

1.7.4 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΟΥ WO_3

Εκτός από τη ναοκρυσταλλική τιτάνια, έχει επίσης μελετηθεί ως φωτοκαταλύτης και το οξειδίο του βολφραμίου (WO_3), το οποίο όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.8 έχει παρόμοιο ενεργειακό χάσμα με το TiO_2 . Συγκεκριμένα το ενεργειακό χάσμα του WO_3 είναι 2,8 eV, ενώ του TiO_2 είναι 3,2 eV.

Το WO_3 παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά που το καθιστούν κατάλληλο φωτοκαταλύτη μετά το TiO_2 και η ευκολία παρασκευής του μας ώθησε να το δοκιμάσουμε [34]:

- 1) Έχει μικρότερο ενεργειακό χάσμα από το TiO_2 , επομένως έχει καλύτερη φωτοαγωγιμότητα.
- 2) Έχει σταθερές φυσικοχημικές ιδιότητες.
- 3) Έχει σχετικά μεγάλη ανθεκτικότητα στην επίδραση της φωτοδιάβρωσης.
- 4) Οι νανοκατασκευές του WO_3 έχουν εξαιρετικές φωτοκαταλυτικές εφαρμογές λόγω της μεγάλης ενεργούς επιφάνειάς τους.
- 5) Η αναγκαστική συλλογή των νανοσωματιδίων WO_3 μετά τη φωτοκαταλυτική διάσπαση των ρύπων, το καθιστά απαγορευτικό για βιομηχανική χρήση.
- 6) Είναι φωτοευαίσθητο στο ορατό φάσμα της ακτινοβολίας.

1.7.5 ΦΩΤΟΔΙΕΓΕΡΣΗ ΤΟΥ WO_3

Όταν το WO_3 διεγείρεται σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα, για τη διάσπαση μίας χρωστικής, με ακτινοβολία ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης του ενεργειακού του χάσματος ($E_g=2,8 \text{ eV}$), ο μηχανισμός που ακολουθείται συνοπτικά είναι ο εξής [35]:

- 1) $\text{WO}_3 + h\nu \rightarrow \text{WO}_3(e^-) + \text{WO}_3(h^+)$
- 2) $\text{WO}_3(h^+) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{WO}_3)} \rightarrow \text{OH}^{\ominus}_{(\text{WO}_3)} + \text{H}^+$
- 3) $\text{OH}^{\ominus}_{(\text{WO}_3)} + \text{Dye}_{(\text{WO}_3)} \rightarrow \text{ενδιάμεσα προϊόντα}$
- 4) $\text{WO}_3(e^-) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\ominus}$
- 5) $\text{O}_2^{\ominus} + \text{HO}_2^{\ominus} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
- 6) $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{HO}^{\ominus}$
- 7) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Dye}_{(\text{WO}_3)} \rightarrow \text{ενδιάμεσα προϊόντα}$

1.8 ΕΠΙΛΟΓΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

1.8.1 ΟΞΕΙΔΙΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω, η νανοκρυσταλλική τιτάνια είναι το συνηθέστερο υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή μιας φωτοανόδου. Όμως έχουν μελετηθεί και άλλα οξειδία και ημιαγωγοί n-τύπου, όπως για παράδειγμα το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), το οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3), το SrTiO_3 και μερικά μη οξειδία χαλκογενών ενώσεων (non-oxide chalcogenides).

Το ZnO συγκεκριμένα, με τη μορφή του ανατάση, απορροφά τη UVA ακτινοβολία. Έχει ακριβώς το ίδιο ενεργειακό χάσμα με το TiO_2 καθώς και τα ίδια επίπεδα ζώνης αγωγιμότητας και ζώνης σθένους [36] (Σχήμα 1.10).

Οι απόψεις για το ποιο υλικό είναι καταλληλότερο σαν φωτοκαταλύτης, το TiO_2 ή το ZnO διαίτανται. Μερικοί μελετητές υποστηρίζουν ότι το TiO_2 είναι

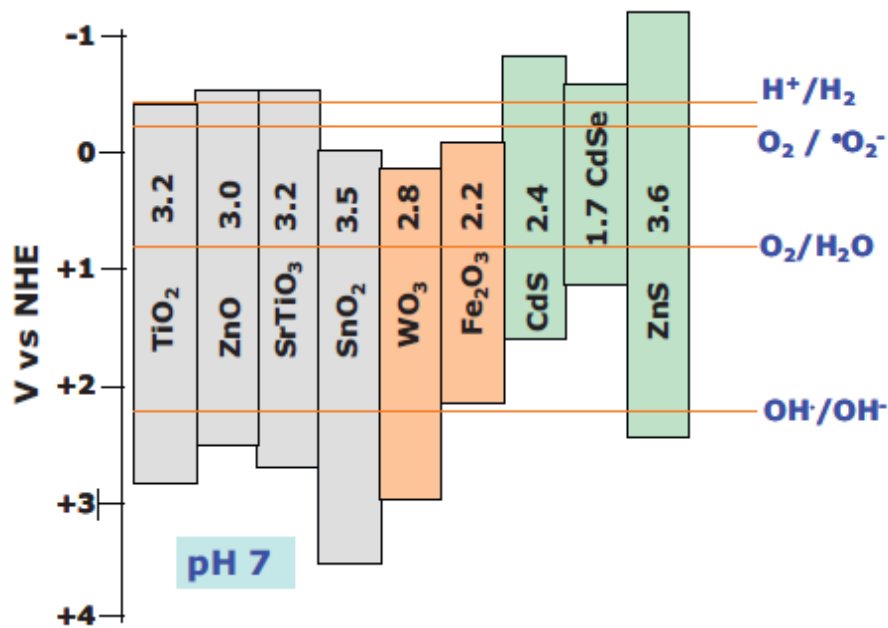
αποτελεσματικότερο του ZnO ενώ κάποιοι άλλοι το αντίθετο. Μία τρίτη άποψη υποστηρίζει ότι και τα δύο είναι εξίσου δραστικά. Αυτή η διάσταση απόψεων έγκειται στο γεγονός ότι η λειτουργία κάθε φωτοκαταλύτη εξαρτάται από κάποιες βασικές παραμέτρους, όπως είναι η μέθοδος της ZnO παρασκευής, το μέγεθος των νανοσωματιδίων, η κρυσταλλικότητα κ.ά.

Το **ZnO** έχει χρησιμοποιηθεί επανειλημμένα στο παρελθόν για την κατασκευή φωτοανόδων, όπου και έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο «διπλασιασμού ρεύματος» (current doubling effect) [37]. Τα πλεονεκτήματα του ZnO έναντι του TiO₂ είναι ότι παρασκευάζονται πιο εύκολα οι νανοκατασκευές του. Η νανοσύνθεση του ZnO γίνεται με ηλεκτροεναπόθεση και για το λόγο αυτό μπορεί να εφαρμοστεί σε πλαστικά ηλεκτρόδια. Επιπλέον παρουσιάζει τη δυνατότητα σύνθεσης με διάφορες μορφές νανοκατασκευών όπως νανοράβδους, νανοϊνες, νανοσύρματα, νανοβελόνες κ.ά. Τέλος κρυσταλλώνεται σε διάφορες γεωμετρίες. Για τους παραπάνω λόγους το ZnO έχει μελετηθεί ευρέως.

Ένας άλλος ημιαγωγός που χρησιμοποιείται επίσης είναι το **Fe₂O₃**, του οποίου το βασικό πλεονέκτημα είναι ότι έχει μικρό ενεργειακό χάσμα ($E_g=2,2$ eV) και απορροφά το ορατό φως. Ένα από τα μειονεκτήματά του είναι ότι είναι ασταθές σε ισχυρά χημικά περιβάλλοντα και για το λόγο αυτό είναι αναγκαίο να έχει τη μορφή πολύ λεπτού υμενίου. Τα υμένια αυτά του Fe₂O₃ κατασκευάζονται με την τεχνική της πυρόλυσης [38].

Εκτός από τα παραπάνω έχουν μελετηθεί και άλλα υλικά για την ικανότητα τους να διασπούν φωτοκαταλυτικά διάφορες ουσίες, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.10.

Πέραν του TiO₂ και του ZnO, μόνο το **SrTiO₃** (τιτανικό στρόντιο) έχει τα απαραίτητα ενεργειακά επίπεδα ώστε να παραχθούν δραστικά ριζικά παράγωγα τα οποία μπρούν να συνεισφέρουν στη διαδικασία της φωτοδιάσπασης.



Σχήμα 1.10: Ενεργειακές καταστάσεις ημιαγωγών σε επαφή με ηλεκτρολύτες με pH=7 [2].

Στο παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα 1.10), το οποίο είναι ενδεικτικό, απεικονίζονται οι τιμές του ενεργειακού χάσματος, καθώς και οι θέσεις των ζωνών σθένους (valence band) και των ζωνών αγωγιμότητας (conduction band) σε συνθήκες ουδέτερου pH (pH=7) σε συνάρτηση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (normal hydrogen electrode, NHE). Στο ίδιο διάγραμμα φαίνονται τα επίπεδα οξειδοαναγωγής των ιόντων υδρογόνου (H⁺/H₂), ο σχηματισμός ριζών σουπεροξειδίου (O₂/O₂^{•-}), η αναγωγή οξυγόνου (O₂/H₂O) και ο σχηματισμός ριζών υδροξυλίου (OH[•]/OH⁻). Τα επίπεδα σχηματισμού (H⁺/H₂) για pH=7, σύμφωνα με τη σχέση (1), έχουν αρνητική τιμή. Η διαφορά ανάμεσα στα (H⁺/H₂) και στα (O₂/H₂O) είναι περίπου 1,23 V. Οι τιμές στο διάγραμμα του Σχήματος 1.10 δεν είναι απόλυτα ακριβείς, αφού απότερος σκοπός είναι, προσεγγιστικά, η εξήγηση των ημιαγωγών που αναγράφονται. Αξίζει να τονίσουμε ότι η οξειδωτική ισχύς του κάθε φωτοκαταλύτη κρίνεται από την ικανότητά του να οξειδώνει ιόντα OH⁻ για να παράγει δραστικές ρίζες OH[•]. Στα περισσότερα οξείδια το επίπεδο της ζώνης σθένους είναι πιο ηλεκτροθετικό από το επίπεδο του σχηματισμού (OH[•]/OH⁻). Το Fe₂O₃ αποτελεί εξαίρεση και για το λόγο αυτό δε χρησιμοποιείται συχνά για το ρόλο του φωτοκαταλύτη [2].

Ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης πρέπει να έχει τη δυνατότητα να προσφέρει ηλεκτρόνια για το σχηματισμό ριζών υπεροξειδίων O₂^{•-}, παρουσία οξυγόνου. Αυτό κρίνεται από το ύψος της ζώνης αγωγιμότητας σε σχέση με το επίπεδο σχηματισμού (OH[•]/OH⁻).

Συμπερασματικά τα οξειδία των ημιαγωγών με υψηλό ενεργειακό χάσμα (E_g), και συγκεκριμένα το TiO_2 και το ZnO , τα οποία όπως προαναφέρθηκε εναποτίθενται εύκολα σαν λεπτά υμαίνια, είναι τα καταλληλότερα για την κατασκευή μιας φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας.

1.8.2 ΕΝΩΣΕΙΣ ΧΑΛΚΟΓΕΝΩΝ ΓΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΑΝΟΔΩΝ

Οι ημιαγωγοί n-τύπου που είναι ενώσεις χαλκογενών, όπως ο θειούχος ψευδάργυρος (ZnS), το θειούχο κάδμιο (CdS), το σεληνιούχο κάδμιο ($CdSe$) κ.ά. έχουν μελετηθεί εκτενώς για φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου [39]. Οι ημιαγωγοί αυτοί συμβάλλουν αποδοτικά στην αποικοδόμηση οργανικών αποβλήτων για τους παρακάτω λόγους:

1) Απορροφούν το ορατό φως, με εξαίρεση το ZnS . Συγκεκριμένα, ο θειούχος ψευδάργυρος (ZnS), εκτός από το μεγάλο ενεργειακό του χάσμα (E_g), έχει ιδανικά τοποθετημένα τα επίπεδα της ζώνης αγωγιμότητας (C_B) και της ζώνης σθένους (V_B), όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Σχήμα 1.10). Αυτό καθιστά το ZnS ως έναν ημιαγωγό με ισχυρή οξειδωτική και αναγωγική δράση.

2) Τα υλικά αυτά μπορούν να συνθέσουν διάφορες νανοκατασκευές, οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα [40].

Οι παράγοντες αυτοί αποτέλεσαν την αιτία για μετέπειτα έρευνα, τόσο στο παρελθόν όσο και πρόσφατα.

Ένα βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι οξειδώνονται εύκολα (π.χ. $CdS + 2h^+ \rightarrow Cd^{2+} + S$), γεγονός το οποίο καταστρέφει το υλικό. Με την παρουσία μιας «θυσιαστήριας ουσίας» είναι πιθανό να συγκεντρωθούν οι οπές και να εμποδίσουν την καταστροφή του του ημιαγωγού. Επομένως δεν είναι ανθεκτικά στη φωτοδιάβρωση. Επίσης το Cd είναι ένα τοξικό μέταλλο, αποτελώντας έναν επικίνδυνο ρύπο για το περιβάλλον και το οικοσύστημα.

1.8.3 ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΧΑΛΚΟΓΕΝΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Μία άλλη περίπτωση, που εφαρμόζεται συχνά τα τελευταία χρόνια, είναι ο συνδυασμός του ZnS με το CdS , πετυχαίνοντας έτσι ένα μεγάλο εύρος ενεργειακού χάσματος [41]. Με τον τρόπο αυτό ενισχύεται ο διαχωρισμός ηλεκτρονίων-οπών.

Οι θυσιαστήριες ουσίες που χρησιμοποιούνται συνήθως στις παραπάνω περιπτώσεις, για τη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου, είναι σουλφίδια, όπως ιόντα θείου (S^{2-}) ή ιόντα οξειδίου του θείου (SO_3^{2-}) τα οποία βρίσκονται συχνά σε βιομηχανικά λύματα. Η παρουσία αυτών των ιόντων,

αναπληρώνει τυχόν απώλειες του ημιαγωγού, αφού αναδημιουργούνται οξειδωμένα σουλφίδια.

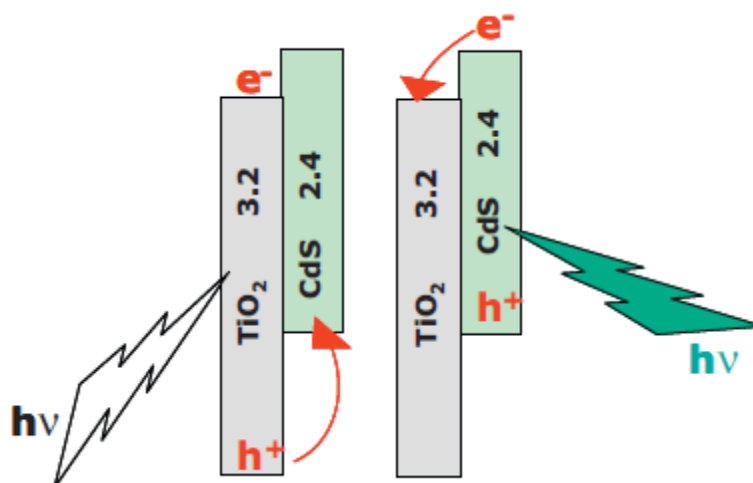
Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ως θυσιαστήριες ενώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθούν διάφορες οργανικές (αλκοόλες, σάκχαρα, διάφορες χρωστικές, κ.ά.) ή ανόργανες ενώσεις, οι οποίες μπορεί να είναι συστατικά αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων ή προϊόντα επεξεργασίας βιομάζας. Περισσότερα για το θέμα αυτό θα περιγραφούν στην υποενότητα 1.13.

1.8.4 ΣΥΝΘΕΤΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ CdS/ TiO₂

Ένας εξίσου πετυχημένος συνδυασμός ημιαγωγών είναι αυτός που συνδυάζει μη οξειδία με μικρό ενεργειακό χάσμα, με οξειδία μεγάλου χάσματος, όπως η τιτάνια [42]. Ο ρόλος των μη-οξειδίων στην περίπτωση αυτή είναι διπλός, αφού ευαισθητοποιούν την τιτάνια στο ορατό ή στην ακατινοβολία UVA και ταυτόχρονα εμποδίζουν την επανένωση ηλεκτρονίων- οπών (Σχήμα 1.11)

- Όταν προσπίπτει ακτινοβολία UVA στο TiO₂: CdS, διεγείρεται περισσότερο το TiO₂ σαν κύριος ημιαγωγός, και η φωτοπαραγόμενη οπή μεταπηδά στη ζώνη σθένους (V_B) του CdS.
- Όταν προσπίπτει ορατό φως στο TiO₂: CdS διεγείρεται μόνο το CdS, και το φωτοπαραγόμενο ηλεκτρόνιο μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας (C_B) του TiO₂.

Ένα σημαντικό μειονέκτημα αυτού του συστήματος σύνθετου ημιαγωγού είναι ότι το Cd είναι εξαιρετικά τοξικό και ενδεχομένως η απορρύπανση του διαλύματος να αποτύχει.



Σχήμα 1.11: Διαχωρισμός ηλεκτρονίων-οπών στο σύστημα ημιαγωγών CdS/TiO₂ με απορρόφηση ακτινοβολίας UVA (αριστερά) ή με UVB (δεξιά) [2].

1.9 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ TiO_2 ΜΕ ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ

Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα ερευνητικά πεδία στη φωτοκατάλυση είναι η χρήση ημιαγωγού σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα που να έχει τη δυνατότητα να απορροφά στο ορατό και να αποικοδομεί ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Μερικές από τις παραμέτρους που καθιστούν έναν φωτοκαταλύτη αποτελεσματικό είναι οι εξής:

- 1) Η σταθερότητα του ημιαγωγού.
- 2) Η απόδοσή του στη φωτοκαταλυτική διαδικασία.
- 3) Η εκλεκτικότητα στους ρύπους.
- 4) Η φασματική περιοχή φωτοδιέγερσής του.

Το TiO_2 αποτελεί ένα φωτοχημικά σταθερό ημιαγωγό με μικρή εκλεκτικότητα (αποικοδόμηση πλήθους ενώσεων) και σημαντική φωτοκαταλυτική απόδοση. Όπως προαναφέρθηκε είναι φωτοενεργός μόνο στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας και για το λόγο αυτό έχουν παραγματοποιηθεί πολλές ερευνητικές προσπάθειες ώστε να απορροφά και στο ορατό. Η σχετική έρευνα επικεντρώνεται σε δύο βασικούς μηχανισμούς [43]:

α) Άμεση τροποποίηση του ημιαγωγού. Μετατόπιση δηλαδή της φασματικής περιοχής που απορροφά το TiO_2 προς το ορατό με πρόσμιξη διαφόρων μετάλλων ή αμετάλλων μέσα στο πλέγμα του.

Μία ιδιαίτερα υποσχόμενη μέθοδος, που έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια είναι ο εμπλουτισμός του με αμέταλλα και κυρίως με S, C, N και F. Ο στόχος του εμπλουτισμού με αμέταλλα είναι και πάλι η μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και η απορρόφηση στο ορατό καθώς τροποποιούνται οι οπτικές ιδιότητες και η αγωγιμότητά του. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας του TiO_2 .

Ο εμπλουτισμός του TiO_2 με διάφορα μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Cr, V, Co κ.ά) είναι μία μέθοδος τροποποίησης της φασματικής απορρόφησής του στο ορατό. Στην περίπτωση αυτή τα άλατα των προσμίξεων προστίθενται κατά την παρασκευή συνήθως του TiO_2 (πρώιμη ένωση) μέσω χημικών μεθόδων, ώστε να επιτευχθεί υποκατάσταση των ιόντων Ti από τα μέταλλα στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης.

β) Έμμεση τροποποίηση του ημιαγωγού μέσω φωτοευαισθητοποίησης με χρήση άλλων ημιαγωγών ή οργανικών ενώσεων που να απορροφούν στο ορατό. Κλασικό παράδειγμα τέτοιων φωτοκαταλυτικών συστημάτων είναι η χρήση οργανικών χρωστικών ως φωτοευαισθητοποιητές του TiO_2 ή επαφή δύο ημιαγωγών όπου ο άλλος ημιαγωγός πλην του TiO_2 να απορροφά στο ορατό.

Με την επαφή δύο ημιαγωγών με κατάλληλο ενεργειακό χάσμα που να ευνοεί τη μεταφορά ηλεκτρονίου από τον ένα ημιαγωγό στον άλλο, επιτυγχάνεται χρήση της

ορατής περιοχής του φάσματος. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το φωτοκαταλυτικό σύστημα TiO_2 : CdS που αναφέρθηκε στην υποενότητα 1.8.4. Ένα από τα βασικά μειονεκτήματα του συστήματος αυτού είναι ότι το Cd είναι τοξικό μέταλλο.

Η φωτοευαισθητοποίηση του TiO_2 , μέσω οργανικών χρωστικών ενώσεων, είναι μία κλασική μέθοδος εκμετάλλευσης της ορατής ακτινοβολίας αφού οι χρωστικές απορροφούν στο ορατό. Η επιλογή της κατάλληλης χρωστικής πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτικά, αφού υπάρχει ο κίνδυνος αποικοδόμησής τους από το φωτοκαταλύτη. Επομένως κρίνεται απαραίτητο να βρεθούν ανθεκτικοί συνδυασμοί ημιαγωγών-χρωστικών.

1.10 ΝΑΝΟΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ ΤΙΤΑΝΙΑΣ ΜΙΑΣ ΔΙΑΣΤΑΣΗΣ

Ένα μεγάλο μέρος της πρόσφατης έρευνας για τη νανοκατασκευή τιτανίας ασχολήθηκε με τη σύνθεση μίας διάστασης νανοκατασκευών, όπως είναι οι νανοράβδοι, οι νανοσωλήνες, τα νανοςύρματα κ.ά. Αυτό έχει σαν στόχο να ενισχυθεί η μεταφορά του φωτοπαραγόμενου φορτίου, να γίνει πιο αγωγίμο το υλικό, να διαχωρίζονται ευκολότερα τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, καθώς και να αυξηθεί η ενεργός φωτοκαταλυτική επιφάνεια.

Οι νανοσωλήνες τιτανίας κατασκευάζονται με ηλεκτροχημική εναπόθεση πάνω σε λεπτό φύλλο τιτανίου. Το τυπικό πάχος ενός νανοσωλήνα κυμαίνεται από 0,5 μm έως 20 μm [44]. Το σύστημα αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν φωτοάνοδος σε μία φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα. Ένας άλλος τρόπος κατασκευής νανοσωλήνων τιτανίας είναι με υδροθερμική επεξεργασία (hydrothermal treatment) σκόνης τιτανίας για πολλές ώρες σε έναν αεροστεγή κλίβανο.

Τα νανοσύρματα κατασκευάζονται με ειδική επεξεργασία μεταλλικής τιτανίας ή λεπτών υμενίων αυτής. Τέτοιου είδους κατασκευές βρίσκουν κυρίως εφαρμογή στα υβριδικά ηλιακά κελιά και στη διάσπαση του νερού (water splitting). Τέλος, η ανοδίσωση μεταλλικής τιτανίας εφαρμόζεται ευρέως για την κατασκευή φωτοανόδων σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά (PEC cells).

1.11 ΦΩΤΟΚΑΘΟΔΟΣ

Εξίσου σημαντικό ρόλο στην απόδοση μιας φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας πέρα από το ηλεκτρόδιο της ανόδου παίζει η επιλογή του ηλεκτροδίου της καθόδου, δηλαδή του αντιηλεκτροδίου στο οποίο λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις αναγωγής. Η κάθοδος φέρει τον ηλεκτροκαταλύτη, δηλαδή το υλικό που διευκολύνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα (ηλεκτρολύτη).

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως στις φωτοηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες είναι τα ευγενή, όπως Pt, Au, Pd, και Ag αφού είναι και τα πιο αποδοτικά. Το κοινό χαρακτηριστικό αυτών των στοιχείων, το οποίο τα καθιστά κατάλληλα για τη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι ότι το επίπεδο της στάθμης Fermi βρίσκεται χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , δηλαδή της φωτοανόδου, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να παγιδεύονται στο μέταλλο και να αποφεύγεται η επανασύνδεση με τις οπές. Αυτό ισχύει στην περίπτωση που έχουμε άνοδο και κάθοδο στο ίδιο ηλεκτρόδιο [1].

Για να χαρακτηριστεί ένας ηλεκτροκαταλύτης αποδοτικός πρέπει να πληροί τις εξής προϋποθέσεις:

- α) να έχει μεγάλο έργο εξόδου (work function). Ο λευκόχρυσος έχοντας μεγάλο έργο εξόδου ωθεί τα ελεύθερα ηλεκτρόνια να απομακρυνθούν από το πλέγμα του και να μπορούν να συμμετέχουν σε αναγωγικές αντιδράσεις, διευκολύνει δηλαδή τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα.
- β) να έχει μεγάλη ενεργό επιφάνεια, δηλαδή μικρό μέγεθος σωματιδίων,
- γ) να είναι χημικά αδρανής και ηλεκτροχημικά ευσταθής,
- δ) να μην επηρεάζεται από την επαφή του από τον ηλεκτρολύτη και
- ε) να έχει συμβατό δυναμικό με το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη, ώστε να υπάρχει υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής.

Πολλοί ερευνητές μέχρι σήμερα, έχουν χρησιμοποιήσει ως ηλεκτροκαταλύτη στην φωτοκάθοδο το λευκόχρυσο (Pt) αποδεικνύοντας έτσι ότι είναι ο πλέον κατάλληλος [45]. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τη μορφή σύρματος (Pt-wire) ή φύλλου Pt (Pt foil), ή σαν πλατινοποιημένο φύλλο Pt ή Pt-black. Η Pt-black είναι καθαρή σκόνη πλατίνας της οποίας το χρώμα είναι μαύρο.

Η πλατινοποίηση γίνεται με διάφορες μεθόδους.

- 1) Ηλεκτρολυτική αναγωγή σε διάλυμα που περιέχει H_2PtCl_6 και άλλους κατάλληλους ηλεκτρολύτες.
- 2) Εναπόθεση της της Pt-black με ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία ,είτε με ψεκασμό, είτε με ειδικά διαμορφωμένο καλούπι ώστε να εφαρμόζει ακριβώς στο ηλεκτρόδιο.
- 3) Ανάμειξη Pt-black με Pt-carbon (καθαρή σκόνη άνθρακα) δημιουργώντας έτσι τα λεγόμενα ηλεκτρόδια διάχυσης αερίων (gas diffusion electrodes).

Μία άλλη περίπτωση που εφαρμόζεται πολύ συχνά και παρουσιάζει τη σημαντικότερη απόδοση είναι όταν ο λευκόχρυσος εναποτίθεται σε αγώγιμο υπόστρωμα (ITO, FTO, κ.ά.).

Η απόδοση του ηλεκτροδίου της καθόδου εξαρτάται από την αντίσταση της μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη (R_{CT}).

Συνοψίζοντας, η πλατίνη αποτελεί τον αποδοτικότερο ηλεκτροκαταλύτη, παρουσιάζει όμως και μερικά μειονεκτήματα. Αρχικά είναι ένα υλικό αρκετά ακριβό και υπάρχει ο κίνδυνος οξειδωσής του πάνω στο ηλεκτρόδιο με αποτέλεσμα την αλλοίωσή του. Για το λόγο αυτό γίνονται προσπάθειες τα τελευταία χρόνια ώστε να βρεθούν εναλλακτικές λύσεις, με φθηνότερα και αποτελεσματικότερα υλικά.

Άλλο υλικό που έχει προταθεί για τη χρήση του ως ηλεκτροκαταλύτης είναι ο άνθρακας. Οι Kay και Gratzel το 1996 χρησιμοποίησαν άνθρακα σε συνδυασμό με γραφίτη προς αντικατάσταση του λευκόχρυσου, όπως επίσης και άνθρακα σε συνδυασμό με νανοσωματίδια TiO_2 [46].

1.12 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ

Σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί, εκτός από το υδατικό διάλυμα προστίθεται ηλεκτρολύτης, ο οποίος προσφέρει ιοντική αγωγιμότητα. Σε μία κυψελίδα με διοξείδιο τιτανίου ως ηλεκτρόδιο ανόδου, οι πλέον συχνά χρησιμοποιούμενοι ηλεκτρολύτες είναι το καυστικό νάτριο ($NaOH$) ή το καυστικό κάλιο (KOH) [47,48]. Με τη χρήση αυτών των διαλυμάτων επιτυγχάνεται υψηλό pH. Έτσι διασφαλίζεται η μεγάλη συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου OH^- , άρα και η δέσμευση οπών. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η επανασύνδεσή τους με τα ηλεκτρόνια και ταυτόχρονα επιτυγχάνεται η παραγωγή ριζών υδροξυλίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Το υψηλό pH του ηλεκτρολύτη είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την φωτοαποικοδόμηση οργανικών ουσιών, οι οποίες λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου. Έτσι με την οξειδωση της οργανικής ουσίας απελευθερώνονται ιόντα υδρογόνου τα οποία διαχέονται προς την κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη. Εκεί ανάγονται από τα ηλεκτρόνια που καταφθάνουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, παράγοντας υπό αναερόβιες συνθήκες μοριακό υδρογόνο, και υπό αερόβιες παράγεται νερό. Με τη διεργασία αυτή γίνεται η φωτοκαταλυτική οξειδωση (αποικοδόμηση) οργανικών ουσιών με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου (υπό αναερόβιες συνθήκες).

Για υλικά με μικρή ανθεκτικότητα σε υψηλό pH όπως το ZnO , χρησιμοποιούνται ηπιότεροι ηλεκτρολύτες όπως KNO_3 , Na_2SO_4 , $LiClO_4$ κ.α.

Στις περιπτώσεις ημιαγωγών όπως το CdS και το ZnS , οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι οι Na_2S και Na_2SO_3 , αφού οι ουσίες αυτές περιέχουν θείο, οπότε μπορούν να οξειδωθούν και να λειτουργήσουν ως θυσιαστήριες ενώσεις, χωρίς να αλλοιώσουν τον ημιαγωγό [2].

Όταν η κυψελίδα αποτελείται από δύο μέρη που χωρίζονται με μεμβράνη αγωγής ιόντων ή πορώδες φίλτρο, τότε ο ηλεκτρολύτης γύρω από την άνοδο είναι βασική ένωση, ενώ γύρω από την κάθοδο είναι όξινη (H₂SO₄). Δημιουργείται λοιπόν μία χημική πόλωση σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta V(\text{Volt}) = -0,059 (\Delta \text{pH})$$

Εκτός της χημικής πόλωσης, ο όξινος ηλεκτρολύτης γύρω από την κάθοδο ενισχύει τη μεταφορά των ιόντων υδρογόνου. Όταν τα δύο μέρη της κυψελίδας χωρίζονται από μεμβράνη μεταφοράς πρωτονίων, τότε το οξύ διατηρεί την ενεργότητά του.

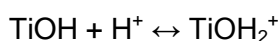
1.13 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ pH ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Το pH του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη, κατά τη φωτοηλεκτροκαταλυτική οξειδωση επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά της ηλεκτροχημικής διεργασίας. Οι επιπτώσεις του pH στις επιφάνειες των οξειδίων των μετάλλων είναι ιδιαίτερα σημαντικές.

Συγκεκριμένα, όταν το ηλεκτρόδιο της ανόδου φέρει το TiO₂ ως φωτοκαταλύτη, ορισμένα χαρακτηριστικά του επηρεάζονται σημαντικά από την τιμή του pH του ηλεκτρολύτη, όπως:

- 1) Το μέγεθος των σωματιδίων.
- 2) Το φορτίο της επιφάνειας και κατά συνέπεια την προσρόφηση των αντιδρώντων [49].

- Για τιμές του pH χαμηλότερες του ισοηλεκτρικού σημείου (point zero charge) του TiO₂ (pH<6,5), η επιφάνειά του φορτίζεται θετικά.

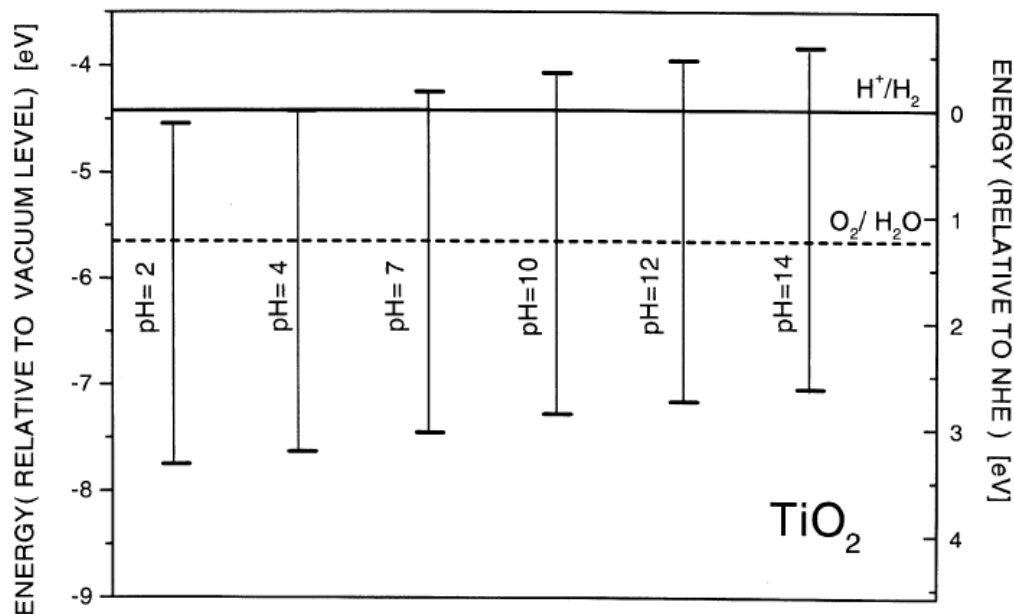


- Για τιμές του pH μεγαλύτερες του ισοηλεκτρικού σημείου του TiO₂ (pH>6,5), η επιφάνειά του φορτίζεται αρνητικά.



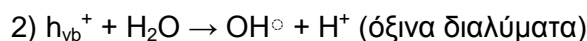
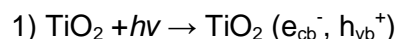
Το μπλε του μεθυλενίου σαν αναγωγικός δείκτης (ηλεκτροθετικός), προσροφάται ευκολότερα από την επιφάνεια του TiO₂, όταν βρίσκεται σε αλκαλικό περιβάλλον.

- 3) Οι θέσεις των ενεργειακών ζωνών (Σχήμα 1.12). Σε γενικές γραμμές τα οξείδια αντιδρούν με τα ιόντα H⁺ και OH⁻ του διαλύματος στο οποίο βρίσκονται, με αποτέλεσμα τα άκρα των ζωνών τους να μετατοπίζονται κατά 0,059 (Volt) ανά μονάδα αλλαγής του pH του διαλύματος [1].



Σχήμα 1.12: Μεταβολή των ενεργειακών ζωνών του TiO_2 συναρτήσει του pH [1].

4) Εκτός από τις επιφανειακές ιδιότητες του TiO_2 , το pH του διαλύματος μπορεί να επηρεάσει και το σχηματισμό των ριζών υδροξυλίων (OH^\bullet). Οι ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται από την αντίδραση των φωτοπαραγόμενων οπών με ιόντα υδροξυλίου (OH^-). Όπως είναι αναμενόμενο, σε χαμηλές τιμές pH δε σχηματίζονται εύκολα οι ρίζες υδροξυλίου. Αντίθετα σε βασικά διαλύματα, επειδή η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου στην επιφάνεια του TiO_2 , είναι πολύ μεγαλύτερη, σχηματίζονται πολλές ρίζες υδροξυλίου και επομένως αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης [50].



Δηλαδή σε χαμηλές τιμές pH (όξινα διαλύματα) οι οπές αποτελούν τα κύρια οξειδωτικά μέσα, ενώ σε υψηλές τιμές pH (βασικά διαλύματα), τα κύρια οξειδωτικά μέσα είναι οι ρίζες υδροξυλίου.

1.14 ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΟΥΜΕΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Οι αποικοδομούμενες ουσίες που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς ως «θυσιαστήριες ενώσεις» στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι διάφορες οργανικές ή ανόργανες ενώσεις.

Με μία ανασκόπηση στη βιβλιογραφία παρατηρούμε ότι η πλειοψηφία των ερευνητών έχει επικεντρώσει το ερευνητικό της ενδιαφέρον σε μία μεγάλη κατηγορία

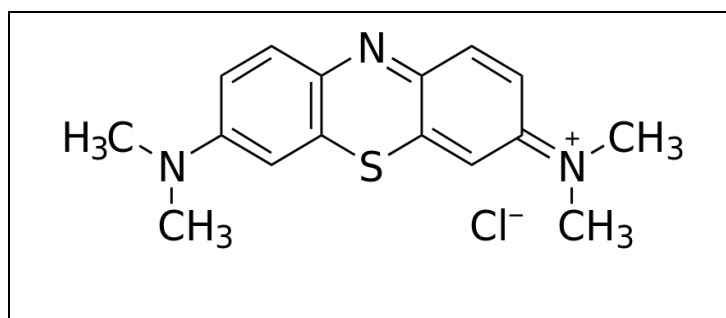
οργανικών ρύπων με σκοπό την πλήρη μελέτη και κατανόηση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού. Η κατηγορία αυτή αναφέρεται στα διαλύματα χρωστικών ουσιών [43].

Οι περισσότεροι ερευνητές επιλέγουν τη μελέτη της αιθανόλης, της μεθανόλης, της γλυκερόλης, και διάφορων χρωστικών (όπως Methylene Blue, Basic Blue 41, Acid Orange 7) ως φωτοδιασπόμενες οργανικές ουσίες. Αυτό συμβαίνει κυρίως επειδή είναι προϊόντα βιομάζας, οπότε βρίσκονται σε αφθονία στα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Αρκετοί είναι και οι ερευνητές που ασχολήθηκαν με τη φωτοδιάσπαση ανόργανων ουσιών, όπως η αμμωνία. Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με τη φωτοδιάσπαση μιας χρωστικής ουσίας, το μπλε του μεθυλενίου (methylene blue,) καθώς και ενός σακχάρου, της γλυκόζης.

1.14.1 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΟΥ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ (MB)

Το μπλε του μεθυλενίου (MB=319,86 g/mol), με διεθνή ονομασία methylthioninium chloride, είναι μία ετεροκυκλική αρωματική χημική ένωση με τύπο $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (Σχήμα 1.10). Σε θερμοκρασία δωματίου έχει τη μορφή σκούρης μπλέ, άοσμης σκόνης, η οποία όταν αναμειχθεί με νερό, δημιουργεί ένα σκούρο μπλέ διάλυμα [51].

Η επιλογή αυτή της χρωστικής βασίστηκε στην εκτεταμένη χρήση της συγκεκριμένης ουσίας στον τομέα της βιομηχανίας χρωμάτων και χαρτιού, αλλά και της υφαντουργίας. Οι βιομηχανίες αυτές συμμετέχουν σε μεγάλο ποσοστό στη ρύπανση του περιβάλλοντος, και συγκεκριμένα των υδάτων, αποτελώντας μία από τις πιο σημαντικές πηγές ρύπανσης.



Σχήμα 1.13: Συντακτική δομή του μπλέ του μεθυλενίου [51]

1.15 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ

Ο ρόλος της προσρόφησης στην απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος μπορεί να μελετηθεί με τη χρήση του κινητικού μοντέλου Langmuir-Hinshelwood [8] σύμφωνα με το οποίο:

- 1) Στην επιφάνεια του TiO_2 , σε κατάσταση ισορροπίας, η ουσία (Methylene Blue) προσροφάται σε ορισμένες δραστικές θέσεις.
 - 2) Η κάθε ενεργή θέση στην επιφάνεια του TiO_2 μπορεί να προσροφήσει μόνο ένα μόριο ουσίας, δηλαδή γίνεται μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειάς του TiO_2 από την προσροφημένη ουσία.
 - 3) Οι ασκούμενες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα γειτονικά προσροφηθέντα μόρια στην επιφάνεια του TiO_2 να είναι αμελητέες.
 - 4) Η αντίδραση προσρόφησης στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη να είναι αντιστρεπτή.
 - 5) Η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη να είναι ομοιογενής
- Σύμφωνα λοιπόν με το πρότυπο Langmuir, υπάρχει ακαριαία αποκατάσταση ισορροπίας ανάμεσα στα μόρια της αντιδρώσας ουσίας στη φάση του ρευστού και στην προσροφημένη κατάσταση.

Σύμφωνα με τη σχέση Langmuir για την προσρόφηση μίας ουσίας από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη (TiO_2) ισχύει:

$$\theta_A = \frac{n_{ads}}{n_o} = \frac{K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad (1)$$

Όπου, θ_A : ο λόγος του αριθμού των θέσεων που έχουν προσροφήσει την αντιδρώσα ουσία προς το συνολικό αριθμό των διαθέσιμων δραστικών θέσεων της επιφάνειας,

n_{ads} : ο αριθμός των προσροφημένων μορίων,

n_o : ο συνολικός αριθμός των διαθέσιμων δραστικών θέσεων της επιφάνειας της τιτανίας,

K_{ads} : η σταθερά προσρόφησης Langmuir (l/mg), δηλαδή η ικανότητα του φωτοκαταλύτη (TiO_2) να προσροφά στις δραστικές του θέσεις την ουσία.

Από την εξίσωση (1) προκύπτει:

$$\frac{n_o}{n_{ads}} = 1 + \frac{1}{K_{ads} C} \quad (2)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση (2)

- αν $K_{ads} C \gg 1$, τότε το κλάσμα $\frac{n_o}{n_{ads}} = 1$, δηλαδή όλες οι δραστικές

θέσεις είναι κατηλειμμένες.

- αν $K_{ads} C \ll 1$, τότε το κλάσμα $\frac{n_o}{n_{ads}} \gg 1$, δηλαδή οι διαθέσιμες ενεργείς θέσεις είναι

περισσότερες από τα προσροφημένα μόρια της ουσίας.

Η ταχύτητα της φωτοκατάλυσης ενός ρύπου δίνεται, σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο Langmuir- Hinshelwood από τη σχέση:

- αν $K_{ads} C \gg 1$ τότε:
$$r = \frac{d(C_o - C)}{dt} = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_A = \frac{k_r K_{ads} C}{1 + K_{ads} C}$$

λύνοντας τη δ.ε
$$\frac{dC}{dt} = -k_r \frac{K_{ads} C}{1 + K_{ads} C}$$

προκύπτει
$$t = \frac{1}{k_r} (C_o - C) - \frac{1}{k_r K_{ads}} \ln \left(\frac{C}{C_o} \right) \quad \text{και} \quad t_{1/2} = \frac{C_o}{2k_r} + \frac{\ln 2}{k_r K_{ads}}$$

- αν $K_{ads} C \ll 1$ τότε
$$r = \frac{d(C_o - C)}{dt} = -\frac{dC}{dt} = k_r K_{ads} C$$

λύνοντας τη δ.ε
$$\frac{dC}{dt} = -k_r K_{ads} C$$

προκύπτει ότι
$$C = C_o e^{-k_r K_{ads} t} \quad \text{και} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_r K_{ads}}$$

όπου r : η ταχύτητα της αντίδρασης (mg/L min)

t : ο χρόνος φωτοβόλησης (min)

$t_{1/2}$: ο χρόνος ημίσειας ζωής της χρωστικής

k_r : η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης

C : η συγκέντρωση του ρύπου (mg/l)

C_o : η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής, και

$$k_{app} = k_r K_{ads}$$

Η γραφική παράσταση του $\ln(C_o/C)$ συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης του φωτοκαταλυτικού συστήματος, μας δίνει μια ευθεία γραμμή, η κλίση της οποίας ισούται με τη φαινόμενη τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης k_{app} . Ισχύει δηλαδή, $\ln(C_o/C) = k_{app} t$.

Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα διαλυμάτων χρωστικών, ως ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ορίζεται είτε ο ρυθμός αποχρωματισμού του διαλύματος μέσω της καταγραφής της απορρόφησης του χρώματος με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους, είτε ο ρυθμός διάσπασης του συνολικού οργανικού φορτίου της αρχικής ένωσης, ή ο ρυθμός παραγωγής του τελικού προϊόντος (CO_2) της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Στην παρούσα εργασία ως

ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης εννοείται ο ρυθμός παραγωγής των τελικών προϊόντων.

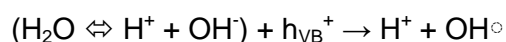
1.15.1 ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ (MB)

Ο μηχανισμός που ακολουθείται κατά τη φωτοκατάλυση των περισσότερων οργανικών ρύπων, άρα και της χρωστικής που εξετάζουμε είναι ο εξής [49]:

1. Απορρόφηση των φωτονίων ($h\nu \geq E_g = 3,2 \text{ eV}$) από την τιτάνια (TiO_2) + $h\nu \rightarrow e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+$

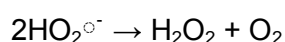
2. Αντίδραση ηλεκτρονίων με οξυγόνο και παραγωγή ριζών σουπεροξειδίου (O_2) + $e_{\text{CB}}^- \rightarrow \text{O}_2^{\bullet -}$

3. Τα ιόντα υδροξυλίου OH^- αντιδρούν με τις σπές παράγοντας ουδέτερες ρίζες υδροξυλίου OH°

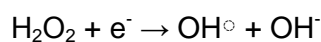


4. Εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου του $\text{O}_2^{\bullet -}$ από τα κατιόντα υδρογόνου $\text{H}^+ \text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\circ$

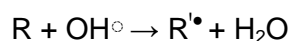
5. Σχηματισμός υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2)



6. Διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και δεύτερη αναγωγή του οξυγόνου



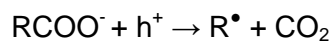
7. Οξειδωση της οργανικής ουσίας από τις ρίζες υδροξυλίου OH°



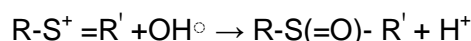
8. Απ' ευθείας οξειδωση της οργανικής ουσίας από την αντίσραση με τις σπές



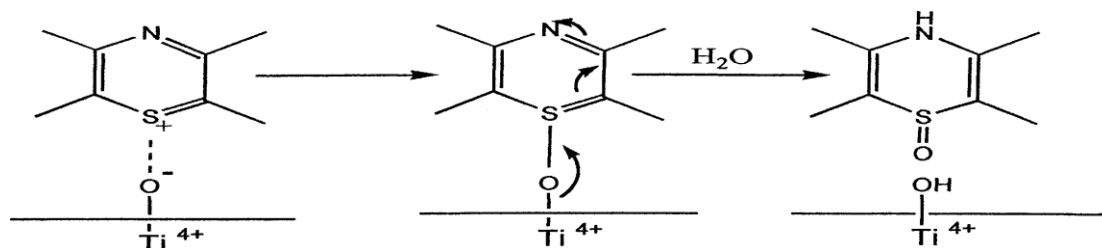
Για παράδειγμα, στο στάδιο (8) οι σπές θα μπορούσαν να αντιδράσουν με τα καρβοξύλια και να παραχθεί διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)



Όπως ήδη αναφέρθηκε, το στάδιο της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη αποτελεί το σημαντικότερο στάδιο της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Στην παρούσα εργασία, το $\text{pH}_{\text{δοτς}} > \text{pH}_{\text{pzc}} = 6,5$ (βασικό περιβάλλον), επομένως η επιφάνεια του TiO_2 φορτίζεται αρνητικά. Έτσι το πρώτο στάδιο της διάσπασης της Methylene Blue περιλαμβάνει την αντίδραση των ριζών OH° με την ενεργό ομάδα της χρωστικής $\text{C-S}^+ = \text{C}$, σύμφωνα με την αντίδραση:



Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.14, το S^+ προσροφάται στις θέσεις TiO^- υπό την επίδραση των ελευθέρων ριζών OH° . Αυτό επιβεβαιώνει και τη θεωρία Langmuir-Hinshelwood, η οποία ισχύει όταν η φωτοκαταλυτική διεργασία γίνεται μέσω της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.



Σχήμα 1.14: Σχηματική απεικόνιση του αρχικού σταδίου της προσρόφησης της χρωστικής στην επιφάνεια του TiO_2 [49].

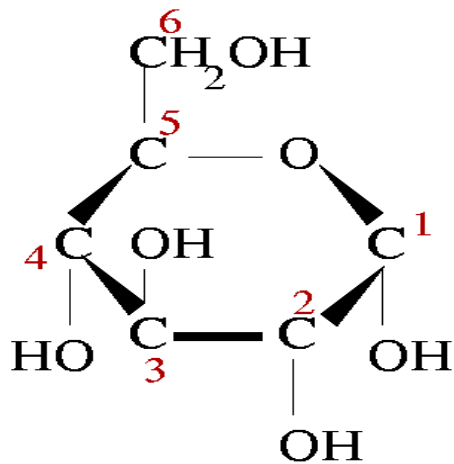
Η φωτοδιάσπαση του μπλε του μεθυλενίου όπως προαναφέρθηκε ευνοείται σε περιβάλλοντα με βασικό pH, αφού είναι αναγωγική ένωση.

1.16 ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΗΣ ΓΛΥΚΟΖΗΣ

Τα σάκχαρα αποτελούν τους βασικότερους «δομικούς λίθους» της βιομάζας, η οποία είναι μία από τις ανερχόμενες και περισσότερο αξιοποιήσιμες, ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Με την προσθήκη σακχάρων στην αντίδραση διάσπασης του νερού, αυξάνεται σημαντικά ο ρυθμός παραγωγής H_2 , το οποίο θεωρείται ένα από τα ιδανικότερα καύσιμα. Στην παρούσα εργασία μελετάται η δυνατότητα αποικοδόμησης της γλυκόζης μέσω της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

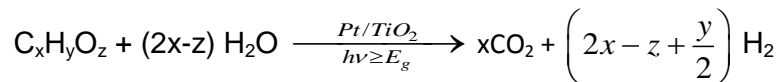
Η γλυκόζη ή δεξτρόζη είναι το πιο διαδεδομένο σάκχαρο. Ανήκει στην κατηγορία των μονοσακχαριτών και συγκεκριμένα στις εξόζες (έχει έξι άτομα άνθρακα). Ο γενικός τύπος της γλυκόζης είναι $C_6H_{12}O_6$ (MB=180g/mol) και αποτελεί την πρωταρχική μητρική οργανική ένωση όλων των οργανικών ενώσεων αφού είναι προϊόν φωτοσύνθεσης, κατά την οποία πραγματοποιείται η μοναδική βιολογική διεργασία της μετατροπής του ανόργανου άνθρακα σε οργανικό [52].

Τα σάκχαρα αποτελούν συστατικά ορισμένων βιομηχανικών αποβλήτων. Η γλυκόζη, σε μια φωτοηλεκτροκαταλυτική διεργασία, δρα ως θυσιαστήρια ένωση για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών.



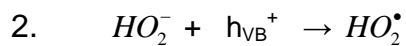
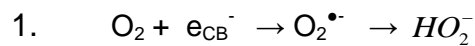
Σχήμα 1.15: Συντακτικός τύπος της γλυκόζης [52].

Η συνολική αντίδραση της αποικοδόμησης των σακχάρων γενικά μπορεί να περιγραφεί με την ακόλουθη γενική εξίσωση:

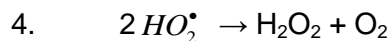
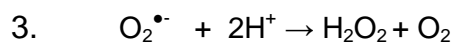


Ο πιθανός μηχανισμός που ακολουθείται κατά τη φωτοκατάλυση της γλυκόζης είναι ο εξής [53]:

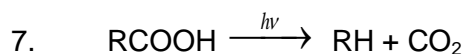
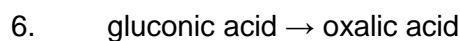
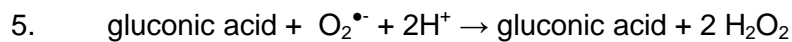
Το οξυγόνο το οποίο παράγεται από τη διάσπαση του νερού, μπορεί να σχηματίζει ρίζες σουπεροξειδίου ($O_2^{\bullet-}$) και/ή ρίζες υδροϋπεροξειδίου (HO_2^{\bullet}):



Οι ρίζες αυτές είτε αυτοοξειδώνονται:



Είτε προκαλούν την οξείδωση της γλυκόζης



Βιβλιογραφία

[1] Αντωνιάδου Μαρία, PhD, Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες/οργανικές διατάξεις, 2012, Πάτρα.

[2] P. Lianos, The concept of the photofuel cell: a review of re-emerging research field, Journal of Hazardous Materials, 185 (2011) 575-590.

- [3] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [4] Kondarides D. I., *Photocatalysis Encyclopedia of life support systems (EOLSS)*.
- [5] N. Getoff, *Photoelectrochemical and photocatalytic methods of hydrogen production: a short review*, *Int. J. Hydrogen Energy* 15 (1990) 407-417.
- [6] T. Kawai, T. Sakata, *Photocatalytic decomposition of gaseous water over TiO₂ and TiO₂-RuO₂ surfaces*, *Chem. Phys. Lett.* 72 (1980) 87-89.
- [7] E. Borganello, J. Kiwi, M. Gratzel, E. Pelizeti, M. Visca, *Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles*, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2996-3002.
- [8] V. M. Daskalaki, D. I. Kondarides, *Efficient production by photoinduced reforming of glycerol at ambient conditions*, *Catal. Today* 144 (2009) 75-80.
- [9] Seeker K., *Semiconductor Physics: An introduction* by Springer.
- [10] Wikipedia: the free encyclopedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Semiconductor>
- [11] Mills A., Le Hunte S., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 1.
- [12] Στρατάκη Νικολέτα, PhD, Σύνθεση νανοκρυσταλλικών ημιαγωγίμων οξειδίων, χαρακτηρισμός και μελέτη των εφαρμογών τους στη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του ύδατος, 2009, Πάτρας.
- [13] Maheshwar S., *Photoelectrochemistry, Chapter 4, The Photoelectrochemistry of Semiconductor /Electrolyte Solar Cells*].
- [14] Linsebigler, A. L. Lu G. Q., Yates J.T., *Photocatalysis on TiO₂ surfaces principles, mechanisms and selected results*, *Chemical Reviews* 95 (1995) 735.
- [15] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. C. Sorrell, *Photoelectrochemical hydrogen generation from water splitting using solar energy. Materials- related aspects*, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 991-1022.
- [16] A. Patsoura, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Enhancement of photoinduced hydrogen production from irradiated Pt/TiO₂ suspensions with simultaneous degradation of azo-dyes*, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 171-179.
- [17] H. Ueno, J. Nemoto, K. Ohnuki, M. Horikawa, M. Hoshino, M. Kaneko, *Photoelectrochemical reaction of biomass related compounds in a biophotochemical cell comprising a nanoporous TiO₂ film photoanode and an O₂-reducing cathode*, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1897-1905.
- [18] T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, *Chem. Lett.* (1974) 897.
- [19] A. Fujishima, K. Kohayakawa, K. Honda, *J. Electrochem. Soc.* 12 (1975) 1478.
- [20] N. A. Kelly, T. L. Gibson, *Int. Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1658.
- [21] O. N. Srivastava, R. K. Karn, Misra, *Int. Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 495.

- [22] H. Ueno, J. Nemoto, K. Ohnuki, M. Horikawa, M. Hoshino, M. Kaneko, Photoelectrochemical reaction of biomass related compounds in a biophotochemical cell comprising a nanoporous TiO₂ film photoanode and an O₂ reducing cathode, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1897-1905.
- [23] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 991.
- [24] T. H. Kim, M. Saito, M. Matsuoka, S. Tsukada, K. Wada, M. Anpo, Photocatalytic oxidation of ethanethiol on a photoelectrochemical circuit system consisting of a rod-type TiO₂ electrode and a silicon solar cell, *Res. Chem. Intermed.* 35 (2009) 633-642.
- [25] E. L. Miller, R. E. Rocheleau, X. M. Deng, Design considerations for a hybrid amorphous silicon /photoelectrochemical multijunction cell for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 615-623.
- [26] J. Brillet, M. Cornuz, F. L. Formal, J.-H. Yum, M. Gratzel, K. Sivula, Examining architectures of photoanode-photovoltaic tandem cells for solar water splitting, *J. Mater. Res.* 25 (2010) 17-24.
- [27] M. Antoniadou, P. Lianos, Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a photofuel cell, *Appl. Catal., B: Environ.* 99 (2010) 307-313.
- [28] Θεόδωρος Γ. Σωτηρούδης, Ελεύθερες ρίζες, οξειδωτικά και υγεία, Ινστιτούτο Ερευνών και Βιοτεχνολογίας (IBEB), Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών.
- [29] Wang., et al. Large- area SnO₂:F thin films by offline APCVD, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1262.
- [30] Ji W. W., et al., A new type counter electrode for Dye- sensitized solar cells, *Sci. China Ser. Et- Tech Sci.* 52 (2009) 1923.
- [31] Baowan D., Triampo W., Triampo D., Encapsulation of TiO₂ nanoparticles into single-walled carbon nanotubes, *New J. Phys.* 11 (2009) 093011.
- [32] K. Y. Jung, S.B. Park, *J. Photochem. Photobiol. A* 127 (1999) 117.
- [33] Bahnemann D., Henglein A., Lilie J. and Spanhel L., *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 709.
- [34] B., Tryba, M. Piszcz, A. W. Morawski, Photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ Composites, *International Journal of photoenergy*, 2009.
- [35] J. Z. Ou, R. A. Rani, S. Balendhran, A. S. Zoofakar, M. R. Field, S. Zhuiykov, A. P. Mullane, K. K. Kalantar-zadeh, Anodic formation of a three-dimensional nanoporous WO₃ film and its photocatalytic property, *E. Communications* 27 (2013) 128-132.
- [36] A. J. Nozic, R. Memming, Physical chemistry of semiconductor- liquid interfaces, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13061-13078.

- [37] A. Fujishima, T. Kato, E. Maekawa, K. Honda, Mechanism of the current doubling effect. I. The ZnO photoanode in aqueous solution of sodium formate, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 1671-1674.
- [38] F. Le Formal, M. Gratzel, K. Sivula, Controlling photoactivity in ultrathin hematite films for solar water-splitting, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 1099-1107.
- [39] J. S. Jang, U. A. Joshi, J. S. Lee, Solvothermal synthesis of CdS nanowires for photocatalytic hydrogen and electricity production, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13280-13287.
- [40] G. Dukovic, M. G. Merkle, J. H. Nelson, S. M. Hughes, A. P. Alivisatos, Photodecomposition of Pt on colloidal CdS and CdSe/CdS semiconductor nanostructures, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4306-4311.
- [41] N. Kakuta, K. H. Park, M. F. Finlayson, A. Ueno, A.J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, S. E. Webber, J. M. White, Photoassisted hydrogen production using visible light and coprecipitated ZnS-CdS without a noble metal, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 732-734.
- [42] X. M. Song, J. M. Wu, M. Yan, Distinct visible light response of composite films with CdS electrodeposited on TiO₂ nanorod and nanotube arrays, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 2203-2206.
- [43] Μπούρας Παναγιώτης, PhD, Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές, 2007, Πάτρα.
- [44] K. Schankar, J. I. Basham, N. K. Allam, O. K. Varghese, G. K. Mor, X. Feng, M. Paulose, J. A. Seabold, K. S. Choi, C. A. Grimes, Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6327-6359.
- [45] Fox M. A., Dulay M., Heterogenous Photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341-357.
- [46] Kay, A., Gratzel, M. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 44 (1996) 99.
- [47] S. Bae, J. Kang, E. Shim, J. Yoon, H. Joo, Correlation of electrical and physical properties of photoanode with hydrogen evolution in enzymatic photoelectrochemical cell, *J. Power Sources* 179 (2008) 863-869.
- [48] M. Matsuoka, M. Kitano, S. Fukumoto, K. Iyatani, M. Takeuchi, M. Anpo, The effect of the hydrothermal treatment with aqueous NaOH solution on the photocatalytic and photoelectrochemical properties of visible light-responsive TiO₂ thin films. *Catal. Today* 132 (2008) 159-164.
- [49] Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.
- [50] Konstantinou I.K., Albanis T. A., *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 1.

[51] http://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue.

[52] wikipedia: the free encyclopedia, <http://el.wikipedia.org/wiki/>.

[53] Πατσούρα Αλεξία, PhD, Ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτών και αντιδραστήρων για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας, 2007, Πάτρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΤΗΣ ΑΝΟΔΟΥ ΚΑΙ ΤΗΣ ΚΑΘΟΔΟΥ

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 1.8.1, ο ημιαγωγός (TiO_2) εναποτίθεται σε γυάλινα αγώγιμα υποστρώματα, στην επιφάνεια των οποίων υπάρχει ένα ηλεκτροαγώγιμο υμένιο. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε ένα υμένιο από διοξειδίο του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου $\text{SnO}_2\text{:F}$ (Fluorine Tin Oxide, FTO).

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του ηλεκτροδίου της ανόδου αποτελείται από τα εξής στάδια [1]:

1) Καθαρισμός υποστρωμάτων: το στάδιο αυτό περιλαμβάνει τη διαδοχική έκπλυση των γυάλινων υποστρωμάτων αρχικά με νερό και σαπούνι, ώστε να απομακρυνθεί η σκόνη και άλλα υπολείμματα. Στη συνέχεια έγινε καθαρισμός με οινόπνευμα και απεσταγμένο νερό, ώστε να αφαιρεθούν άλατα και λίπη από την επαφή με τα χέρια μας. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε ανόπτηση στους 150°C για περίπου μισή ώρα με σκοπό να αποσυντεθούν οι διάφορες οργανικές ουσίες. Τέλος χρησιμοποιήθηκε συσκευή υπερήχων για περίπου τρία λεπτά, επιτυγχάνοντας έτσι καθαρισμό σε μικροσκοπικό επίπεδο.

2) Παρασκευή διαλύματος: Για την παρασκευή «πάστας» TiO_2 χρησιμοποιήθηκε κεραμικό γουδί, στο οποίο τοποθετήθηκαν 3gr νανοδομημένης σκόνης TiO_2 (80% ανατάσης-20% ρουτίλιο) με την εμπορική ονομασία Degussa P-25 (μέσο μέγεθος νανοσωματιδίων 25 nm περίπου). Στη συνέχεια προστέθηκαν 0,7 ml διαλύματος νιτρικού οξέως (HNO_3) (1,5M)

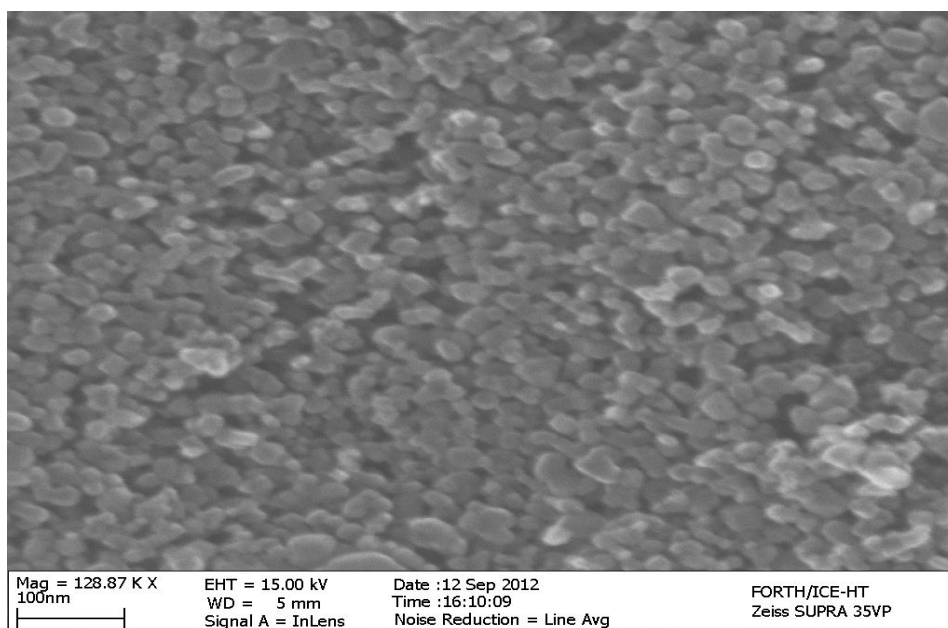
και ξεκινήσαμε το άλεσμα. Κατά τη διάρκεια του αλέσματος προστέθηκαν σταδιακά 4 ml απεσταγμένου νερού καθώς και πέντε σταγόνες υγρού Triton X-100. Μετά από αρκετή ώρα αλέσματος το διάλυμα είναι έτοιμο για απόθεση στο γυάλινο υπόστρωμα FTO. Η προσθήκη του νερού βοηθά στον έλεγχο του ιξώδους του διαλύματος, ενώ το συνεχές άλεσμα βοηθά στην ανάμιξη των υλικών ώστε να παραχθεί μία ομογενής και ομοιόμορφη πάστα. Το Triton X-100 βοηθά ώστε να μειωθεί η επιφανειακή τάση του νερού και να γίνει πιό εύκολα το άπλωμα της πάστας. Επίσης, συμβάλλει στη μείωση των ρωγμών που προκαλούνται στο υμένιο από την εξάτμιση των υγρών συστατικών του μίγματος. Το στάδιο αυτό είναι το σημαντικότερο όλων, αφού η σωστή παρασκευή της πάστας, με τις επιθυμητές ιδιότητες διευκολύνει την επίστρωση του υμενίου στο υπόστρωμα.

3) Κατασκευή ηλεκτροδίων TiO_2 : στο στάδιο αυτό γίνεται η εναπόθεση της πάστας στην αγώγιμη πλευρά του υποστρώματος με την τεχνική doctor-blade. Αρχικά γίνεται

έλεγχος της αγωγιμής επιφάνειας με ένα πολύμετρο και στη συνέχεια με τη χρήση μονωτικής ταινίας δημιουργείται ένα πλαίσιο πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα, ώστε το υμένιο του TiO_2 να έχει τις επιθυμητές διαστάσεις. Εν συνεχεία, γίνεται απόθεση μικρής ποσότητας πάστας στη μία άκρη του πλαισίου και με τη χρήση μίας πλαστικής λεπίδας γίνεται η εναπόθεση του διαλύματος γλιστρώντας πάνω στη μονωτική ταινία. Το πάχος του υμενίου καθορίζεται από το πάχος της μονωτικής ταινίας, από την ποσότητα του διαλύματος που τοποθετείται στο υπόστρωμα πριν την επίστρωση, αλλά και από τη συγκέντρωσή του. Αφού στεγνώσει η πάστα αφαιρούνται οι μονωτικές ταινίες και τα υμένια εισάγονται στο φούρνο για μισή ώρα στους 450°C . Το πάχος των υμενίων είναι περίπου $1,5\text{-}2\ \mu\text{m}$.



Σχήμα 2.1: Ηλεκτρόδιο ανόδου με υμένιο TiO_2 .

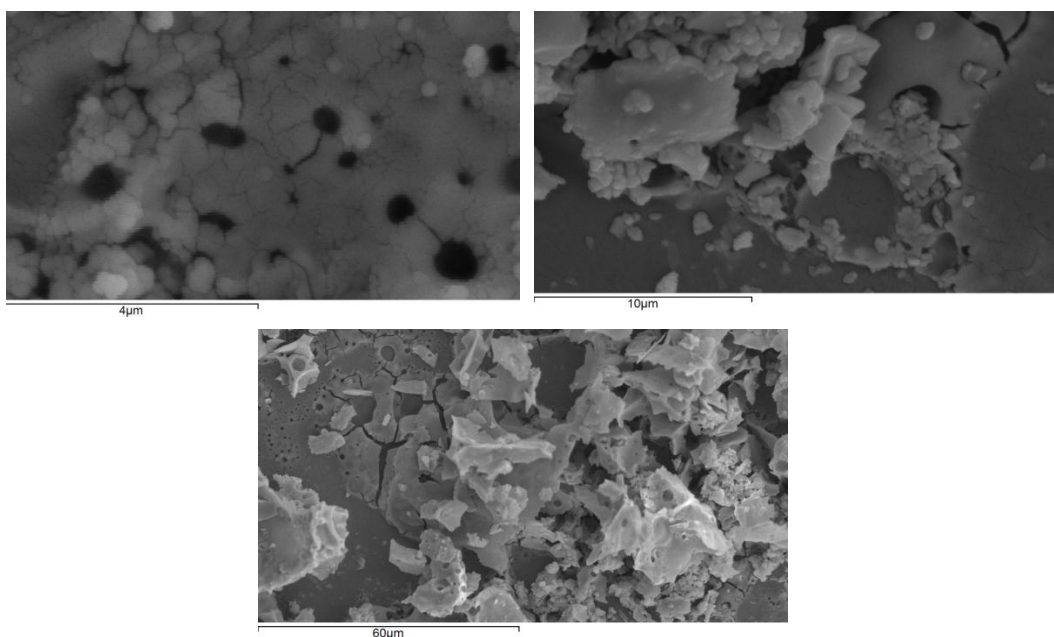


Σχήμα 2.2: Εικόνα SEM για το υμένιο TiO_2 (μέγεθος νανοσωματιδίων $15\text{-}80\ \text{nm}$) [1].

4) Κατασκευή ηλεκτροδίων WO_3 : Τα ηλεκτρόδια με επίστρωση υμενίου WO_3 (Σχήμα 2.3) κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο του ψεκασμού. Πραγματοποιήθηκε καθαρισμός των γυάλινων υποστρωμάτων (όπως στο στάδιο 1), και στη συνέχεια παρασκευάστηκε το διάλυμα WO_3 . Το διάλυμα αυτό περιέχει 0,36 gr σκόνης WO_3 , 10 ml H_2O_2 (οξυζενέ) και 10 ml H_2O απεσταγμένο. Τα συστατικά αυτά αναδεύθηκαν για μία ώρα, στη συνέχεια το διάλυμα θερμάνθηκε στους $80^\circ C$ και υπέστη δίμηνη ωρίμανση. Η επίστρωση της πάστας WO_3 έγινε με τη χρήση αερογράφου από απόσταση 21 cm. Στο ηλεκτρόδια στο οποίο αναγράφεται ο συμβολισμός L_2 έγινε ένας ψεκασμός, ενώ σε αυτό που αναγράφεται ο συμβολισμός L_4 έγιναν τέσσερις ψεκασμοί. Το πάχος των υμενίων WO_3 είναι μέχρι $1\mu m$ για το ηλεκτρόδιο L_2 , ενώ για το ηλεκτρόδιο L_4 το πάχος είναι μέχρι $4\mu m$.

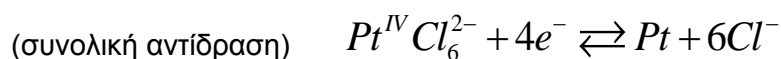
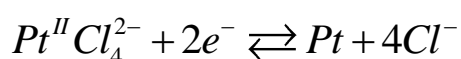
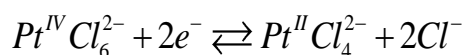


Σχήμα 2.3: Ηλεκτρόδιο ανόδου με υμένιο WO_3



Σχήμα 2.4: Εικόνες SEM για το υμένο WO_3 .

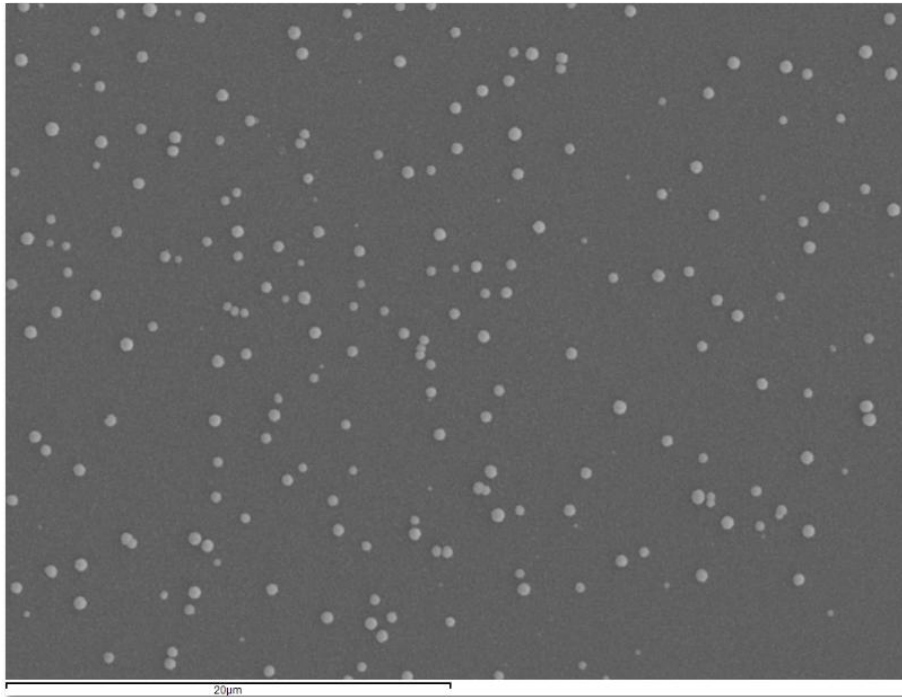
5) Κατασκευή αντιηλεκτροδίων: Η μέθοδος με την οποία παρασκευάστηκαν τα αντιηλεκτρόδια ονομάζεται ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition). Τα γυάλινα υποστρώματα είναι τα ίδια ακριβώς με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για τα ηλεκτρόδια της ανόδου. Αρχικά γίνεται ο καθαρισμός των υποστρωμάτων όπως ακριβώς περιγράφηκε στο στάδιο 1. Στη συνέχεια το υπόστρωμα βυθίζεται μέσα σε υδατικό διάλυμα H_2PtCl_6 συγκέντρωσης 0,002 M. Με την εφαρμογή μιας διαφοράς δυναμικού ($\Delta V = -400$ mV, και πυκνότητα ρεύματος $J = 0,5$ mA/cm² για 40 sec) μεταξύ του υποστρώματος (κάθοδος) και του αντιηλεκτροδίου (άνοδος), που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι η Pt, σχηματίζεται το υμένιο στην κάθοδο, λόγω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής μεταξύ ηλεκτρολύτη (H_2PtCl_6) και ηλεκτροδίων. Η ηλεκτροαπόθεση της πλατίνας (Pt) από το χλωροπλατινικό οξύ περιλαμβάνει τις τρεις ακόλουθες αντιδράσεις [2]:



Η επιφάνεια του υποστρώματος πάνω στην οποία γίνεται ο σχηματισμός του υμενίου είναι αγωγίμη. Τα υμένια που παρασκευάζονται με αυτόν τον τρόπο έχουν κρυσταλλική δομή. Βασικό ρόλο στη διαδικασία αυτή παίζει ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η απόθεση (250 mV/s) και η θερμοκρασία.



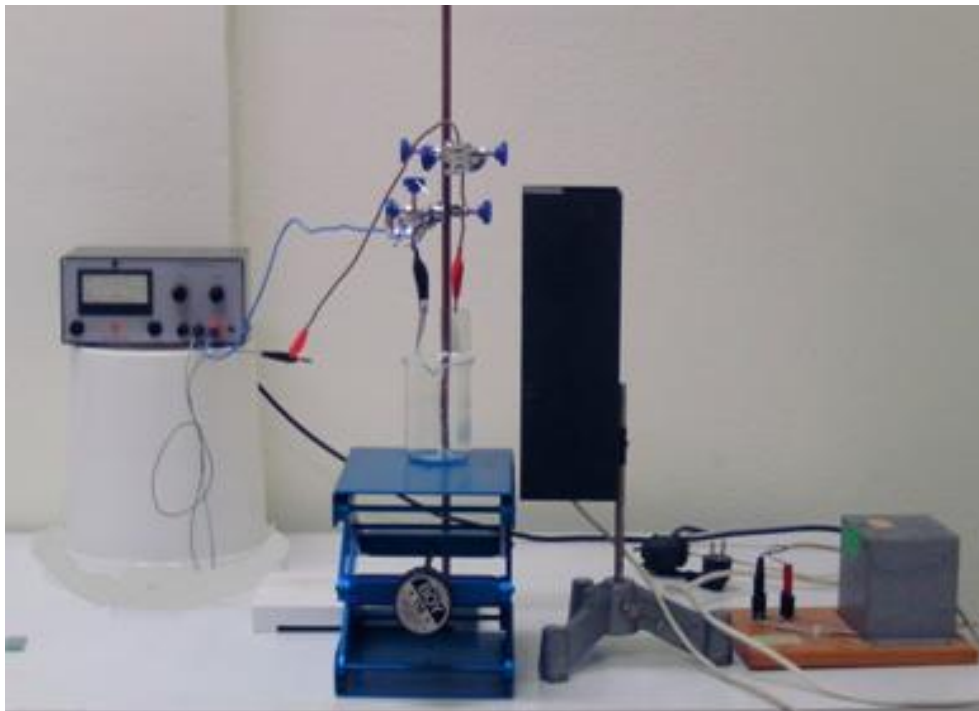
Σχήμα 2.5: Αντιηλεκτρόδια με επίστρωση Pt.



Σχήμα 2.6: Εικόνα SEM για το ηλεκτρόδιο της Pt [1].

2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ- ΜΕΘΟΛΟΓΙΑ

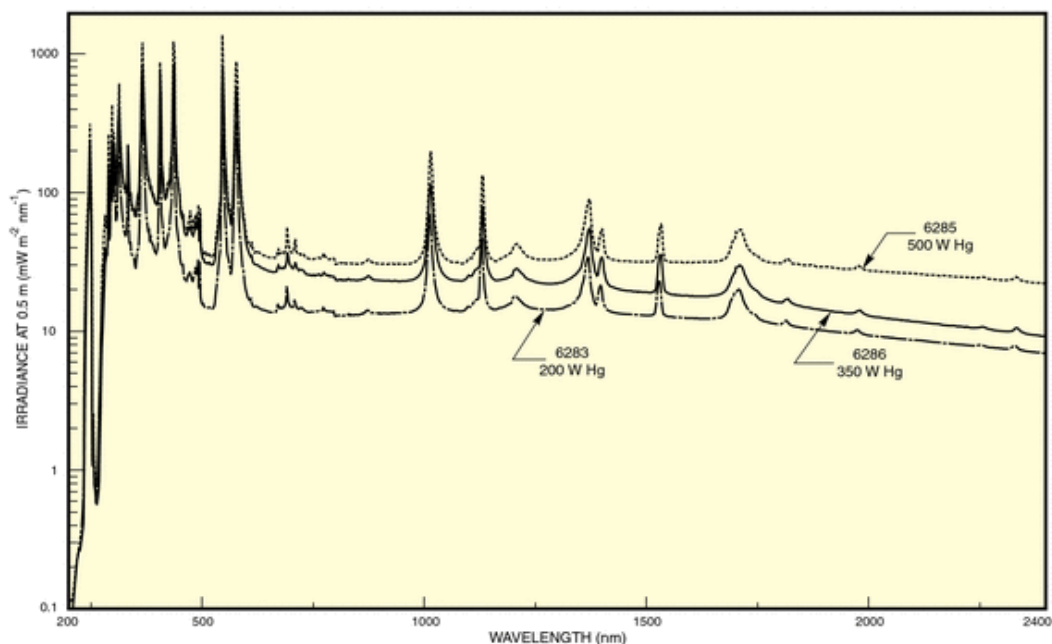
Για την κατασκευή της πειραματικής διάταξης χρησιμοποιήθηκαν τα εξής:



Σχήμα 2.7: Πειραματική διάταξη.

- Ποτήρι ζέσεως.
- Βάση ώστε να στερεώνονται τα καλώδια που συγκρατούν τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου.
- Πηγή τάσης συνεχούς ρεύματος.
- Λάμπα υδραργύρου (Hg) (OSRAM, 125 W) με προστατευτικό κάλυμμα.
- Τροφοδοτικό της λάμπας Hg.

Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 1.13 για την επίτευξη εσωτερικής αγωγιμότητας σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί, στο υδατικό διάλυμα προστίθεται ηλεκτρολύτης, ο οποίος στην παρούσα εργασία είναι το καυστικό νάτριο (NaOH). Οι φωτοαποικοδομούμενες ουσίες που εξετάστηκαν είναι η χρωστική Methylene Blue και η γλυκόζη.



Σχήμα 2.8: Φασματική κατανομή λάμπας Hg [6].

2.3 ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ METHYLENE BLUE

Παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο υδατικά διαλύματα NaOH τεσσάρων διαφορετικών συγκεντρώσεων, με ίδια συγκέντρωση Methylene Blue (MB). Στόχος είναι η σύγκριση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας για διαφορετικές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

Τα υδατικά διαλύματα που παρασκευάστηκαν είχαν τις εξής συγκεντρώσεις:

- 1) Υδατικό διάλυμα 0,01 M NaOH (pH=12,62) με 20 mg/L Methylene Blue.
- 2) Υδατικό διάλυμα 0,1 M NaOH (pH=13,99) με 20 mg/L Methylene Blue.
- 3) Υδατικό διάλυμα 0,4 M NaOH (pH>14) με 20 mg/L Methylene Blue.
- 4) Υδατικό διάλυμα 0,8 M NaOH (pH>14) με 20 mg/L Methylene Blue.

Τα πρότυπα διαλύματα, αμέσως μετά την παρασκευή τους και πριν την έναρξη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας παρέμειναν στο σκοτάδι για 15 λεπτά περίπου.

Κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία για κάθε ένα διάλυμα:

- 1) Μετά την παρασκευή του διαλύματος, μετράται το pH, η θερμοκρασία του διαλύματος καθώς και η συγκέντρωσή του στα 590 nm.
- 2) Γίνεται λήψη δείγματος από το διάλυμα και μετράται η συγκέντρωσή του με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου στα 590 nm.
- 3) Στη βάση ρυθμιζόμενου ύψους τοποθετείται το ποτήρι ζέσεως το οποίο περιέχει 150 ml υδατικού διαλύματος.
- 4) Βυθίζονται τα δύο ηλεκτρόδια (της ανόδου και της καθόδου) στο διάλυμα και ευθυγραμμίζεται το ηλεκτρόδιο της ανόδου με τη λάμπα Hg, ώστε να φωτοβολείται το υμένιο TiO₂.
- 5) Ρυθμίζεται η τάση στα 3 V και φωτοβολείται το ποτήρι ζέσεως με τη λάμπα Hg.
- 6) Ανά μισή ώρα λαμβάνονταν δείγματα των 3 mL υδατικού διαλύματος από το φωτοαντιδραστήρα ώστε να μετρηθεί η συγκέντρωσή του MB. Επίσης, μετρίτο η θερμοκρασία και το pH στο ποτήρι ζέσεως. Ταυτόχρονα, ανά μισή ώρα γινόταν λήψη δείγματος από το πρότυπο διάλυμα, ώστε να μετρηθεί η συγκέντρωσή του. Αυτό είχε σαν στόχο να συγκριθεί η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος με και χωρίς φωτοκατάλυση. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε 8 φορές.

2.4 ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΓΛΥΚΟΖΗΣ

Τα υδατικά διαλύματα που παρασκευάστηκαν είχαν τις εξής συγκεντρώσεις:

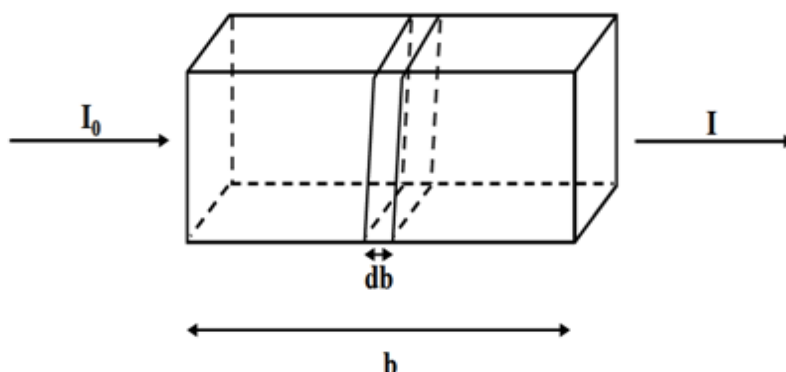
- Υδατικό διάλυμα 0,01 M NaOH (pH=11,54) με 250 mg/L γλυκόζης.
- Υδατικό διάλυμα 0,1 M NaOH (pH=12,57) με 250 mg/L γλυκόζης.

Για τις πειραματικές μετρήσεις ακολουθήθηκαν τα έξι στάδια που πραγματοποιήθηκαν και στη φωτοδιάσπαση της χρωστικής Methylene Blue.

2.5 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ

Για τις μετρήσεις απορρόφησης των υμενίων TiO₂ χρησιμοποιήθηκε συσκευή φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους (HITACHI U-100 spectrophotometer), η βασική λειτουργία της οποίας στηρίζεται στο νόμο των Beer-Lambert για την οπτική

απορρόφηση ενός υλικού [3,4]. Η ποσοτικοποίηση της απορρόφησης γίνεται με τη μέτρηση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα που είναι υπό μελέτη.



Σχήμα 2.9: Μεταβολή της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας κατά τη διέλευση από υλικό πάχους db [4].

Η μείωση της έντασης της ακτινοβολίας κατά τη διέλευση από ένα δείγμα περιγράφεται ποσοτικά από δύο ξεχωριστούς αλλά σχετιζόμενους όρους. Τη διαπερατότητα και την απορροφικότητα. Διαπερατότητα (T) είναι ο λόγος της έντασης της ακτινοβολίας (I) που εξέρχεται από το δείγμα, προς την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (I_0).

$$T=I/I_0 \quad (1)$$

Η μείωση της ακτινοβολίας κατά τη διέλευση από ένα δείγμα οδηγεί σε διαπερατότητα μικρότερη του 1. Η εξίσωση (1) δεν παρέχει πληροφορίες σχετικά με τους παράγοντες που οδηγούν στη μείωση αυτή, παρά μόνο καταγράφει την παρατηρούμενη μείωση. Εκτός από την απορρόφηση, στη μείωση της ακτινοβολίας συμβάλλουν ακόμη φαινόμενα όπως η ανάκλαση και η σκέδαση της ακτινοβολίας. Η απαλοιφή αυτών των παρεμποδίσεων γίνεται με τη χρήση ενός δείγματος αναφοράς το οποίο δεν περιέχει τα χημικά στοιχεία του δείγματος που απορροφούν. Η απορρόφηση του δείγματος αναφοράς μετρείται και αφαιρείται από την απορρόφηση του δείγματος. Ως I_0 τελικά λαμβάνεται η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα αναφοράς.

Σύμφωνα με το **νόμο του Beer**: η ποσότητα του φωτός που απορροφάται από μία ουσία είναι ανάλογο προς τη μοριακή συγκέντρωση c της ουσίας. Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία περνά μέσα από ένα διάλυμα, η ένταση του φωτός ελαττώνεται εκθετικά καθώς η συγκέντρωση του διαλύματος αυξάνεται.

Σύμφωνα με το **νόμο του Lambert**: η ποσότητα του φωτός που απορροφάται από μία ουσία είναι ανεξάρτητη από την έντασή του. Επίσης, κάθε στρώμα διαλύματος (db) απορροφά το ίδιο ποσοστό του διερχόμενου φωτός.

Ο συνδυασμός των νόμων Beer-Lambert εκφράζεται μαθηματικά ως εξής:

$$I = I_0 e^{-\epsilon b c} \quad (2)$$

Όπου c : η συγκέντρωση του διαλύματος,

ϵ : ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης,

b : το μήκος της διαδρομής που διατρέχει η δέσμη μέσα στην κυψελίδα.

Εναλλακτικά η μείωση της ακτινοβολίας εκφράζεται με το μέγεθος της απορρόφησης (absorbance) (A) ή αλλιώς οπτικής πυκνότητας, η οποία περιγράφεται από τη σχέση:

$$A = -\log T = -\log (I/I_0) = \log (I_0/I) \quad (3)$$

Η γραφική παράσταση της απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συνιστά το φάσμα απορρόφησης του δείγματος. Ανάμεσα στην απορρόφηση (A) και τη συγκέντρωση ενός υλικού (c) που απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υπάρχει η παρακάτω σχέση:

$$A = \epsilon b c \quad (4)$$

Η σχέση αυτή δείχνει ότι η απορρόφηση A του δείγματος (π.χ. διαλύματος) είναι ανάλογη της συγκέντρωσης c του δείγματος που βρίσκεται σε λεπτή κυψελίδα μήκους b . Ο παράγοντας ϵ είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης εξαρτώμενος από το μήκος κύματος λ .

Το διάγραμμα απορρόφησης (A)-συγκέντρωσης (c) έχει γραμμική μορφή εφόσον πληρούνται οι παρακάτω προϋποθέσεις:

- 1) Η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική.
- 2) Η μέτρηση γίνεται σε εκείνο το μήκος κύματος όπου το διάλυμα παρουσιάζει τη μέγιστη απορρόφηση.
- 3) Δεν πρέπει να υπάρχει ιονισμός ή διάσπαση της διαλυμένης ουσίας ανάλογα με τη συγκέντρωση ή το χρόνο.
- 4) Το διάλυμα να μην έχει υψηλή συγκέντρωση ώστε να δίνει έντονο χρώμα. Ο νόμος των Beer-Lambert ισχύει μέχρι κάποια μέγιστη τιμή συγκέντρωσης η οποία εξαρτάται από την ουσία.
- 5) Να έχει γίνει πρότυπος καμπύλη (standard curve) που να δίνει τη σχέση απορρόφησης-συγκέντρωσης.

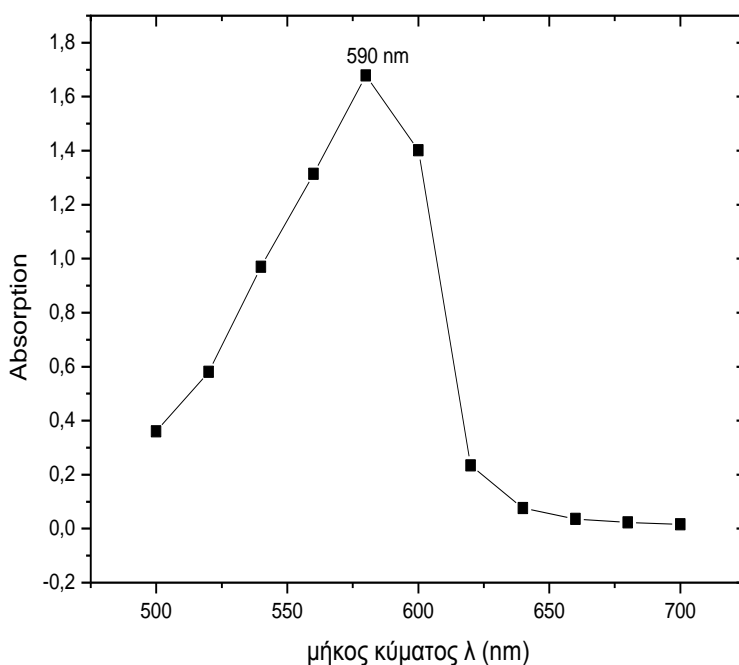
Η απορρόφηση είναι ιδιότητα προσθετική. Αν σε ένα δείγμα απορροφούν n χημικά είδη σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος, η συνολική απορρόφηση είναι το άθροισμα των επιμέρους απορροφήσεων:

$$A = b \sum_i^n \epsilon_i c_i \quad (5)$$

Συνήθως τα φασματοφωτόμετρα ορατού-υπεριώδους (UV/vis) χρησιμοποιούν δύο λυχνίες με διαφορετική φασματική απόκριση καλύπτοντας μήκη κύματος από 190 μέχρι 900 nm.

2.6 ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΑΤΟΥ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ METHYLENE-BLUE

Το φάσμα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους της χρωστικής Methylene-blue (Σχήμα 2.6) ελήφθη με κυψελίδα χαλαζία από τα 500-700 nm σε υδατικό διάλυμα της χρωστικής με συγκέντρωση $C_0=20$ mg/L και $pH=9,1$.



Σχήμα 2.10: Φάσμα απορρόφησης υδατικού διαλύματος Methylene Blue συγκέντρωσης $C_0=20$ mg/L.

2.7 ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΓΛΥΚΟΖΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Η μέθοδος του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD) εκφράζει την ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται για τη χημική οξείδωση των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στα νερά, σε ανόργανα παράγωγα. Κατά συνέπεια αποτελεί μια έμμεση μέτρηση της ποσότητας των οργανικών ενώσεων στο νερό. Ο προσδιορισμός του COD βασίζεται στην επίδραση ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου, για την οξείδωση όλων των οργανικών ενώσεων σε

διοξειδίο του άνθρακα (CO_2) και νερό. Το ισχυρό αυτό οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι το διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στην παρούσα εργασία αναφέρεται σε κλίμακα από 15-300 mg/L COD. Η διαδικασία περιλαμβάνει τα εξής στάδια [5]:

- 1) Ανοίγουμε το σύστημα θέρμανσης του COD (spectroquant TR 620 της MERCK), το οποίο αποτελείται από το ηλεκτρικό θερμαντικό σώμα και διαμορφωμένες θέσεις για την τοποθέτηση των εργαστηριακών φιαλιδίων (24 θέσεων), για λειτουργία στους 148°C (προθέρμανση).
- 2) Βγάζουμε το καπάκι από δύο φιαλίδια.
- 3) Προσθέτουμε στο πρώτο φιαλίδιο (το οποίο περιέχει το οξειδωτικό μέσο και τον καταλύτη) με μία πιπέτα 2 mL αποσταγμένο νερό (τυφλό δείγμα)
- 4) Προσθέτουμε στο δεύτερο φιαλίδιο με μία πιπέτα 2 mL από το δείγμα το οποίο έχει φωτοκαταλυθεί.
- 5) Καπακώνουμε τα φιαλίδια και τα αναδεύουμε για να αναμιχθούν.
- 6) Τοποθετούμε τα φιαλίδια στον προθερμασμένο COD Reactor και τα ζεσταίνουμε για 120 λεπτά.
- 7) Κλείνουμε το σύστημα θέρμανσης και περιμένουμε για 20 λεπτά να κρυώσουν τα φιαλίδια μέχρι να φτάσουν τους 120°C .
- 8) Αναδεύουμε κάθε φιαλίδιο αρκετές φορές όσο είναι ακόμα ζεστά και στη συνέχεια τα τοποθετούμε σε ένα στατό για να κρυώσουν σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά.
- 9) Μετράμε τη συγκέντρωση του δείγματος (mg/L) στο φασματοφωτόμετρο (spectroquant NOVA 60 της MERCK).
- 10) Ακολουθούμε τα ίδια βήματα και για τα υπόλοιπα δείγματά μας.



Σχήμα 2.11: Φασματοφωτόμετρο και σύστημα θέρμανσης (COD Reactor).

Βιβλιογραφία

- [1] Συρροκώστας Γιώργος, PhD, Μελέτη και Παρασκευή ευαισθητοποιημένων ηλεκτροχημικών κυψελίδων-οργανικά Φ/Β, 2012, Πάτρα].
- [2] A. M. Feltham, M. Spiro, Platinized platinum electrodes, Chemical Reviews (1971) 71.
- [3] Pecsok R. L., Shields L. D., Cairms T., Mc William I. G., "Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση", Σ. Βολιώτης (απόδοση στα ελληνικά), 2^η Έκδοση, Αθήνα, 1980.
- [4] Στρατάκη Νικολέτα, PhD, Σύνθεση ναοκρυσταλλικών ημιαγωγίμων οξειδίων, χαρακτηρισμός και μελέτη των εφαρμογών τους στη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του ύδατος, 2009, Πάτρα.
- [5] Apha, Awwa, Wef, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition, American Public Health Association, Washington, DC, 1998.
- [6] The Newport resource, http://www.newport.com/200---500-W-Hg-Research-Arc-Sources/378044/1033/info.aspx#tab_Overview

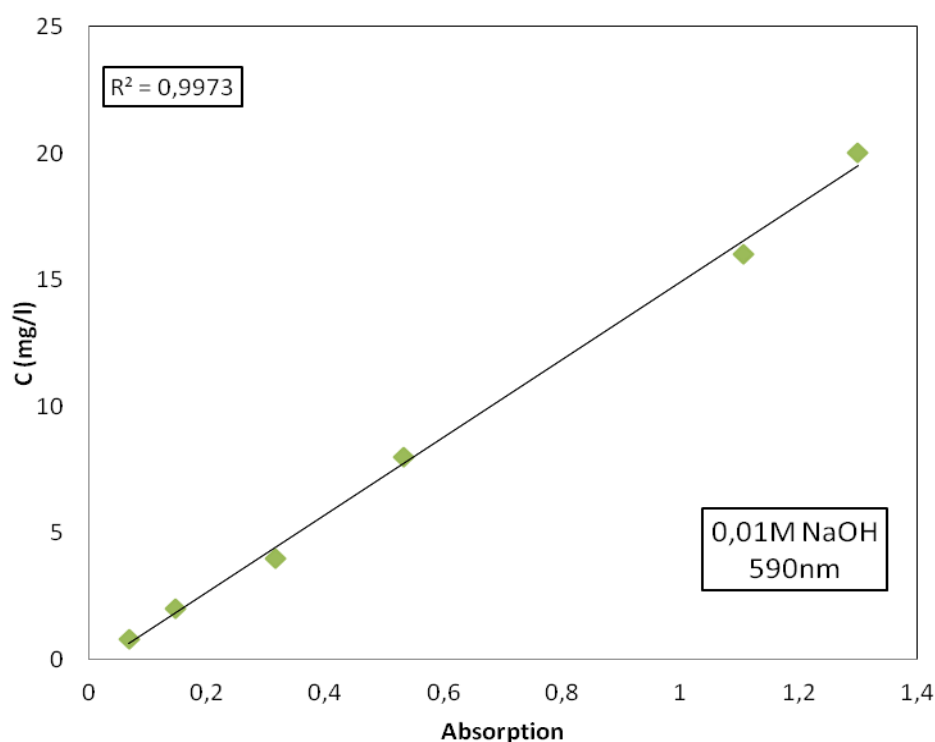
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3–ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ METHYLENE BLUE

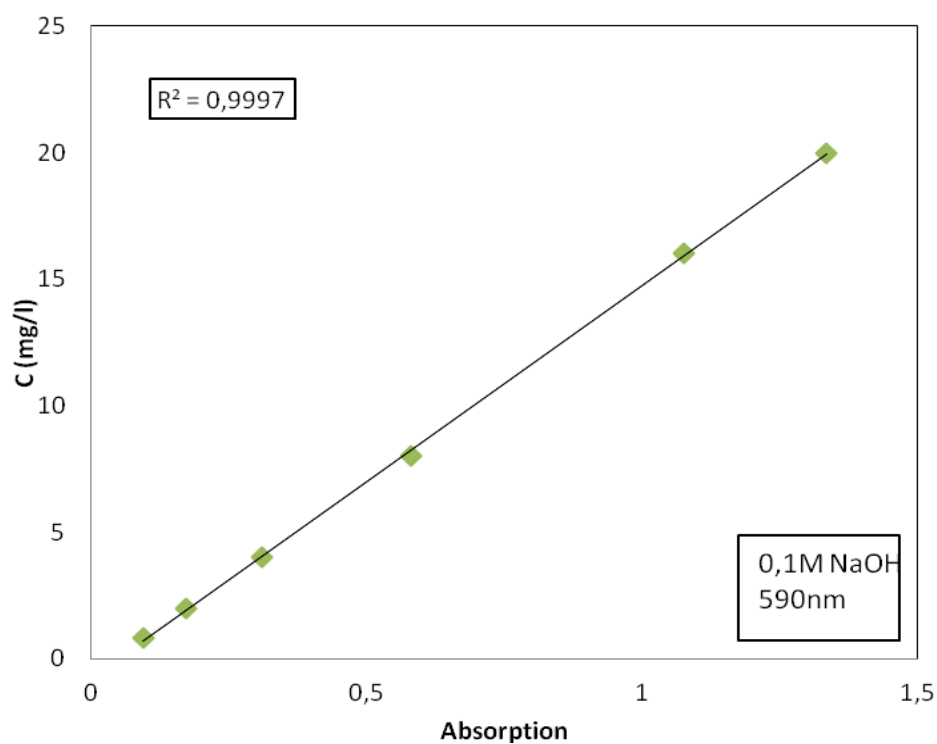
Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης Methylene Blue πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις εξισώσεις που προάκουσαν από τις καμπύλες βαθμονόμησης των υδατικών διαλυμάτων.

Καμπύλη βαθμονόμησης (calibration curve) ονομάζεται η αναγραφή πειραματικών δεδομένων $A = f(C)$ από μία σειρά πρότυπων δειγμάτων (γνωστών συγκεντρώσεων) για ένα ορισμένο εύρος. Η καμπύλη βαθμονόμησης δίνει την απόκριση του οργάνου σε σχέση με τη συγκέντρωση. Επομένως μετρώντας την απορρόφηση ενός δείγματος σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, με χρήση της καμπύλης βαθμονόμησης μπορεί να προσδιοριστεί η συγκέντρωση της συγκεκριμένης χρωστικής σε διάλυμα άγνωστης συγκέντρωσης [1]. Για τη κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης, παρασκευάστηκε μία σειρά υδατικών διαλυμάτων (με γνωστές συγκεντρώσεις χρωστικής) για τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη (NaOH): 0,1 M, 0,01 M, 0,4 M και 0,8 M. Οι συγκεντρώσεις του Methylene Blue είναι: $C_1=0,8$ (mg/L), $C_2=2$ (mg/L), $C_3=4$ (mg/L), $C_4=8$ (mg/L), $C_5=16$ (mg/L) και $C_6=20$ (mg/L).

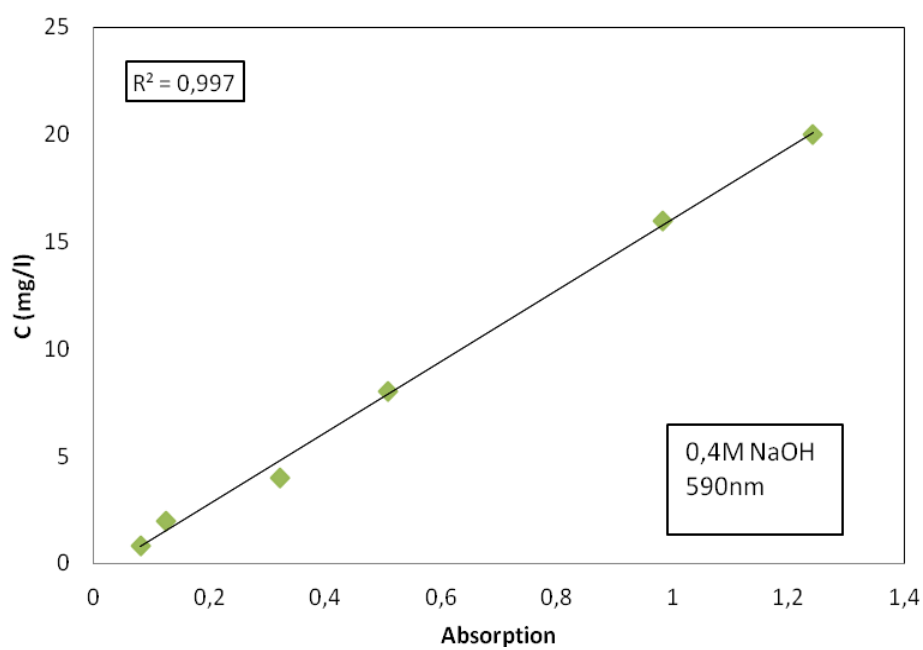
Οι καμπύλες βαθμονόμησης που προέκυψαν απεικονίζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



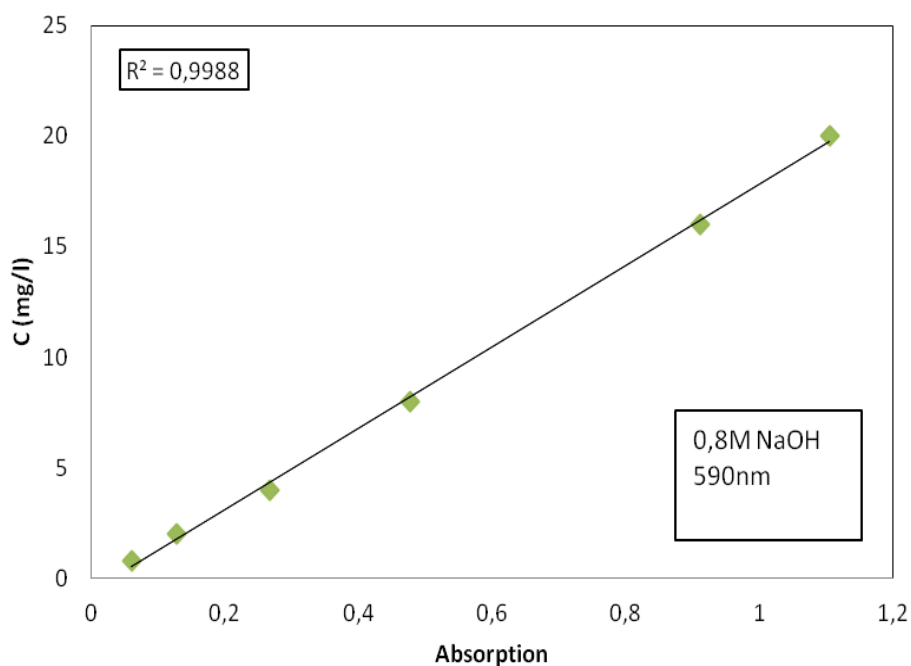
Σχήμα 3.1: Καμπύλη βαθμονόμησης για υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση NaOH C=0,01 M, για μήκος κύματος 590 nm.



Σχήμα 3.2: Καμπύλη βαθμονόμησης για υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση NaOH C=0,1 M, για μήκος κύματος 590 nm.



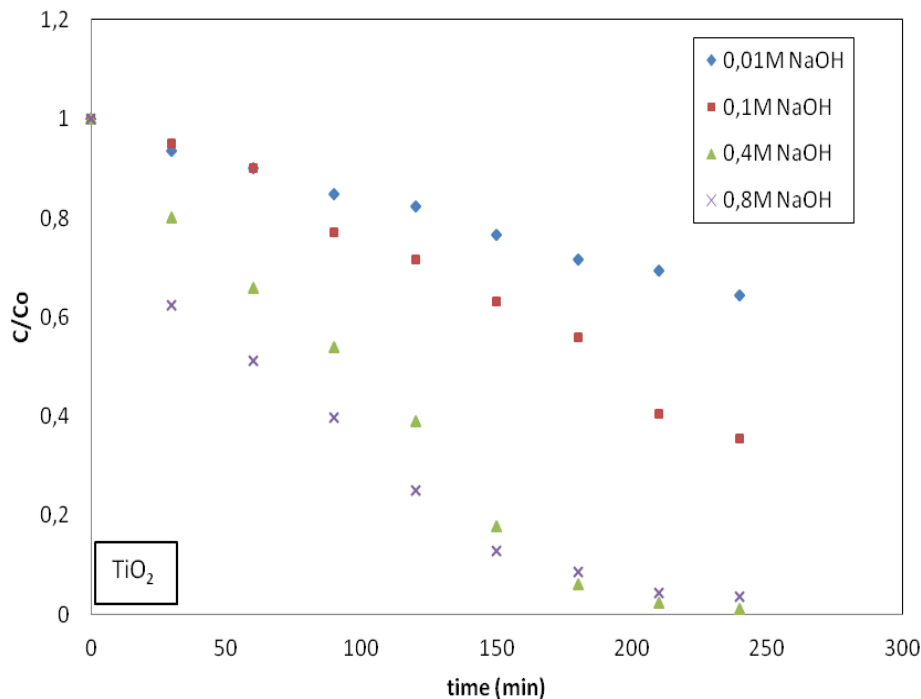
Σχήμα 3.3: Καμπύλη βαθμονόμησης για υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση NaOH C=0,4 M, για μήκος κύματος 590 nm.



Σχήμα 3.4: Καμπύλη βαθμονόμησης για υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση NaOH C=0,8 M, για μήκος κύματος 590 nm.

3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΣΤΟΝ ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟ ΤΩΝ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΚΑΙ ΥΜΕΝΙΑ TiO₂

Στο παρόν κεφάλαιο εκτελέστηκαν πειράματα φωτοαποικοδόμησης της χρωστικής Methylene Blue με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας λάμπας Hg ισχύος 125 W και με υμένιο TiO₂ ή WO₃ στη φωτοάνοδο. Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaOH) στα υδατικά διαλύματα της χρωστικής και στον αποχρωματισμό τους μέσω της φωτοκατάλυσης. Εξετάστηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις του NaOH, όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 2.3.



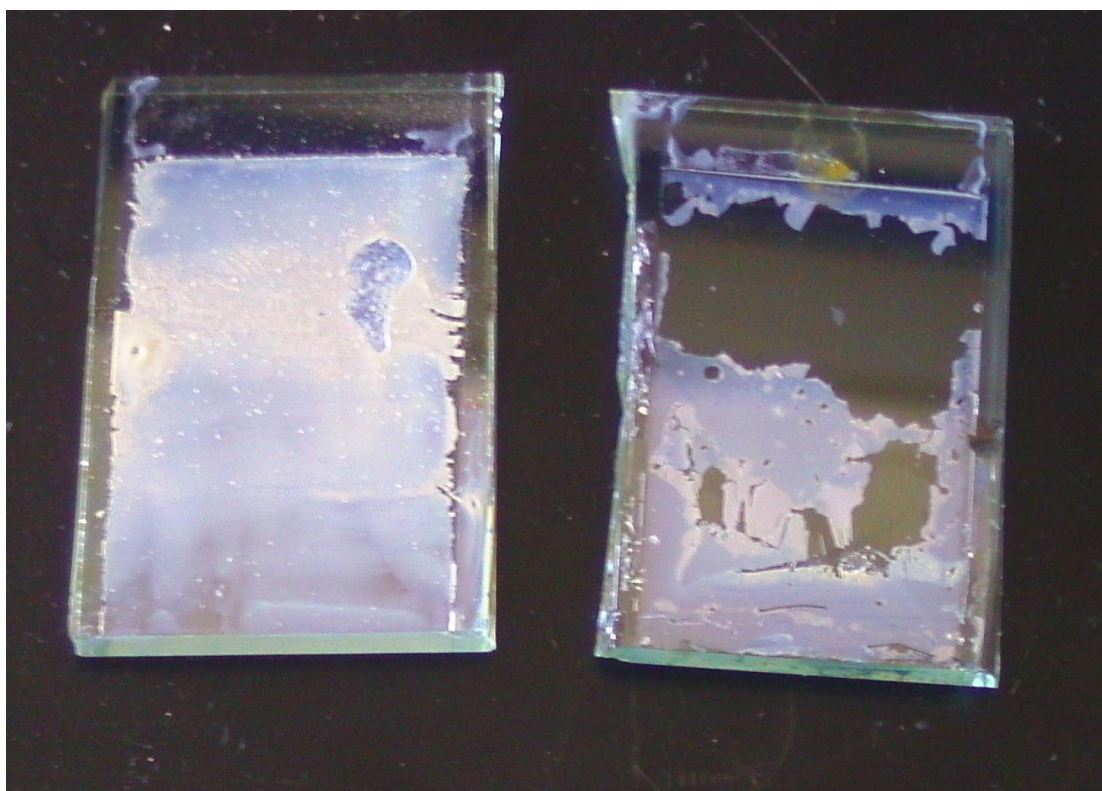
Σχήμα 3.5: Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του NaOH στη φωτοδιάσπαση της χρωστικής Methylene Blue σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 20 mg/L, με υμένιο TiO₂ στην άνοδο συναρτήσεως του χρόνου φωτοβόλησης με υπεριώδες.

Παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaOH) στο υδατικό διάλυμα της χρωστικής, μειώνεται ταχύτερα η συγκέντρωση της Methylene Blue στο διάλυμα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.5, για το διάλυμα με συγκέντρωση 0,01 M NaOH, η μείωση της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με το διάλυμα συγκέντρωσης 0,8 M NaOH. Αυτό είναι αναμενόμενο αφού όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του NaOH, τόσο αυξάνεται η παραγωγή ριζών υδροξυλίου με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η ταχύτητα φωτοδιάσπασης της χρωστικής.

Συγκεκριμένα, και τα τέσσερα διαλύματα, τα οποία έχουν ίδια συγκέντρωση χρωστικής και διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, είναι βασικά. Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 1.14, για τιμές του pH μεγαλύτερες του ισοηλεκτρικού σημείου του TiO₂ (pH>6,5), η επιφάνειά του φορτίζεται αρνητικά σύμφωνα με την αντίδραση $TiOH + OH^- \leftrightarrow TiO^-$. Αυξάνοντας λοιπόν το pH, αυξάνεται ο αριθμός των OH⁻ και επομένως εμφανίζονται περισσότερα ιόντα TiO⁻ στην επιφάνεια του υμενίου TiO₂. Έτσι ευνοείται η προσρόφηση της χρωστικής Methylene Blue, η οποία είναι θετικά φορτισμένη, στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του TiO₂. Αφού αυξάνεται ο αριθμός των κατειλημμένων δραστικών θέσεων του TiO₂ (n_{ads}), αυξάνεται με τη σειρά της και η ταχύτητα της φωτοκατάλυσης (r) της ουσίας.

Για παράδειγμα, στο διάλυμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση NaOH ($C=0,8$ M) ο χρόνος ημίσειας ζωής της χρωστικής είναι $t_{1/2}=60$ sec, ενώ στο διάλυμα με τη μικρότερη συγκέντρωση NaOH ($C=0,01$ M) ο χρόνος ημιζωής είναι $t_{1/2}=300$ sec.

Στα διαλύματα με τις δύο μικρότερες συγκεντρώσεις $C=0,01$ M και $C=0,1$ M NaOH, παρατηρούμε ότι η μείωση της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο είναι σχεδόν γραμμική ($K_{ads}C \gg 1$). Αντίθετα στα δύο διαλύματα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις NaOH, η αντίστοιχη μείωση είναι αρχικά γραμμική και από ένα σημείο και έπειτα ακολουθεί εκθετική μείωση ($K_{ads}C \ll 1$).



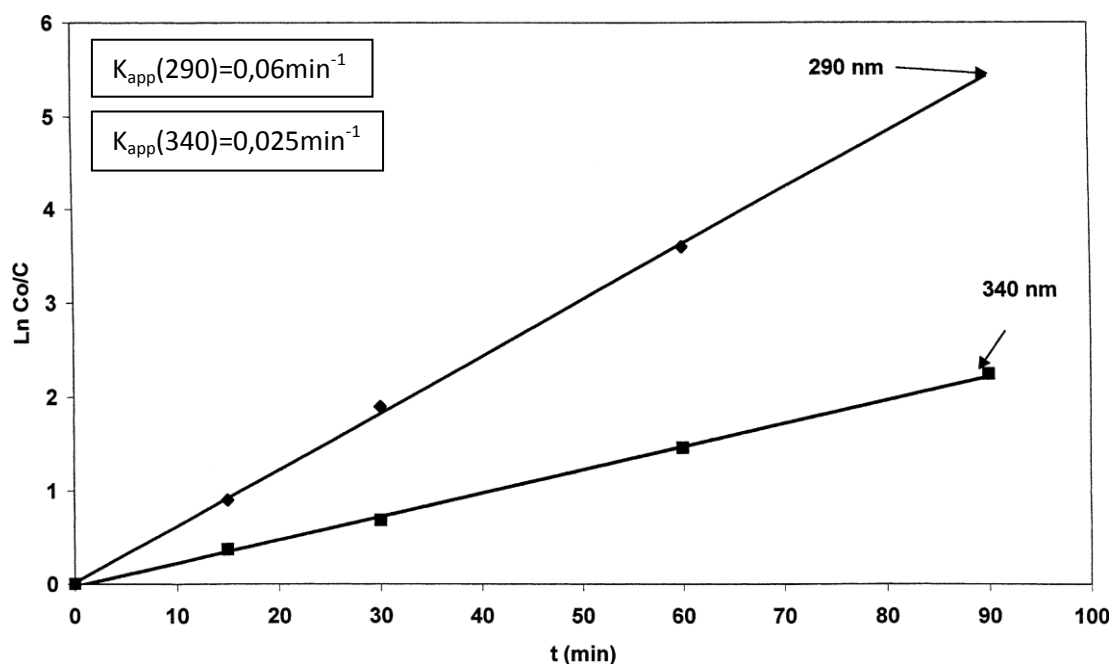
Σχήμα 3.6: Εικόνα του ηλεκτροδίου της ανόδου με υμένιο TiO_2 πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική διεργασία.

3.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗ

Στην ενότητα αυτή συγκρίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα της φωτοαποικοδόμησης της χρωστικής Methylene Blue σε υδατικά διαλύματα της χρωστικής παρουσία υμενίων TiO_2 με αντίστοιχα αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία. Στόχος είναι η σχετική σύγκριση του ρυθμού αποχρωματισμού των διαλυμάτων της χρωστικής στις δύο περιπτώσεις, μέσω της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης. Για το λόγο αυτό παρατίθενται οι γραφικές παραστάσεις του $\ln(C_0/C)$

συναρτήσεως του χρόνου φωτοβόλησης του συστήματος. Η κλίση της ευθείας που προκύπτει είναι η σταθερά της ταχύτητας αποχρωματισμού της χρωστικής.

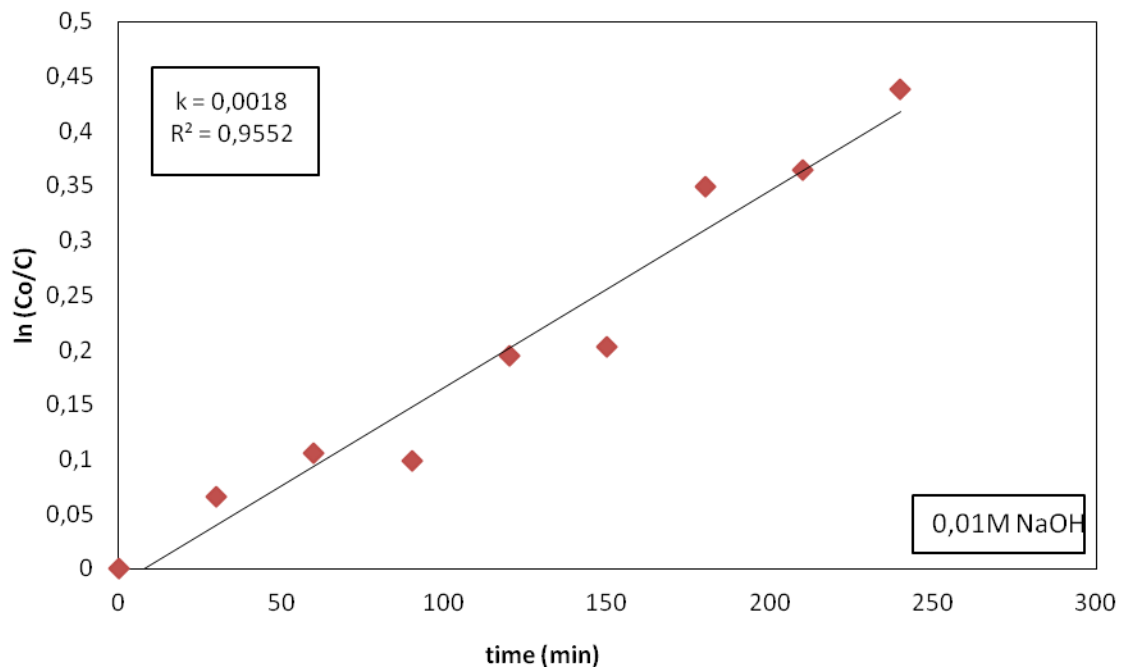
Οι Houas και Lachheb [2] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της Methylene Blue στο νερό, χρησιμοποιώντας ως φωτοκαταλύτη το TiO_2 σε μορφή σκόνης μέσα στο διάλυμα, το οποίο φωτοδιεγείρεται με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας λαμπτήρα Hg ισχύος 125 W, και ως ηλεκτρολύτη το HNO_3 . Η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα είναι $C_0=23 \text{ mg/L}$, ενώ η συγκέντρωση της τιτανίας είναι $C_{(\text{TiO}_2)}=2,5 \text{ gr/L}$. Η απορρόφηση της χρωστικής μετρήθηκε στα 670nm.



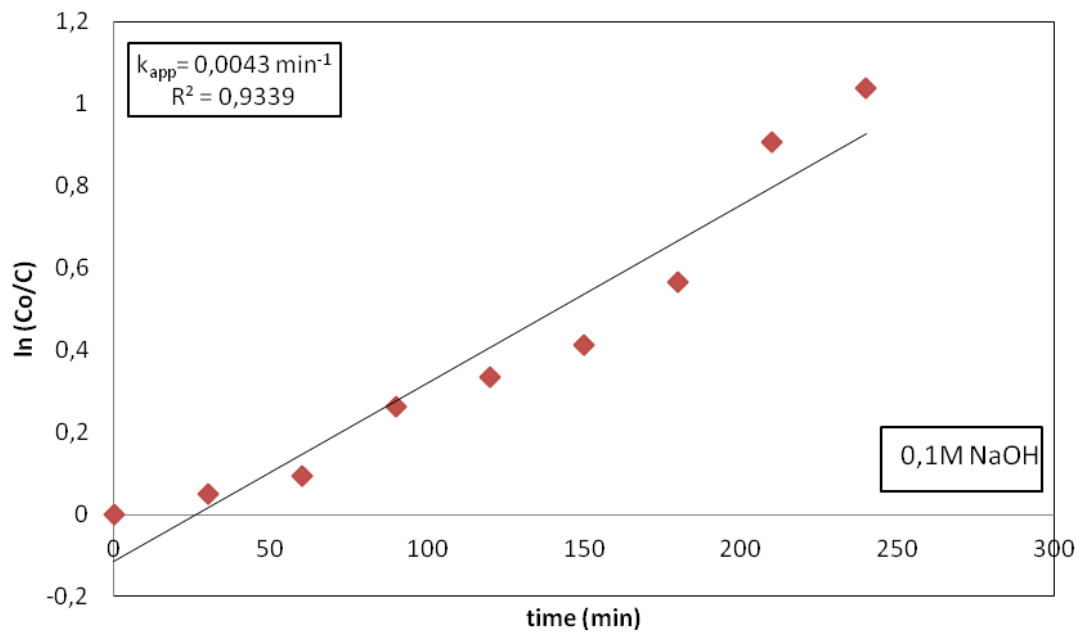
Σχήμα 3.7: Γραμμική εξάρτηση της μεταβολής της της συγκέντρωσης της Methylene Blue ($C_0=23 \text{ mg/L}$) (pH=3) στα 670 nm με το χρόνο φωτοβόλησης με UV ($\lambda=340 \text{ nm}$ και $\lambda=290 \text{ nm}$), παρουσία TiO_2 [2].

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης (k_{app}) της Methylene Blue μειώνεται με την αύξηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

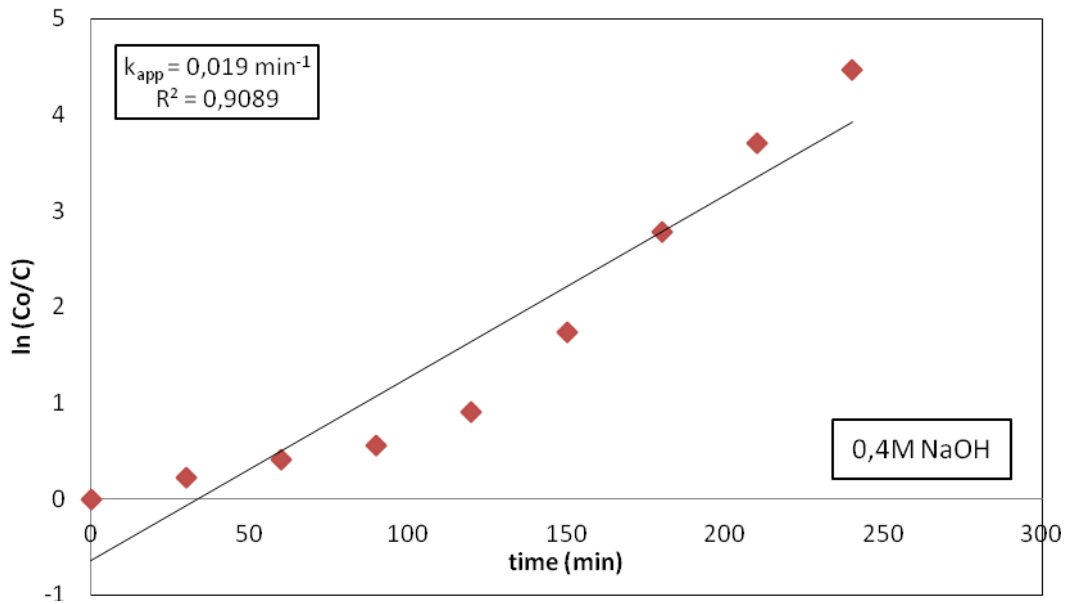
Οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις για τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα:



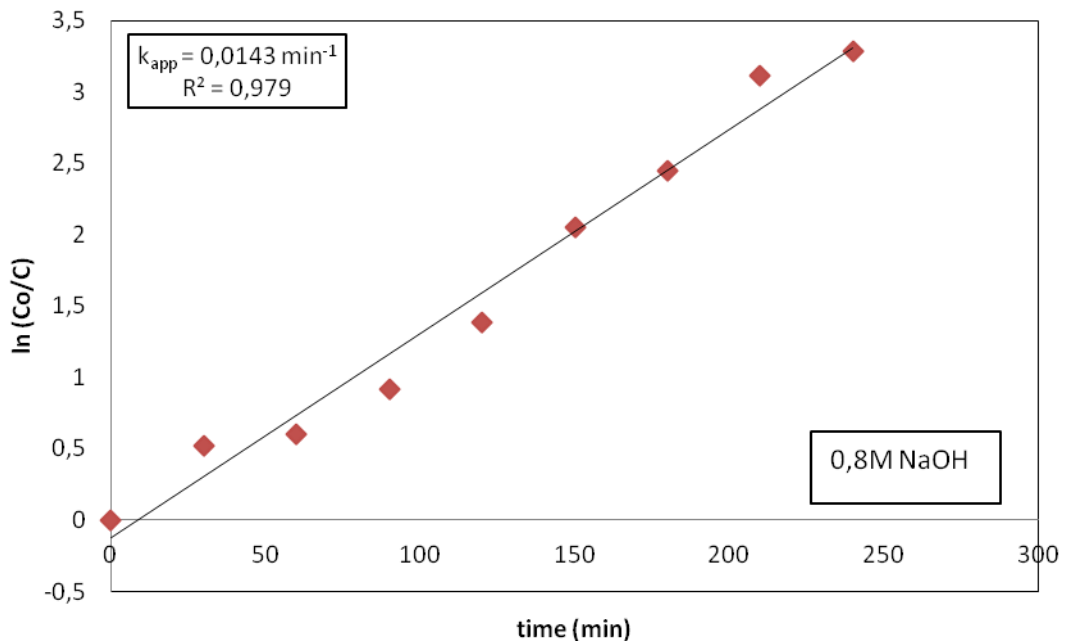
Σχήμα 3.8: Γραμμική εξάρτηση της μεταβολής της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο φωτοβόλησης για $C=0,01$ M NaOH. Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης είναι $k_{app}=0,0018$ min^{-1} .



Σχήμα 3.9: Γραμμική εξάρτηση της μεταβολής της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο φωτοβόλησης για $C=0,1$ M NaOH. Η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης είναι $k_{app}=0,0043$ min^{-1} .



Σχήμα 3.10: Γραμμική εξάρτηση της μεταβολής της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο για C=0,4 M NaOH. Η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης είναι $k_{app}=0,019 \text{ min}^{-1}$.

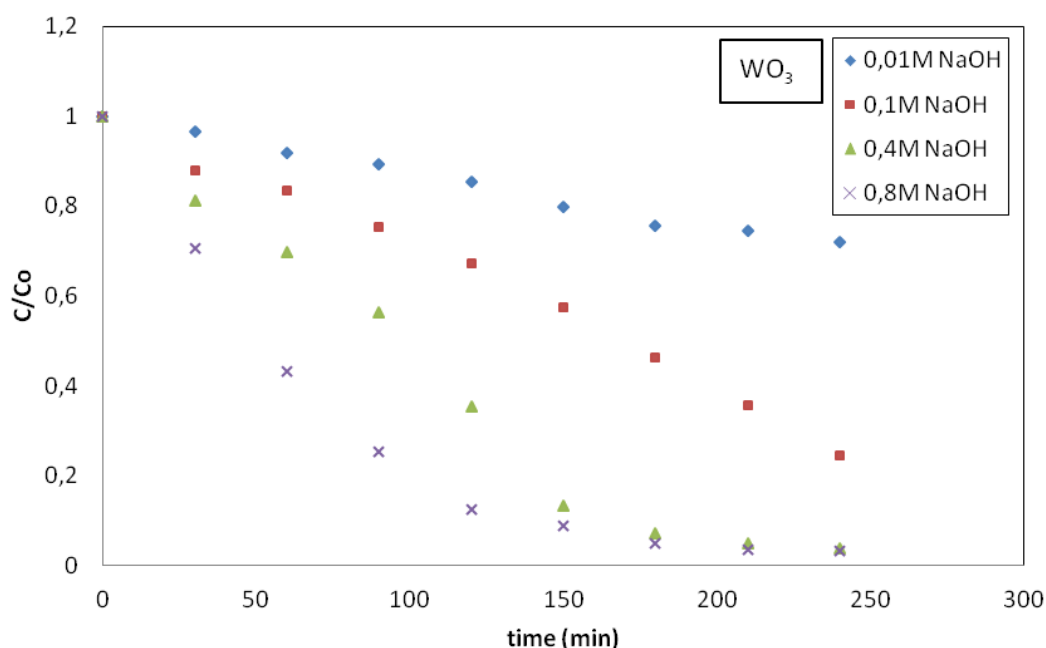


Σχήμα 3.11: Γραμμική εξάρτηση της μεταβολής της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο για C=0,8 M NaOH. Η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης είναι $k_{app}=0,0143 \text{ min}^{-1}$.

Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης (k_{app}) της χρωστικής στα διαλύματα αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του NaOH, όπως φαίνεται και στα διαγράμματα 3.8-3.11.

3.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΣΤΟΝ ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟ ΤΩΝ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΚΑΙ ΥΜΕΝΙΑ WO_3

Στα πειράματα φωτοκατάλυσης της χρωστικής Methylene Blue με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας λάμπας Hg ισχύος 125 W και με υμένιο WO_3 στη φωτοάνοδο τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 3.12.



Σχήμα 3.12: Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του NaOH στη φωτοδιάσπαση της χρωστικής Methylene Blue σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης $C_0=20$ mg/L, με υμένιο WO_3 στην άνοδο συναρτήσεως του χρόνου φωτοβόλησης με υπεριώδες.

Από το Σχήμα 3.12, όπως και στην περίπτωση του TiO_2 , φαίνεται ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, μειώνεται η συγκέντρωση της χρωστικής στο υδατικό διάλυμα. Για τα διαλύματα με τις δύο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις NaOH ο χρόνος ημίσειας ζωής της Methylene Blue είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο χρόνο των διαλυμάτων με τη μικρότερη συγκέντρωση. Για παράδειγμα για το διάλυμα με $C=0,01$ M NaOH ο χρόνος ημίσειας ζωής είναι $t_{1/2}=300$ min περίπου, ενώ για το διάλυμα με $C=0,8$ M ο χρόνος ημίσειας ζωής είναι $t_{1/2}=60$ sec περίπου.

Ο τρόπος με τον οποίο επιδρά η αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH, άρα και η αύξηση του pH, στην αποικοδόμηση της Methylene Blue, με φωτοκαταλύτη το

WO_3 είναι παρόμοιος με αυτόν που περιγράφηκε στην ενότητα 3.2, με το TiO_2 στην άνοδο.

Για τα διαλύματα με τις δύο μικρότερες συγκεντρώσεις NaOH, παρατηρείται γραμμική μείωση της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα, με το χρόνο ($K_{ads}C \gg 1$). Για το διάλυμα με $C=0,4$ M NaOH, παρατηρείται αρχικά γραμμική και εν συνεχεία εκθετική μείωση της συγκέντρωσης της χρωστικής ($K_{ads}C \ll 1$). Τέλος, για το διάλυμα με $C=0,8$ M NaOH, η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας είναι πλήρως εκθετική.

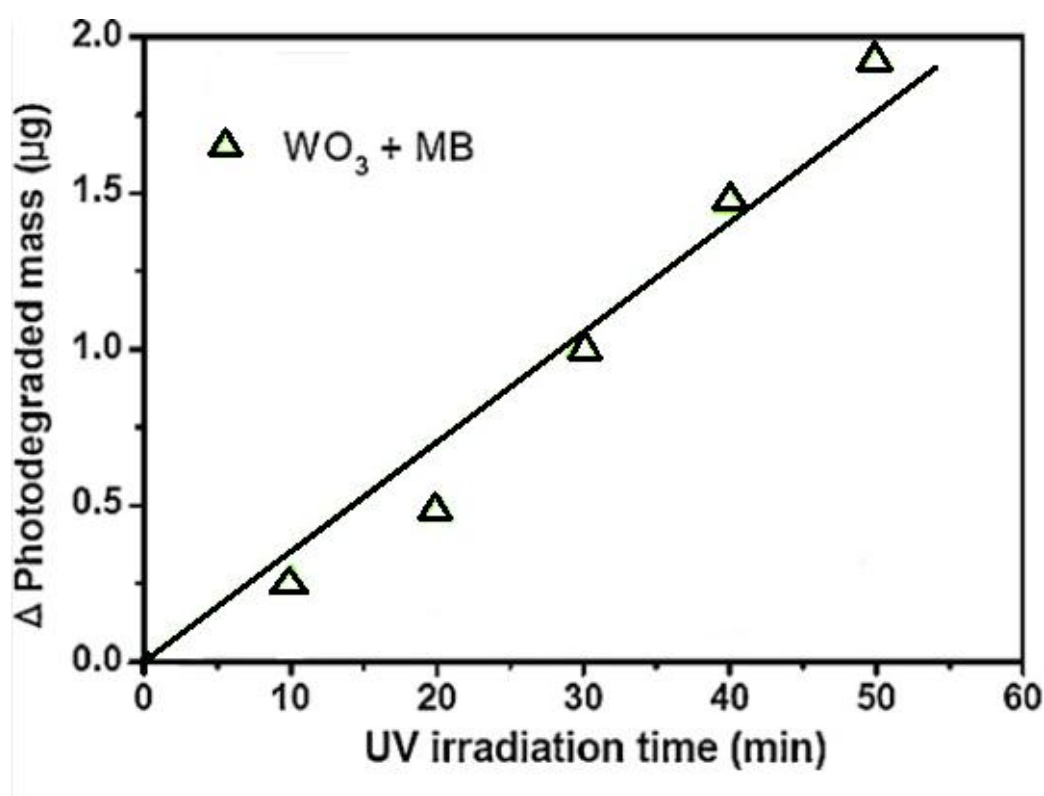


Σχήμα 3.13: Εικόνα του ηλεκτροδίου της ανόδου με υμένιο WO_3 , πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική διεργασία.

3.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕ WO_3 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗ

Οι Hyeyoung και Karuppanan το 2010 [3] μελέτησαν τις φωτοκαλυτικές ιδιότητες του WO_3 σε μορφή νανοράβδων, αποδεικνύοντας ότι πρόκειται για έναν αποδοτικό φωτοκαταλύτη για την αποικοδόμηση της Methylene Blue, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη το H_2SO_4 . Η φωτοδιέγερση του WO_3

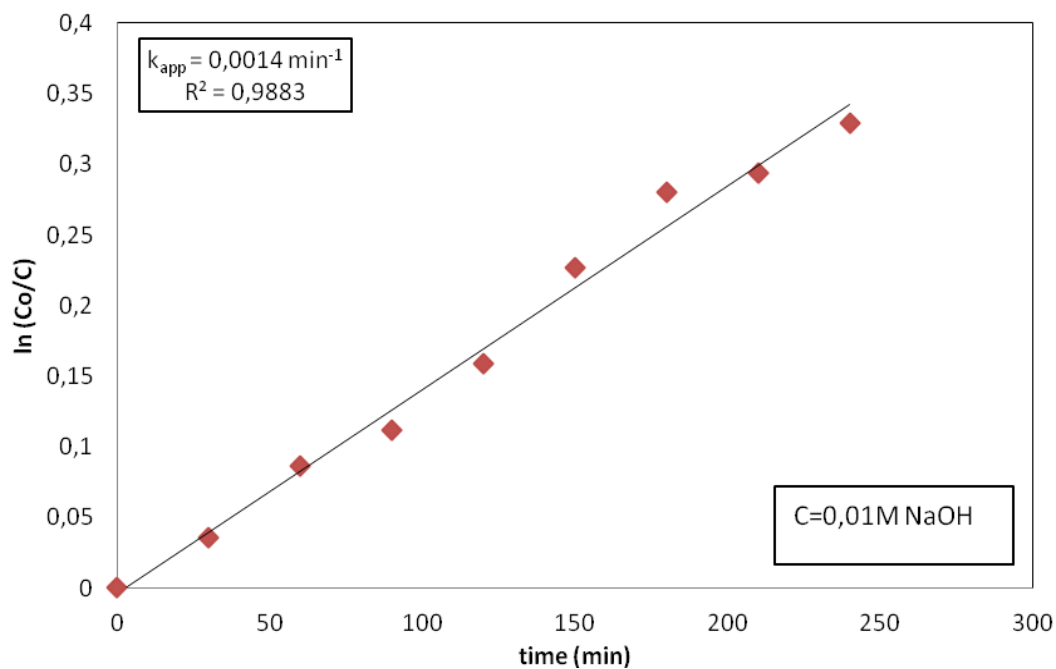
πραγματοποιήθηκε με λαμπτήρα Xe ισχύος 300 W. Τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης αυτής φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



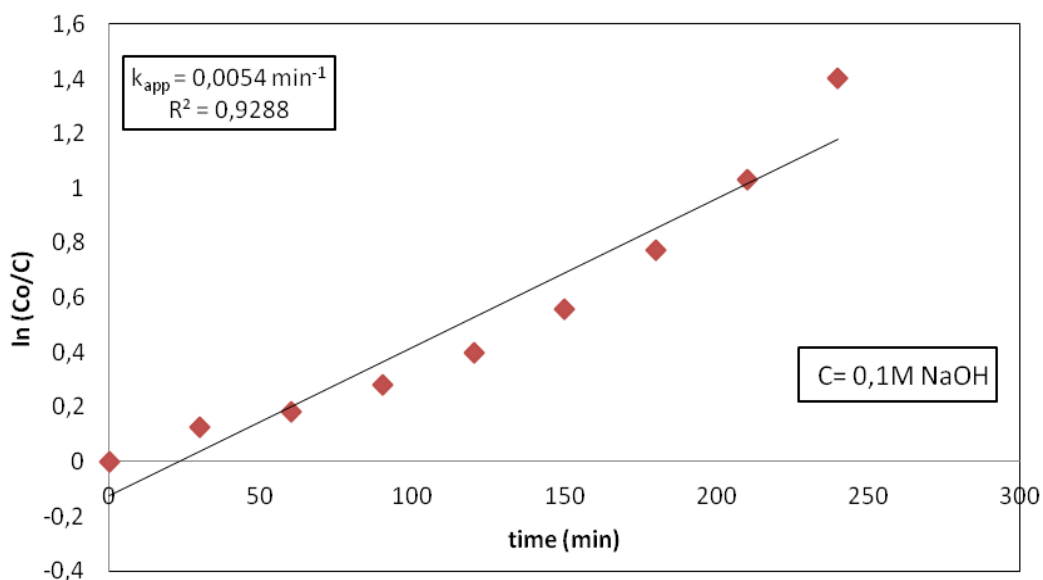
Σχήμα 3.14: Μεταβολή της φωτοδιασπώμενης μάζας της Methylene Blue (μg), παρουσία WO_3 στην άνοδο με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας με το χρόνο.

Από την παραπάνω γραφική παράσταση (Σχήμα 3.14) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η μεταβολή της φωτοδιασπώμενης μάζας ($m_{\text{αρχ}} - m_{\text{τελ}}$) της χρωστικής, με το χρόνο, είναι γραμμική.

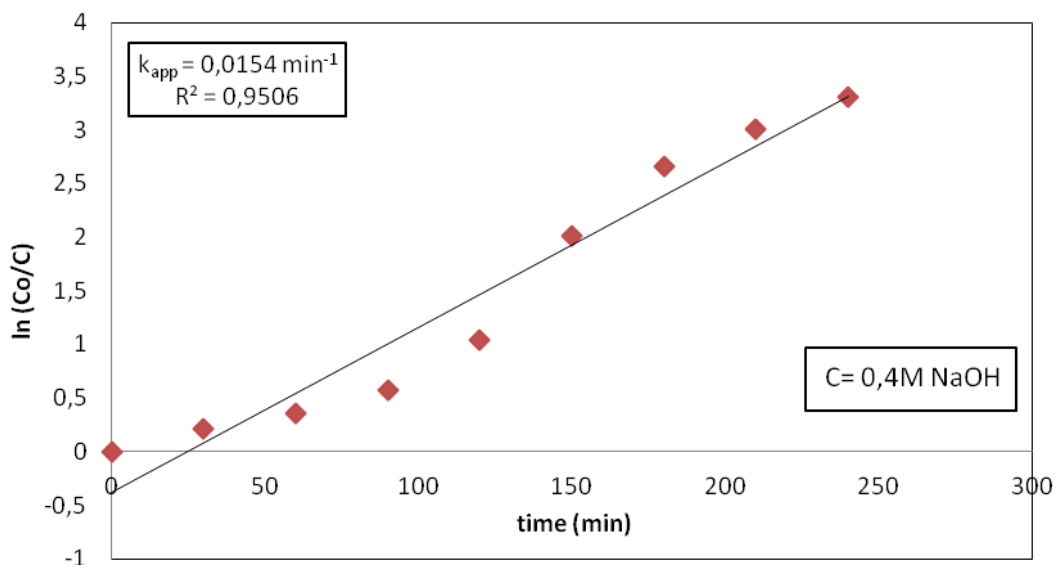
Τα αντίστοιχα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας για τη φωτοδιάσπαση της Methylene Blue παρουσία WO_3 στην άνοδο φαίνονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



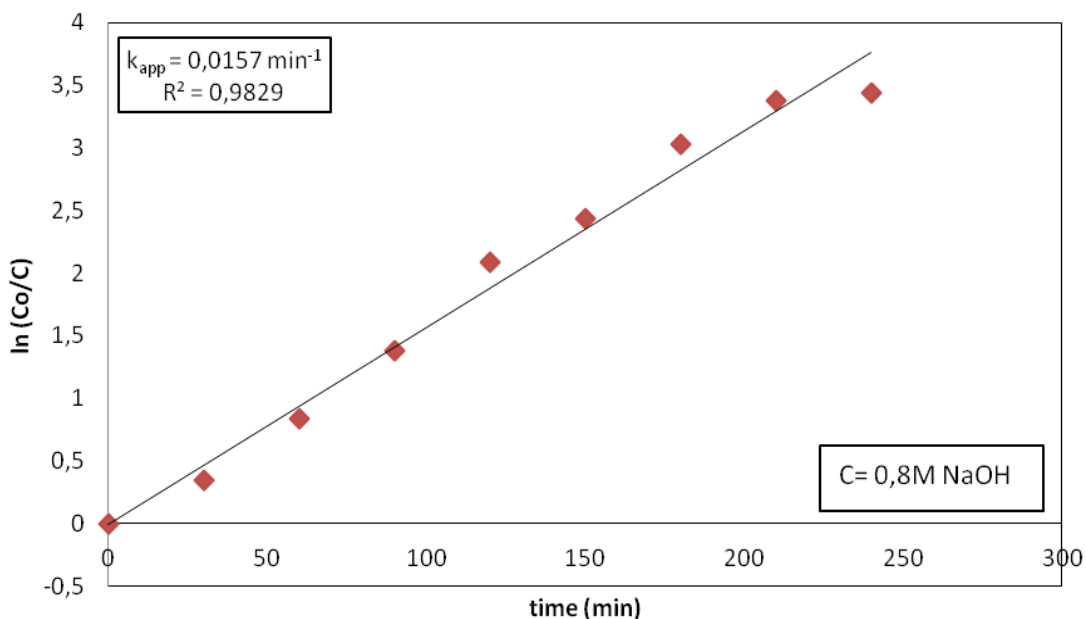
Σχήμα 3.15: Γραμμική εξάρτηση της μεταβολής της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο φωτοβόλησης για C=0,01 M NaOH, παρουσία WO₃. Η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης είναι $k_{app}=0,0014 \text{ min}^{-1}$.



Σχήμα 3.16: Γραμμική εξάρτηση της μεταβολής της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο φωτοβόλησης για C=0,1 M NaOH, παρουσία WO₃. Η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης είναι $k_{app}=0,0054 \text{ min}^{-1}$.



Σχήμα 3.17: Γραμμική εξάρτηση της μεταβολής της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο φωτοβόλησης για C=0,4 M NaOH, παρουσία WO₃. Η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης είναι $k_{app}=0,0154 \text{ min}^{-1}$.



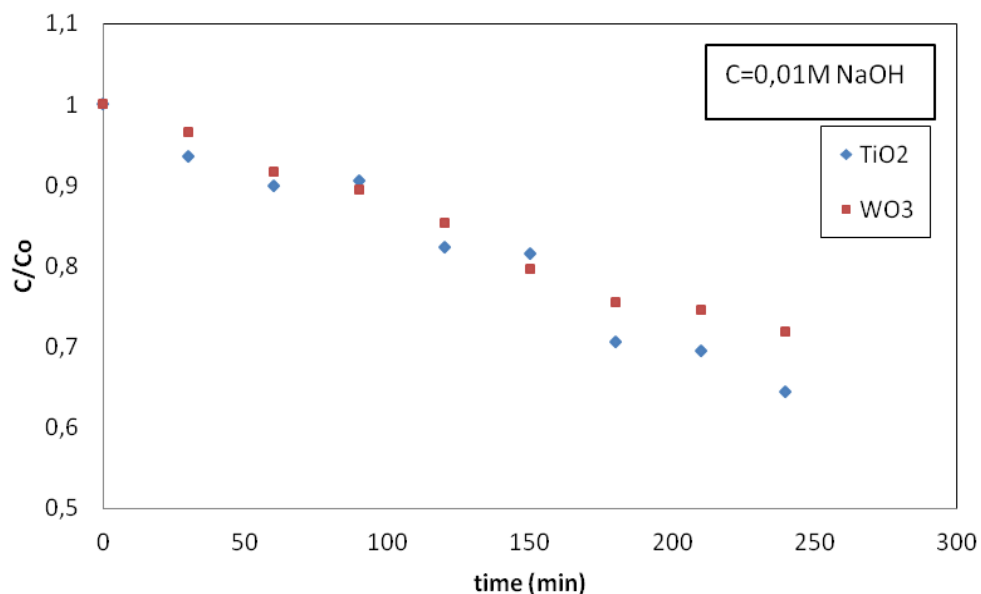
Σχήμα 3.18: Γραμμική εξάρτηση της μεταβολής της συγκέντρωσης της χρωστικής με το χρόνο φωτοβόλησης για C=0,8 M NaOH, με υμένιο WO₃ στην άνοδο. Η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης είναι $k_{app}=0,0157 \text{ min}^{-1}$.

Από τα παραπάνω διαγράμματα (Σχήματα 3.15-3.18) φαίνεται ότι για τη μικρότερη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη στο διάλυμα (C=0,01 M NaOH) παρατηρείται η μικρότερη τιμή της σταθεράς ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ($k_{app}=0,0014 \text{ min}^{-1}$). Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, αυξάνεται και η τιμή της k_{app} . Παρατηρείται ότι ο ηλεκτρολύτης NaOH, στις διεργασίες παρουσία WO₃

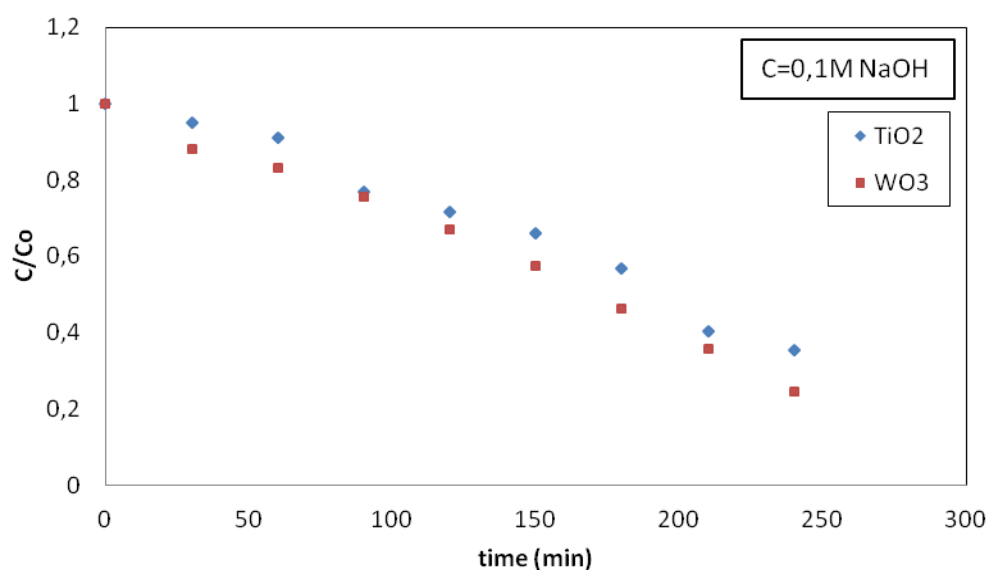
είναι αποδοτικότερος στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ($C=0,8 \text{ M NaOH}$), όπως ισχύει και στις διεργασίες παρουσία TiO_2 .

3.6 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ TiO_2 ΚΑΙ WO_3 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

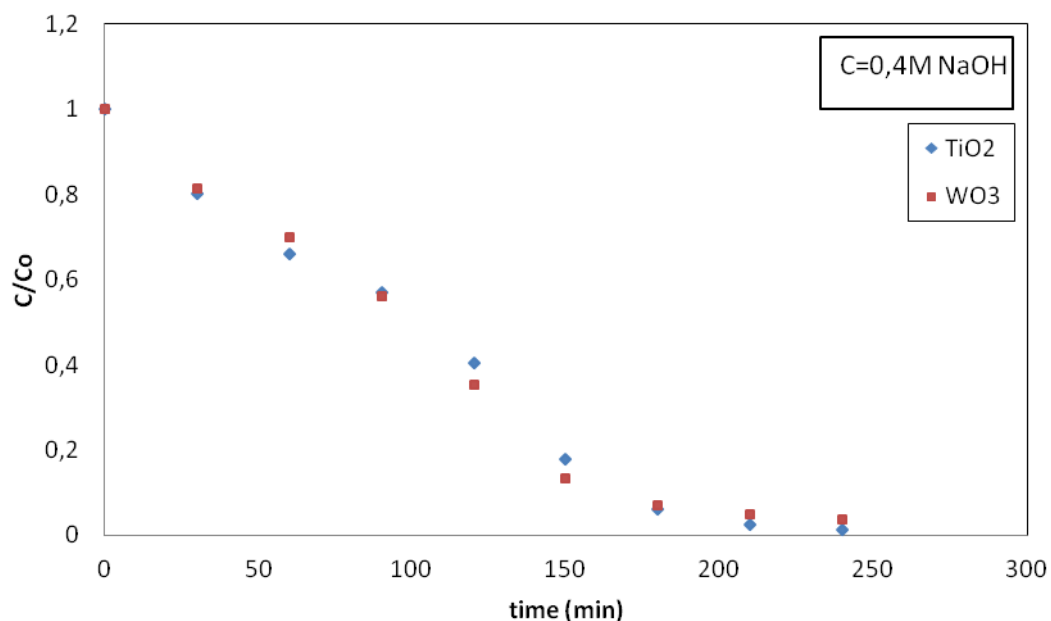
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η σύγκριση μεταξύ των υμενίων TiO_2 και WO_3 για ίδιες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα.



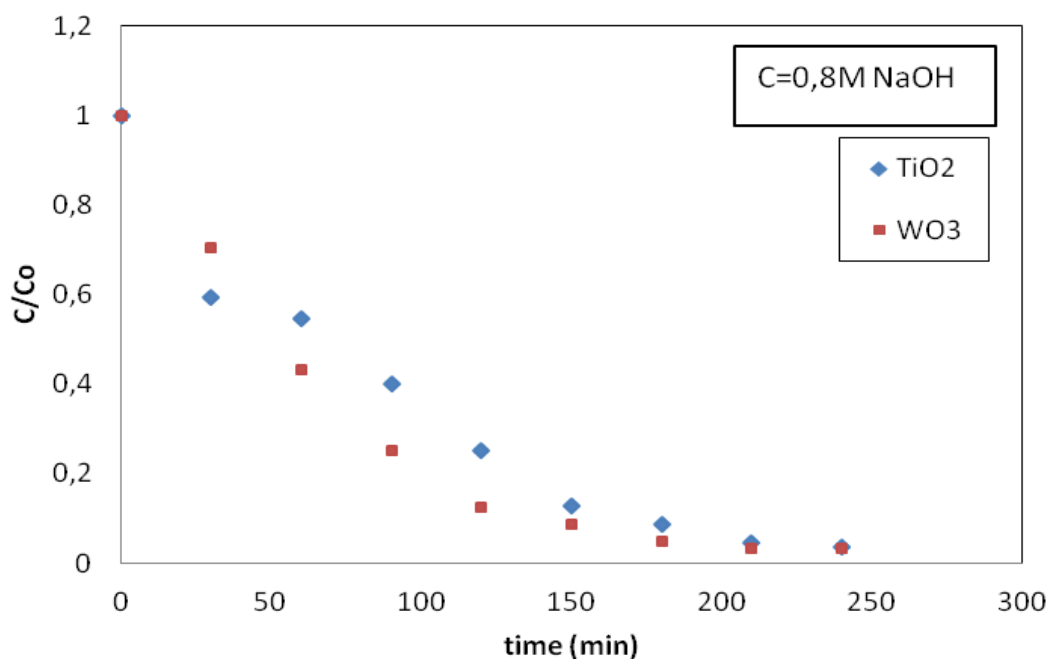
Σχήμα 3.19: Μεταβολή της συγκέντρωσης της Methylene Blue στο διάλυμα ($C=0,01 \text{ M NaOH}$) με το χρόνο φωτοβόλησης, παρουσία υμενίου TiO_2 και WO_3 για $\lambda=590 \text{ nm}$.



Σχήμα 3.20: Μεταβολή της συγκέντρωσης της Methylene Blue στο διάλυμα ($C=0,1 \text{ M NaOH}$) με το χρόνο φωτοβόλησης, παρουσία υμενίου TiO_2 και WO_3 για $\lambda=590 \text{ nm}$.



Σχήμα 3.21: Μεταβολή της συγκέντρωσης της Methylene Blue στο διάλυμα ($C=0,4 \text{ M NaOH}$) με το χρόνο φωτοβόλησης, παρουσία υμενίου TiO_2 και WO_3 για $\lambda=590 \text{ nm}$.



Σχήμα 3.22: Μεταβολή της συγκέντρωσης της Methylene Blue στο διάλυμα ($C=0,8 \text{ M NaOH}$) με το χρόνο φωτοβόλησης, παρουσία υμενίου TiO_2 και WO_3 για $\lambda=590 \text{ nm}$.

C (M) NaOH	TiO₂ k_{app}(min⁻¹)	WO₃ k_{app}(min⁻¹)
0,01 M NaOH	0,0018	0,0014
0,1 M NaOH	0,0043	0,0054
0,4 M NaOH	0,019	0,0154
0,8 M NaOH	0,0143	0,0157

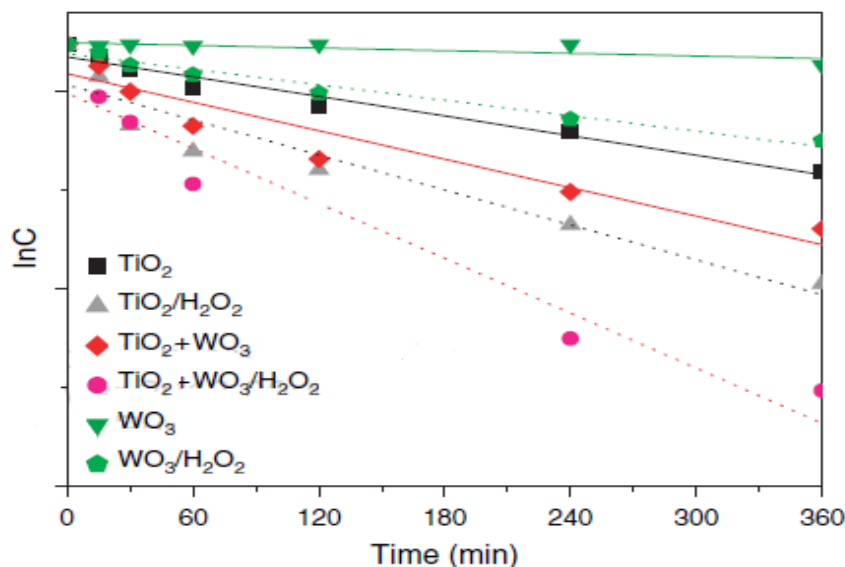
Πίνακας 3.1: Πίνακας τιμών της σταθεράς ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης k_{app} (min^{-1}) της Methylene Blue για τις τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH, παρουσία TiO_2 και WO_3 αντίστοιχα στην άνοδο.

Από τα παραπάνω διαγράμματα $(C/C_0)=f(t)$ και από τον πίνακα στο Σχήμα 3.23, συμπεραίνουμε ότι το WO_3 ως φωτοκαταλύτης είναι εξίσου αποδοτικός σε σχέση με το TiO_2 . Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, το TiO_2 παρουσίασε μεγαλύτερη χημική σταθερότητα και ανθεκτικότητα στη φωτοδιάβρωση στις διάφορες συνθήκες αντίδρασης (π.χ μεταβολή του pH) σε σύγκριση με το WO_3 . Συγκεκριμένα το ηλεκτρόδιο με υμένιο TiO_2 επαναχρησιμοποιήθηκε στη φωτοκαταλυτική διεργασία για την αποικοδόμηση της χρωστικής Methylene Blue. Η επαναχρησιμοποίηση του φωτοκαταλύτη αποτελεί πολύ σημαντική παράμετρο, αφού μειώνεται το κόστος της διεργασίας και ταυτόχρονα διατηρείται η ενεργότητά του.

Στα πειράματα που εκτελέστηκαν χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος καταλύτης TiO_2 στον αντιδραστήρα για πάνω από 1680 min (περίπου 7 φωτοκαταλυτικές διεργασίες). Αντιθέτως το υμένιο WO_3 χρησιμοποιήθηκε μόνο για 480 min (περίπου 2 φωτοκαταλυτικές διεργασίες). Επιπρόσθετα, μετά την αποικοδόμηση της χρωστικής παρουσία WO_3 , βρέθηκε στο διάλυμα σημαντική ποσότητα του οξειδίου αυτού, η οποία προερχόταν από τη φωτοδιάβρωσή του. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι το WO_3 εύκολα αποσυντίθεται σε βασικό περιβάλλον.

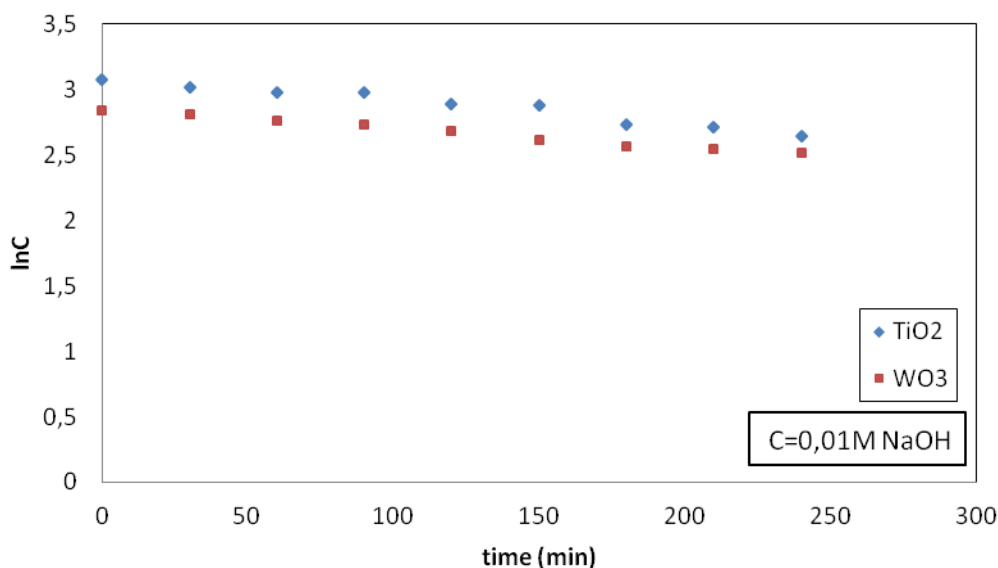
3.7 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην ενότητα αυτή γίνεται σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας, με αντίστοιχα αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία. Οι Carcel και Andronic [4] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της χρωστικής Methylorange σε υδατικό διάλυμα ($C_{\text{χρω}}=0,0125 \text{ mM}$) χρησιμοποιώντας ως φωτοκαταλύτες το TiO_2 , το WO_3 , καθώς και συνδυασμό αυτών των δύο, με ελεγχόμενο pH. Για τη φωτοδιέγερση των φωτοκαταλυτών χρησιμοποίησαν λαμπτήρα υπεριώδους ακτινοβολίας (UV Black Light) με εύρος εκπομπής 340-400 nm. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι το NaOH. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 3.24: Γραμμική μεταβολή της συγκέντρωσης της Methylorange σε υδατικό διάλυμα με pH=7, με το χρόνο φωτοβόλησης, παρουσία υμενίου TiO₂ και WO₃.

Από την παραπάνω γραφική παράσταση (Σχήμα 3.24) φαίνεται ότι συγκέντρωση της χρωστικής Methylorange, παρουσία WO₃, με το χρόνο μειώνεται με βραδύτερους ρυθμούς σε σχέση με το TiO₂. Επομένως αποδοτικότερος φωτοκαταλύτης κρίνεται το TiO₂. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας για τη φωτοδιάσπαση της Methylene Blue σε διάλυμα με pH=12,62, παρουσία TiO₂ και WO₃ διαδοχικά στην άνοδο φαίνονται στο διαγράμματα που ακολουθεί.



Σχήμα 3.25: Γραμμική μεταβολή της συγκέντρωσης της Methylene Blue ($C_0=20$ mg/L) σε υδατικό διάλυμα με pH=12,62 ($C=0,01$ M NaOH), με το χρόνο φωτοβόλησης, παρουσία υμενίου TiO₂ και WO₃.

Από το Σχήμα 3.25 καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το WO₃ είναι εξίσου αποδοτικός φωτοκαταλύτης σε σύγκριση με το TiO₂. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα

αποτελέσματα των Carcel και Andronic. Το γεγονός αυτό ίσως να οφείλεται στο ότι οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες τις οποίες συγκρίνουμε αναφέρονται στη φωτοδιάσπαση διαφορετικών χρωστικών και σε διαλύματα διαφορετικών τιμών pH.

3.8 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΗΣ ΓΛΥΚΟΖΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Στην ενότητα αυτή πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτοδιάσπασης της γλυκόζης σε διάλυμα ($C_{gluc}=250$ mg/L) με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας λάμπας Hg ισχύος 125 W και με υμένιο TiO_2 στην άνοδο. Σκοπός μας είναι η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaOH) στη διάσπαση της γλυκόζης. Οι συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη στα υδατικά διαλύματα που παρασκευάστηκαν, όπως αναφέρεται και στην ενότητα 2.4 είναι: $C=0,01$ M και $C=0,1$ M NaOH. Η μέτρηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας έγινε με τη μέθοδο του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD), η οποία περιγράφεται στην ενότητα 2.7. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

C (M) NaOH	TiO_2	WO_3
0,01 M NaOH	$C_0=275$ mg/L $C_{240}=263$ mg/L	$C_0=278$ mg/L $C_{240}=261$ mg/L
0,1 M NaOH	$C_0=249$ mg/L $C_{240}=263$ mg/L	$C_0=294$ mg/L $C_{240}=282$ mg/L

Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις της γλυκόζης στα υδατικά διαλύματα πριν (C_0) και μετά (C_{240}) τη φωτοκαταλυτική διεργασία.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [5,6], το μεγάλο μέγεθος της αλυσίδας της γλυκόζης, πιθανώς καθιστά δύσκολη τη διαδικασία της φωτοδιάσπασής της. Η επιλογή πολύπλοκων μορίων ενδεχομένως οδηγεί στην εμφάνιση ενδιάμεσων προϊόντων, τα οποία ανταγωνίζονται την αρχική ένωση για τις ενεργές θέσεις του φωτοκαταλύτη.

Βιβλιογραφία

- [1] Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυμερών και κολλοιδίων, <http://www.eng.ucy.ac.cy/krasia/Demonstration-exercise%20%20UV-Vis.pdf>.
- [2] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. M. Hermann, Applied Catalysis, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, 31 (2001) 145-147.
- [3] K. Hyeoung, S. Karuppanan, K. Yong, Photoelectrochemical and photocatalytic properties of tungsten oxide nanorods grown by thermal evaporation, Materials Chemistry and Physics 120 (2010) 425-455.
- [4] R. A. Carcel, L. Andronic, A. Duta, Photocatalytic Degradation of Methylorange Using TiO_2 , WO_3 and Mixed Films Under Controlled pH and H_2O_2 , Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11 (2011), 9095-9101.
- [5] Αντωνιάδου Μαρία, PhD, Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες/οργανικές διατάξεις, 2012, Πάτρα].
- [6] D. Jiang, H. Zhao, S. Zhang, R. John, Characterization of Photoelectrocatalytic Process at Nanoporous TiO_2 Film Electrodes: Photocatalytic Oxidation of Glucose, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 12774-12780.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της χρωστικής Methylene Blue και της γλυκόζης, σε υδατικά διαλύματα, μεταβάλλοντας κάθε φορά τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί φωτοκαταλύτες το TiO_2 και το WO_3 .

Τα κυριότερα συμπεράσματα που εξάγονται από τη μελέτη αυτή σωνοψίζονται παρακάτω:

1) Σύγκριση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2 με το WO_3 .

- Το WO_3 είναι εξίσου αποδοτικός φωτοκαταλύτης με το TiO_2 .
- Τα υμένα WO_3 αν και ικανοί ημιαγωγοί για φωτοκάταλυση, δεν είναι αρκετά ανθεκτικά για τη χρήση τους σε ισχυρά βασικά διαλύματα.
- Το TiO_2 αποτελεί οικονομικότερη λύση από το WO_3 , αφού επιτρέπεται η επαναχρησιμοποίησή του σε περισσότερες φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

2) Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaOH) στη φωτοδιάσπαση οργανικών ενώσεων.

- Το pH αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική διεργασία. Όσο μεγαλύτερος είναι αριθμός των ιόντων υδροξυλίου, τόσο ευκολότερα φωτοδιασπάται η χρωστική.
- Η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, προκαλεί άυξηση της σταθεράς ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης k_{app} και επομένως ταχύτερη φωτοδιάσπαση της θυσιαστήριας ένωσης.
- Το NaOH αποδείχθηκε ιδανικός ηλεκτρολύτης για φωτοκαταλυτικές διεργασίες, όταν χρησιμοποιούνται το TiO_2 και το WO_3 ως φωτοκαταλύτες.
- Το NaOH , ως βασικός ηλεκτρολύτης ευνοεί τη φωτοδιάσπαση της χρωστικής Methylene Blue, η οποία είναι ήλεκτροθετική οργανική ένωση.

3) Ο ρόλος των θυσιαστήριων ενώσεων.

- Από τις δύο οργανικές ενώσεις που μελετήθηκαν, μόνο η χρωστική Methylene Blue αποδείχθηκε αποδοτική ως «θυσιαστήρια ένωση» σε ένα φωτοηλεκτροκαταλυτικό κελί. Αντίθετα η γλυκόζη δεν μπόρεσε να φωτοδιασπαστεί, γεγονός το οποίο αποδεικνύει ότι δε συμβάλλει αποδοτικά στο διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών.

4) Απόδοση του ηλεκτροδίου της καθόδου.

- Ο λευκόχρυσος (Pt) αποδείχθηκε κατάλληλος ηλεκτροκαταλύτης, αφού είναι ανθεκτικός σε ισχυρά βασικό περιβάλλον, επιτρέποντας την επαναχρησιμοποίησή του σε πολλές φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

Παρά το μεγάλο αριθμό πειραμάτων που έχουν πραγματοποιηθεί για τη φωτοδιάσπαση οργανικών ρύπων, κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω μελέτη του

θέματος, το οποίο παραμένει ανοικτό. Μερικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα είναι οι εξής:

- Η αύξηση της απόδοσης της φωτοανόδου με σύνθεση νανοδομών ώστε να αυξηθεί η φωτοκαταλυτική ενεργότητά της, καθώς και παρασκευή φωτοκαταλυτών με διάφορες προσμίξεις, ώστε να επιτευχθεί φωτοευαισθητοποίηση στο ορατό τμήμα της ακτινοβολίας.
- Η αντικατάσταση της Pt με υλικά χαμηλότερου κόστους αλλά εξίσου αποδοτικά.