**ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ
ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΟΥΣ ΣΤΗ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΙ
ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ
ΥΔΑΤΟΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβληθείσα στο Γενικό Τμήμα
του Πανεπιστημίου Πατρών

Νικολέτα Στρατάκη του Χρήστου

Για την απόκτηση του τίτλου του
Διδάκτορα του Πανεπιστημίου Πατρών

ΠΑΤΡΑ, 2009

Στην οικογένειά μου και στο Δημήτρη

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Φωτοφυσικής – Φωτοχημείας του Γενικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Πατρών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που συνέβαλαν στην πραγματοποίηση και ολοκλήρωσή της.

Ευχαριστώ πολύ τον επιβλέποντα Καθηγητή του Γενικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Πατρών, κ. Παναγιώτη Λιανό για τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και την αμέριστη υποστήριξή του όλα αυτά τα χρόνια. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών κ. Ξενοφόντα Βερύκιο καθώς και τον Ερευνητή Α του Ερευνητικού Ινστιτούτου Χημικής Μηχανικής και Διεργασιών Υψηλών Θερμοκρασιών κ. Στυλιανό Νεοφυτίδη, για τη συμμετοχή τους στην Τριμελή Συμβουλευτική επιτροπή και την πολύτιμη επιστημονική βοήθεια που μου προσέφεραν καθώς και για την προθυμία τους να συμμετέχουν στην Επταμελή Εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Δημήτριο Κονταρίδη για την πολύτιμη βοήθεια και συνεισφορά του στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας καθώς και για την προθυμία του να συμμετέχει στην Επταμελή Εξεταστική επιτροπή. Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρολογίας ΑΤΕΙ Πατρών και μέλος της Επταμελούς εξεταστικής επιτροπής κ. Ηλία Σταθάτο καθώς και την Καθηγήτρια Εφαρμογών του Τμήματος Ιχθυοκομίας Αλιείας ΑΤΕΙ Μεσολογγίου κ. Βλασούλα Μπεκιάρη για τις πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές και την ευχάριστη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο καθώς και τον καθηγητή του Γενικού Τμήματος Πανεπιστημίου Πατρών κ. Κωνσταντίνο Πολίτη για την ευγένεια και την προθυμία τους να συμμετέχουν στην Επταμελή Εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, ευχαριστώ τον Διδάκτορα του Γενικού Τμήματος κ. Παναγιώτη Μπούρα καθώς και τη μεταπτυχιακή φοιτήτρια του Γενικού Τμήματος κ. Μαρία Αντωνιάδου για την ευχάριστη συνεργασία και τη φιλία τους κατά τη διάρκεια της παραμονής μου στο εργαστήριο.

Ευχαριστώ πολύ τον Ερευνητή Β του Ερευνητικού Ινστιτούτου «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» κ. Νικόλαο Μπούκο για τις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποίησε (TEM), οι οποίες αποτελούν περιεχόμενο της παρούσας διατριβής καθώς και τους μεταδιδακτορικούς ερευνητές του ΕΙΧΗΜΥΘ κ. Μιράντα Λάμπου και κ. Φώτη Παλούκη για τις πειραματικές μετρήσεις (XPS, XRD) που πραγματοποίησαν, με τη χρήση των κατάλληλων επιστημονικών οργάνων, και για την πολύτιμη επιστημονική βοήθειά τους.

Ευχαριστώ πολύ για την οικονομική υποστήριξη από το πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ 2003 (03ΕΔ607) του επιχειρησιακού προγράμματος «Ανταγωνιστικότητα» της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας καθώς και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές κ. Βασιλεία Δασκαλάκη και κ. Ανδρέα Σεφερλή για τη συνεργασία τους κατά τη διάρκεια του προγράμματος.

Τέλος, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω **θερμά** την οικογένειά μου και το σύντροφό μου, Δημήτρη Ζεϊμπέκη, για την ιδιαίτερα σημαντική στήριξη, αμέριστη συμπαράσταση και ψυχολογική υποστήριξη που μου προσέφεραν και την κατανόηση που έδειξαν όλα αυτά τα χρόνια.

Ελίνα Στρατάκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 μέσω διεργασιών φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης, μελετήθηκε με χρήση νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO_2 εμπλουτισμένων με εναποθεθειμένα μέταλλα στην επιφάνειά τους. Το TiO_2 παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel παρουσία οξικού οξέος και ενός επιφανειακώς δραστικού μορίου, του Triton X-100. Τα υμένια που παρασκευάστηκαν ήταν κρυσταλλικής μορφής ανατάση, με μέσο μέγεθος των σωματιδίων 12 nm, αρκετά σημαντικές υδροφιλικές ιδιότητες και υψηλή προσροφητική ικανότητα, ενώ είναι και πολύ ικανοί φωτοκαταλύτες για την αντίδραση διάσπασης των προσροφημένων χρωστικών στην επιφάνειά τους.

Η μελέτη της αντίδρασης παραγωγής H_2 πραγματοποιήθηκε με χρήση του φωτοκαταλύτη Pt/ TiO_2 , αφού ο Pt αύξησε τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του υλικού και τη φωτοκαταλυτική απόδοση της αντίδρασης περισσότερο από τα υπόλοιπα μέταλλα. Οι βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης του Pt, ήταν η προσρόφησή του για 30 min από υδατικά διαλύματα Na_2PtCl_4 συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ M και φωτοβόληση του υλικού για 15 min ώστε να πραγματοποιηθεί η αναγωγή. Η χρήση αυτού του φωτοκαταλύτη έδωσε σημαντικά αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης αλκοολών και άλλων προϊόντων βιομάζας σε υδατικά διαλύματα. Από τις ενώσεις που μελετήθηκαν, η χρήση της αιθανόλης και της γλυκερόλης οδήγησε στη μεγαλύτερη αύξηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 . Η αντίδραση της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης πραγματοποιήθηκε κυρίως με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας UVA (Black light, ~360 nm), παρουσία ενώσεων με γενικό χημικό τύπο $C_xH_yO_z$. Κυριότερες κατηγορίες αυτών των ενώσεων είναι οι αλκοόλες, τα σάκχαρα, οι πολυόλες και τα οργανικά οξέα. Επίσης, τα φωτοκαταλυτικά υμένια Pt/ TiO_2 είναι ικανά να προκαλέσουν την φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 μέσα από μικρογαλακτώματα διασποράς ελαίου σε νερό.

Η συνολική διεργασία της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης αποτελεί μια ιδιαίτερα ελκυστική διεργασία, η οποία πραγματοποιείται με αρκετά ικανοποιητική απόδοση, με την κατάλληλη χρήση του φωτοκαταλύτη Pt/ TiO_2 , σε μορφή λεπτών υμενίων.

ABSTRACT

Nanocrystalline titanium dioxide films, with deposited noble metals on their surface were studied for the photocatalytic production of H_2 , through the so-called “photocatalytic reforming” processes. These films were deposited on glass substrates by using sol-gel procedures, carried out in the presence of acetic acid and a surfactant template, Triton X-100. The titania films consist of anatase nanocrystals, of about 12 nm average particle size. They were highly hydrophilic and were strong adsorbers of positively charged organic substances. Photodegradation of adsorbed dyes was very efficient on these titania nanoparticulate films.

Photocatalytic hydrogen production was studied by using nanocrystalline films of Pt/TiO₂. Pt gave the best results concerning photocatalytic activity of titanium dioxide. The best conditions of platinum deposition, through its adsorption from aqueous solutions, were 30 min of adsorption in the dark from an aqueous solution of Na₂PtCl₄, having a concentration of $5 \cdot 10^{-4}$ M, followed by the reduction of the adsorbed ions of Pt (II) by UV treatment. Using this type of photocatalyst lead to high efficiency of photodegradation of alcohols and generally products, derived from biomass in aqueous solutions. From all the compounds examined, ethanol and glycerol gave the highest photocatalytic hydrogen production rates. The photocatalytic reforming reaction, was carried out using UVA (black light, ~360 nm) radiation, that comes from low-energy black light sources and was applied on chemical compounds that have the general chemical structure of C_xH_yO_z. Several categories of substances may have this structure, such as alcohols, saccharides, polyols and organic acids. Also, photocatalytic nanocrystalline films Pt/TiO₂ led to substantially efficient process of hydrogen production, by using colloidal dispersions of oil-in-water microemulsion.

The whole process of photocatalytic reforming of several substances can be a very attractive and very promising process, by employing nanocrystalline titania films, Pt/TiO₂.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμο:	Νικολέτα Στρατάκη του Χρήστου
Ημερομηνία γέννησης:	03/02/1982
Τόπος γέννησης:	Σέρρες, Σερρών
Διεύθυνση:	Αθηνών 117, 26441, Πάτρα
Τηλέφωνο:	2610 455199 – 2610 997587
e-mail:	estrataki@upatras.gr

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

2005- σήμερα: Υποψήφια διδάκτορας, Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Φωτοφυσικής – Φωτοχημείας, Γενικό Τμήμα, Πανεπιστήμιο Πατρών
Θέμα: «Σύνθεση νανοκρυσταλλικών ημιαγωγικών οξειδίων, χαρακτηρισμός και μελέτη των εφαρμογών τους στη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του ύδατος»
Επιβλέπων: Καθηγητής κ. Παναγιώτης Λιανός

2005: Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Πανεπιστημίου Πατρών, Βαθμός: 6.94/10

1999: Απόφοιτη Παλλατιδείου Λυκείου Σιδηροκάστρου, Βαθμός απολυτηρίου: 17 και 3/10

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

Συμμετοχή στο ερευνητικό πρόγραμμα «03ΕΔ607: Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων για τη διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας» που χρηματοδοτείται από τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας, στα πλαίσια του ΠΕΝΕΔ 2003 του Επιχειρησιακού Προγράμματος «ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ» για το χρονικό διάστημα από 01/12/2005 έως 24/11/2008 (Επιστημονικός Υπεύθυνος: κ. Δ. Κονταρίδης)

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

1. Συμμετοχή στο πρόγραμμα «Χρηματοδότηση υποτροφιών μεταπτυχιακών φοιτητών του Γενικού Τμήματος για επικουρικό διδακτικό έργο» για το χρονικό διάστημα από 01/01/2007 έως 31/12/2007

2. Απασχόληση στο Εργαστήριο Χημικών Διεργασιών και Ηλεκτροχημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών (Επιβλέπων Καθηγητής: κ. Κ. Βαγενάς) για το χρονικό διάστημα από 01/11/2004 έως 30/04/2005
3. Συμμετοχή στο ερευνητικό πρόγραμμα «Πρακτική Άσκηση Τμήματος Χημικών Μηχανικών» που χρηματοδοτείται από το ΥΠΕΠΘ/ΕΠΕΑΕΚ Γ' ΚΠΣ για το χρονικό διάστημα από 01/07/2001 έως 31/08/2001 (Επιστημονικός Υπεύθυνος: κ. Γ. Αγγελόπουλος). Πρακτική Άσκηση στην Ελληνική Βιομηχανία Ζάχαρης (Εργοστάσιο Σερρών Α. Ε.), Απασχόληση στο Χημείο Ελέγχου Παραγωγής

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

Σε Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά

1. N. Strataki, N. Boukos, F. Paloukis, S. G. Neophytides and P. Lianos, Effect of the conditions of platinum deposition on titania nanocrystalline films on the efficiency of photocatalytic oxidation of ethanol and production of hydrogen, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2009, DOI: 10.1039/b817090h
2. P. Lianos, N. Strataki and M. Antoniadou, Photocatalytic and photoelectrochemical hydrogen production by photodegradation of organic substances, *Pure App. Chem.*, in press
3. M. Antoniadou, P. Bouras, N. Strataki and P. Lianos, Hydrogen and electricity generation by photoelectrochemical decomposition of ethanol over nanocrystalline titania, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5045-5051
4. N. Strataki and P. Lianos, Optimization of parameters for hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming in the presence of Pt/TiO₂ nanocrystalline thin films, *J. Adv. Oxid. Tech.*, 11 (2008) 111-115
5. N. Strataki, V. Bekiari, D. I. Kondarides and P. Lianos, Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films, *App. Catal. B: Environ.*, 77 (2007) 184-189
6. N. Strataki, V. Bekiari and P. Lianos, Study of the conditions affecting dye adsorption on titania films and of their effect on dye photodegradation rates, *J. Haz. Mater.*, 146 (2007) 514-519
7. N. Strataki, V. Bekiari, E. Stathatos and P. Lianos, Effect of aggregation of dyes adsorbed on nanocrystalline titania films on the efficiency of photodegradation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 191 (2007) 13-18

Σε πρακτικά συνεδρίων

1. N. Στρατάκη, Μ. Αντωνιάδου και Π. Λιανός, «Φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική παραγωγή H₂ με χρήση νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO₂», 3^ο Συμπόσιο Πράσινης Χημείας και Βιώσιμης Ανάπτυξης, Θεσσαλονίκη, 18-20 Σεπτεμβρίου, 2009

2. Ν. Στρατάκη, Ν. Μπούκος και Π. Λιανός, «Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση νανοκρυσταλλικών υμενίων Pt/TiO₂», 7^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 3-5 Ιουνίου, 2009
3. Ν. Strataki, M. Antoniadou and P. Lianos, “Photocatalytic hydrogen production using nanocrystalline titanium dioxide films”, 5^ο European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, Palermo (Italy), October 4 – 8, 2008
4. Ν. Strataki, M. Antoniadou and P. Lianos, Photocatalytic hydrogen production in the presence of nanocrystalline titania, 1st International Conference from Nanoparticles & Nanomaterials to Nanodevices & Nanosystems (IC4N), Halkidiki (Greece), June 16 – 18, 2008
5. Ν. Strataki, V. Bekiari, E. Stathatos, D. Kondarides, P. Lianos “ Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming using highly efficient nanocrystalline titania films”, The 12th International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Niagara Falls, New York, USA, September 23-27, 2007
6. Ν. Στρατάκη, Β. Μπεκιάρη, Δ. Κονταρίδης, Π. Λιανός “Παραγωγή υδρογόνου από τη φωτοκαταλυτική αναμόρφωση αλκοολών παρουσία νανοδομημένων υμενίων διοξειδίου του τιτανίου”, 6^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 31 Μαΐου – 2 Ιουνίου 2007
7. Ν. Στρατάκη, Β. Μπεκιάρη, Δ. Κονταρίδης και Π. Λιανός “ Μελέτη της παραγωγής υδρογόνου από τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού με τη χρήση νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO₂”, Πράσινη Χημεία και Βιώσιμη Ανάπτυξη 2^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο, Πάτρα, 8 – 10 Μαρτίου 2007
8. Ν. Στρατάκη, Β. Μπεκιάρη, Δ. Κονταρίδης, Π.Λιανός “Μελέτη της παραγωγής υδρογόνου από τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού με τη χρήση νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO₂”, XXII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης των Υλικών, Πάτρα, 24-27 Σεπτεμβρίου 2006
9. Ν. Strataki, V. Bekiari, P. Lianos “Study of the conditions affecting dye adsorption on titania films and of their effect on dye photodegradation rates”, Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP), 1st European Conference, Chania, 7-9 September 2006
10. Ν. Strataki, V. Bekiari, D. Kondarides, P. Lianos “Study of photocatalytic hydrogen evolution by water cleavage in the presence of sacrificial organic substances using highly efficient nanocrystalline titania films”, Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP), 1st European Conference, Chania, 7-9 September 2006

ΛΟΙΠΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

1. Εκπόνηση διπλωματικής εργασίας στο εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών. Τίτλος Διπλωματικής εργασίας: «Φωτοκαταλυτική διάσπαση αζωχρώματος Acid Orange 7 με χρήση διεσπαρμένων με μέταλλο καταλυτών TiO₂»
Επιβλέπων: Καθηγητής κ. Ξενοφών Βερύκιος
2. Εργασία στα πλαίσια του μαθήματος «Ήπιες Μορφές Ενέργειας». Τίτλος εργασίας: «Ενέργεια από βιομάζα»

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2006-2009: Επικουρική εργασία στο Εργαστήριο Φυσικής του Γενικού Τμήματος

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

1. Σεμινάρια στα πλαίσια των έργων ΠΕΝΕΔ 2003, ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ, ΠΑΤΡΑ, 12/05/2008 έως 09/07/2008
2. Θεωρητικό σεμινάριο κατάρτισης: «Εφαρμογές της φωτοκατάλυσης και ηλεκτροκατάλυσης σε ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές», στα πλαίσια του προγράμματος ΕΠΑΝ-METPO 8.3, ΔΡΑΣΗ 8.3.6 «Ανθρώπινα δίκτυα E&T επιμόρφωσης» με κωδικό υποέργου 06ΑΔΒ-59, Πάτρα, Μάρτιος 2008

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά: Κάτοχος πτυχίου First Certificate in English (Δεκέμβριος 1995)

ΓΝΩΣΕΙΣ Η/Υ

Εκτενής γνώση λειτουργικού συστήματος Windows, εργαλείων Microsoft Office, Grapher, Origin και Autocad και γλωσσών προγραμματισμού Matlab και Fortran

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1. Ενέργεια και περιβάλλον	1
2. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	2
3. Ηλιακή Ενέργεια	5
4. Φωτοχημική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική	7
5. Φωτοκαταλυτική διάσπαση του H_2O και παραγωγή αερίου H_2	9
6. Βιομηχανικά απόβλητα και τρόποι επεξεργασίας τους	12
7. Προϊόντα βιομάζας	14
8. Φωτοκαταλυτική οξείδωση των προϊόντων βιομάζας και βιομηχανικών αποβλήτων με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου	15
9. Αντικείμενο και δομή της παρούσας διδακτορικής διατριβής	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Ετερογενής Φωτοκατάλυση	19
1.1 Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία	20
1.2 Αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη	21
1.2.1 Απορρόφηση του φωτός και ηλεκτρονιακή διέγερση	22
1.2.2 Μοριακή διέγερση	22
1.3 Ημιαγωγοί	25
1.3.1 Θεωρία των ενεργειακών ζωνών	25
1.3.2 Ημιαγωγοί τύπου p και n – Στάθμη Fermi	27
1.3.3 Διέγερση ημιαγωγού μέσω φωτός	30
1.4 Επαφή του ημιαγωγού με άλλη φάση	33
1.4.1 Επαφή του ημιαγωγού με μέταλλα	33
1.4.2 Επαφή ημιαγωγού με ηλεκτρολύτη	35
1.5 Χαρακτηριστικά ημιαγωγών για υψηλή απόδοση και αποτελεσματικότητα	39
1.6 Το TiO_2 ως ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2	45
2.1 Παρουσίαση του TiO_2	45
2.2 Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 με χρήση TiO_2	48
2.3 Φωτοδιέγερση του TiO_2	52
2.4 Μηχανιστική μελέτη της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 με χρήση φωτοκαταλύτη Pt/TiO_2	53
2.4.1 Άμεση φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2	54
2.4.2 Φωτοευαισθητοποίηση με χρήση ορατού φωτός	57
2.5 Κινητική μελέτη της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης παραγωγής H_2	60
2.5.1 Ισόθερμες προσρόφησης	60
2.5.2 Ρυθμός φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων	62
2.6 Παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης	63
2.6.1 Συγκέντρωση των αντιδρώντων	63
2.6.2 Συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη	64
2.6.3 pH του διαλύματος	65
2.6.4 Ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας	67
2.7 Βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2	68

2.7.1 Μέθοδοι τροποποίησης του φωτοκαταλύτη και βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής του ενεργότητας	68
2.7.1.1 Εμπλουτισμός με μέταλλα	69
2.7.1.2 Προσθήκη οργανικών ενώσεων.....	71
2.7.1.3 Συνδυασμός ημιαγωγών σε επαφή μεταξύ τους	73
2.7.2 Μέθοδοι αύξησης της απόκρισης στο ορατό	75
2.7.2.1 Ευαισθητοποίηση.....	75
2.7.2.2 Ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης	76
2.7.2.3 Εμπλουτισμός με προσμίξεις	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Πειραματικές διατάξεις και μέθοδοι	81
3.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των φωτοκαταλυτών	81
3.1.1 Φασματοφωτομετρία ορατού – υπεριώδους (UV/vis).....	82
3.1.2 Φασματοφωτομετρία υπερύθρου (FTIR)	85
3.1.3 Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM).....	86
3.1.4 Τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD)	87
3.1.5 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας (BET)	88
3.1.6 Μετρήσεις υδροφιλικότητας.....	89
3.1.7 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS).....	90
3.1.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (TEM)	93
3.2 Πειραματική διάταξη μετρήσεων φωτοκαταλυτικής παραγωγής H ₂	94
3.2.1 Πηγή ακτινοβολίας	94
3.2.1.1 Χρήση οργάνου μέτρησης της έντασης ακτινοβολίας.....	97
3.2.1.2 Χημική ακτινομετρία	98
3.2.2 Περιγραφή φωτοαντιδραστήρων	99
3.2.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	101
3.3 Μετρήσεις κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης	102
3.3.1 Μετρήσεις παραγόμενου H ₂	102
3.3.2 Μετρήσεις φασματοφωτομετρίας ορατού – υπεριώδους	104
3.3.3 Ανίχνευση παραγόμενου CO ₂ κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία	105
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Παρασκευή φωτοκαταλυτών	107
4.1 Εμπορικοί τύποι τιτάνιας	107
4.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του TiO ₂ και η επίδρασή τους στη μελέτη των φωτοκαταλυτικών διεργασιών	109
4.3 Παρασκευή λεπτών υμενίων TiO ₂	112
4.3.1 Μέθοδος υδρόλυσης – πολυμερισμού (sol-gel).....	113
4.3.1.1 Μέθοδος υδρόλυσης – πολυμερισμού (sol-gel) σε συνεχή φάση.....	115
4.3.1.2 Μέθοδος αναστρόφων μικκυλίων.....	119
4.3.2 Παρασκευή υμενίων TiO ₂ εμπορικής τιτάνιας	121
4.4 Παρασκευή σύνθετου ημιαγωγού CdS/TiO ₂	122
4.5 Εναπόθεση Μετάλλου πάνω σε TiO ₂	123
4.5.1 Μέθοδος της φωτοεναπόθεσης	124
4.5.2 Μέθοδος αναστρόφων μικκυλίων.....	125
4.5.3 Μέθοδος των μικκυλίων	126
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υμενίων TiO₂	129
5.1 Μέτρηση της απορρόφησης ορατού/υπεριώδους των υμενίων TiO ₂	129
5.2 Άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού υμενίων TiO ₂	134

5.3 Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας υμενίων TiO_2 και της δράσης τους στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ρύπων	139
5.3.1 Χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν.....	140
5.3.2 Μελέτη της προσρόφησης	146
5.3.3 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση χρωστικών ενώσεων, προσροφημένων στα υμένια TiO_2	151
5.4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού φωτοκαταλυτών Μετάλλου/ TiO_2	155
5.4.1 Μετρήσεις με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X (φάσματα XRD).....	156
5.4.2 Μετρήσεις με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)	157
5.4.3 Μετρήσεις με ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM).....	160
5.5 Συμπεράσματα του κεφαλαίου	164
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Μελέτη της επίδρασης του είδους του μετάλλου στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2	167
6.1 Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 με χρήση φωτοκαταλυτών M/ TiO_2	168
6.2 Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 με χρήση του φωτοκαταλύτη Au/ TiO_2	172
6.3 Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 με χρήση φωτοκαταλύτη Pt/ TiO_2	177
6.3.1 Επίδραση των συνθηκών παρασκευής του φωτοκαταλύτη Pt/ TiO_2	177
6.3.2 Επίδραση της συγκέντρωσης Pt από διάλυμα αναστρόφων μικκυλίων	183
6.4 Επίδραση κάποιων λειτουργικών παραμέτρων της αντίδρασης στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2	186
6.4.1 Επίδραση της μάζας του TiO_2	187
6.4.2 Επίδραση του πάχους του TiO_2	188
6.4.3 Επίδραση του pH του διαλύματος	190
6.5 Επανάκτηση και έλεγχος της δραστηριότητας των υμενίων Pt/ TiO_2	192
6.6 Συμπεράσματα του κεφαλαίου	195
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. Επίδραση της προσθήκης αλκοολών στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2	199
7.1 Φωτοκαταλυτική αναμόρφωση των αλκοολών	199
7.2 Επίδραση του είδους της αλκοόλης	202
7.3 Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης	205
7.4 Επίδραση της συγκέντρωσης της μεθανόλης	210
7.5 Επίδραση του pH του διαλύματος	212
7.6 Επίδραση του πάχους των υμενίων.....	214
7.7 Παραγωγή αερίου CO_2 κατά τη φωτοκαταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης..	215
7.8 Συμπεράσματα του κεφαλαίου	217
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. Επίδραση της προσθήκης προϊόντων βιομάζας και συστατικών βιομηχανικών αποβλήτων στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2	221
8.1 Επίδραση της προσθήκης σακχάρων	223
8.1.1 Επίδραση της προσθήκης φρουκτόζης	223
8.1.2 Επίδραση της προσθήκης γλυκόζης.....	224
8.1.3 Επίδραση της προσθήκης σακχαρόζης	226
8.1.4 Επίδραση του είδους της προστιθέμενης πολυόλης	228
8.2 Επίδραση της προσθήκης γλυκερόλης.....	229
8.3 Επίδραση της προσθήκης οξέων.....	232
8.4 Επίδραση της προσθήκης κολλοειδών διαλυμάτων	235
8.5 Συμπεράσματα του κεφαλαίου	238

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. Προκαταρκτικές μελέτες της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ με χρήση του σύνθετου ημιαγωγού CdS/TiO₂	241
9.1 Μελέτη της επίδρασης του φωτοκαταλύτη Pt/CdS/TiO ₂ στη φωτοκαταλυτική παραγωγή H ₂ μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας	242
9.2 Μελέτη του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H ₂ με χρήση φωτοκαταλύτη Pt/CdS/TiO ₂ και την ακτινοβολήσή του με ορατή ακτινοβολία	243
9.2.1 Επίδραση του είδους του ηλεκτρολύτη στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H ₂	244
9.2.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H ₂	246
9.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H ₂	247
9.3 Συμπεράσματα του κεφαλαίου	251
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10. Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική εργασία	253
10.1 Γενικά συμπεράσματα	253
10.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία	256
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	259
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	261

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Παγκόσμια ενεργειακή χρήση σε TW [2]	2
Σχήμα 2: Διαθέσιμη ποσότητα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, εκφρασμένη σε TW [2]. Η απεικόνιση των ποσοτήτων στον άξονα Y έχει γίνει σε λογαριθμική κλίμακα, για λόγους ευκολίας παρουσίασης.....	4
Σχήμα 3: Φασματική κατανομή της ηλιακής ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος και της ενέργειας φωτονίων [3].....	6
Σχήμα 4: Ηλεκτροχημικό κελί παραγωγής H_2 με ηλεκτρόδιο TiO_2 (1) και ηλεκτρόδιο Pt (2) συνδεδεμένα σε εξωτερικό κύκλωμα. [13]	9
Σχήμα 5: Φωτογραφία ενός πρωτότυπου παραβολικού συλλέκτη (CPCs) ($100m^2$) για φωτοκατάλυση στη βιομηχανία Hidrocen (Arganda del Ray, Madrid, Spain) [26].....	13
Σχήμα 1. 1 Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [42, 43].....	21
Σχήμα 1. 2 Μοριακή διέγερση και αποδιέγερση	23
Σχήμα 1. 3 Σχηματισμός ενιαίας ζώνης ενέργειας.....	25
Σχήμα 1. 4 Ενεργειακές ζώνες σε ένα στερεό (1) μονωτή, (2) ημιαγωγό και (3) αγωγό	27
Σχήμα 1.5 Ενεργειακό επίπεδο Fermi για (1) ενδογενείς ημιαγωγούς, (2) n-τύπου εξωγενείς και (3) p-τύπου εξωγενείς ημιαγωγούς	29
Σχήμα 1.6 Σχηματική απεικόνιση της φωτοδιέγερσης και της φωτοκαταλυτικής δράσης ενός ημιαγωγού	32
Σχήμα 1. 7 Σχηματική απεικόνιση της επαφής ημιαγωγού (Φ_{SC}) με μέταλλο (Φ_M) και του φράγματος Schottky, σε έναν n-τύπου ημιαγωγό	34
Σχήμα 1.8 Σχηματισμός στοιβάδας φορτίου και κάμψης των ζωνών κατά την επαφή ενός n-τύπου ημιαγωγού με ηλεκτρολύτη	36
Σχήμα 1.9 Ενεργειακό διάγραμμα για ημιαγωγό n-τύπου σε επαφή με ηλεκτρολύτη για την περίπτωση (1α) $E_F > HXD$ πριν την επαφή και (1β) μετά την επαφή [στοιβάδα εκκένωσης, Σχ. 1.8γ] και (2α) $E_F < HXD$ πριν την επαφή και (2β) μετά την επαφή [στοιβάδα συσσώρευσης, Σχ. 1.8β]	38
Σχήμα 1.10 Ενεργειακές καταστάσεις για ημιαγωγούς, που βρίσκονται σε επαφή με υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη ($pH = 1$).....	40
Σχήμα 2.1 Οι κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 , ρουτήλιο και ανατάσης. Οι τετραγωνικές μονάδες του ρουτηλίου έχουν διαστάσεις $a = b = 4.587 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$ και της δομής ανατάση $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9.502 \text{ \AA}$. Και στις δυο δομές, οι δομικές μονάδες είναι ελαφρώς ανεστραμμένα οκτάεδρα. Σε κάθε περίπτωση αναφέρονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες των ατόμων [62].....	46
Σχήμα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης οργανικών ενώσεων, με χρήση φωτοκαταλύτη Pt/ TiO_2 [47]	56
Σχήμα 2.3 Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της φωτοευαισθητοποίησης κατά την απορρόφηση ορατού φωτός από έναν ευαισθητοποιητή, S.....	59
Σχήμα 2.4 Απεικόνιση της επαφής Μετάλλου – TiO_2 και της μεταφοράς ηλεκτρονίου στο μέταλλο, κατά τη διάρκεια μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας.....	70
Σχήμα 2.5 Σχηματική αναπαράσταση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, παρουσία δότη ηλεκτρονίων	72

Σχήμα 2.6 Μεταφορά ηλεκτρονίων – οπών κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία, σε ένα σύστημα όπου ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό χάσμα (B) βρίσκεται σε επαφή με ημιαγωγό με μικρότερο ενεργειακό χάσμα (A).....	73
Σχήμα 3.1 Διεργασία της απορρόφησης και μεταβολή της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μετά από διέλευση από υλικό πάχους db.....	82
Σχήμα 3.2 Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου ορατού – υπεριώδους.....	84
Σχήμα 3.3 Απεικόνιση της συσκευής μέτρησης γωνίας επαφής [45].....	90
Σχήμα 3.5 Φάσμα εκπομπής λάμπας black light	95
Σχήμα 3.6 Φασματική κατανομή λάμπας Xe (ένθετο: φασματική κατανομή ηλιακής ακτινοβολίας).....	96
Σχήμα 3.7 Ψηφιακό ακτινόμετρο Radiant Power Meter	97
Σχήμα 3.8 Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H ₂ , με χρήση λαμπτήρων black light	100
Σχήμα 3.9 Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας του αέριου χρωματογράφου με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας.....	102
Σχήμα 3. 10 Λειτουργία του χρωματογράφου, κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας (στη θέση LOAD)	103
Σχήμα 3.11 Λειτουργία του χρωματογράφου, κατά τη διάρκεια αποτύπωσης του χρωματογραφήματος (στη θέση INJECT).....	103
Σχήμα 4. 1 Συντακτική δομή ισοπροποξειδίου του τιτανίου.....	113
Σχήμα 4.2 Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης στο μόριο ενός αλκοξειδίου [205, 206]	114
Σχήμα 4.3 Συντακτική δομή του επιφανειακώς δραστικού μορίου Triton X-100 (x=9-10)	116
Σχήμα 4.4 Οργάνωση των τασιενεργών μορίων Triton X-100 γύρω από σχηματιζόμενα μόρια TiO ₂ , μέσα σε διάλυμα	116
Σχήμα 4.5 Πειραματική διαδικασία εναπόθεσης υμενίου TiO ₂ από διάλυμα αναστροφών μικκυλίων.....	118
Σχήμα 4.6 Σχηματισμός ανάστροφων μικκυλίων των επιφανειακώς δραστικών μορίων μέσα σε οργανικό διαλύτη (κυκλοεξανίου)	119
Σχήμα 5. 1 Φάσματα απορρόφησης υμενίων παρασκευασμένων με τη μέθοδο sol-gel σε συνεχή φάση για (1) 1 στρώση υλικού (m = 0.4 mg), (2) 7 στρώσεις (m = 2.7 mg), (3) 15 στρώσεις (m = 6 mg) και (4) 30 στρώσεις (m = 11.5 mg).....	131
Σχήμα 5.2 Φάσμα απορρόφησης υμενίου TiO ₂ , 7 εμβαπτισμών (m = 0.5 mg), που έχουν πραγματοποιηθεί με τη χρήση κατάλληλης συσκευής εμβαπτισμών, διατηρώντας σταθερή ταχύτητα ανόδου των γυαλιών στα 50 mm/min	131
Σχήμα 5.3 Φάσμα υπεριώδους υμενίου TiO ₂ , παρασκευασμένου με τη μέθοδο sol-gel, παρουσία οξικού οξέος [45].....	135
Σχήμα 5.4 Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (διάγραμμα XRD).....	136
Σχήμα 5.5 Είδωλο μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (είδωλο AFM)	137
Σχήμα 5.6 Χημικές δομές των χρωστικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν	141
Σχήμα 5.7 Φάσματα απορρόφησης χρωστικών ενώσεων από υδατικά διαλύματα σε διάφορες συγκεντρώσεις. A1: PTS (2 x10 ⁻⁵ M), A2: AO7 (5 x10 ⁻⁵ M), A3: BB41 (2.5 x10 ⁻⁵ M), A4: MB (10 ⁻⁵ M), B1: MG (0.8 x10 ⁻⁵ M), B2: CryV (1.2 x10 ⁻⁵ M), B3: CreV (5 x10 ⁻⁵ M).....	

⁵ M). Στο διάγραμμα C παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης της χρωστικής H12HC (2.5 x10 ⁻⁵ M) σε C1: νερό, C2: αιθανόλη και C3: χλωροφόρμιο	143
Σχήμα 5.8 Φάσματα απορρόφησης των υμενίων TiO ₂ με την προσροφημένη χρωστική σε 3 διαφορετικές τιμές του pH: (1) 2.0, (2) pH του διαλύματος και (3) 10.0, A: BB41, B: H12HC και C: AO7. Οι καμπύλες 4 αναφέρονται στο φάσμα απορρόφησης του διαλύματος της χρωστικής, σε νερό για τις περιπτώσεις (A) και (B) και σε χλωροφόρμιο για την περίπτωση (C)	145
Σχήμα 5.9 Φάσματα απορρόφησης των χρωστικών ενώσεων (A): AO7, (B): CryV και (C): MB. Οι καμπύλες 1 αναφέρονται στην απορρόφηση του υμενίου TiO ₂ , οι καμπύλες 2 αναφέρονται στην απορρόφηση του διαλύματος της χρησιμοποιούμενης χρωστικής, σε συγκέντρωση 5x10 ⁻⁵ M και οι καμπύλες 3 απεικονίζουν το φάσμα απορρόφησης της προσροφημένης χρωστικής πάνω στην τιτάνια. Για την περίπτωση του MB, απεικονίζεται και μια καμπύλη 4, η οποία αναφέρεται στο φάσμα απορρόφησης ενός περισσότερο πυκνού διαλύματος της χρωστικής, συγκέντρωσης 5x10 ⁻⁴ M	147
Σχήμα 5.10 Ισόθερμες Langmuir για την προσρόφηση των χρωστικών (A) AO7, (B) CryV και (C) MB στην επιφάνεια των υμενίων TiO ₂ . Στα ένθετα απεικονίζονται γραμμικά οι σχέσεις μεταξύ C _e /q _e και C _e	148
Σχήμα 5.11 Φωτοκαταλυτικοί ρυθμοί αποικοδόμησης προσροφημένων χρωστικών πάνω σε υμένια TiO ₂ , κατά την ακτινοβολήση με λάμπα Xe. (1) MB, (2) BB41, (3) AO7, (4) CryV, (5) CreV, (6) H12HC	152
Σχήμα 5.12 Φωτοκαταλυτικοί ρυθμοί αποικοδόμησης των χρωστικών (1) CryV και (2) MB, προσροφημένων σε υμένια TiO ₂ , κατά την ακτινοβολήση με λάμπα black light..	153
Σχήμα 5.13 Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) υμενίου TiO ₂ (A) και υμενίου Pt/TiO ₂ (B)	157
Σχήμα 5.14 Φάσμα XPS δείγματος Pt/TiO ₂ , μετά από προσρόφηση από υδατικό διάλυμα Na ₂ PtCl ₄ , συγκέντρωσης 5*10 ⁻³ M για 2hrs, ακολουθούμενο από θέρμανση στους 550 ⁰ C	158
Σχήμα 5.15 Φάσμα XPS δείγματος Pt/TiO ₂ , μετά από προσρόφηση από υδατικό διάλυμα Na ₂ PtCl ₄ , συγκέντρωσης 5*10 ⁻³ M για 2hrs, ακολουθούμενο από ακτινοβολήση για 1hr	158
Σχήμα 5.16 Φάσμα XPS δείγματος Pt/TiO ₂ , μετά από προσρόφηση από υδατικό διάλυμα Na ₂ PtCl ₄ , συγκέντρωσης 5*10 ⁻³ M για 15d, ακολουθούμενος από ακτινοβολήση για 1hr	159
Σχήμα 5.17 Εικόνες TEM από νανοκρυσταλλικό υμένιο Pt/TiO ₂ , μετά από προσρόφηση από υδατικό διάλυμα PtCl ₄ ²⁻ , σε συγκέντρωση 1 mmol/l και ακτινοβολήση με υπεριώδη ακτινοβολία (A) και θέρμανση στους 550 ⁰ C (B)	160
Σχήμα 5.18 Εικόνες TEM από νανοκρυσταλλικό υμένιο Pt/TiO ₂ , μετά από προσρόφηση από υδατικό διάλυμα PtCl ₄ ²⁻ , σε συγκέντρωση 10 mmol/l και ακτινοβολήση με υπεριώδη ακτινοβολία (A) και θέρμανση στους 550 ⁰ C (B)	161
Σχήμα 5.19 Εικόνα TEM υμενίου Pt/TiO ₂ (συνθήκες παρασκευής: προσρόφηση από δ/μα συγκέντρωση 5*10 ⁻³ M για 2 hrs και φωτοβολήση για 1 hr με black light)	161
Σχήμα 5.20 Κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων Pt πάνω στην επιφάνεια του TiO ₂ , μετά από προσρόφηση από διάλυμα PtCl ₄ ²⁻ , συγκέντρωσης 1 mmol/l και αναγωγή με ακτινοβολήση με UV (A) και θέρμανση στους 550 ⁰ C (B).....	162

Σχήμα 5.21 Κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων Pt πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 , μετά από προσρόφηση από διάλυμα PtCl_4^{2-} , συγκέντρωσης 10 mmol/l και αναγωγή με ακτινοβολήση με UV (A) και θέρμανση στους 550°C (B).....	163
Σχήμα 6.1 Επίδραση του είδους του μετάλλου στο ρυθμό παραγωγής H_2 σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης, παρουσία 10% κ.ο. αιθανόλης.....	168
Σχήμα 6.2 Επίδραση του είδους του μετάλλου στη μεταβολή του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης (δείγμα όπου η τιτάνια παρασκευάστηκε με χρήση πάστας από εμπορική Degussa).....	170
Σχήμα 6.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος προσρόφησης, για την παρασκευή του φωτοκαταλύτη Au/TiO_2 , στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης.....	173
Σχήμα 6.4 Επίδραση του χρόνου προσρόφησης από υδατικό διάλυμα Na_2AuCl_4 συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ M, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης.....	174
Σχήμα 6.5 Επίδραση του χρόνου προσρόφησης από υδατικό διάλυμα Na_2AuCl_4 συγκέντρωσης 10^{-2} M, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης.....	174
Σχήμα 6.6 Επίδραση του τρόπου αναγωγής των ιόντων AuCl_4^{2-} μετά από την προσρόφηση από υδατικό διάλυμα Na_2AuCl_4 , για (A) 30 min και (B) 18 hrs, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης.....	175
Σχήμα 6.7 Επίδραση των συνθηκών παρασκευής του φωτοκαταλύτη Au/TiO_2 με τη μέθοδο μικκυλίων, στο ρυθμό παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης.....	176
Σχήμα 6.8 Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος προσρόφησης (Na_2PtCl_4) στο ρυθμό παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων είναι (1) 10^{-5} M, (2) 10^{-4} M, (3) $5 \cdot 10^{-4}$ M, (4) $7 \cdot 10^{-4}$ M, (5) 10^{-3} M, (6) $2 \cdot 10^{-3}$ M, (7) $5 \cdot 10^{-3}$ M, (8) 10^{-2} M.....	178
Σχήμα 6.9 Μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος προσρόφησης, Na_2PtCl_4 , σε mM.....	178
Σχήμα 6.10 Επίδραση του χρόνου παραμονής στο διάλυμα προσρόφησης, Na_2PtCl_4 , για συγκεντρώσεις (A) $5 \cdot 10^{-4}$ M και (B) 10^{-2} M στο ρυθμό παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης. Η αναγωγή έχει πραγματοποιηθεί με ακτινοβολήση των δειγμάτων με UV ακτινοβολία, για 15 min.....	179
Σχήμα 6.11 Εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής H_2 από τον τρόπο αναγωγής των ιόντων Pt, που έχουν προσροφηθεί από διάλυμα συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ M, για δύο διαφορετικούς χρόνους προσρόφησης, παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης.....	180
Σχήμα 6.12 Εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής H_2 από τον τρόπο αναγωγής των ιόντων Pt (II), που έχουν προσροφηθεί από διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-2} M, για δύο διαφορετικούς χρόνους προσρόφησης, παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης.....	181
Σχήμα 6.13 Εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής H_2 από τον τρόπο αναγωγής των ιόντων Pt (II) που έχουν προσροφηθεί από διάλυμα συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-3}$ M μετά από 2 hrs, παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης.....	181
Σχήμα 6.14 Επίδραση του pH του διαλύματος Na_2PtCl_4 στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης. Οι καμπύλες αναφέρονται σε pH: (1) 3.0, (2) 6.0 και (3) 11.0.....	182
Σχήμα 6.15 Επίδραση της φόρτισης σε λευκόχρυσο των φωτοκαταλυτών Pt/TiO_2 , στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης.....	184

Σχήμα 6.16 Μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 σε συνάρτηση με το ποσοστό φόρτισης σε Pt, από διάλυμα αναστρώφων μικκυλίων	184
Σχήμα 6.17 Επίδραση του λόγου $n(H_2O)/n(isopr)$ της μεθόδου αναστρώφων μικκυλίων κατά την παρασκευή του φωτοκαταλύτη, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης	185
Σχήμα 6.18 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη μάζα του TiO_2 για διαφορετικό αριθμό γυαλίων στον αντιδραστήρα, παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης. (1) 0.08 g/L , (2) 0.16 g/L , (3) 0.24 g/L και (4) 0.32 g/L	188
Σχήμα 6.19 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τον αριθμό των εμβαπτισμών TiO_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης. (1) 2.3mg/υμένιο, (2) 3.4 mg/υμένιο, (3) 5.1 mg/υμένιο, (4) 6.4 mg/υμένιο, (5) 7 mg/υμένιο, (6) 8.5 mg/υμένιο, (7) 18 mg/υμένιο, (8) 39.5 mg/υμένιο	189
Σχήμα 6.20 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τον αριθμό στρώσεων TiO_2 (Degussa), παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης. (A) 22 mg/υμένιο, (B) 40 mg/υμένιο, (C) 60 mg/υμένιο, (D) 85 mg/υμένιο	190
Σχήμα 6.21 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από το αρχικό pH του διαλύματος, (1) pH = 2.0, (2) pH = 8.0 και (3) pH = 11.0, παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης	191
Σχήμα 6.22 Επίδραση του αρχικού pH του διαλύματος στο μέγιστο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 (εξίσωση ευθείας: $Y = 0.1448 \cdot X + 3.4148$)	192
Σχήμα 6.23 Επίδραση του αριθμού των φωτοκαταλυτικών κύκλων, για χρήση του ίδιου φωτοκαταλύτη, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης	193
Σχήμα 6.24 Επίδραση του αριθμού των φωτοκαταλυτικών κύκλων, για χρήση του ίδιου φωτοκαταλύτη, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 0.05% κ.ο. αιθανόλης	194
Σχήμα 7.1 Ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , για χρήση φωτοκαταλύτη Pt/ TiO_2 και 0.05% κ.ο. αιθανόλης	200
Σχήμα 7.2 Εξάρτηση του φωτοκαταλυτικού ρυθμού παραγωγής H_2 από το είδος της αλκοόλης για προσθήκη (1) μεθανόλης, (2) αιθανόλης, (3) ισο-προπανόλης και (4) βουτανόλης, σε συγκέντρωση 5% κ.ο.	203
Σχήμα 7.3 Εξάρτηση του φωτοκαταλυτικού ρυθμού παραγωγής H_2 από το είδος της αλκοόλης, σε συγκέντρωση 10 mM	204
Σχήμα 7.4 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση της αιθανόλης στο διάλυμα	206
Σχήμα 7.5 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση της αιθανόλης στο διάλυμα	207
Σχήμα 7.6 Μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , που μετρήθηκε στα 150 min ακτινοβολήσης, σε συνάρτηση με το ποσοστό κ.ο. της χρησιμοποιούμενης αιθανόλης	208
Σχήμα 7.7 Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , για χρήση φωτοκαταλύτη Pt/ TiO_2 (TiO_2 : Degussa σε υμένια)	209
Σχήμα 7.8 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση της προστιθέμενης μεθανόλης στο διάλυμα	210

Σχήμα 7.9 Μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 που μετρήθηκε στα πρώτα 150 min της ακτινοβολήσης, σε συνάρτηση με το ποσοστό κ.ο. της χρησιμοποιούμενης μεθανόλης.....	211
Σχήμα 7.10 Σύγκριση των ρυθμών φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 για χρήση αιθανόλης (EtOH) και μεθανόλη (MeOH) σε διαφορετικά ποσοστά: (1) 95% H_2O - 5% MeOH, (2) 95% H_2O - 5% EtOH, (3) 60% H_2O - 40% MeOH, (4) 60% H_2O - 40% EtOH, (5) 20% H_2O - 80% MeOH, (6) 20% H_2O - 80% EtOH	212
Σχήμα 7.11 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από το αρχικό pH του διαλύματος, παρουσία 0.02% κ.ο. αιθανόλης	213
Σχήμα 7.12 Επίδραση του αρχικού pH του διαλύματος στο μέγιστο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 (εξίσωση ευθείας: $Y=0.0188 * X + 0.1308$).....	214
Σχήμα 7.13 Επίδραση του πάχους των υμενίων TiO_2 στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 0.01 % κ.ο. αιθανόλης.....	215
Σχήμα 7.14 Παραγόμενο CO_2 από την αντίδραση φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης αιθανόλης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις της αιθανόλης	216
Σχήμα 8.1 Χημικές δομές των σακχάρων, πολυολών και οξέων που χρησιμοποιήθηκαν	222
Σχήμα 8.2 Επίδραση της προσθήκης φρουκτόζης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2	224
Σχήμα 8.3 Επίδραση της προσθήκης γλυκόζης σε διάφορες συγκεντρώσεις (% w/v) στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2	224
Σχήμα 8.4 Εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση της γλυκόζης (σε M)	225
Σχήμα 8.5 Επίδραση της προσθήκης σακχαρόζης σε διάφορες συγκεντρώσεις στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2	226
Σχήμα 8.6 Εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση της σακχαρόζης (σε M).....	227
Σχήμα 8.7 Επίδραση του είδους του σακχάρου στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , για συγκέντρωση 0.056 M στο διάλυμα	228
Σχήμα 8.8 Ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 0.5% κ.ο. γλυκερόλης και φωτοκαταλύτη Pt/ TiO_2	230
Σχήμα 8.9 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση της γλυκερόλης για (1)0.5% (0.068 M), (2) 2% (0.272 M), (3) 5% (0.685 M), (4) 10% (1.37 M), (5) 20% (2.74 M), (6) 30% (4.11 M).....	230
Σχήμα 8.10 Μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της γλυκερόλης στο διάλυμα	231
Σχήμα 8.11 Μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 σε συνάρτηση με το είδος της προστιθέμενης ένωσης, σε συγκέντρωση 0.056 M.....	232
Σχήμα 8.12 Επίδραση του είδους του προστιθέμενου οργανικού οξέος, συγκέντρωσης 10% κ.ο. στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2	233
Σχήμα 8.13 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση κ.ο. του προστιθέμενου γαλακτικού οξέος για (1) 5% (0.67 M), (2) 10% (1.34 M), (3) 20% (2.68 M), (4) 50% (6.7 M).....	233
Σχήμα 8.14 Μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 σε συνάρτηση με το ποσοστό κ.ο. του προστιθέμενου γαλακτικού οξέος στο διάλυμα	234

Σχήμα 8.15 Ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 με χρήση κολλοειδών διαλυμάτων διαφόρων συστατικών: (1) νερό/SDS/βουτανόλη/κυκλοεξάνιο, (2) νερό/SDS/βουτανόλη και (3) νερό/SDS.....	236
Σχήμα 8.16 Ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 χρησιμοποιώντας μικρογαλακτώματα 4 συστατικών με νερό/SDS/βουτανόλη/έλαιο για (1) επτάνιο, (2) κυκλοεξάνιο και (3) τολουόλιο.....	237
Σχήμα 9.1 Ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 με χρήση φωτοκαταλυτών Pt/TiO ₂ και Pt/CdS/TiO ₂ σε υδατικά διαλύματα αιθανόλης συγκέντρωσης 20% κ.ο., όπου η ακτινοβολία έγινε με υπεριώδη ακτινοβολία.....	243
Σχήμα 9.2 Απεικόνιση (φωτογραφία) του χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη	244
Σχήμα 9.3 Επίδραση του είδους του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη, συγκέντρωσης 0.1 M, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης....	245
Σχήμα 9.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης.....	246
Σχήμα 9.5 Εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη NaOH, παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης	247
Σχήμα 9.6 Επίδραση της συγκέντρωσης της προστιθέμενης αιθανόλης στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία διαλύματος ηλεκτρολύτη συγκέντρωσης 0.1 M.....	248
Σχήμα 9.7 Εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση % της προστιθέμενης αιθανόλης, παρουσία διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0.1 M	249
Σχήμα 9.8 Επίδραση της συγκέντρωσης της προστιθέμενης αιθανόλης στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0.2 M	250
Σχήμα 9.9 Εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση % της προστιθέμενης αιθανόλης, παρουσία διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0.2 M	251

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 4.1 Κατάλογος φωτοκαταλυτών TiO_2 εμπορικού τύπου με τα χαρακτηριστικά τους	108
Πίνακας 5.1 Γωνία επαφής των υμενίων TiO_2 , εναποτιθέμενων σε διάφορα υποστρώματα, πριν και μετά την προσρόφηση χρωστικής ένωσης, με χρήση νερού....	138
Πίνακας 5.2 Χαρακτηριστικά μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης και pH των διαλυμάτων διαφόρων χρωστικών σε διάφορους διαλύτες, συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (στην περίπτωση της ημικυανίνης H_2HC , η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν 10^{-4}M , λόγω της δυσκολίας διαλυτότητας σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις)	142
Πίνακας 5.3 Μέγιστες απορροφήσεις των υμενίων TiO_2 με προσροφημένες χρωστικές, σε διαφορετικές τιμές του pH του διαλύματος (το διάλυμα της χρωστικής CreV δεν εξετάστηκε σε αλκαλικό pH, αφού η προσθήκη της βάσης αλλοίωσε τα χαρακτηριστικά του διαλύματος)	144
Πίνακας 5.4 Χαρακτηριστικά απορρόφησης προσροφημένων χρωστικών πάνω στο TiO_2	147
Πίνακας 5.5 Υπολογισμοί των ποσοτήτων q_e και K_L από τις ισόθερμες Langmuir.....	149
Πίνακας 5.6 Κινητικά δεδομένα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των προσροφημένων χρωστικών	152
Πίνακας 6.1 Μέγιστοι ρυθμοί παραγωγής H_2 , παρουσία διαφόρων φωτοκαταλυτών Μετάλλου/ TiO_2 (sol-gel, AcOH).....	169
Πίνακας 6.2 Μέγιστοι ρυθμοί φωτοκαταλυτική παραγωγής H_2 παρουσία διαφόρων φωτοκαταλυτών Μετάλλου/ TiO_2 (Degussa)	170
Πίνακας 6.3 Έργα εξόδου διαφόρων ευγενών μετάλλου και του TiO_2 (σε eV) [44,68,253].....	171
Πίνακας 7.1 Μέγιστοι ρυθμοί και κβαντικές αποδόσεις των φωτοκαταλυτικών συστημάτων αλκοόλης-νερού (5%-95% κ.ο.).....	204

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη σύγχρονη εποχή, το σύνολο των ανθρώπινων δραστηριοτήτων προσδιορίζεται από την παροχή και ζήτηση σε ενέργεια. Η εύρεση επαρκών διαθέσιμων ποσοτήτων ενέργειας σχετίζεται στενά με την παγκόσμια σταθερότητα, την οικονομική ευημερία και την ποιότητα ζωής και για το λόγο αυτό η εύρεση πηγών ενέργειας αποτελεί μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις καθώς και ένα μεγάλο μέρος των καθημερινών προβληματισμών. Η σημασία του προβλήματος αυτού και η εύρεση τρόπων για την επίλυσή του απαιτούν κοινή και συλλογική προσπάθεια, ενεργοποιώντας ένα σύνολο επιστημονικών και τεχνολογικών δυνατοτήτων.

1. Ενέργεια και περιβάλλον

Στις μέρες μας, η κατανάλωση ενέργειας πραγματοποιείται σε πολλούς τομείς των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων όπως είναι η μεταφορά, η θέρμανση, η ψύξη, η λειτουργία ηλεκτρικών συσκευών και μονάδων βιομηχανικής παραγωγής. Ο ρυθμός της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας ανέρχεται στα $4 \cdot 10^{20}$ Joules/year [1]. Ο ρυθμός αυτός ισοδυναμεί με συνεχή κατανάλωση ισχύος, περίπου ίση με 15 TW και αυξάνεται ετησίως κατά 4-5%, γεγονός το οποίο οφείλεται στην αύξηση του πληθυσμού και στην παγκόσμια οικονομική άνοδο και κατά συνέπεια στην ανάγκη ακόμα μεγαλύτερων ποσοτήτων ενέργειας.

Το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που χρησιμοποιείται, προέρχεται από συμβατικές πηγές, όπως είναι το πετρέλαιο, ο άνθρακας και το φυσικό αέριο, σε ποσοστά που απεικονίζονται στο Σχήμα 1. Τα καύσιμα αυτά ελαττώνονται συνεχώς λόγω της αυξανόμενης ανάγκης και της απερίσκεπτης και λανθασμένης κατανάλωσης και τείνουν να εξαντληθούν μέσα στις επόμενες δεκαετίες. Το ενεργειακό πρόβλημα όμως, δεν εντοπίζεται μόνο στο γεγονός ότι δεν υπάρχουν αρκετά αποθέματα για να καλύψουν τις ανάγκες του πλανήτη αλλά και στο ότι η αύξηση της δαπανώμενης ενέργειας δημιουργεί

περιβαλλοντικά προβλήματα. Για παράδειγμα, κατά την καύση των γαιανθράκων παράγονται αέριοι ρύποι οι οποίοι, εκτός από τα άλλα προβλήματα που δημιουργούν, έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη, το γνωστό δηλαδή σε όλους φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς επίσης και το φαινόμενο της όξινης βροχής, προκαλώντας ζημιές στα δάση, διάβρωση στα γόνιμα εδάφη αλλά και αλλοιώσεις στη σύσταση των υπόγειων και πόσιμων νερών.

Σχήμα 1: Παγκόσμια ενεργειακή χρήση σε TW [2]

Το πρόβλημα λοιπόν της κατανάλωσης φυσικών καυσίμων έχει διπλή υπόσταση. Είναι πρόβλημα της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος και πρόβλημα της εξάντλησης των αποθεμάτων των συμβατικών πηγών ενέργειας. Για το λόγο αυτό, κρίνεται επιτακτική ανάγκη η εύρεση εναλλακτικής οδού μέσω της ευρύτερης χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

2. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

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

περιβάλλον» μορφές ενέργειας παρέχουν στον άνθρωπο έναν εναλλακτικό τρόπο παραγωγής ηλεκτρισμού, προς αντικατάσταση της χρήσης γαιάνθρακα, πετρελαίου και φυσικού αερίου.

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

- ❖ Αιολική ενέργεια, μια μορφή καθαρής ενέργειας η οποία δε μολύνει το περιβάλλον και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρισμού. Χρησιμοποιείται για παραγωγή ρεύματος και για άντληση νερού. Παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα, τα οποία οφείλονται στην εκάστοτε διαμόρφωση του εδάφους, η οποία δεν είναι πάντα ευνοϊκή, και στο διαφορετικό αιολικό δυναμικό σε κάθε περιοχή.
- ❖ Υδροηλεκτρική ενέργεια, η οποία προέρχεται από την εκμετάλλευση των υδάτινων πόρων με χρήση κατάλληλων φραγμάτων και δεξαμενών που τοποθετούνται δίπλα σε ποτάμια και κανάλια, μετατρέποντας την ενέργεια των υδατοπτώσεων σε ηλεκτρική ενέργεια. Είναι μια καθαρή μορφή ενέργειας, η παραγωγή της οποίας δε συνοδεύεται από εκπομπή επικίνδυνων αερίων ρύπων. Ωστόσο, παρουσιάζει μειονεκτήματα σχετικά με το υψηλό κόστος των υδροηλεκτρικών φραγμάτων και την επιβάρυνση του περιβάλλοντος στα σημεία που αυτά τοποθετούνται, καθώς επίσης και τις εκάστοτε κλιματολογικές συνθήκες.
- ❖ Γεωθερμική ενέργεια, η οποία παράγεται από τη φυσική θερμότητα της γης με τη μορφή καυτού νερού και ξηρού ατμού. Η υψηλή θερμοκρασία που υπάρχει στο εσωτερικό της γης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση θερμοκηπίων, ιχθυοκαλλιεργειών και θέρμανση και παραγωγή ζεστού νερού χρήσης. Παρουσιάζει όμως σοβαρά μειονεκτήματα και δεν είναι απαλλαγμένη από περιβαλλοντικά προβλήματα, καθόσον επιβαρύνεται με εκπομπή αερίων ρύπων, συσσώρευση αλάτων κλπ.
- ❖ Βιομάζα, μια καθαρή και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρισμού καθώς και για την παραγωγή καυσίμων. Η ενέργεια αυτή προέρχεται από την εκμετάλλευση και την

επεξεργασία στερεών κυρίως υλικών φυτικής ή ζωικής προέλευσης τα οποία είτε βρίσκονται σε υπερεπάρκεια είτε σε μορφή απορριμμάτων.

- ❖ Ηλιακή ενέργεια, η οποία είναι η πιο καθαρή πηγή ενέργειας καθόσον δεν συνδέεται με εκπομπή αέριων ρύπων. Η διαδικασία για την εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας και την τελική παραγωγή ενέργειας υπό μορφή ηλεκτρισμού ή θερμότητας μπορεί να πραγματοποιηθεί με θερμικές ή φωτονικές διεργασίες. Παρά τις δυσκολίες που παρουσιάζονται σχετικά με το κόστος της εκμετάλλευσής της, η ηλιακή ενέργεια δίνει την προοπτική μιας ενεργειακής πηγής που δε θα μολύνει το περιβάλλον και θα εξαλείφει τους κινδύνους ενεργειακής κρίσης.

Στο Σχήμα 2, απεικονίζεται η ποσότητα των διαθέσιμων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε TW και γίνεται μια σύγκριση των διαθέσιμων ποσών ενέργειας μεταξύ τους αλλά και σε σχέση με την παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας. Φαίνεται καθαρά ότι το μεγαλύτερο διαθέσιμο ποσό ενέργειας ανήκει στην ηλιακή ενέργεια, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ανεξάντλητη.

Σχήμα 2: Διαθέσιμη ποσότητα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, εκφρασμένη σε TW [2]. Η απεικόνιση των ποσοτήτων στον άξονα Υ έχει γίνει σε λογαριθμική κλίμακα, για λόγους ευκολίας παρουσίασης.

3. Ηλιακή Ενέργεια

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

Από την ακτινοβολία αυτή, μόνο ένα μικρό κομμάτι διαπερνά την ατμόσφαιρα και φτάνει στην επιφάνεια της γης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3. Από την Ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη γη, ένα ποσοστό 7.82% εκπέμπεται στο υπεριώδες, 47.33% στο ορατό και 44.85% στο υπέρυθρο κομμάτι του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [3-5]. Το συνολικό ποσό της ενέργειας αυτής είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από την ετήσια παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση και γι' αυτό το λόγο η ηλιακή ενέργεια προτιμάται από άλλες μορφές, αφού είναι μια ανεξάντλητη και καθαρή πηγή χωρίς επιβάρυνση για το περιβάλλον. Παρόλο που το ποσοστό της ενέργειας που φτάνει στη γη από τον ήλιο είναι αρκετά μεγάλο, αυτό διαφοροποιείται ανάλογα με τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή και τη μορφολογία του εδάφους, που μπορεί να καθιστά δύσκολη την αποθήκευση και εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας. Επιπλέον πρέπει να ληφθεί υπόψιν το γεγονός ότι οι εγκαταστάσεις εκμετάλλευσης της ηλιακής ενέργειας δεν μπορούν να τοποθετηθούν σε οποιοδήποτε κομμάτι του πλανήτη. Αποκλείονται, π.χ. οι θάλασσες (προς το παρόν), οι καλλιεργημένες εκτάσεις, οι δασώδεις εκτάσεις και οι περιοχές με μειωμένη ηλιοφάνεια. Επομένως, δεν θα πρέπει να θεωρηθεί ότι η ηλιακή ενέργεια είναι η λύση σε όλα τα προβλήματα, αλλά οπωσδήποτε θα βελτιώσει σε μεγάλο βαθμό την ενεργειακή κατάσταση του πλανήτη.

Σχήμα 3: Φασματική κατανομή της ηλιακής ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος και της ενέργειας φωτονίων [3]

Ωστόσο, έχουν βρεθεί και δοκιμαστεί διάφορες μέθοδοι αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας [6,7]. Οι μέθοδοι αυτές μπορεί να είναι είτε θερμικές, οι οποίες στηρίζονται στην απευθείας μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε θερμότητα, είτε φωτονικές σύμφωνα με τις οποίες ένα μέσο απορροφά φωτόνια και μετατρέπει ένα μέρος της ενέργειας σε ηλεκτρισμό ή/και χημική ενέργεια, η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί περαιτέρω.

Τα συστήματα με τα οποία μπορεί να αξιοποιηθεί η ηλιακή ακτινοβολία, διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες [8-10]:

1. Τα ενεργητικά ηλιακά θερμικά συστήματα χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε θερμότητα με χρήση κατάλληλου ηλεκτρικού ή/και μηχανικού εξοπλισμού. Το βασικό στοιχείο ενός ενεργητικού ηλιακού συστήματος είναι ο ηλιακός συλλέκτης που παγιδεύει την ηλιακή ακτινοβολία και παράγει θερμότητα, η οποία στη συνέχεια μεταφέρεται μέσω κάποιου υγρού, συνήθως νερού, και με τη βοήθεια αντλιών (κυκλοφορητών) σε δεξαμενές για αποθήκευση είτε για διανομή και χρήση προς θέρμανση ή ψύξη χώρων και κτιρίων. Με τη βοήθεια παραβολικών ανακλαστικών δίσκων, αυξάνεται το ποσοστό συγκέντρωσης της ηλιακής ακτινοβολίας, παράγοντας υπέρθερμο ατμό.

2. Τα παθητικά ηλιακά θερμικά συστήματα λειτουργούν από μόνα τους και μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε θερμότητα. Χρησιμοποιούνται σε εσωτερικούς χώρους όπως π.χ. στην περίπτωση του θερμοκηπίου.
3. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα που μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική, με τη χρήση φωτοβολταϊκών κυψελών ή συστοιχιών. Η ενέργεια αυτή μπορεί να αποθηκευτεί σε μπαταρίες με τη μορφή χημικής ενέργειας.
4. Τα φωτοχημικά / φωτοσυνθετικά / φωτοηλεκτροχημικά / φωτοκαταλυτικά συστήματα, στα οποία ένα υλικό μπορεί να απορροφήσει την ηλιακή ακτινοβολία και μέσω μιας φωτοχημικής διεργασίας μετατρέπει την απορροφούμενη ενέργεια σε χημική, η οποία στη συνέχεια μπορεί είτε να αποθηκευτεί είτε να μετατραπεί σε άλλη μορφή ενέργειας, π.χ. ηλεκτρική. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων, όπου οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσω της διέγερσης ενός φωτοκαταλύτη, συνήθως ημιαγωγού, παρουσία φωτός.

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

4. Φωτοχημική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική

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

Ως «φωτοκαταλύτης» χαρακτηρίζεται κάθε ουσία, κυρίως στερεή, που μπορεί να απορροφήσει φως και να διευκολύνει μια χημική αντίδραση χωρίς ο ίδιος ο καταλύτης

να υποστεί χημικές αλλοιώσεις κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Η διεργασία της φωτοκατάλυσης μπορεί να διαιρεθεί σε δυο κατηγορίες. Στην πρώτη, ο καταλύτης απορροφά φωτόνια και διεγείρεται, μεταφέροντας την ενέργειά του σε ένα μόριο, διευκολύνοντας, μ' αυτό τον τρόπο, τη χημική αντίδραση του μορίου αυτού (άμεση φωτοκατάλυση). Ενώ στη δεύτερη περίπτωση, η διέγερση, παρουσία φωτός, πραγματοποιείται σε ένα μόριο, το οποίο ενεργοποιείται και στη συνέχεια αλληλεπιδρά με το φωτοκαταλύτη οδηγώντας και πάλι στην πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων (ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση). Επίσης, οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις μπορεί να είναι ομογενείς ή ετερογενείς, ανάλογα με το αν ο φωτοκαταλύτης και το φωτοκαταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση (ομογενείς) ή όχι (ετερογενείς).

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολλά παραδείγματα ετερογενών φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, σε υδάτινο περιβάλλον, όπου υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας παράγονται καύσιμα [11,12]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση, η οποία αναφέρεται στη διάσπαση του νερού στα συστατικά του H_2 και O_2 :

$$\Delta G^0 = 238 \text{ kJ/mol}, n=2, E^0 = 1.23 \text{ eV}$$

$$1J = 1/4,184 \text{ calorie}$$

n: αριθμός ηλεκτρονίων ανά μόριο παραγόμενου καυσίμου

$\Delta G = n \cdot F \cdot E^0$ (F : σταθερά Faraday, 96500 C/mol, E^0 : ενέργεια ανά μεταφερόμενο ηλεκτρόνιο)

Η αντίδραση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του H_2O είναι μια ιδιαίτερα ελκυστική και ελπιδοφόρα μέθοδος αποθήκευσης της ηλιακής ενέργειας και έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών και ερευνητικών έργων τα τελευταία χρόνια.

5. Φωτοκαταλυτική διάσπαση του H_2O και παραγωγή αερίου H_2

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού έχει γίνει αντικείμενο έρευνας μεγάλου ενδιαφέροντος που υποκινήθηκε κυρίως από τις εργασίες των Fujishima και Honda [13], οι οποίοι πρότειναν τη φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα του παρακάτω σχήματος για τη διάσπαση του νερού. Η διάσπαση του H_2O , όπως προαναφέρθηκε οδηγεί στο σχηματισμό H_2 και O_2 . Στην κυψελίδα των Fujishima και Honda χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο TiO_2 , που σχηματίζει την άνοδο, και ένα ηλεκτρόδιο Pt, που σχηματίζει την κάθοδο, τα οποία είναι συνδεδεμένα με εξωτερικό κύκλωμα. Με την ακτινοβολή της κυψελίδας, στην περιοχή του εγγύς υπεριώδους, το νερό διασπάται στα συστατικά του και με τον τρόπο αυτό παράγεται αέριο καύσιμο, δηλαδή H_2 .

Σχήμα 4: Ηλεκτροχημικό κελί παραγωγής H_2 με ηλεκτρόδιο TiO_2 (1) και ηλεκτρόδιο Pt (2) συνδεδεμένα σε εξωτερικό κύκλωμα. [13]

Η μέθοδος αυτή έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας πολλών ομάδων διεθνώς και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το H_2 θεωρείται το ιδανικό καύσιμο του μέλλοντος και μπορεί να παραχθεί από τη διάσπαση του H_2O , το οποίο υπάρχει σε αφθονία στη φύση. Η φωτοχημική διάσπαση του H_2O μπορεί να πραγματοποιηθεί απευθείας με χρήση φωτονίων, η ενέργεια των οποίων πρέπει να είναι $6.5 - 4 \text{ eV}$ (δηλαδή 190-310 nm). Η

ενέργεια αυτή είναι πολύ ισχυρότερη από το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της γης. Παρόλα αυτά η διαφορά ηλεκτροχημικού δυναμικού ανάμεσα στην αρχική κατάσταση της αντίδρασης (H_2O) και την τελική (παραγωγή αερίου H_2 και O_2) ισούται με 1.23Volts (η οποία αντιστοιχεί σε μήκος κύματος ακτινοβολίας <1000 nm), υποδηλώνοντας ότι η αντίδραση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με κατάλληλη χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας, σε θεωρητικό τουλάχιστον επίπεδο.

Το νερό απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία στο υπέρυθρο τμήμα της, όπου η ενέργεια των φωτονίων είναι χαμηλή και δεν επαρκεί για να πραγματοποιηθεί φωτοχημικά η διάσπασή του. Για το λόγο αυτό απαιτείται η χρήση κατάλληλων φωτοκαταλυτικών συστημάτων, για την πραγματοποίηση και την επιτάχυνση της αντίδρασης. Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιείται σε αυτή την περίπτωση πρέπει να μπορεί να απορροφά το ορατό και εγγύς υπεριώδες τμήμα της ηλιακής ακτινοβολίας, δηλαδή το τμήμα του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της γης. Επίσης, για την αντίδραση της διάσπασης του νερού, ο φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι ικανός να παράγει φορτία (e^-) και μεταφέροντάς τα στο νερό, να βοηθάει στην διάσπασή του. Ο ενδιάμεσος ρόλος του φωτοκαταλύτη επιτυγχάνεται με τις αντιδράσεις που περιγράφονται παρακάτω.

Η παραγωγή αερίου H_2 και O_2 πραγματοποιείται με χρήση ενδιάμεσων φορέων, οι οποίοι απορροφώντας το ορατό και εγγύς υπεριώδες τμήμα της ηλιακής ακτινοβολίας, μετατρέπουν την ενέργεια διέγερσης σε οξειδοαναγωγική μέσω των παραγόμενων φορτίων και μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια που παράγονται στο νερό οδηγώντας στη διάσπασή του. Η αντίδραση της παραγωγής H_2 απαιτεί 2 ηλεκτρόνια, ενώ η αντίδραση παραγωγής O_2 απαιτεί 4 ηλεκτρόνια, σύμφωνα με τις παρακάτω ημιαντιδράσεις [14]:

E^0 (pH = 7.0) = -0.41 V ως προς Κανονικό Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου (NHE)

E^0 (pH = 7.0) = + 0.82 V ως προς Κανονικό Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου (NHE)

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού είναι μια πολλά υποσχόμενη διεργασία παραγωγής ενέργειας τόσο σε ερευνητικό επίπεδο όσο και σε πρακτικές εφαρμογές και παρουσιάζει πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα. Το νερό, που χρησιμοποιείται σαν φωτοκαταλυόμενη ουσία, υπάρχει σε αφθονία στον πλανήτη ενώ από την άλλη μεριά, η ηλιακή ακτινοβολία που χρησιμοποιείται είναι ευρέως διαθέσιμη και πρακτικά ανεξάντλητη. Το προϊόν της διεργασίας αυτής είναι το H_2 το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο σε κυψελίδες καυσίμου με μεγάλη απόδοση και χωρίς επιβάρυνση προς το περιβάλλον αφού το καύσιμο H_2 αντιδρά με οξυγόνο σε μια κυψελίδα καυσίμου και παράγεται εκ νέου νερό.

Οι φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως και έχουν αποδειχτεί ιδιαίτερα αποτελεσματικοί είναι συνήθως ημιαγωγοί. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν με αρκετά μεγάλη απόδοση παρουσία ημιαγωγών σαν φωτοκαταλύτες [15-18]. Έχουν μελετηθεί φωτοκαταλυτικά συστήματα, όπου ο ημιαγωγός βρίσκεται σε μορφή στερεάς σκόνης, διεσπαρμένης μέσα σε υδατικό αιώρημα. Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί υμένια ημιαγωγού εναποτιθέμενα σε ηλεκτρόδια για χρήση τους ως άνοδος σε φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες. Τέλος, τα υμένια αυτά έχουν ακινητοποιηθεί πάνω σε διάφορες στερεές επιφάνειες, για τη μελέτη των εφαρμογών τους σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Οι επιφάνειες αυτές χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα και μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με το είδος της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης που πραγματοποιείται. Η χρήση ακινητοποιημένων υμενίων πάνω σε στερεά υποστρώματα παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με τη χρήση στερεών κόνεων διεσπαρμένων σε υδατικά αιωρήματα. Τα πλεονεκτήματα αυτά σχετίζονται κυρίως με τη μεγαλύτερη επιφάνεια του ημιαγωγού που εκτίθεται στην ακτινοβολία και συνεπώς την αποτελεσματικότερη απορρόφηση αυτής. Ένα ακόμα πλεονέκτημα της χρήσης υμενίων είναι η ευκολία στην αναγέννηση του φωτοκαταλύτη, μετά από θερμική ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία και την επαναχρησιμοποίησή του σε περαιτέρω πειραματικές διαδικασίες.

Η φωτοκαταλυτική δράση των ημιαγωγών δεν περιορίζεται μόνο στη διάσπαση του νερού. Υπάρχουν ουσίες που αποτελούν συστατικά αποβλήτων, οι οποίες είναι δύσκολα αποικοδομήσιμες με βιολογικές διεργασίες και επιβαρύνουν το περιβάλλον σε μεγάλο βαθμό. Τέτοιες ουσίες μπορεί να είναι απόβλητα βιομηχανιών ή/και προϊόντα

βιομάζας, τα οποία είναι διαλυτά στο νερό. Μέσα από φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, τα απόβλητα αυτά διασπώνται, παράγοντας ταυτόχρονα και ενέργεια. Με τον τρόπο αυτό, δηλαδή με μια διεργασία η οποία συνδυάζει αποικοδόμηση ρύπων και ταυτόχρονη παραγωγή (βιο)καυσίμων λύνεται αφενός το ενεργειακό αλλά και το περιβαλλοντικό πρόβλημα.

6. Βιομηχανικά απόβλητα και τρόποι επεξεργασίας τους

Η ραγδαία ανάπτυξη της οικονομίας των τελευταίων χρόνων έχει οδηγήσει και στην αύξηση της βιομηχανικής παραγωγής και κατανάλωσης. Κατά συνέπεια, αυξάνονται κατά πολύ τα οικιακά και βιομηχανικά απορρίμματα και απόβλητα. Περισσότερο σημαντική είναι η παρουσία των βιομηχανικών αποβλήτων, τα οποία μπορεί να είναι στερεά, υγρά ή αέρια. Ένα μεγάλο ποσοστό των αποβλήτων αυτών μπορεί να προκαλέσει κινδύνους και προβλήματα για τον άνθρωπο αλλά και για το περιβάλλον. Η επικινδυνότητά τους οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι περιέχουν διαλυμένες οργανικές ενώσεις, οι οποίες προκαλούν αποξυγόνωση σε επιφανειακά νερά και είναι μη βιοδιασπώμενες, με αποτέλεσμα να μολύνονται οι υδάτινοι πόροι και το έδαφος. Τα απόβλητα αυτά είναι κυρίως υγρά και συναντώνται περισσότερο σε βιομηχανίες τροφίμων και υφασμάτων. Το περιβαλλοντικό πρόβλημα που έχει δημιουργηθεί από τη διάθεση των υγρών αποβλήτων είναι ιδιαίτερα σημαντικό και αποτελεί επιτακτική ανάγκη η εύρεση λύσης για τη διάθεση και τη διαχείριση αυτών. Επιπλέον, το ενεργειακό περιεχόμενο των αποβλήτων, λόγω της σύστασης και σύνθεσής τους, η οποία είναι κατά βάση οργανική, είναι αρκετά σημαντικό. Έχουν μελετηθεί κάποιες τεχνολογίες για την επεξεργασία και τη διάθεση των βιομηχανικών αποβλήτων, που αναλύονται στη συνέχεια.

Ιδιαίτερα αποδοτικές έχουν αποδειχτεί οι εξελιγμένες μέθοδοι οξειδωσης, όπως είναι και η ετερογενής φωτοκατάλυση, μέσω της οποίας καταστρέφονται τα οργανικά απόβλητα με χρήση φωτοκαταλύτη, κυρίως TiO_2 , οξυγόνου και ηλιακής ακτινοβολίας. Παραδείγματα τέτοιων οργανικών ρυπαντών είναι η φαινόλη, η 4-χλωροφαινόλη, ουσίες που είναι διαλυτές στο νερό, η βενζίνη [19-21], όπως επίσης και διάφορες χρωστικές ενώσεις, για παράδειγμα τα αζωχρώματα [22-24], που συναντώνται σε απόβλητα κυρίως

βιομηχανιών χρωμάτων και υφαντουργίας (Methylene Blue, Acid Orange 7, Basic Blue 41, Crystal Violet κ.α.) καθώς και φυτοφάρμακα [25, 26], τα οποία αποτελούν τοξικά και επικίνδυνα απόβλητα βιομηχανιών φαρμάκων και είναι δύσκολα αποικοδομήσιμα.

Η οξείδωση και διάσπαση των παραπάνω ενώσεων γίνεται εφικτή με την τεχνολογία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι ιδιαίτερα δημοφιλής σε ερευνητικές ομάδες διεθνώς σαν μέθοδος διάσπασης των ανεπιθύμητων ουσιών, αλλά όχι σε μεγάλο βαθμό σε βιομηχανική κλίμακα. Μια πρακτική εφαρμογή που χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση τοξικών οργανικών ουσιών με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στην Ισπανία [27] όπου χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό ηλιακοί παραβολικοί συλλέκτες (Σχήμα 5).

Σχήμα 5: Φωτογραφία ενός πρωτότυπου παραβολικού συλλέκτη (CPCs) (100m^2) για φωτοκατάλυση στη βιομηχανία Hidrocen (Arganda del Ray, Madrid, Spain) [26]

Η αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων με χρήση φωτοκατάλυσης είναι μια πολύ ενδιαφέρουσα διεργασία, ενώ ταυτόχρονα με την οξείδωση των ουσιών μπορεί να πραγματοποιείται και παραγωγή καύσιμων υλικών, όπως είναι το υδρογόνο ή το μεθάνιο.

7. Προϊόντα βιομάζας

Η διαδικασία που περιγράφηκε, δηλαδή η φωτοαποικοδόμηση ρύπων σε συνδυασμό με την παραγωγή χρήσιμων καυσίμων, μπορεί να πραγματοποιηθεί και με χρήση των προϊόντων βιομάζας που έχουν αρκετά σημαντικό ποσό αποθηκευμένης ενέργειας.

Με τον όρο βιομάζα εννοούνται τα υλικά που παράγονται από ζωντανούς οργανισμούς. Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι κομμάτια ξύλου, υπολείμματα καλλιεργειών, στερεά απορρίμματα αλλά και βιομηχανικά και αστικά απόβλητα. Η βιομάζα αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και παρέχει αποθηκευμένη ενέργεια σε χημική μορφή. Η αξιοποίησή της μπορεί να γίνει με μετατροπή της σε διάφορα προϊόντα, μέσα από αντιδράσεις και μεθόδους, π.χ. καύση, πυρόλυση, οι οποίες απαιτούν σχετικά απλή τεχνολογία [28,29]. Το κόστος των τεχνολογιών αυτών είναι αρκετά υψηλό ενώ τα περιβαλλοντικά και οικολογικά προβλήματα που ήδη υπάρχουν, δεν περιορίζονται καθώς οι τεχνολογίες αυτές δεν είναι ιδιαίτερα φιλικές προς το περιβάλλον, κυρίως λόγω της εκπομπής επικίνδυνων αερίων ρύπων αλλά και την υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των συστημάτων τους. Τα προϊόντα της βιομάζας, όπως είναι η αιθανόλη, κάποια σάκχαρα και το βιοντήζελ έχουν αρκετά υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο και μπορούν να αντικαταστήσουν προϊόντα από αντιδράσεις των ορυκτών καυσίμων παρέχοντας αρκετά μεγάλα ποσά ενέργειας. Έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι για την επεξεργασία και την εκμετάλλευση της ενέργειας που υπάρχει αποθηκευμένη σε αυτές τις ενώσεις, με σκοπό την παραγωγή χρήσιμης ενέργειας, σε μορφή αερίου καυσίμου.

Η παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως είναι η βιομάζα, μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω βιοτεχνολογικών διεργασιών [265-270, 285-287] αλλά και μέσω άλλων διεργασιών, όπως είναι η πυρόλυση, αεριοποίηση και η αναμόρφωση μέσω ατμών σε υψηλή θερμοκρασία [28-30]. Η αναμόρφωση σε υψηλή θερμοκρασία είναι μια αρκετά διαδεδομένη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου, χρησιμοποιώντας υγρά βιοκαύσιμα όπως η αιθανόλη, η γλυκερόλη και πολλά οργανικά οξέα. Η διεργασία της αναμόρφωσης περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση [31]:

Η αναμόρφωση των προϊόντων βιομάζας σε υψηλή θερμοκρασία για παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιείται σε πρακτικές εφαρμογές, με αρκετά μεγάλες αποδόσεις. Η παραπάνω αντίδραση παρουσιάζει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον, αφού χρησιμοποιεί αντιδρώντα που συνιστώνται από ανεξάντλητες και ανανεώσιμες πηγές βιομάζας αλλά και νερό, το οποίο υπάρχει σε αφθονία στη φύση, με αποτέλεσμα την παραγωγή καύσιμου αερίου υδρογόνου, με ελάχιστες δυσμενείς επιπτώσεις προς το περιβάλλον. Το μειονέκτημα της διεργασίας αυτής είναι ότι για την πραγματοποίηση της απαιτείται αρκετά μεγάλο ποσό ενέργειας, με μορφή θερμότητας, διότι η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία ($300^{\circ}\text{C} - 1200^{\circ}\text{C}$) [32]. Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος σχετικά με την πραγματοποίηση της παραπάνω αντίδρασης σε συνθήκες περιβάλλοντος και χωρίς παρέμβαση εξωτερικής πηγής ενέργειας, μέσω φωτοκαταλυτικών διεργασιών.

8. Φωτοκαταλυτική οξείδωση των προϊόντων βιομάζας και βιομηχανικών αποβλήτων με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου

Η διεργασία της αναμόρφωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί και φωτοκαταλυτικά σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου. Η παραγωγή υδρογόνου, όπως προαναφέρθηκε, μπορεί να πραγματοποιηθεί από τη διάσπαση του νερού με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας αλλά και από την οξείδωση των οργανικών ενώσεων [33]. Στην περίπτωση αυτή, οι οργανικές αυτές ενώσεις αποτελούν τις «θυσιαζόμενες» ενώσεις για την παραγωγή υδρογόνου. Η φωτοοξείδωση των οργανικών ενώσεων πραγματοποιείται παρουσία οξυγόνου και οδηγεί στο σχηματισμό αερίου μίγματος H_2 και CO_2 .

Επίσης, μια άλλη αντίδραση που μπορεί να πραγματοποιηθεί παρουσία φωτός για παραγωγή ενέργειας είναι η αντίδραση της αναμόρφωσης των οργανικών ενώσεων. Είναι μια διεργασία η οποία πραγματοποιείται σε αναερόβιες συνθήκες, σύμφωνα με την οποία το νερό αντιδρά με τον οργανικό ρύπο, σε διαφορετικές μοριακές αναλογίες ανάλογα με την αντίδραση. Από την αντίδραση αυτή παράγεται αέριο CO_2 και αέριο καύσιμο H_2 . παρακάτω αναφέρονται κάποιες περιπτώσεις οργανικών ουσιών και οι αντιδράσεις

αναμόρφωσης αυτών. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση της αιθανόλης [34,35], η φωτοκαταλυτική αναμόρφωση της οποίας περιγράφεται από την αντίδραση (5), που είναι η αντίδραση (4) γραμμένη για την περίπτωση της αιθανόλης

Η αντίδραση αυτή έχει μελετηθεί για πολλές οργανικές ενώσεις, όπως μεθανόλη [36,37], γλυκερόλη [31], οξικό οξύ [38] και έχει οδηγήσει σε πολύ σημαντικά αποτελέσματα, με αρκετά μεγάλες αποδόσεις. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης των ενώσεων αυτών είναι οι εξής:

Οι περιπτώσεις αυτές περιγράφουν μια αρκετά ικανοποιητική μέθοδο, κατά την οποία πραγματοποιείται παραγωγή ενέργειας με ταυτόχρονη διάσπαση και αποικοδόμηση οργανικών ρύπων. Αποτελεί δυναμική λύση σε προβλήματα τόσο ενεργειακού όσο και περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος ενώ το κόστος της συνολικής διαδικασίας μειώνεται αισθητά, αφού γίνονται δυο διεργασίες ταυτόχρονα. Επίσης, η ενέργεια που παρέχεται για να πραγματοποιηθεί φωτοκαταλυτικά η αντίδραση της αναμόρφωσης είναι σε μορφή φωτονίων και μπορεί να προέλθει από την ηλιακή ακτινοβολία, που υπάρχει σε αφθονία και έχει πολύ μικρό κόστος.

9. Αντικείμενο και δομή της παρούσας διδακτορικής διατριβής

Το αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η φωτοκαταλυτική παραγωγή αερίου H_2 από αντιδράσεις διάσπασης, όχι μόνο του νερού αλλά και άλλων οργανικών ενώσεων που είναι διαλυμένες σ' αυτό, με χρήση νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO_2 , με εναποτιθέμενα μέταλλα στην επιφάνειά τους, κυρίως Pt. Ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι η σύνθεση φωτοκαταλυτών οξειδίων μετάπτωσης, κυρίως TiO_2 , καθώς και ο εμπλουτισμός τους με μεταλλικές προσμίξεις ώστε να βελτιωθεί η φωτοκαταλυτική τους ενεργότητα. Το TiO_2 είναι σε μορφή λεπτών νανοκρυσταλλικών υμενίων

σταθεροποιημένων πάνω σε διαφορετικά υποστρώματα, επιτρέποντας έτσι μεγαλύτερη ενεργό διατομή στην απορρόφηση του φωτός και συνεπώς την εκμετάλλευση μεγαλύτερου ποσοστού της ηλιακής ακτινοβολίας. Επιπλέον, τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται με διάφορες μεθόδους και τεχνικές και στη συνέχεια χρησιμοποιούνται σαν φωτοκαταλύτες σε αντιδράσεις φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 .

Για τις αντιδράσεις αυτές, και κυρίως για την αντίδραση της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης διαφόρων οργανικών ενώσεων, έχουν μελετηθεί κάποιες λειτουργικές παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της αντίδρασης, όπως είναι το pH του διαλύματος, η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη αλλά και της οργανικής ένωσης. Η χρήση διαφορετικών οργανικών ενώσεων και διαφορετικών μεταλλικών προσμίξεων κατά την παρασκευή του φωτοκαταλύτη δίνουν πολλές πληροφορίες σχετικά με το ποιο είναι το βελτιστοποιημένο σύστημα παραγωγής υδρογόνου, παρουσία φωτοκαταλυτών.

Συγκεκριμένα, έχουν ήδη περιγραφεί οι μέθοδοι αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας και περισσότερο η φωτοκαταλυτική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική καθώς επίσης και συστήματα αποικοδόμησης και οξείδωσης βιομηχανικών αποβλήτων και προϊόντων βιομάζας με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου. Η διεργασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρογόνου είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση, οι αρχές της οποίας περιγράφονται στο Κεφάλαιο 1. Στο ίδιο κεφάλαιο αναφέρονται κάποια χαρακτηριστικά καθώς επίσης και επιθυμητές ιδιότητες των ημιαγωγών, για να θεωρηθούν ως αποτελεσματικοί φωτοκαταλύτες.

Ένας από αυτούς τους ημιαγωγούς είναι το TiO_2 , τα χαρακτηριστικά και οι εφαρμογές του οποίου περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2. Η φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 μπορεί να γίνει είτε με άμεση φωτοκατάλυση είτε με φωτοευαισθητοποίηση. Επιπλέον, στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται κάποιες παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και προτάσεις για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2 .

Στο πειραματικό μέρος και συγκεκριμένα στο Κεφάλαιο 3 περιγράφονται οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, όπως επίσης και οι διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των υλικών που παρασκευάστηκαν. Οι μέθοδοι παρασκευής των υλικών αυτών περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4, ενώ στο Κεφάλαιο 5 παρατίθενται τα αποτελέσματα από το

χαρακτηρισμό των φωτοκαταλυτών που έχει γίνει με χρήση τεχνικών ανάλυσης, κυρίως της επιφάνειας του υλικού. Επίσης, γίνεται μια αναφορά και στη μελέτη της προσροφητικότητας των υλικών αυτών, μετά από μετρήσεις που έχουν γίνει με χρήση χρωστικών ουσιών.

Κατά την πειραματική διαδικασία, μελετήθηκε η επίδραση του είδους του μετάλλου, που έχει εναποτεθεί στην επιφάνεια του TiO_2 , στη φωτοκαταλυτική του ενεργότητα και τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 6. Εκτός από το είδος του καταλύτη, μεταβλήθηκαν και κάποιες άλλες παράμετροι, όπως είναι το είδος της οργανικής ένωσης που χρησιμοποιείται για τη φωτοκαταλυτική αντίδραση. Η προσθήκη των αλκοολών, όπως φαίνεται και στο Κεφάλαιο 7, οδηγεί σε αρκετά μεγάλους ρυθμούς της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου. Εκτός από τις αλκοόλες, μελετήθηκε και η προσθήκη άλλων οργανικών ενώσεων, όπως είναι κάποια προϊόντα βιομάζας ή/και απόβλητα βιομηχανιών που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 8, πετυχαίνοντας με τον τρόπο αυτό ταυτόχρονα παραγωγή υδρογόνου αλλά και διάσπαση των ανεπιθύμητων οργανικών ρυπαντών.

Στο Κεφάλαιο 9 περιγράφεται μια προσπάθεια αξιοποίησης της ορατής ακτινοβολίας με χρήση του σύνθετου φωτοκαταλύτη CdS/TiO_2 παρουσία μεταλλικού Pt , για την αντίδραση της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 . Τέλος, στο Κεφάλαιο 10 παρατίθενται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εργασία αυτή καθώς και κάποιες προτάσεις για μελλοντική εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Ετερογενής Φωτοκατάλυση

Από την ετυμολογία της λέξης «φωτοκατάλυση» γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι πρόκειται για μια διεργασία επιτάχυνσης χημικών αντιδράσεων υπό την επίδραση του φωτός, παρουσία καταλύτη. Η διεργασία αυτή διαφοροποιείται από την κλασική κατάλυση στον τρόπο με τον οποίο ενεργοποιείται ο καταλύτης και οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού της κάθε χημικής αντίδρασης. Στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, ο καταλύτης ενεργοποιείται φωτονικά ενώ στην περίπτωση των απλών καταλυτικών διεργασιών, η ενεργοποίηση του καταλύτη είναι θερμική, με αύξηση δηλαδή της θερμοκρασίας [39].

Η φωτοκατάλυση μπορεί να είναι ομογενής ή ετερογενής, ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκονται ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα. Όταν δηλαδή, ο καταλύτης είναι σε υγρή μορφή όπως το ίδιο το καταλυόμενο σύστημα, τότε η φωτοκατάλυση καλείται ομογενής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ομογενούς φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αποτελούν οι αντιδράσεις αποικοδόμησης υγρών αποβλήτων με χρήση αντιδραστηρίων Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) και photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). Οι παραπάνω φωτοκαταλύτες βρίσκονται στην ίδια φάση με τα φωτοκαταλυόμενα υγρά απόβλητα [40]. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου ο καταλύτης βρίσκεται σε στερεά μορφή και το φωτοκαταλυόμενο σύστημα είναι σε υγρή ή αέρια μορφή, σε άλλη, δηλαδή, φάση, τότε η διεργασία που πραγματοποιείται είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση. Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μια αρκετά διαδεδομένη και με πολύ ικανοποιητική απόδοση μέθοδος.

Μια ακόμα κατηγοριοποίηση των φωτοκαταλυτικών διεργασιών γίνεται ανάλογα με το που πραγματοποιείται η αρχική διέγερση. Όταν διεγείρεται αρχικά ο φωτοκαταλύτης, τότε η φωτοκατάλυση ονομάζεται άμεση. Ενώ όταν διεγείρεται αρχικά ένα μόριο που έχει ροφηθεί στον καταλύτη, η φωτοκαταλυτική διεργασία ονομάζεται ευαισθητοποιημένη, ή αλλιώς φωτοευαισθητοποίηση [41]. Η ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση πραγματοποιείται κυρίως υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας ($\lambda > 400\text{nm}$).

Στο Κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι βασικές αρχές που διέπουν την ετερογενή φωτοκατάλυση καθώς και η διαδικασία της ηλεκτρονικής διέγερσης μορίων αλλά και ημιαγωγών. Επίσης, γίνεται μια αναφορά στη θεωρία των ημιαγωγών και στα επιθυμητά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν ώστε να θεωρούνται αποτελεσματικοί σε πολλές φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.

1.1 Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

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

$$\lambda\nu = \frac{c}{n} \quad (1.1)$$

όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό ($2.998 \cdot 10^8$ m/sec) και n είναι ο δείκτης διάθλασης, δηλαδή ο λόγος της ταχύτητας του φωτός στο κενό προς την ταχύτητα σε ένα μέσο. Ο δείκτης διάθλασης στον αέρα είναι ίσος με τη μονάδα, γι' αυτό και συνήθως η σχέση 1.1 γράφεται απλοποιημένη στην παρακάτω μορφή:

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

Το μήκος κύματος και η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας διαχωρίζουν και υποδεικνύουν τα είδη ακτινοβολίας που υπάρχουν, από ακτίνες γάμμα μέχρι ραδιοκύματα, με βάση το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ακτινοβολίας (Σχήμα 1.1).

Η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μπορεί να σχετιστεί με την ενέργεια ενός φωτονίου, όπως φαίνεται και από τη σχέση:

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

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

Σχήμα 1. 1. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [42, 43]

Το τμήμα του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, που απασχολεί τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι η περιοχή από 100 έως 1000 nm, δηλαδή από $2 \cdot 10^{-18}$ έως $2 \cdot 10^{-19}$ J ανά φωτόνιο.

Σύμφωνα με το κβαντικό μοντέλο, τα φωτόνια μπορούν να αλληλεπιδράσουν με μοριακές οντότητες. Κατά τη σύγκρουση ενός φωτονίου με ένα μόριο, μεταδίδεται ενέργεια σε αυτό, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

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

1.2 Αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη

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

1.2.1 Απορρόφηση του φωτός και ηλεκτρονική διέγερση

Όπως αναφέρθηκε, το φως μπορεί να αλληλεπιδράσει με την ύλη και να μεταφέρει ενέργεια σε μορφή φωτονίων σε αυτή. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται απορρόφηση του φωτός. Η αρχική απορρόφηση του φωτός από την ύλη είναι αναγκαία συνθήκη για να πραγματοποιηθούν οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Με την απορρόφηση ενός κβάντου φωτός, δηλαδή ενέργειας ενός φωτονίου, ένα μόριο μπορεί να μεταβεί από τη θεμελιώδη κατάσταση, δηλαδή από τη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη του, σε μια ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση. Η απορρόφηση του φωτός αντιστοιχεί σε ενεργειακή μεταφορά από φωτόνια δεδομένης ενέργειας, δηλαδή ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος. Ένα μόριο μπορεί να δεχτεί το κατάλληλο ποσό ενέργειας από κβάντα φωτός, προκαλώντας έτσι τη διέγερσή του από μια ενεργειακή στάθμη σε μια άλλη. Για να πραγματοποιηθούν αυτού του είδους οι μεταπτώσεις μεταξύ ενεργειακών σταθμών, θα πρέπει η ενέργεια των φωτονίων να είναι ίση ή μεγαλύτερη από τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της θεμελιώδους και της ηλεκτρονικά διεγερμένης κατάστασης. Όλες οι μεταπτώσεις δεν πραγματοποιούνται με την ίδια πιθανότητα και αυτό καθορίζεται από το συντελεστή μοριακής απορρόφησης, ϵ . Ο συντελεστής απορρόφησης προσδιορίζεται από το φάσμα απορρόφησης της κάθε ένωσης, δηλαδή από το διάγραμμα της απορροφούμενης ενέργειας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, σύμφωνα με το νόμο των Beer – Lambert:

$$A = \epsilon C d \quad (1.5)$$

όπου A είναι η απορρόφηση του διαλύματος, C είναι η συγκέντρωση της ένωσης στο διάλυμα και d είναι η διαδρομή της ακτινοβολίας μέσα στο υλικό. Έτσι, όταν ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης έχει μικρή τιμή, η διέγερση είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί ενώ για μεγάλες τιμές του συντελεστή αυτού, η διέγερση είναι επιτρεπτή.

1.2.2 Μοριακή διέγερση

Οι διεργασίες της διέγερσης και αποδιέγερσης, που πραγματοποιούνται σε διάφορα υλικά αποτελούν την αναγκαία συνθήκη για την πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Στο Σχήμα 1.2 παρίστανται οι διεργασίες αυτές [43, 44] για την περίπτωση

της μοριακής διέγερσης, όπου με S_0 απεικονίζεται η ενεργειακή στάθμη της θεμελιώδους κατάστασης ενός μορίου σε θερμοκρασία δωματίου, όπου όλα τα ηλεκτρόνια είναι συζευγμένα. Με S_1 , S_2 και T_1 παριστάνονται οι δύο απλές διεγερμένες καταστάσεις και η τριπλή κατάσταση αντίστοιχα. Όπως φαίνεται, η τριπλή κατάσταση διέγερσης είναι χαμηλότερη ενεργειακά από τις δυο απλές διεγερμένες καταστάσεις. Στο ενεργειακό διάγραμμα ενός μορίου παρίστανται όλες οι πιθανές ενεργειακές μεταβολές που μπορεί να υποστεί ένα μόριο κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου.

Σχήμα 1. 2. Μοριακή διέγερση και αποδιέγερση

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

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

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

Η μεταφορά από τις διεγερμένες καταστάσεις στη θεμελιώδη, μπορεί να πραγματοποιηθεί και με διάσπαση των διεγερμένων μορίων και σχηματισμό άλλων χημικών ενώσεων. Τέτοιου είδους αντιδράσεις είναι οι φωτοεπαγόμενες διασπάσεις, οι ενδομοριακές μετατροπές και οι ενδομοριακές και μεσεπιφανειακές αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων ή ενέργειας. Η χρονική διάρκεια τέτοιων αντιδράσεων κυμαίνεται μεταξύ 10^{-10} και 10^{-5} s.

1.3 Ημιαγωγοί

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

1.3.1 Θεωρία των ενεργειακών ζωνών

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

Σχήμα 1. 3 Σχηματισμός ενιαίας ζώνης ενέργειας

Είναι γενικά γνωστό ότι ένα μόριο αποτελείται από άτομα, τα οποία αποτελούνται από τον πυρήνα και τα ατομικά τροχιακά, τις διαδρομές, δηλαδή, που διαγράφουν τα ηλεκτρόνια κινούμενα γύρω από τον πυρήνα. Για παράδειγμα, αν ένα μόριο αποτελείται από δύο άτομα, τότε στο μόριο αυτό υπάρχουν δύο πυρήνες και τα τροχιακά του ανήκουν σε δυο κέντρα. Κατά το σχηματισμό του μορίου, επιτελείται μία αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ατομικών τροχιακών των εξωτερικών ηλεκτρονιακών στοιβάδων, δημιουργώντας τα λεγόμενα μοριακά τροχιακά, δηλαδή διαδρομές ηλεκτρονίων που ανήκουν συγχρόνως σε όλα τα άτομα του μορίου. Στην περίπτωση διατομικού μορίου δημιουργούνται δύο μοριακά τροχιακά. Το ένα τροχιακό ονομάζεται δεσμικό και το άλλο αντιδεσμικό. Στην περίπτωση που ενώνονται τρία άτομα για το σχηματισμό ενός μορίου, δημιουργείται ένα σύστημα τριών κέντρων και τα τροχιακά που το αποτελούν είναι το δεσμικό, το αντιδεσμικό και το μη δεσμικό. Γενικότερα, αν υπάρχουν N άτομα που ενώνονται για το σχηματισμό ενός μορίου, τότε το σύστημα που προκύπτει είναι N κέντρων και τα N τροχιακά τοποθετούνται πολύ κοντά το ένα με το άλλο σχηματίζοντας μια ενιαία ζώνη [45, 46], όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3.

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

Στην περίπτωση που το στερεό είναι μέταλλο, τότε οι δυο ζώνες αλληλοκαλύπτονται και δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ τους. Έτσι, με την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης, τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν εύκολα από τη μια ζώνη στην άλλη και μπορούν να μετακινούνται μέσα στο υλικό. Σε αντίθετη περίπτωση, όπου το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στις δυο ζώνες είναι μεγάλο και συγκεκριμένα μεγαλύτερο από 4 eV [47], τα ηλεκτρόνια δε μπορούν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και το υλικό χαρακτηρίζεται ως μονωτής (Σχήμα 1.4). Τέλος, στην περίπτωση των ημιαγωγών, το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μικρό (μικρότερο από 4 eV) [47, 48]. Με κατάλληλη θερμική ή φωτονική διέγερση των ημιαγωγών, τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν

εύκολα από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω μια κενή θέση, η οποία ονομάζεται θετικά φορτισμένη οπή.

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

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

1.3.2 Ημιαγωγοί τύπου p και n – Στάθμη Fermi

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε ενδογενείς (π.χ. Si, Ge, CuO) και εξωγενείς (π.χ. NiO, ZnO, TiO₂). Στους ενδογενείς ημιαγωγούς, το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μικρό και με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας ή πρόσπτωση του φωτός τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν εύκολα από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και αφήνουν πίσω θετικά

φορτισμένες οπές. Σε κάθε ημιαγωγό, για κάθε ένα ηλεκτρόνιο που μετακινείται, δημιουργείται και μια θετικά φορτισμένη οπή. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους [47]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι ενδογενείς ημιαγωγοί συμπεριφέρονται σαν μονωτές.

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

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

Σε αντίστοιχη περίπτωση, στους ημιαγωγούς p-τύπου (p, positive) (π.χ. NiO) δημιουργείται μια στάθμη δέκτη, τοποθετημένη κοντά στο άνω άκρο της ζώνης σθένους. Με την κατάλληλη διέγερση, τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν πολύ εύκολα από τη ζώνη σθένους στη στάθμη δέκτη με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των θετικά παραγόμενων οπών στη ζώνη σθένους σε σχέση με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Η αύξηση της αγωγιμότητας οφείλεται τώρα

στην πληθώρα των θετικών φορτίων που υπάρχουν, γι' αυτό και οι ημιαγωγοί αυτοί λέγονται p-τύπου (positive).

Σχήμα 1. 5 Ενεργειακό επίπεδο Fermi για (1) ενδογενείς ημιαγωγούς, (2) n-τύπου εξωγενείς και (3) p-τύπου εξωγενείς ημιαγωγούς

Η διάκριση των ημιαγωγών σε ενδογενείς και εξωγενείς καθώς και σε p και n τύπου μπορεί να περιγραφεί και σχηματικά (Σχήμα 1.5) με βάση την ενεργειακή στάθμη Fermi. Η στάθμη αυτή ορίζεται ως το ενεργειακό επίπεδο στο οποίο η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο είναι ίση με $\frac{1}{2}$ [49]. Όπως παρατηρείται, στους ενδογενείς ημιαγωγούς η περιοχή αυτή βρίσκεται ακριβώς στο μέσο της περιοχής του ενεργειακού χάσματος. Αντίθετα, στους εξωγενείς n-τύπου ημιαγωγούς το ενεργειακό επίπεδο Fermi τοποθετείται ανάμεσα στη ζώνη αγωγιμότητας και τη στάθμη δότη, δηλαδή πολύ κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ενώ στους εξωγενείς p-τύπου ημιαγωγούς, η στάθμη βρίσκεται μεταξύ της ζώνης σθένους και της στάθμης δέκτη, δηλαδή πολύ κοντά στη ζώνη σθένους.

Από τη σύγκριση των τύπων των ημιαγωγών, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αγωγιμότητα των ενδογενών ημιαγωγών προκαλείται κυρίως από θερμική διέγερση. Εξαιτίας του μικρού ενεργειακού χάσματος, το παραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής μπορεί εύκολα να επανασυνδεθεί κατά την αποδιέγερση των ημιαγωγών. Αντίθετα, στους εξωγενείς ημιαγωγούς, είτε τύπου n ή τύπου p, η επανασύνδεση ηλεκτρονίων με οπές είναι δυσκολότερη, γι' αυτό και παρουσιάζουν περισσότερο ενδιαφέρον. Πράγματι, οι ημιαγωγοί αυτοί χρησιμοποιούνται περισσότερο σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες, μέσω της διέγερσής τους με χρήση ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος.

1.3.3 Διέγερση ημιαγωγού μέσω φωτός

Η διέγερση ενός ημιαγωγού μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε θερμικά είτε φωτονικά. Η θερμική διέγερση παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα, που οφείλονται κυρίως στο μικρό ενεργειακό χάσμα που απαιτείται για να γίνει η μετάβαση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Συνεπώς, είναι αρκετά μεγάλη η πιθανότητα επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων με τις φωτοπαραγόμενες οπές και τελικά η αποδιέγερση του ημιαγωγού.

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

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

Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού μέσω της σχέσης:

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

Οι ημιαγωγοί απορροφούν φως κάτω από ένα κατώφλι μήκους κύματος λ_g , ενώ μεγαλύτερα μήκη κύματος φωτός από το λ_g δεν απορροφούνται από τον ημιαγωγό. Μετά

την απορρόφηση και κατά την έξοδό του, το φως ακολουθεί τον εκθετικό νόμο, που δίνεται από τη σχέση:

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

όπου d είναι το βάθος διείσδυσης του φωτός στο υλικό και a είναι ο συντελεστής απορρόφησης. Έτσι στο TiO_2 , που είναι ένας ημιαγωγός που χρησιμοποιείται κυρίως σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες, η τιμή του a είναι $2.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ για μήκος κύματος 320 nm. Έτσι, το φως με μήκος κύματος 320 nm χάνει το 90% της έντασής του αφού διανύσει απόσταση ίση με 3900 Å μέσα στο υλικό [47].

Κατά την ακτινοβολήση του ημιαγωγού παράγεται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου και οπής, μετά από απορρόφηση ενός φωτονίου. Ένα μέρος των ζευγών αυτών επανασυνδέεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού, εκλύοντας ταυτόχρονα ενέργεια, σε μορφή θερμότητας, ενώ κάποια άλλα ζεύγη μπορούν να επανασυνδεθούν μέσα στη μάζα του υλικού. Τα υπόλοιπα, σε αρκετά μικρό χρόνο, της τάξης των νανοδευτερολέπτων [50, 51], αντιδρούν μεταφέροντας φορτία σε προσροφημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι οπές αντιδρούν με μόρια που μπορούν να προσφέρουν ένα ηλεκτρόνιο (Donor, D), οξειδώνοντάς τα ($D \rightarrow D^+$) ενώ τα ηλεκτρόνια προκαλούν την αναγωγή των μορίων (Acceptor, A) που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια ($A \rightarrow A^-$). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη φωτοδιέγερση του ημιαγωγού παρίστανται στο Σχήμα 1.6.

Ένα παράδειγμα δότη (D) προσροφημένου στην επιφάνεια του ημιαγωγού είναι τα επιφανειακά υδροξύλια (OH^-), που οξειδώνονται από τις φωτοπαραγόμενες οπές δημιουργώντας επιφανειακές ρίζες υδροξυλίων ($\text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^\cdot$). Επίσης, τα παραγόμενα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το ροφημένο στην επιφάνεια του ημιαγωγού O_2 , ανάγοντάς το και δημιουργώντας ανιονικές υπεροξειδικές ρίζες ($\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot -}$).

Σχήμα 1.6 Σχηματική απεικόνιση της φωτοδιέγερσης και της φωτοκαταλυτικής δράσης ενός ημιαγωγού

Απαραίτητη προϋπόθεση, που προκύπτει από την παραπάνω περιγραφή των διεργασιών κατά τη φωτοδιέγερση του ημιαγωγού, είναι η χρήση της κατάλληλης ακτινοβολίας. Αυτό σημαίνει ότι η ακτινοβολία που χρησιμοποιείται κάθε φορά θα πρέπει να είναι του κατάλληλου μήκους κύματος, ώστε η ενέργειά της να είναι ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Ένα σημαντικό πρόβλημα που δημιουργείται κατά τη διέγερση του ημιαγωγού και την παραγωγή ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών είναι η πιθανή επανασύνδεσή τους σε διάφορα σημεία του ημιαγωγού. Για το λόγο αυτό προστίθενται κάποιες προσμίξεις, είτε στην επιφάνεια του ημιαγωγού, όπως είναι τα μέταλλα, είτε μέσα στο φωτοκαταλυόμενο σύστημα, ώστε να μπορούν να δεσμεύουν τα ηλεκτρόνια ή τις οπές, εμποδίζοντας την επανασύνδεσή τους, όπως εξηγείται παρακάτω.

1.4 Επαφή του ημιαγωγού με άλλη φάση

Κάθε ημιαγωγός μπορεί να είναι σε επαφή με ουσίες που βρίσκονται σε άλλη φάση, όπως υγρή, αέρια ή νανοκρυσταλλική. Οι ουσίες αυτές, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, θα μπορούσαν να εμποδίσουν την επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών και να αυξήσουν το ρυθμό της κάθε φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Τα φωτοκαταλυτικά συστήματα μπορούν να περιγραφούν από θερμοδυναμικές καταστάσεις ισορροπίας και από ηλεκτροχημικά δυναμικά. Σε κάθε σύστημα όμως, τα χαρακτηριστικά της επαφής του ημιαγωγού με άλλη ένωση ή μεταλλικό στοιχείο αποτελούν σημαντικό παράγοντα στην κατανόηση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και στην αύξηση της εκάστοτε φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του ημιαγωγού και θα πρέπει να εξεταστούν χωριστά.

1.4.1 Επαφή του ημιαγωγού με μέταλλα

Όπως είναι γνωστό, ένα μέταλλο μπορεί να εναποτεθεί στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού βελτιώνοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική του ενεργότητα. Μερικά παραδείγματα μετάλλων είναι ο λευκόχρυσος (Pt), ο άργυρος (Ag), ο χρυσός (Au) ή ακόμα και οξείδια μετάλλων, όπως είναι το οξείδιο του ρουθηνίου (RuO_2). Αν το μέταλλο και ο ημιαγωγός έχουν διαφορετικά ηλεκτροχημικά δυναμικά, τότε πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων και μεταφορά τους στο υλικό με το χαμηλότερο δυναμικό, ωστόσο εξισωθούν τα δυο δυναμικά (επίπεδα Fermi) [47, 52]. Τα ευγενή μέταλλα έχουν υψηλότερο έργο εξόδου από αυτό του ημιαγωγού. Έτσι, όταν τα δυο υλικά έρχονται σε επαφή τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τον ημιαγωγό στο μέταλλο μέχρι να ευθυγραμμιστούν τα επίπεδα Fermi [53]. Από την επαφή αυτή σχηματίζεται μια στοιβάδα φορτίου, κατά την οποία, στην επιφάνεια του μετάλλου υπάρχει περίσσεια αρνητικού φορτίου και στην επιφάνεια του ημιαγωγού υπάρχει περίσσεια θετικού φορτίου.

Σχήμα 1. 7 Σχηματική απεικόνιση της επαφής ημιαγωγού (Φ_{SC}) με μέταλλο (Φ_M) και του φράγματος Schottky, σε έναν n-τύπου ημιαγωγό

Συγκεκριμένα, το επίπεδο Fermi σε έναν ημιαγωγό n-τύπου βρίσκεται υψηλότερα από αυτό του ευγενούς μετάλλου, γι'αυτό και τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Η σχηματιζόμενη στοιβάδα φορτίου ονομάζεται ζώνη εκκένωσης (depletion layer), η οποία προκαλεί κάμψη της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, όπως φαίνεται στο Σχ. 1.7. Τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται στο μέταλλο, συγκεντρώνονται αποκλειστικά στη διεπιφάνεια μεταξύ μετάλλου και ημιαγωγού. Η κάμψη στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας δημιουργεί ένα φράγμα δυναμικού, εμποδίζοντας έτσι τη συσσώρευση περισσότερων ηλεκτρονίων στο μέταλλο. Στην περίπτωση του ημιαγωγού p-τύπου, όπου το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού βρίσκεται χαμηλότερα από αυτό του μετάλλου, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το μέταλλο στον ημιαγωγό σχηματίζοντας μια στοιβάδα εκκένωσης, με τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας να κλίνουν προς τα κάτω, σ'αυτή την περίπτωση.

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

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

όπου Φ_M είναι το έργο εξόδου του μετάλλου και E_x η ηλεκτρονική συγγένεια του ημιαγωγού, δηλαδή η απόσταση του χείλους της ζώνης αγωγιμότητας από το κενό.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 1.7 παριστάνεται σχηματικά το φράγμα Schottky που δημιουργείται στη διεπιφάνεια μετάλλου/ημιαγωγού. Το φράγμα αυτό μπορεί να αποτελέσει μια πολύ ικανοποιητική παγίδα ηλεκτρονίων, όπως θα αναφερθεί σε επόμενο Κεφάλαιο εμποδίζοντας τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών να επανασυνδεθούν.

1.4.2 Επαφή ημιαγωγού με ηλεκτρολύτη

Κατά την επαφή ημιαγωγού με έναν ηλεκτρολύτη, πραγματοποιείται μεταφορά φορτίων στη διεπιφάνεια μεταξύ των δυο φάσεων, μέχρι να επιτευχθούν οι κατάλληλες συνθήκες ισορροπίας, δηλαδή μέχρι τα επίπεδα Fermi των δυο φάσεων να αποκτήσουν την ίδια ενέργεια. Στην περίπτωση του ηλεκτρολύτη, το ενεργειακό επίπεδο Fermi ορίζεται ως ηλεκτροχημικό δυναμικό (ΗΧΔ). Η περίσσεια φορτίων στον ημιαγωγό δεν περιορίζεται μόνο στην επιφάνειά του, αλλά εκτείνεται σε μια μεγάλη απόσταση, μέσα στη μάζα του ημιαγωγού (100 - 10000Å) [54]. Η περιοχή αυτή ονομάζεται στοιβάδα φορτίου. Έτσι, η ανακατανομή των φορτίων μεταξύ του ημιαγωγού και του ηλεκτρολύτη οδηγεί στο σχηματισμό μιας διπλοστοιβάδας, αυτή της διεπιφάνειας ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη και αυτή της στοιβάδας φορτίου. Ανάλογα με το είδος των φορέων φορτίου που μετακινούνται και ανάλογα με τη στάθμη του ενεργειακού επιπέδου Fermi του ημιαγωγού σε σχέση με το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη, η στοιβάδα φορτίου οδηγεί σε 4 διαφορετικές καταστάσεις. Οι καταστάσεις αυτές απεικονίζονται και στο Σχήμα 1.8, για την περίπτωση ημιαγωγού n-τύπου [47, 55].

Σχήμα 1.8 Σχηματισμός στοιβάδας φορτίου και κάμψης των ζωνών κατά την επαφή ενός n-τύπου ημιαγωγού με ηλεκτρολύτη

Όταν δεν υπάρχει στοιβάδα φορτίου και τα ηλεκτρόνια είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα, δηλαδή όταν το επίπεδο Fermi είναι ίδιο με το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη, τότε δημιουργείται ένα δυναμικό οριζόντιας ζώνης (flat band potential, Σχ. 1.8 (1)). Όταν το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη και το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού δεν είναι τα ίδια, τότε απαιτείται μια μετακίνηση φορτίων στη διεπιφάνεια, προκειμένου να εξισωθούν τα δύο δυναμικά. Στην περίπτωση που το ενεργειακό επίπεδο Fermi βρίσκεται χαμηλότερα από το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη, πραγματοποιείται μετακίνηση των ηλεκτρονίων από το διάλυμα προς τον ημιαγωγό. Η στοιβάδα φορτίου που σχηματίζεται έχει περισσότερα ηλεκτρόνια και για το λόγο αυτό, χαρακτηρίζεται ως στοιβάδα συσσώρευσης (accumulation layer, Σχ. 1.8 (2)). Οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας παίρνουν μια κλίση προς τα κάτω, καθώς η μια κινείται προς την κατεύθυνση της επιφάνειας σαν αποτέλεσμα της ενέργειας των ηλεκτρονίων και η άλλη κινείται προς την κατεύθυνση της θετικά φορτισμένης εξωτερικής στοιβάδας. Στην περίπτωση που το επίπεδο Fermi βρίσκεται ψηλότερα από το ηλεκτροχημικό δυναμικό, τότε ηλεκτρόνια μετακινούνται από τον ημιαγωγό στο

διάλυμα και στην περιοχή της στοιβάδας φορτίου επικρατούν τα θετικά φορτισμένα ιόντα. Εφόσον, ένας μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων έχει απομακρυνθεί από την περιοχή αυτή, η στοιβάδα φορτίου χαρακτηρίζεται ως στοιβάδα εκκένωσης (depletion layer, Σχ. 1.8 (3)) και οι ζώνες κάμπτονται προς τα πάνω. Όταν η εκκένωση των φορέων φορτίου που περισσεύουν εκτείνεται αρκετά μακριά μέσα στη μάζα του ημιαγωγού, η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ελαττώνεται και το επίπεδο Fermi κατεβαίνει σε ένα επίπεδο που βρίσκεται ακριβώς στη μέση, μεταξύ του κατώτερου σημείου της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους. Επειδή το επίπεδο Fermi βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη σθένους απ'ότι στη ζώνη αγωγιμότητας, ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται σαν p-τύπου ημιαγωγός στην επιφάνεια, ενώ σε όλη την υπόλοιπη μάζα του παραμένει n-τύπου. Η στοιβάδα αυτή ονομάζεται στοιβάδα αναστροφής (inversion layer, Σχ. 1.8 (4)).

Στην περίπτωση των ημιαγωγών p-τύπου, οι καταστάσεις που επικρατούν είναι ανάλογες με τις παραπάνω με τη διαφορά ότι οι φορείς φορτίου είναι οι θετικά φορτισμένες παραγόμενες οπές που μετακινούνται, ενώ η στοιβάδα φορτίου που σχηματίζεται βρίσκεται μέσα στη διπλοστοιβάδα της διεπιφάνειας.

Στο Σχήμα 1.9 παρουσιάζεται αναλυτικότερα το ενεργειακό διάγραμμα για έναν ημιαγωγό n-τύπου πριν και μετά την επαφή με ηλεκτρολύτη για τις περιπτώσεις όπου το ενεργειακό επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι μεγαλύτερο (Σχ. 1.9 (1α, 1β)) και μικρότερο (Σχ. 1.9 (2α, 2β)) από το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη. Και στις δυο περιπτώσεις σχηματίζεται ένα φράγμα δυναμικού, μόνο που στην περίπτωση της στοιβάδας συσσώρευσης, η κλίση των ζωνών πραγματοποιείται σε αντίθετη κατεύθυνση από αυτή στη στοιβάδα εκκένωσης. Μπορεί να εμποδίζει τις οπές να φτάσουν στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/ ηλεκτρολύτη, αλλά ευνοεί την πιθανότητα επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων στην περιοχή αυτή και στην επιφάνεια, όπου η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων είναι μεγάλη.

Σχήμα 1.9 Ενεργειακό διάγραμμα για ημιαγωγό n-τύπου σε επαφή με ηλεκτρολύτη για την περίπτωση (1α) $E_F > HX\Delta$ πριν την επαφή και (1β) μετά την επαφή [στοιβάδα εκκένωσης, Σχ. 1.8γ] και (2α) $E_F < HX\Delta$ πριν την επαφή και (2β) μετά την επαφή [στοιβάδα συσσώρευσης, Σχ. 1.8β]

Κατά την επαφή ενός ημιαγωγού n-τύπου με ηλεκτρολυτικό διάλυμα και μετά την ακτινοβόληση του συστήματος αυτού με ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας (ίσης ή μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού), μετακινούνται ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας κενές θετικά φορτισμένες θέσεις, τις οπές. Η επανασύνδεση των φωτοπαράγομενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών αποτελεί σημαντικό πρόβλημα σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες, μπορεί όμως να αντιμετωπιστεί με χρήση κατάλληλων συστημάτων, όπως αυτά που περιγράφηκαν παραπάνω. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.8, η ύπαρξη οριζόντιας ζώνης, δηλαδή η ομοιόμορφη κατανομή των θετικών και αρνητικών φορτίων μέσα στον ημιαγωγό βοηθά στην επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και οπών. Αντίθετα, στις περιπτώσεις όπου οι ζώνες

έχουν αποκτήσει κλίση, είτε λόγω της συσσώρευσης αρνητικών φορτίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού είτε λόγω συσσώρευσης αρνητικών φορτίων στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, παρεμποδίζεται η επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ζευγών. Οι κεκλιμένες ζώνες δρουν σαν «φράγματα» επανασύνδεσης και λειτουργούν αποτελεσματικότερα όσο μεγαλύτερη είναι η κλίση, λόγω της γρηγορότερης διάχυσης των ηλεκτρονίων μακριά από τη διεπιφάνεια και πριν επανασυνδεθούν με τις οπές. Με τον τρόπο αυτό, μπορούν να πραγματοποιηθούν πολλές χρήσιμες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, οδηγώντας στην εκτέλεση φωτοκαταλυτικών διεργασιών.

Η επιλογή του κατάλληλου φωτοκαταλύτη αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων αυτών. Ο ημιαγωγός που επιλέγεται σε κάθε περίπτωση πρέπει να έχει κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες, ώστε να είναι ικανός να δράσει σαν φωτοκαταλύτης, αυξάνοντας το ρυθμό των χημικών αντιδράσεων.

1.5 Χαρακτηριστικά ημιαγωγών για υψηλή απόδοση και αποτελεσματικότητα

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

Οι ενεργειακές θέσεις των ζωνών στην επιφάνεια διαφόρων ημιαγωγών παριστάνονται στο Σχήμα 1.10 [33, 44]. Η κλίμακα ενέργειας στα αριστερά δίνεται σε σύγκριση με το επίπεδο του κενού ενώ η κλίμακα στα δεξιά γίνεται σε σύγκριση με το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE, Normal Hydrogen Electrode). Το ηλεκτροχημικό δυναμικό του κανονικού ηλεκτροδίου υδρογόνου τοποθετείται στα -4.5 eV σε σχέση με τη στάθμη κενού. Έτσι, όταν η ενέργεια ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους μετρηθεί σε

συνάρτηση με το δυναμικό NHE, τότε η ενέργειά του σε σχέση με τη στάθμη κενού δίνεται από τον τύπο [47]:

$$E_{\text{red}} = -4.5 \text{ eV} - e U_{\text{red}} \quad (1.10)$$

Οι ενεργειακές καταστάσεις για τους διάφορους ημιαγωγούς, όπως φαίνεται και στο Σχ. 1.10, προέρχονται από τα δυναμικά της οριζόντιας ζώνης των ημιαγωγών, που βρίσκονται σε επαφή με υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη σε $\text{pH} = 1$.

Οι θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας καθώς και οι τιμές των διαφορών ενεργειών ενεργοποίησης για κάθε ημιαγωγό, αποτελούν ένα κριτήριο για την επιλογή της κατάλληλης ακτινοβολίας (κατάλληλου μήκους κύματος) που μπορεί να διεγείρει τον ημιαγωγό.

Σχήμα 1.10 Ενεργειακές καταστάσεις για ημιαγωγούς, που βρίσκονται σε επαφή με υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη ($\text{pH} = 1$)

Συνοψίζοντας τα χαρακτηριστικά του ημιαγωγού που απαιτούνται για να θεωρείται αποτελεσματικός και ικανός να προκαλέσει μια φωτοκαταλυτική αντίδραση, θα μπορούσαμε να πούμε τα εξής:

➤ Ενεργειακό χάσμα

Το ενεργειακό χάσμα του κάθε ημιαγωγού πρέπει να βρίσκεται μέσα στην περιοχή ενέργειας που απαιτείται για κατάλληλη χρησιμοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Δηλαδή θα πρέπει να είναι μικρότερο ή ίσο με την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, $h\nu$. Το ενεργειακό χάσμα καθορίζει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για την ενεργοποίηση του ημιαγωγού. Έτσι, με την απορρόφηση ενός φωτονίου από τον ημιαγωγό, ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταπηδήσει από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους αφήνοντας μια κενή θετικά φορτισμένη οπή.

➤ Θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό ενός ημιαγωγού που προσδιορίζει τη δράση του σε μια φωτοκαταλυτική εφαρμογή είναι η θέση των ενεργειακών ζωνών αναφορικά με το δυναμικό οξειδοαναγωγής των ροφημένων μορίων σ' αυτόν. Το κριτήριο αυτό καθορίζει τη σταθερότητα του ημιαγωγού, κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης, καθώς η ενέργεια οξειδοαναγωγής του ζεύγους $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\cdot$ ($E_0 = -2.8\text{eV}$) πρέπει να βρίσκεται μέσα στην περιοχή μεταξύ των δυο ζωνών [56].

➤ Σταθερός και ανθεκτικός

Κατά την ακτινοβολήση ενός ημιαγωγού που βρίσκεται σε επαφή με υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη, ο ημιαγωγός θα πρέπει να είναι ικανός να παραμένει σταθερός στις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του. Πρέπει δηλαδή να μην υπάρχει κίνδυνος φωτοδιάβρωσης του υλικού λόγω των φωτοπαραγόμενων οπών που μπορεί να οξειδώσουν την επιφάνεια του ημιαγωγού και να αλλοιώσουν τα χαρακτηριστικά του [48]. Για την καλή λειτουργία του φωτοκαταλυτικού συστήματος, πρέπει οι οπές που δημιουργούνται να παγιδευτούν αρκετά γρήγορα από τα προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

➤ Υψηλή κβαντική απόδοση

Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα, η απόδοση συνήθως εκφράζεται με τη μορφή της κβαντικής απόδοσης (quantum efficiency), που ορίζεται ως ο αριθμός των μορίων των προϊόντων της αντίδρασης ανά μονάδα χρόνου προς τον αριθμό των απορροφούμενων φωτονίων στον ημιαγωγό ανά μονάδα χρόνου [39,47,57]. Στην πραγματικότητα, η μέτρηση των απορροφούμενων φωτονίων είναι μια δύσκολη διαδικασία, λόγω του σκεδασμού του φωτός στην επιφάνεια του ημιαγωγού και γι' αυτό χρησιμοποιείται η παραδοχή ότι όλο το φως απορροφάται από τον ημιαγωγό.

Όταν η κβαντική απόδοση σε μια φωτοκαταλυτική διεργασία είναι ίση με 1, αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι 100% αποδοτική και αποτελεί μια ιδανική περίπτωση, στην οποία δεν πραγματοποιείται επανασύνδεση των φορέων φορτίου. Σε αντίθετη περίπτωση, για μικρές τιμές της κβαντικής απόδοσης, οι οποίες τείνουν στο μηδέν, δεν επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των παραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, με αποτέλεσμα την επανασύνδεσή τους και το φως που απορροφάται από τον ημιαγωγό τελικά αποδίδεται στο περιβάλλον σε μορφή θερμότητας. Η μέτρηση της κβαντικής απόδοσης πραγματοποιείται για να μπορούν να συγκριθούν οι φωτοκαταλυτικές ενεργότητες διαφόρων ημιαγωγών για την ίδια αντίδραση αλλά και οι αποδόσεις διαφόρων αντιδράσεων για τον ίδιο ημιαγωγό. Συνεπώς, η τιμή της απόδοσης αυτής εξαρτάται από τη φύση του φωτοκαταλύτη που χρησιμοποιείται καθώς και τη φύση της αντίδρασης που μελετάται και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες αυτή πραγματοποιείται.

➤ Φθηνός

Ένας ημιαγωγός πρέπει να έχει χαμηλό κόστος, ώστε να μπορεί να υλοποιηθεί η φωτοκαταλυτική διεργασία που μελετάται και να χρησιμοποιείται περισσότερο σε πρακτικές εφαρμογές και όχι μόνο σε ερευνητικές μελέτες.

➤ Μη τοξικός

Ένας ακόμα ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας στην κατάλληλη επιλογή χρήσης του ημιαγωγού ως φωτοκαταλύτη είναι η τοξικότητά του. Πολλές φωτοκαταλυτικές διεργασίες σχετίζονται με την αποικοδόμηση και την απομάκρυνση επικινδύνων και

τοξικών ουσιών διαλυμένων μέσα σε απόβλητα. Συνεπώς, ο φωτοκαταλύτης που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να είναι ένα υλικό φιλικό προς το περιβάλλον, που δεν δημιουργεί περαιτέρω αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον και κατ'επέκταση στον άνθρωπο.

1.6 Το TiO_2 ως ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης

Από τα χαρακτηριστικά των ημιαγωγών που έχουν περιγραφεί για την επιλογή του κατάλληλου, η περιοχή του ενεργειακού χάσματος για πολλές περιπτώσεις ημιαγωγών είναι ικανή για την πραγματοποίηση χημικών φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Τέτοια παραδείγματα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.9 είναι το TiO_2 ($E_{\text{bg}} = 3.2 \text{ eV}$), το ZnO ($E_{\text{bg}} = 3.2 \text{ eV}$), το WO_3 ($E_{\text{bg}} = 3.2 \text{ eV}$), το SiC ($E_{\text{bg}} = 3.0 \text{ eV}$) καθώς και ημιαγωγοί θειούχων μετάλλων, όπως είναι το CdS ($E_{\text{bg}} = 2.4 \text{ eV}$) και το CdSe ($E_{\text{bg}} = 1.7$), οι οποίοι έχουν μικρότερες τιμές ενεργειακού χάσματος, με αποτέλεσμα να απορροφούν κυρίως στο ορατό τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Πολλοί από τους ημιαγωγούς αυτούς έχουν χρησιμοποιηθεί σαν φωτοκαταλύτες σε διεργασίες αποικοδόμησης ρύπων ή/και παραγωγής αερίων καυσίμων [58-60], όπως είναι το H_2 . Παρόλο που η τιμή του ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγών αυτών είναι ικανή για να προκαλέσει τη διέγερσή τους κατά την απορρόφηση φωτονίων και την επιτυχή δημιουργία φορέων φορτίου στην επιφάνειά τους, η τοξικότητα και η φωτοδιάβρωσή τους παραμένουν εξίσου σημαντικά κριτήρια της επιλογής του κατάλληλου φωτοκαταλύτη.

Μεταξύ των ημιαγωγών που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα ως φωτοκαταλύτες, λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες που καλείται να έχει ένας ημιαγωγός, το TiO_2 ή αλλιώς η τιτάνια, αποτελεί έναν αποτελεσματικό και περισσότερο υποσχόμενο φωτοκαταλύτη, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις [61]. Το TiO_2 παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς. Είναι μη τοξικό, φιλικό προς το περιβάλλον, σταθερό και ανθεκτικό στη φωτοδιάβρωση, βιολογικά και χημικά αδρανές, ευρέως διαθέσιμο και αναγεννήσιμο, ικανό να ακινητοποιηθεί σε διάφορα στερεά υποστρώματα, φθινό. Για όλα αυτά τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει, το TiO_2 επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί σαν φωτοκαταλύτης και στην παρούσα εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2

Η χρήση του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη είναι μια ενδιαφέρουσα και πολλά υποσχόμενη επιλογή, με βάση τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των ημιαγωγών, που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο Κεφάλαιο. Η φωτοκαταλυτική του δράση εκτείνεται σε περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές, είτε πρόκειται για οξείδωση και αποικοδόμηση ρύπων, σε υγρή ή αέρια μορφή, είτε για παραγωγή χρήσιμων αερίων καυσίμων. Στην παρούσα εργασία, μελετάται η δράση του TiO_2 σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες παραγωγής αερίου H_2 από υδατικά διαλύματα οργανικών ενώσεων.

Η φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας, άμεσα ενεργοποιώντας τον φωτοκαταλύτη, είτε με χρήση ορατής ακτινοβολίας, μέσω του μηχανισμού της φωτοευαισθητοποίησης. Στο Κεφάλαιο αυτό, γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τα χαρακτηριστικά και τις δομές του TiO_2 . Επίσης, περιγράφεται ο μηχανισμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 μέσω της φωτοδιέγερσης του TiO_2 για την περίπτωση της άμεσης φωτοκατάλυσης, αλλά και της φωτοευαισθητοποίησης. Περιγράφεται η κινητική μελέτη της αντίδρασης παραγωγής H_2 και αναφέρονται όλες οι παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της αντίδρασης αυτής. Τέλος, αναφέρονται οι τρόποι βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2 , για την αποτελεσματικότερη χρήση του σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες παραγωγής H_2 .

2.1 Παρουσίαση του TiO_2

Το TiO_2 είναι ένας n-τύπου ημιαγωγός και αυτό οφείλεται στον αριθμό των κενών θέσεων οξυγόνου που υπάρχουν στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Είναι ένα από τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης και οι κρυσταλλικές δομές με τις οποίες απαντάται συνήθως είναι το ρουτήλιο (rutile) και ο ανατάσης (anatase) που είναι τετραγωνικής μορφής καθώς και ο μπρουκίτης (brookite), με ορθορομβικούς κρυστάλλους. Ο μπρουκίτης είναι μια όχι και τόσο συνηθισμένη και σταθερή δομή, σε θερμοκρασία δωματίου. Η πιο σταθερή δομή

του TiO_2 είναι το ρουτήλιο, όμως η χρήση της δομής του ανατάση οδηγεί σε περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα, σε χαμηλές κυρίως θερμοκρασίες. Οι δομές των δυο περισσότερο συνηθισμένων κρυσταλλικών μορφών, του ρουτηλίου και του ανατάση, απεικονίζονται στο Σχήμα 2.1. Οι διαφορές στη δομή των δυο αυτών μορφών οδηγούν σε ουσιαστικές διαφορές στη συμπεριφορά τους κατά τη φωτοκατάλυση.

Σχήμα 2.1 Οι κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 , ρουτήλιο και ανατάσης. Οι τετραγωνικές μονάδες του ρουτηλίου έχουν διαστάσεις $a = b = 4.587 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$ και της δομής ανατάση $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9.502 \text{ \AA}$. Και στις δυο δομές, οι δομικές μονάδες είναι ελαφρώς ανεστραμμένα οκτάεδρα. Σε κάθε περίπτωση αναφέρονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες των ατόμων [62]

Η δομή του ανατάση είναι η περισσότερο ενεργή και αποδοτική από τις δυο. Αυτό οφείλεται κυρίως σε διαφορές που υπάρχουν σχετικά με τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας της κάθε δομής, που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 [63]. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι η κρυσταλλική δομή, η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων, το πορώδες και η επιφανειακή πυκνότητα των ριζών υδροξυλίου. Οι ιδιότητες αυτές επηρεάζουν το ποσοστό παραγωγής ζευγών ηλεκτρονίων και οπών κατά τη διέγερση του ημιαγωγού αλλά και την επιφανειακή προσρόφηση και εκρόφηση οργανικών μορίων στον ημιαγωγό. Η μεγάλη δραστηριότητα του ανατάση σε σχέση με αυτή του ρουτηλίου οφείλεται και στο επίπεδο Fermi του ανατάση, που είναι μεγαλύτερο κατά 0.1eV [63] από αυτό του ρουτηλίου.

Το ενεργειακό χάσμα του ρουτηλίου είναι 3.02 eV, ενώ του ανατάση είναι 3.23 eV [47, 64]. Από τις τιμές αυτές, προκύπτουν και τα κατώφλια του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, στα οποία απορροφούν που είναι στα 410nm και 384nm, αντίστοιχα. Τα σχετικά υψηλά ενεργειακά χάσματα που παρατηρούνται και στις δυο μορφές του TiO_2 αποτελούν σημαντικό μειονέκτημα για τη χρήση τους ως φωτοκαταλύτες, αφού η ακτινοβολία που απαιτείται για να ενεργοποιήσει το TiO_2 πρέπει να είναι στο Εγγύς υπεριώδες φάσμα της και όχι στο ορατό. Δηλαδή, για την περίπτωση που χρησιμοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία σαν φωτεινή πηγή, μόνο ένα μικρό ποσοστό της ενέργειας που φτάνει στη γη [3-5] μπορεί να χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

Σε πολλές φωτοκαταλυτικές διεργασίες χρησιμοποιείται το TiO_2 σε εμπορικά διαθέσιμη μορφή, τη Degussa P25. Το προϊόν αυτό σχηματίζεται μετά από υδρόλυση του TiCl_4 με ανάφλεξη και είναι σε μορφή σκόνης. Μερικά από τα χαρακτηριστικά του, στα οποία οφείλεται η υψηλή φωτοκαταλυτική ενεργότητα, είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια, με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 50 και 100 m^2/g , ενώ η κρυσταλλική του δομή αποτελείται από μίγμα ανατάση/ρουτηλίου σε αναλογία 4/1 [63]. Ένα πρόβλημα που παρουσιάζεται κατά τη χρήση του TiO_2 σε μορφή σκόνης είναι η δυσκολία στην πρακτική εφαρμογή του σε βιομηχανική κλίμακα. Η σκόνη διαχωρίζεται δύσκολα από την υγρή φάση και ανακτάται με πολύπλοκες μεθόδους, επιβαρύνοντας οικονομικά και τεχνολογικά τις προσπάθειες που γίνονται για βιομηχανικές εφαρμογές των

φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Για το λόγο αυτό, επιδιώκεται η εναπόθεση της τιτάνιας σε στερεά υποστρώματα, με τη μορφή υμενίων, τα οποία μπορούν εύκολα να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, μια ενδιαφέρουσα διεργασία με χρήση τιτάνιας είναι η φωτοκαταλυτική παραγωγή αερίου H_2 από την οξείδωση και διάσπαση υδατικών διαλυμάτων οργανικών ουσιών. Στις παρακάτω παραγράφους, περιγράφεται ο μηχανισμός της διεργασίας αυτής, ενώ παρατίθενται και κάποια βιβλιογραφικά δεδομένα για τη σύγκριση του TiO_2 με άλλους ημιαγωγούς που έχουν χρησιμοποιηθεί σαν φωτοκαταλύτες για το σκοπό αυτό.

2.2 Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 με χρήση TiO_2

Μια αποδοτική μέθοδος φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 είναι ο συνδυασμός της διάσπασης του νερού στα συστατικά του (H_2 και O_2) με τη φωτο-επαγόμενη οξείδωση πολλών οργανικών ενώσεων, απουσία αέρα. Κατά τη μέθοδο αυτή, το νερό διασπάται παράγοντας κατιόντα H^+ ή/και ομάδες υδροξυλίου ($\text{OH}^\cdot$) ενώ η οργανική ουσία οξειδώνεται και διασπάται, παράγοντας CO_2 . Για να πραγματοποιηθεί η διεργασία αυτή, θα πρέπει να ικανοποιούνται όλες οι συνθήκες που απαιτούνται ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η κάθε αντίδραση.

Η παραγωγή H_2 μπορεί να πραγματοποιηθεί όταν η σχετική θέση του ενεργειακού επιπέδου της ζώνης αγωγιμότητας είναι χαμηλότερα (δηλαδή αρνητικότερη) από την ενέργεια αναγωγής ιόντων υδρογόνου σε μόρια, H_2 ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$). Για να πραγματοποιηθεί η οξείδωση του νερού αλλά και των οργανικών πρόσθετων ενώσεων, η σχετική θέση της ζώνης σθένους πρέπει να τοποθετείται υψηλότερα (δηλαδή να έχει θετικότερες τιμές) από το δυναμικό οξείδωσης του νερού ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 \text{ V}$) και των εμπλεκόμενων οργανικών ενώσεων [58,65]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.10 του προηγούμενου κεφαλαίου, το TiO_2 καθώς και μερικοί άλλοι ημιαγωγοί πληρούν αυτές τις προϋποθέσεις για τη διάσπαση του νερού, αλλά και για τη διάσπαση οργανικών ενώσεων. Η συνολική διεργασία λέγεται «φωτοκαταλυτική αναμόρφωση» των οργανικών ουσιών σε συνθήκες περιβάλλοντος και περιγράφεται από την αντίδραση:

Στην αντίδραση αυτή, υπακούν οι περισσότερες οργανικές ενώσεις που μπορούν να προέλθουν από προϊόντα βιομάζας ή/και οργανικούς ρύπους, διαλυμένους στο νερό. Για παράδειγμα, στην περίπτωση χρήσης αιθανόλης (δηλαδή για $x=2$, $y=6$ και $z=1$), η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης οξείδωσής της είναι 40.8 kJ/mol [34] και κατά συνέπεια το δυναμικό οξείδωσης της αιθανόλης είναι 0.21 eV. Η τιμή αυτού του ενεργειακού δυναμικού είναι αρκετά χαμηλή και υποδηλώνει την δυνατότητα πραγματοποίησης της αντίδρασης οξείδωσης της αιθανόλης από ένα μεγάλο αριθμό καταλυτών.

Η χρήση του TiO₂ ως φωτοκαταλύτη έχει οδηγήσει σε αρκετά σημαντικά αποτελέσματα [31, 34, 66] για την παραπάνω διεργασία. Παρόλο που η ζώνη σθένους του TiO₂ είναι αρκετά θετικότερη από τα δυναμικά οξείδωσης των περισσότερων ενώσεων, η ζώνη αγωγιμότητας είναι μόλις λίγο μετατοπισμένη προς τα αρνητικά δυναμικά σε σχέση με το δυναμικό αναγωγής του νερού, με αποτέλεσμα τη μικρή αναγωγική ισχύ των φωτοδιεγερμένων παραγόμενων ηλεκτρονίων. Αυτό αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα, το οποίο δυσκολεύει τη φωτοκαταλυτική διεργασία και μειώνει την απόδοσή της. Η επίλυση του προβλήματος αυτού μπορεί να πραγματοποιηθεί με την προσθήκη μετάλλων στην επιφάνεια της τιτάνιας, τα οποία παγιδεύουν τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν αναγωγικά μέσα, προκαλώντας την αντίδραση της αναγωγής των κατιόντων H⁺. Οι μεταλλικές εναποθέσεις στην επιφάνεια του TiO₂ είναι απαραίτητες για την εκκίνηση της αντίδρασης παραγωγής H₂, αφού βελτιώνουν τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO₂ εμποδίζοντας την επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών. Από το Σχήμα 1.10 παρατηρείται ότι και σε άλλους ημιαγωγούς, οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας βρίσκονται σε κατάλληλα επίπεδα για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής. Ωστόσο, η χρήση τους σαν φωτοκαταλύτες παρουσιάζει σοβαρά μειονεκτήματα κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω.

Η ερευνητική ομάδα των Sakata et al. [34] αναφέρει τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την ακτινοβολήση του TiO₂ και την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης, καθώς επίσης και τον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλεται ο ρυθμός παραγωγής

H_2 από την προσθήκη μεταλλικών προσμίξεων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Τα μέταλλα, όπως είναι ο Pt, Au, Pd, Ru, Rh, Ag, Ni βελτιώνουν τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 [58,67-69] και αυξάνουν το ρυθμό παραγωγής H_2 και κατά συνέπεια την κβαντική απόδοση του συστήματος. Η μεγαλύτερη απόδοση εμφανίζεται σε συστήματα όπου χρησιμοποιείται ο φωτοκαταλύτης Pt/ TiO_2 [58, 69,70]. Επίσης, η ερευνητική ομάδα των Bamwenda et al. [71] καταλήγει στο συμπέρασμα ότι ο Pt στην επιφάνεια του TiO_2 αυξάνει τη φωτοκαταλυτική του ενεργότητα περισσότερο απ'ότι ο Au, μετά από μελέτη της δραστηριότητάς τους σε συστήματα υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης. Όπως θα φανεί και σε επόμενα κεφάλαια, στην παρούσα εργασία έχει μελετηθεί η ιδιότητα αυτή του Pt και προσφέρεται μια απάντηση, ώστε να δοθούν οι εξηγήσεις για την καλύτερη συμπεριφορά του Pt σε σχέση με τα υπόλοιπα ευγενή μέταλλα. Η παρουσία των μετάλλων παρεμποδίζει την επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, σε άλλες περιπτώσεις περισσότερο και σε άλλες λιγότερο, ανάλογα με το είδος και τις ιδιότητες του κάθε μετάλλου. Μια περίπτωση ακόμα, είναι αυτή της προσθήκης μεταλλικού οξειδίου στην επιφάνεια του TiO_2 , όπως είναι το RuO_2 [72-74] μόνο του ή σε συνδυασμό με κάποιο μέταλλο (Pt). Με τη χρήση του υλικού αυτού δεσμεύονται οι οπές σε έναν ιδιαίτερα ικανοποιητικό βαθμό, εμποδίζοντας την επανασύνδεσή τους με τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και αυξάνοντας τη φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος.

Εκτός από το TiO_2 έχουν μελετηθεί κι άλλα συστήματα φωτοκαταλυτών, κυρίως ημιαγωγοί σε μορφή οξειδίων. Τα οξείδια είναι ιδιαίτερα ελκυστικοί φωτοκαταλύτες κυρίως λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους και της μεγάλης φωτοχημικής τους σταθερότητας. Ένα από αυτά τα οξείδια, που έχει μελετηθεί σαν φωτοκαταλύτης για την παραγωγή H_2 είναι το Cu_2O , που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική ή ηλεκτρική, λόγω του μικρού ενεργειακού του χάσματος (2.2 eV) [75]. Το Cu_2O έχει χρησιμοποιηθεί σαν καταλύτης σε αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου σε συνθήκες ακτινοβολίας ορατού φωτός (μήκος κύματος 600nm), αλλά όχι σε ικανοποιητικό βαθμό λόγω της σχετικής θέσης της ζώνης σθένους του ημιαγωγού [75], με αποτέλεσμα να δυσκολεύεται η οξείδωση του οργανικού υλικού από τις οπές. Η φωτοκαταλυτική του ενεργότητα αυξάνει όταν βρίσκεται σε επαφή με το

TiO_2 [76] όπου τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τη ζώνη αγωγιμότητας του Cu_2O στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 .

Μια άλλη περίπτωση ημιαγωγού είναι το SrTiO_3 , το οποίο έχει μεγάλο ενεργειακό χάσμα (3.2 eV) και έχει αποδειχτεί ιδιαίτερα ικανοποιητικός και σταθερός φωτοκαταλύτης για την παραγωγή υδρογόνου από υδατικά διαλύματα οργανικών ενώσεων. Η ενεργότητά του είναι μικρότερη από αυτή του TiO_2 , παρόλο που έχουν το ίδιο ενεργειακό χάσμα και το ίδιο δυναμικό οριζόντιας ζώνης αγωγιμότητας (-0.2 Volt). Έχουν μελετηθεί πολλές μέθοδοι για την αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του SrTiO_3 , όπως η ενίσχυση με ιόντα μετάλλων (Cr, Ta, La), αυξάνοντας το χρόνο ζωής των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών και την απόκριση του φωτοκαταλύτη στο ορατό φως [77]. Αρκετά υψηλή ενεργότητα έδειξε και ο φωτοκαταλύτης NiO/SrTiO_3 [78] για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 .

Η χρήση του οξειδίου WO_3 μελετήθηκε εκτενώς [79] για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου και έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα, αφού το WO_3 έδειξε να είναι σταθερότερο στη φωτοδιάβρωση σε σχέση με άλλους ημιαγωγούς. Η απορρόφησή του στο ορατό τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (για μήκη κύματος > 410 nm) μπορεί να αυξηθεί μέσω της ενίσχυσης του ημιαγωγού με μέταλλα μετάπτωσης (Cu, Ni, Co). Ο φωτοκαταλύτης Cu/WO_3 έχει χρησιμοποιηθεί για την αντίδραση photo-Kolbe από υδατικό διάλυμα οξαλικού οξέος, για την παραγωγή αερίου μίγματος H_2 και CO_2 .

Τέλος, η επιλογή του CdS για χρήση του ως φωτοκαταλύτη εξακολουθεί να συγκεντρώνει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων διεθνώς, λόγω του ιδανικού ενεργειακού χάσματος (2.4 eV) που ταιριάζει απόλυτα με το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας. Ο φωτοκαταλύτης αυτός δεν είναι και τόσο σταθερός ημιαγωγός και φωτοδιαβρώνεται εύκολα, γι'αυτό και έχουν γίνει προσπάθειες βελτίωσης της αποδοτικότητάς τους, εμπλουτίζοντάς το με μέταλλα, κυρίως Pt. Η εναπόθεση του Pt πάνω στην επιφάνεια του CdS αυξάνει το ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου ενώ η παρουσία κατάλληλων δοτών ηλεκτρονίων μειώνει την πιθανότητα φωτοδιάβρωσης του υλικού [79, 80]. Η εναπόθεση RuO_2 στην επιφάνεια του CdS ευνοεί την παγίδευση των φωτοπαραγόμενων οπών στη ζώνη σθένους, με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και οπών [81,82]. Τέλος, έχουν μελετηθεί πολλά συστήματα σύνθετων ημιαγωγών, για χρήση τους σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες,

όπως είναι το ZnS/CdS , CdS/TiO_2 , ZnO/ZnS , $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, αυξάνοντας την απόδοσή τους. Η ακτινοβολήση των υδατικών διαλυμάτων οργανικών ουσιών προς διάσπαση γίνεται με χρήση ορατής ακτινοβολίας και συνήθως απουσία ευγενούς μετάλλου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

Τα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά την εφαρμογή των διεργασιών που περιγράφησαν, με χρήση ημιαγωγών που απορροφούν στο ορατό τμήμα της ακτινοβολίας και έχουν τις απαραίτητες ιδιότητες ώστε να εκκινήσουν την φωτοκαταλυτική αντίδραση, δεν έχουν περιοριστεί ακόμα [58,79,83]. Φωτοκαταλύτες, όπως το CdS , WO_3 , ZnS δεν παρουσιάζουν χημική σταθερότητα, είναι ευαίσθητα υλικά στη φωτοδιάβρωση και είναι τοξικά [84]. Συνεπώς, η χρήση του TiO_2 είναι μια πολύ καλή επιλογή για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου μέσω της οξείδωσης και αποικοδόμησης οργανικών ουσιών που είναι διαλυμένες μέσα στο νερό, ακόμα και με το μειονέκτημα της απορρόφησης μόνο στο εγγύς υπεριώδες. Η δράση του συστήματος φωτοκαταλύτη Μετάλλου/ TiO_2 και ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής διεργασίας περιγράφονται παρακάτω.

2.3 Φωτοδιέγερση του TiO_2

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά με το συνδυασμό της διάσπασης του νερού και της οξείδωσης οργανικών ενώσεων μέσω φωτοκαταλυτικών διεργασιών, σε αναερόβιες συνθήκες. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η φωτοδιέγερση του ημιαγωγού, δηλαδή του TiO_2 . Κατά την ακτινοβολήση του φωτοκαταλύτη με ακτινοβολία μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 (3.2 eV) δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου και οπής. Τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη μπορούν να επανασυνδεθούν μέσα στη μάζα του υλικού ή στην επιφάνειά του μέσα σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα, απελευθερώνοντας ενέργεια σε μορφή θερμότητας ή φωτονίων. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές που παραμένουν στην επιφάνεια χωρίς να επανασυνδεθούν, μπορούν να ανάγουν και να οξειδώσουν τα αντιδρώντα και η δράση τους αυτή είναι περισσότερο αποτελεσματική όταν τα αντιδρώντα αυτά βρίσκονται προσκολλημένα πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 . Οι αντιδράσεις αυτές, της οξείδωσης και αναγωγής, αποτελούν το βασικό μηχανισμό της

φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου ταυτόχρονα με την αποικοδόμηση οργανικών ρύπων. Η επιφανειακή προσρόφηση και οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται κυρίως στα νανοκρυσταλλικά σωματίδια του TiO_2 και ενισχύονται όσο μεγαλύτερη είναι η διαθέσιμη ειδική επιφάνεια.

Η παραγωγή H_2 απαιτεί το επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας να είναι περισσότερο αρνητικό από το ενεργειακό επίπεδο παραγωγής υδρογόνου ενώ το επίπεδο της ζώνης σθένους πρέπει να έχει θετικότερες τιμές από το ενεργειακό επίπεδο της οξείδωσης των οργανικών ενώσεων και του νερού. Η παραπάνω διαδικασία συνοδεύεται από κάποια σημαντικά μειονεκτήματα, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Η πολύ γρήγορη επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και οπών καθώς και η αδυναμία απορρόφησης του TiO_2 στο ορατό φως (βασικό μειονέκτημα στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες) δυσκολεύουν την αποδοτική φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 από υδατικά διαλύματα οργανικών ρύπων.

Μια λύση σε αυτά τα προβλήματα είναι η εναπόθεση ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του TiO_2 . Το σύστημα Pt/TiO_2 αυξάνει την απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται σαν φωτοκαταλύτης στις περισσότερες περιπτώσεις. Το μέταλλο δρα σαν παγίδα των ηλεκτρονίων που παράγονται και είναι υπεύθυνο για την αναγωγή των ιόντων H^+ σε μοριακό H_2 .

Ο φωτοκαταλύτης Pt/TiO_2 χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία, ενώ ο μηχανισμός της αντίδρασης που πραγματοποιείται, με αποτέλεσμα την παραγωγή H_2 περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο.

2.4 Μηχανιστική μελέτη της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 με χρήση φωτοκαταλύτη Pt/TiO_2

Αρκετά μεγάλο ενδιαφέρον έχει συγκεντρωθεί στη μελέτη της αλληλεπίδρασης ανάμεσα στην επιφάνεια του TiO_2 και το νερό. Όπως και στα περισσότερα οξείδια μετάλλων, το νερό προσροφάται στην επιφάνεια του TiO_2 με τη μορφή ιόντων OH^- ή/και ριζών $\text{OH}^\cdot$ [84]. Έχει προταθεί από πολλούς ότι ένα προσροφημένο μόριο νερού οδηγεί στο σχηματισμό δυο ριζών OH στην επιφάνεια του TiO_2 .

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση της παραγωγής υδρογόνου με χρήση φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂ πραγματοποιείται μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών, που εξαρτώνται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (ορατής ή υπεριώδους) στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι υπεριώδης, τότε πραγματοποιείται άμεση φωτοκαταλυτική αντίδραση, που οφείλεται στη φωτοδιέγερση του TiO₂. Στην περίπτωση που η φωτοκαταλυτική διεργασία πραγματοποιείται από ορατή ακτινοβολία, τότε η διεργασία λέγεται ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση (φωτοευαισθητοποίηση). Παρακάτω, περιγράφονται οι δύο διαφορετικοί μηχανισμοί της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, με χρήση φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂.

2.4.1 Άμεση φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂

Απαραίτητη προϋπόθεση για την πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών διεργασιών παραγωγής H₂ είναι η διέγερση του ημιαγωγού TiO₂ με ακτινοβολία που αντιστοιχεί στο ενεργειακό του χάσμα, δηλαδή στη συγκεκριμένη περίπτωση με υπεριώδη ακτινοβολία. Έτσι, η ακτινοβόληση του ημιαγωγού με ακτινοβολία ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή του ενεργειακού του χάσματος οδηγεί στο σχηματισμό ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών, όπως στην αντίδραση

Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια μετακινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους θετικά φορτισμένες οπές. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται πολύ γρήγορα, σε χρόνο της τάξης των fempto-δευτερολέπτων [85]. Τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών μπορούν να συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αρκεί να αποφευχθεί η επανασύνδεσή τους, τόσο στην επιφάνεια όσο και στη μάζα του ημιαγωγού, με ταυτόχρονη έκλυση ενέργειας. Η αντίδραση της επανασύνδεσης πραγματοποιείται αρκετά γρήγορα, σε χρόνο της τάξης των nano-δευτερολέπτων [85].

Στην αντίθετη περίπτωση και στο παράδειγμα της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης [31,47,66] με χρήση του φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂, λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:

Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια διασχίζουν την επιφάνεια του TiO₂ και μετακινούνται στο μεταλλικό Pt, το οποίο δρα σαν παγίδα των ηλεκτρονίων, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Οι φωτοπαραγόμενες οπές αντιδρούν με το H₂O ή με τα προσροφημένα ιόντα OH⁻ στην επιφάνεια του TiO₂, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις, παράγοντας ρίζες υδροξυλίου (OH[·]):

Τα παραγόμενα ιόντα υδρογόνου (από την αντίδραση 2.4) ανάγονται από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην επιφάνεια των μετάλλων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μοριακού υδρογόνου, με βάση την αντίδραση:

Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις που προέρχονται από βιομάζα, όπως είναι οι αλκοόλες και τα σάκχαρα, μπορούν να γραφούν με μια γενική μορφή, ως RCH₂OH. Η ρίζα R προσαρμόζεται ανάλογα με την ένωση που εξετάζεται (π.χ. για την αιθανόλη είναι R:CH₃, για τη γλυκερόλη είναι CH₂(OH)CH(OH) και για τη γλυκόζη είναι CH(OH)(CHO)(CH(OH))₄). Οι ρίζες υδροξυλίου [87] που σχηματίζονται οξειδώνουν τα οργανικά μόρια που βρίσκονται προσροφημένα στην επιφάνεια του TiO₂, ακολουθώντας μια σειρά αντιδράσεων, οι οποίες είναι οι εξής:

Σύμφωνα με τον παραπάνω μηχανισμό της αντίδρασης, αρχικά η ρίζα του υδροξυλίου διαχωρίζει το κατιόν του υδρογόνου από την υπόλοιπη ένωση, σπάζοντας το δεσμό που υπάρχει στην υδροξυλική ρίζα της. Από τα προϊόντα, το κατιόν του υδρογόνου ανάγεται από τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στο μέταλλο, προς μοριακό υδρογόνο, ενώ η προσροφημένη και διαχωρισμένη ένωση (αρνητικά φορτισμένη) χρησιμοποιεί μια θετικά φορτισμένη οπή και οξειδώνεται δημιουργώντας μια ρίζα $\text{RCH}_2\text{O}\cdot$. Η ρίζα αυτή αντιδρά με ένα μόριο ακόμα της ένωσης και το ηλεκτρόνιο της ρίζας της μεταφέρεται στο άτομο του C του καινούριου μορίου και δημιουργείται ένωση της μορφής $\text{R}'\text{CHOH}$, η οποία οξειδώνεται από τις οπές και ακολουθείται μια παρόμοια διαδικασία μέχρι τον τελικό σχηματισμό του ιοντικού $[\text{R}'\text{COOH}]^-$. Η αποκαρβοξυλίωση του τελευταίου γίνεται μέσω της αντίδρασης photo-Kolbe και τα προϊόντα είναι $\text{R}'\text{H}$ και CO_2 . Το προϊόν $\text{R}'\text{H}$ μπορεί να περιέχει και αυτό άλλες υδροξυλικές ομάδες μέσα στη δομή του, οπότε η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι την πλήρη οξείδωση του οργανικού μορίου, ενώ σε όλη τη διεργασία τα κατιόντα υδρογόνου που παράγονται ανάγονται από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται πάνω στο Pt, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μοριακού υδρογόνου.

Σχήμα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης οργανικών ενώσεων, με χρήση φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂ [47]

Ο μηχανισμός αυτός περιγράφει τη διαδικασία σύμφωνα με την οποία μέσα από υδατικά διαλύματα οργανικών ενώσεων, π.χ., προϊόντων βιομάζας, παράγεται H₂ και CO₂, όπως περιγράφεται από την αντίδραση (2.1) με χρήση ακτινοβολίας και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η αντίδραση αυτή είναι μη εκλεκτική και θεωρητικά τουλάχιστον, όλα τα οργανικά προϊόντα βιομάζας μέσα σε υδατικά διαλύματα, μπορούν να συμμετέχουν σε αυτή. Πρόκειται για μια αρκετά αποδοτική μέθοδο, αφού συνδυάζει δυο διεργασίες ταυτόχρονα, την καταστροφή των οργανικών ρύπων και την παραγωγή H₂, δηλαδή ενέργειας. Η υψηλής ενέργειας ακτινοβολία που απαιτείται αποτελεί ένα από τα μειονεκτήματα της διεργασίας, αλλά έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες αύξησης της απόκρισης του υλικού και αξιοποίησης μεγαλύτερου τμήματος της ακτινοβολίας για την πραγματοποίηση της αντίδρασης.

2.4.2 Φωτοευαισθητοποίηση με χρήση ορατού φωτός

Ο μηχανισμός της φωτοευαισθητοποίησης έχει προταθεί σαν μια εφικτή μέθοδος για την αύξηση της απόκρισης στο ορατό φως ($\lambda > 400$ nm) και είναι διαφορετικός από το μηχανισμό της άμεσης φωτοκατάλυσης [14, 87]. Η διεργασία αυτή συνοδεύεται συνήθως από την προσθήκη οργανικών ρύπων προσροφημένων πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού, οι οποίοι δρουν ως ευαισθητοποιητές (S). Απαραίτητη προϋπόθεση για τη διέγερση των ενώσεων αυτών με ορατό φως είναι η δυνατότητα απορρόφησης σε μήκη κύματος που αντιστοιχούν στο ορατό τμήμα της ακτινοβολίας.

Η ακτινοβολία του ευαισθητοποιημένου ημιαγωγού με ορατό φως οδηγεί στη διέγερση του ευαισθητοποιητή και τη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου στην απλή ή τριπλή διεγερμένη κατάσταση (S^{*}) του μορίου, όπως στην αντίδραση:

Εάν στη φωτοδιεγερμένη ουσία, η διεγερμένη κατάστασή της βρίσκεται αρνητικότερα ενεργειακά από το επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας του TiO₂, τότε τα ηλεκτρόνια από τη διεγερμένη κατάσταση μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας με

αποτέλεσμα να οξειδώνονται οι οργανικοί ρύποι παράγοντας θετικά φορτισμένες ρίζες, ενώ τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂ μπορούν να ανάγουν τα προσροφημένα στην επιφάνεια του TiO₂ μόρια, όπως είναι το μοριακό O₂:

Η κατιονική ρίζα του ευαισθητοποιητή αντιδρά με τα ιόντα υδροξυλίου ή τις υπεροξειδικές ρίζες που σχηματίζονται και αποικοδομείται, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

Η διεργασία της φωτοευαισθητοποίησης, η οποία απεικονίζεται και στο Σχήμα 2.3, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη διάσπαση χρωστικών κυρίως οργανικών ενώσεων που είναι διαλυμένες σε υγρά απόβλητα. Παραδείγματα τέτοιων ενώσεων, που χρησιμοποιούνται και σαν ευαισθητοποιητές, είναι η ροδαμίνη (rhodamine B) [88], πορφυρίνες, όπως η Ru(bpy)₃²⁺ [89,90], φθαλοκυανίνες [91] και άλλες οργανικές ενώσεις που απορροφούν το ορατό φως.

Σχήμα 2.3 Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της φωτοευαισθητοποίησης κατά την απορρόφηση ορατού φωτός από έναν ευαισθητοποιητή, S

Όταν τα φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιούνται με φωτοβόληση μέσω ηλιακής ακτινοβολίας, τότε μπορούν να λαμβάνουν χώρα οι μηχανισμοί της άμεσης φωτοκατάλυσης και της φωτοευαισθητοποίησης ταυτόχρονα, αρκεί ο οργανικός ρύπος που αποικοδομείται να απορροφά στο ορατό. Στην περίπτωση αυτή, αυξάνεται η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας [92] καθώς χρησιμοποιείται το ορατό αλλά και το υπεριώδες κομμάτι της ακτινοβολίας και οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι περισσότερο γρήγορες και αποτελεσματικές.

Ένας άλλος τρόπος αύξησης της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και εκμετάλλευσης του ορατού τμήματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι ο συνδυασμός ημιαγωγών μεταξύ τους, όταν ο ένας από αυτούς απορροφά στο ορατό και έχει χαμηλό σχετικά ενεργειακό χάσμα, ώστε να διεγείρεται από την ορατή ακτινοβολία. Η πλήρης κατανόηση της διαδικασίας αυτής απαιτεί τη γνώση της κινητικής μελέτης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και του ρυθμού της αντίδρασης, καθώς και των παραμέτρων από τις οποίες αυτός εξαρτάται.

2.5 Κινητική μελέτη της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης παραγωγής H_2

Η μελέτη της αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 και της απόδοσής της γίνεται με βάση τα κινητικά χαρακτηριστικά της αντίδρασης. Η απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος και κατ'επέκταση και ο ρυθμός του εξαρτώνται από τη διεργασία της προσρόφησης και της κινητικής, η οποία ακολουθείται. Στην παράγραφο αυτή, γίνεται μια σύντομη αναφορά στη θεωρία της προσρόφησης και στο ρόλο που διαδραματίζει στην απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος όπως επίσης και στην κινητική της αντίδρασης και τον ορισμό του ρυθμού, δηλαδή της ταχύτητας αυτής.

2.5.1 Ισόθερμες προσρόφησης

Η απόδοση ενός φωτοκαταλύτη είναι μεγαλύτερη όταν οι φωτοκαταλυόμενες ουσίες-στόχος είναι προσροφημένες στην επιφάνεια του TiO_2 . Ο ρόλος της προσρόφησης είναι ιδιαίτερα σημαντικός μια και η πιθανή επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών που πραγματοποιείται κατά τη διέγερση του TiO_2 μπορεί να εμποδιστεί από την ύπαρξη προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Η μεγάλη προσροφητική ικανότητα της επιφάνειας του TiO_2 μειώνει την πιθανότητα επανασύνδεσης των φορέων φορτίου που παράγονται και κατά συνέπεια αυξάνει τη φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος.

Το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood μπορεί να δώσει απαντήσεις στα ερωτήματα που προκύπτουν σχετικά με το ποιος είναι ο ρόλος της προσρόφησης στη μεταβολή της απόδοσης ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος. Το μοντέλο αυτό μπορεί να εξηγήσει τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού ή αερίου-στερεού[93-96]. Για να αναλυθεί κινητικά η αντίδραση με βάση το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood, πρέπει να τηρούνται κάποιες προϋποθέσεις και να γίνονται κάποιες παραδοχές. Η επιφάνεια του καταλύτη πρέπει να είναι ενεργειακά ομοιόμορφη, δηλαδή οι θέσεις προσρόφησης να έχουν όλες την ίδια ενεργότητα και η προσρόφηση που πραγματοποιείται πρέπει να είναι μια αντιστρεπτή διαδικασία, ενώ η κάλυψη στην επιφάνεια του TiO_2 από την προσροφημένη ουσία πρέπει να είναι μονοστρωματική και

όχι πολυστρωματική. Κάθε μόριο που προσροφάται καταλαμβάνει συγκεκριμένη θέση στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, ενώ δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων. Επίσης, η κάλυψη της επιφάνειας θεωρείται ιδανική, δηλαδή η συνολική συγκέντρωση των ενεργών κέντρων του φωτοκαταλύτη είναι σταθερή και ισούται με το άθροισμα των κενών ενεργών κέντρων και αυτών που είναι καλυμμένα από ροφημένα αντιδρώντα και προϊόντα. Για την κατανόηση και την κινητική μελέτη της αντίδρασης, πραγματοποιείται μια σειρά βημάτων, που αποτελούν το μηχανισμό της αντίδρασης αυτής. Τα βήματα αυτά είναι η ρόφηση ενός τουλάχιστον αντιδρώντος στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, η επιφανειακή αντίδραση και η εκρόφησή του. Το άθροισμα των βημάτων αυτών αντιστοιχεί στη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

Με βάση τις παραπάνω παραδοχές, κατά την προσρόφηση μιας ρυπαντικής ουσίας (A) στην επιφάνεια του TiO₂ ισχύει ότι:

$$\Theta_A = \frac{Q_{ads}}{Q_{max}} = \frac{K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad (2.26)$$

Όπου Θ_A είναι η κάλυψη της επιφάνειας, δηλαδή το ποσοστό των ενεργών κέντρων που είναι καλυμμένα με προσροφημένα μόρια της ουσίας A, Q_{ads} είναι η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια, Q_{max} η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί πάνω στην επιφάνεια, K_{ads} είναι η σταθερά προσρόφησης και C είναι η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα. Για συγκεκριμένο όγκο V διαλύματος και μάζα m καταλύτη, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$Q_{ads} = \frac{V}{m} (C_0 - C_t) \quad (2.27)$$

Σε κατάσταση ισορροπίας και μετά από συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, η συγκέντρωση της ουσίας που έχει προσροφηθεί δίνεται από τη σχέση:

$$Q_{eq} = Q_{max} \frac{K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} \quad (2.28)$$

Όπου C_{eq} είναι η συγκέντρωση της ουσίας που παραμένει στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας κατά την προσρόφηση. Αν αντιστραφεί η εξίσωση (2.28) και πολλαπλασιαστεί με τη μεταβλητή C_{eq} , προκύπτει η εξίσωση:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max} K_{ads}} + \frac{C_{eq}}{Q_{max}} \quad (2.29)$$

Η εξίσωση αυτή είναι της μορφής $Y = A + B \cdot X$, όπου Y είναι το C_{eq}/Q_{eq} και X είναι το C_{eq} . Από τη γραφική απεικόνιση της εξίσωσης αυτής προκύπτει μια ευθεία γραμμή. Η ευθεία αυτή ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης και από την κλίση της υπολογίζονται οι τιμές Q_{max} και η σταθερά της προσρόφησης K_{ads} .

2.5.2 Ρυθμός φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων

Η κινητική των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται, μέσω των πειραματικών μετρήσεων που λαμβάνονται, είναι μια κινητική ψευδο- πρώτης τάξης, σύμφωνα πάντα με το μοντέλο της κινητικής των Langmuir – Hinshelwood.

Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα διαλυμάτων οργανικών ενώσεων, ο ρυθμός ή αλλιώς η ταχύτητα της αντίδρασης ορίζεται ως ο ρυθμός αποικοδόμησης οργανικών ή αποχρωματισμού χρωστικών ενώσεων, όταν πρόκειται για αντίδραση φωτοκαταλυτικής διάσπασης οργανικών χρωστικών ενώσεων διαλυμένων στο νερό παρουσία αέρα και η τιμή του εξάγεται με βάση τις τιμές των απορροφήσεων (UV/vis) του διαλύματος κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων. Επίσης, όταν πρόκειται για παραγωγή αερίου H₂ από υδατικά διαλύματα οργανικών ενώσεων, η ταχύτητα της αντίδρασης ορίζεται ως ρυθμός παραγωγής των τελικών προϊόντων, δηλαδή η συγκέντρωση του παραγόμενου H₂ ανά μονάδα χρόνου. Η εξίσωση που περιγράφει την ταχύτητα μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι:

$$r = - \frac{dC}{dt} = k \Theta_A = k \frac{K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad (2.30)$$

όπου r είναι ο ρυθμός της αντίδρασης εκφρασμένος σε μονάδες συγκέντρωσης ανά μονάδα χρόνου (mole min^{-1} ή $\text{mg l}^{-1} \text{ min}^{-1}$), k είναι η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης. Όταν η συγκέντρωση της οργανικής ένωσης στο διάλυμα είναι πολύ μικρή, τότε γίνεται μια απλοποίηση στην παραπάνω εξίσωση και η νέα μορφή που προκύπτει είναι:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k K_{ads} t \quad (2.31)$$

και λύνοντας ως προς τη συγκέντρωση C, προκύπτει η σχέση:

$$C = C_0 e^{-k K_{ads} t} \quad (2.32)$$

Από τη γραφική απεικόνιση της εξίσωσης (2.31) του λογαρίθμου $\ln (C_0/C)$ συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολήσης t προκύπτει μια ευθεία γραμμή από την κλίση της οποίας υπολογίζεται η σταθερά του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Ο ρυθμός αυτός αναφέρεται στις περιπτώσεις φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικών ενώσεων που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και από τις μετρήσεις της συγκέντρωσης των ενώσεων αυτών μέσα σε διαλύματα, πριν και μετά τη φωτοβολήση, αποδεικνύεται πόσο αποδοτική μπορεί να είναι η κάθε διεργασία.

Ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ εξαρτάται άμεσα από το αν πραγματοποιείται αποτελεσματικά ο διαχωρισμός των ηλεκτρονίων και οπών και από τα κατάλληλα ενεργειακά επίπεδα των ουσιών που μελετώνται. Υπάρχουν και κάποιες άλλες παράμετροι που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα και την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται μια φωτοκαταλυτική αντίδραση.

2.6 Παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης

Όταν τηρούνται οι παραπάνω προϋποθέσεις και ενεργοποιείται ο φωτοκαταλύτης, πραγματοποιείται η αντίδραση αλλά η ταχύτητά της εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη στο διάλυμα και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του, η θερμοκρασία και το pH του διαλύματος. Στην παράγραφο αυτή, αναλύεται η εξάρτηση του ρυθμού από κάθε μια από τις παραμέτρους αυτές.

2.6.1 Συγκέντρωση των αντιδρώντων

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

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

Από πειραματικές μετρήσεις που έχουν γίνει, διαπιστώθηκε ότι αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων προκαλεί αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή της συγκέντρωσης ενώ με περαιτέρω αύξηση της, ο ρυθμός μειώνεται [47,58,97]. Η προσρόφηση των συστατικών, ακολουθεί τις ισόθερμες Langmuir όπως έχει ήδη περιγραφεί και η κάλυψη της επιφάνειας του TiO_2 σχετίζεται με τη συγκέντρωση του διαλύματος, σύμφωνα με την εξίσωση (2.14). Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση, τόσο περισσότερη ουσία προσροφάται πάνω στο φωτοκαταλύτη και κατά συνέπεια αυξάνει το ποσοστό κάλυψης. Όταν όμως η συγκέντρωση αυξηθεί πολύ και ξεπεράσει μια συγκεκριμένη τιμή, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται και αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι τα μόρια της προσροφημένης ουσίας εμποδίζουν τα φωτόνια να φθάσουν στον καταλύτη (screening effect) [47, 58]. Επίσης, σε μεγάλες συγκεντρώσεις προσροφημένης ουσίας, ο αριθμός των παραγόμενων ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}^\cdot$) μειώνεται αφού στις ενεργές θέσεις του TiO_2 προσροφώνται μόρια της ουσίας ανταγωνιστικά με τα μόρια του νερού και κατά συνέπεια μειώνεται και η πιθανότητα οξείδωσης της ουσίας.

2.6.2 Συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη

Είναι λογικό και αναμενόμενο το γεγονός ότι ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει συνεχώς με αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη, λόγω της μεγαλύτερης ενεργής επιφάνειας και των περισσότερων κενών ενεργών κέντρων που υπάρχουν, με αποτέλεσμα την προσρόφηση περισσότερης ουσίας πάνω στο TiO_2 . Παρόλα αυτά όμως, οι πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι για μεγαλύτερες από μια συγκεκριμένη συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη, ο ρυθμός της ταχύτητας παραμένει σταθερός ή/και μειώνεται. Υπάρχουν πολλά παραδείγματα στη βιβλιογραφία, που αναφέρονται σε φωτοκαταλύτη σε μορφή σκόνης, διεσπαρμένης μέσα σε διάλυμα, αλλά και ακινητοποιημένου πάνω σε στερεά υποστρώματα.

Οι περισσότερες μελέτες έχουν δείξει ότι για αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη μέχρι την τιμή 0.9 mg/L [45,47,98] ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται ενώ για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτή και μέχρι την τιμή 4.0 mg/L ,

πραγματοποιείται μείωση του ρυθμού. Είναι γνωστό ότι όσο αυξάνει η ποσότητα του φωτοκαταλύτη, αυξάνει και ο αριθμός των ενεργών καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά του και κατά συνέπεια, περισσότερη ουσία μπορεί να προσροφηθεί. Όταν όμως η ποσότητα αυτή είναι πολύ μεγάλη, μεταξύ 1.0 και 4.0 mg/L, είναι πιθανό να μειώνεται ο αριθμός των καταλυτικών ενεργών κέντρων, λόγω της αδυναμίας διείσδυσης του φωτός μέσα στο διάλυμα, με αποτέλεσμα το διασκορπισμό του σε αυτό. Η συγκέντρωση αυτή είναι μια ενδεικτική τιμή και μπορεί να ισχύει για πειραματικές μετρήσεις που έχουν γίνει με συγκεκριμένο τρόπο. Η κρίσιμη τιμή, πάνω από την οποία ο ρυθμός αρχίζει να μειώνεται εξαρτάται από το φωτοκαταλυτικό σύστημα που πρόκειται να μελετηθεί, το είδος του φωτοαντιδραστήρα που χρησιμοποιείται καθώς και τη φύση της ακτινοβολίας.

Από την άλλη, η μεταβολή της μάζας του φωτοκαταλύτη στην περίπτωση χρήσης ακινητοποιημένου TiO_2 σε μορφή υμενίων, πραγματοποιείται με αύξηση του πάχους των υμενίων αυτών, δηλαδή του αριθμού των στρώσεων φωτοκαταλύτη πάνω στη στερεή επιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή, στη φωτοκαταλυτική αντίδραση συμμετέχει όλη η μάζα του φωτοκαταλύτη, δηλαδή η εξωτερική επιφάνεια αλλά και η εσωτερική μάζα. Μέχρι έναν αριθμό στρώσεων του φωτοκαταλύτη, η ταχύτητα αντίδρασης αυξάνει λόγω της αύξησης της πιθανότητας απορρόφησης των φωτονίων [99] ενώ σε περιπτώσεις μεγάλου αριθμού στρώσεων, δηλαδή αύξησης του πάχους του φωτοκαταλύτη, η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του υλικού μειώνεται. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μείωση του αριθμού ενεργών καταλυτικών κέντρων που πραγματοποιείται λόγω της συσσωμάτωσης πάνω στη στερεή επιφάνεια. Και στην περίπτωση του ακινητοποιημένου φωτοκαταλύτη, ο ορισμός του βέλτιστου πάχους εξαρτάται από το είδος του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται και το είδος της ακτινοβολίας, καθώς και τα χαρακτηριστικά της, όπως είναι το βάθος διείσδυσης μέσα στο υλικό.

2.6.3 pH του διαλύματος

Μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει το ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι το pH του διαλύματος [96, 100-102]. Αυτό συμβαίνει γιατί το pH επηρεάζει τις ενεργειακές θέσεις των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους, δηλαδή η

μεταβολή του ρυθμού λόγω της αύξησης ή μείωσης του pH του διαλύματος αφορά κυρίως στην επιφάνεια του TiO₂.

Η επιφάνεια του TiO₂ παρουσιάζει αμφοτερικά χαρακτηριστικά, ανάλογα με το περιβάλλον μέσα στο οποίο βρίσκεται [103]. Το pH του διαλύματος επηρεάζει την επιφανειακή φόρτιση του TiO₂, όπως παρατηρείται και από τις αντιδράσεις:

Και στην περίπτωση αυτή, η επιφανειακή φόρτιση του TiO₂ επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση των αντιδρώντων, δηλαδή το απαραίτητο στάδιο εκκίνησης κάθε φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Το επιφανειακό φορτίο του TiO₂ μεταβάλλεται σε μια συγκεκριμένη τιμή του pH και αυτή η τιμή καθορίζεται από το ισοηλεκτρικό σημείο του TiO₂ που χρησιμοποιείται. Η τιμή του ισοηλεκτρικού σημείου ποικίλλει ανάλογα με τον τρόπο και τις συνθήκες παρασκευής των καταλυτών. Έχει αναφερθεί ότι σε σκόνες φωτοκαταλύτη TiO₂ μεγάλου μεγέθους σωματιδίων, το ισοηλεκτρικό σημείο κυμαίνεται μεταξύ 3.5 και 6.8 [103-106].

Στην περίπτωση του εμπορικού φωτοκαταλύτη TiO₂ (Degussa P-25) το ισοηλεκτρικό σημείο έχει βρεθεί ότι είναι 6.5 [107]. Αυτό σημαίνει ότι όταν το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από 6.5, η επιφάνεια του TiO₂ φορτίζεται θετικά, οπότε ευνοείται η προσρόφηση των αρνητικά φορτισμένων μορίων πάνω σ' αυτήν. Ενώ όταν οι τιμές του pH του διαλύματος ξεπερνούν την τιμή 6.5, η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση των θετικά φορτισμένων μορίων, ενώ οι αρνητικά φορτισμένες οντότητες δεν μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του TiO₂. Ανάλογα με το φορτίο της ουσίας που πρόκειται να φωτοκαταλυθεί και να προσροφηθεί στην επιφάνεια, η φωτοκαταλυτική αντίδραση ευνοείται σε όξινο ή βασικό pH του διαλύματος, λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού προσρόφησης. Με τον τρόπο αυτό, αυξάνει και η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO₂.

Το pH του διαλύματος μπορεί να επηρεάσει και το σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου (OH[•]) εκτός από τις επιφανειακές ιδιότητες του TiO₂. Οι ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται από την αντίδραση των φωτοπαραγόμενων οπών με ιόντα υδροξυλίου (OH⁻). Όπως είναι αναμενόμενο, σε χαμηλές τιμές του pH δεν σχηματίζονται εύκολα οι

ρίζες υδροξυλίου. Σε αλκαλικά διαλύματα και επειδή η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου (OH^-) στην επιφάνεια του TiO_2 είναι σαφώς μεγαλύτερη, σχηματίζονται πολλές ρίζες υδροξυλίου με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

2.6.4 Ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Σύμφωνα με τις πειραματικές μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με την εξάρτηση του ρυθμού των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, έχει αποδειχτεί ότι για χαμηλές εντάσεις της ακτινοβολίας (έως 20 mW/cm^2) ο ρυθμός εξαρτάται γραμμικά από την ένταση. Σε ενδιάμεσες τιμές της έντασης ($20\text{-}25 \text{ mW/cm}^2$) ο ρυθμός είναι ανάλογος προς την τετραγωνική ρίζα της έντασης του φωτός ενώ σε ακόμα μεγαλύτερες τιμές έντασης, ο ρυθμός παραμένει ανεξάρτητος από αυτή. Αυτό οφείλεται στην ανταγωνιστική δράση της πιθανότητας επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών έναντι στο σχηματισμό τους. Για παράδειγμα, σε χαμηλές τιμές έντασης, επικρατεί ο σχηματισμός των ζευγών ηλεκτρονίων – οπών [108,109]. Σε μεγαλύτερες τιμές έντασης, ο σχηματισμός αυτός ανταγωνίζεται την επανασύνδεση των φορέων φορτίου, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης [110].

Εκτός από τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν ότι επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , υπάρχουν και άλλες, όπως είναι η θερμοκρασία του διαλύματος αλλά και η προσθήκη διαφόρων οξειδωτικών μέσων στο διάλυμα (π.χ. H_2O_2) που μπορεί να αυξάνουν την ταχύτητα της αντίδρασης. Επίσης, οι ιδιότητες και η φύση του TiO_2 επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Χαρακτηριστικά όπως είναι η κρυσταλλική δομή, η ειδική επιφάνεια, το πορώδες και η μέθοδος παρασκευής του TiO_2 οδηγούν σε σημαντικά συμπεράσματα για τη μεγιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας [111-114]. Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι νανοσωματίδια TiO_2 δίνουν πολύ μεγαλύτερους ρυθμούς απ'ότι μεγαλύτερα σωματίδια [113] ενώ η κρυσταλλική μορφή του ανατάση είναι περισσότερο δραστική από αυτή του ρουτηλίου [111].

2.7 Βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2

Η συγκέντρωση της φωτοκαταλυόμενης ουσίας και του φωτοκαταλύτη, το pH του διαλύματος, η θερμοκρασία και κάποια από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του TiO_2 είναι κάποιες παράμετροι που μπορούν να μελετηθούν ώστε να βρεθεί μια βέλτιστη συνθήκη για όλες αυτές, όπου ο φωτοκαταλύτης παρουσιάζει τη μέγιστη φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Δεν είναι όμως μόνο αυτή η λύση, καθώς υπάρχουν πολλοί τρόποι όπου στο υπάρχον σύστημα μπορεί να αυξηθεί αισθητά ο ρυθμός και να βελτιωθεί η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 .

Τα τελευταία χρόνια γίνεται μια σημαντική προσπάθεια εξέλιξης του φωτοκαταλυτικού συστήματος ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά και το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό όπως επίσης και η παρεμπόδιση των παραγόμενων ηλεκτρονίων να επανασυνδεθούν με τις οπές, εξαρτάται από τη φύση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των σωματιδίων του TiO_2 . Η τροποποίηση της επιφάνειας του TiO_2 μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα, εμποδίζοντας την αντίδραση της επανασύνδεσης και αυξάνοντας την απόκριση του υλικού προς το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας. Η τροποποίηση αυτή μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, οι οποίοι περιγράφονται παρακάτω.

2.7.1 Μέθοδοι τροποποίησης του φωτοκαταλύτη και βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής του ενεργότητας

Έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2 και την αύξηση της συνολικής κβαντικής απόδοσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Η μικρή απόδοση που έχει παρατηρηθεί στα φωτοκαταλυτικά συστήματα οφείλεται κυρίως στη γρήγορη επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών στην επιφάνεια του TiO_2 ή μέσα στη μάζα του. Ο διαχωρισμός των φορτίων αυτών μπορεί να πραγματοποιηθεί με εναπόθεση μεταλλικών σωματιδίων στην επιφάνεια του TiO_2 , προσθήκη οργανικών «θυσιαζόμενων» ενώσεων, χρησιμοποίηση συστήματος φωτοκαταλύτη όπου ένας ημιαγωγός βρίσκεται

σε επαφή με έναν άλλο. Οι μέθοδοι αυτές περιγράφονται παρακάτω, ενώ δίνονται και βιβλιογραφικά δεδομένα όπου έχει γίνει η εφαρμογή τους.

2.7.1.1 Εμπλουτισμός με μέταλλα

Η εναπόθεση σωματιδίων μετάλλων στην επιφάνεια του TiO_2 μπορεί να βελτιώσει σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 . Όπως επανειλημμένα αναφέρθηκε και παραπάνω, τα σωματίδια των μετάλλων συμπεριφέρονται σαν παγίδες των ηλεκτρονίων, εμποδίζοντας έτσι την επανασύνδεσή τους με τις οπές και τον επιτυχή τους διαχωρισμό. Προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι τα επίπεδα Fermi των διαφόρων μετάλλων (Pd, Au, Pt, Rh, Ru, Ag, Cu, Ni) που εναποτίθενται στην επιφάνεια να είναι χαμηλότερα από αυτό του TiO_2 .

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, όταν ένα μέταλλο βρίσκεται σε επαφή με έναν ημιαγωγό, σχηματίζεται ένα φράγμα Schottky ανάμεσά τους. Λόγω της επαφής αυτής, τα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται μετακινούνται από την επιφάνεια του ημιαγωγού στο μέταλλο και παραμένουν εκεί [58,115,116]. Όσο συγκεντρώνονται τα ηλεκτρόνια στα μεταλλικά σωματίδια, τα ενεργειακά επίπεδα Fermi πλησιάζουν μεταξύ τους μέχρι να ευθυγραμμιστούν. Έτσι, οι οπές μπορούν να διαχυθούν στην επιφάνεια του ημιαγωγού και να οξειδώσουν τις οργανικές ουσίες. Επιπλέον, κάποια μικρότερα σωματίδια μετάλλων που βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια εμφανίζουν μια περισσότερο αρνητική μετατόπιση του ενεργειακού επιπέδου Fermi [58]. Έτσι, τα συγκεντρωμένα ηλεκτρόνια στα μεταλλικά σωματίδια, αντιδρούν με τα προσροφημένα πρωτόνια (H^+) στην επιφάνεια του TiO_2 και τα ανάγουν σε μόρια H_2 . Με τον τρόπο αυτό, η παρουσία μετάλλων με το κατάλληλο έργο εξόδου, δηλαδή μεγαλύτερο από αυτό του ημιαγωγού, βοηθά στη μεταφορά των ηλεκτρονίων και την αναγωγή των ιόντων H^+ σε μοριακό H_2 , αυξάνοντας τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 . Στο Σχήμα 2.4 απεικονίζεται η επίδραση της προσθήκης μετάλλου στην επιφάνεια του TiO_2 .

Σχήμα 2.4 Απεικόνιση της επαφής Μετάλλου – TiO_2 και της μεταφοράς ηλεκτρονίου στο μέταλλο, κατά τη διάρκεια μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας

Στη βιβλιογραφία, έχουν αναφερθεί πολλές περιπτώσεις φωτοκαταλυτικών διεργασιών παραγωγής H_2 , όπου ο φωτοκαταλύτης είναι ένα σύστημα Μετάλλου / TiO_2 . Η ερευνητική ομάδα των Bamwenda et al [71] συγκρίνει δύο συστήματα φωτοκαταλυτών, όπου στην επιφάνεια του TiO_2 έχει εναποτεθεί χρυσός (Au) και λευκόχρυσος (Pt), για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 από υδατικά διαλύματα αιθανόλης. Βρέθηκε ότι το σύστημα Pt/ TiO_2 είναι καλύτερος φωτοκαταλύτης από το Au/ TiO_2 ενώ η καλύτερη μέθοδος εναπόθεσης αποδείχτηκε η φωτοεναπόθεση. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία δείχνουν ότι η χρήση του Pt στην επιφάνεια της τιτάνιας και η εναπόθεσή του με τη μέθοδο της προσρόφησης και φωτοβόλησης οδηγεί σε μεγαλύτερη αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος, σε σύγκριση με άλλα μέταλλα. Επίσης, οι Sakthivel et al. [117] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική οξείδωση της χρωστικής ουσίας Acid Green 16 χρησιμοποιώντας μέταλλα Pt, Au και Pd εναποτιθέμενα στην επιφάνεια του TiO_2 και βρήκαν τη βέλτιστη φόρτιση του μετάλλου, που μεγιστοποιεί την ταχύτητα της αντίδρασης. Τα μέταλλα Pt και Au έδωσαν περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα από το Pd και αυτό οφείλεται κυρίως στο έργο εξόδου τους [68].

Επίσης, έχουν εξεταστεί και άλλες μέθοδοι εναπόθεσης του μετάλλου πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 , όπως η μέθοδος του υγρού εμποτισμού, η φωτοεναπόθεση, η

καθίζηση, η θερμική εναπόθεση. Περισσότερο ευνοϊκή έχει αποδειχτεί η μέθοδος της φωτοεναπόθεσης [58,118,119] αλλά και αυτή η παράμετρος εξαρτάται από το είδος και την ποσότητα του μετάλλου που εναποτίθεται στην επιφάνεια του TiO_2 , καθώς επίσης και το είδος της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Το θέμα αυτό μελετάται διεξοδικά και σε αντίστοιχο κεφάλαιο, όπως θα αναφερθεί παρακάτω.

2.7.1.2 Προσθήκη οργανικών ενώσεων

Η γρήγορη επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση οργανικών ενώσεων, διαλυμένων σε νερό. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να είναι είτε δότες είτε δέκτες ηλεκτρονίων και η δράση τους στηρίζεται στην παγίδευση των οπών (της ζώνης σθένους) ή των ηλεκτρονίων (της ζώνης αγωγιμότητας).

Οι οργανικές ενώσεις χρησιμοποιούνται ευρέως σαν δότες ηλεκτρονίων, στη φωτοκαταλυτική διεργασία παραγωγής H_2 και οξειδώνονται από τις οπές της ζώνης σθένους. Με τον τρόπο αυτό, τα ηλεκτρόνια που παραμένουν ελεύθερα στη ζώνη αγωγιμότητας μπορούν να ανάγουν τα πρωτόνια (H^+) σε μόρια H_2 . Πολλές οργανικές ενώσεις έχουν δοκιμαστεί, όπως είναι το EDTA, η μεθανόλη, η αιθανόλη, διάφορα σάκχαρα και έχει αποδειχτεί ότι η χρήση τους είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 [58]. Η ερευνητική ομάδα των Nada et al. [120] μελέτησε την επίδραση της προσθήκης διαφορετικών δοτών ηλεκτρονίων στο υπό εξέταση διάλυμα. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι οι ενώσεις αυτές διασπώνται φωτοκαταλυτικά, κατά τη διάρκεια της διεργασίας και ένα από τα τελικά προϊόντα αυτής της διάσπασης είναι το H_2 .

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση των οργανικών ενώσεων, προϊόντων αποβλήτων, και η φωτοκαταλυτική παραγωγή καθαρού καυσίμου H_2 μπορούν να πραγματοποιηθούν ταυτόχρονα κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας. Οι οργανικοί ρύποι γίνονται δότες ηλεκτρονίων, ή αλλιώς, «θυσιαζόμενες» οργανικές ενώσεις της αντίδρασης. Στο Σχήμα 2.5 απεικονίζεται η διεργασία της παγίδευσης των οπών και μεταφοράς των ελεύθερων ηλεκτρονίων, για το σχηματισμό H_2 . Οι δότες των ηλεκτρονίων οξειδώνονται και καταναλώνονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας και γι'αυτό το λόγο ο ρυθμός παραγωγής H_2 μειώνεται μετά την κατανάλωση τους. Αυτό αποτελεί ένα σημαντικό

μειονέκτημα της διεργασίας αλλά μπορεί να λυθεί με τη συνεχή παροχή της οργανικής ένωσης στο διάλυμα καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας.

Σχήμα 2.5 Σχηματική αναπαράσταση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, παρουσία δότη ηλεκτρονίων

Η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 εξαρτάται και από τη φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειάς του και του δότη ηλεκτρονίων και το ποσοστό προσρόφησης σε αυτή. Όταν η αλληλεπίδραση αυτή είναι ισχυρή, τότε η μεταφορά των ηλεκτρονίων γίνεται πιο εύκολα. Στη βιβλιογραφία, έχουν αναφερθεί πολλές οργανικές ενώσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί ως δότες ηλεκτρονίων. Κάποιες από αυτές είναι οργανικά οξέα (οξαλικό οξύ, γαλακτικό οξύ, φορμικό οξύ) [38,97], αλκοόλες (αιθανόλη, μεθανόλη, ισοπροπανόλη) [34,121-124] και πολλά σάκχαρα, όπως είναι η γλυκόζη, φρουκτόζη [31,66], η οξείδωση των οποίων γίνεται αρκετά εύκολα, λόγω της αποκαρβοξυλίωσης που υφίστανται κατά την αντίδραση photo-Kolbe [34,66] ($\text{RCOOH} \rightarrow \text{RH} + \text{CO}_2$).

Επίσης, η προσθήκη χρωστικών μπορεί να παρεμποδίσει την επανασύνδεση φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών. Οι ενώσεις αυτές οξειδώνονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας προς CO_2 και H_2O , ενώ με τη χρήση τους μπορεί να αξιοποιηθεί και το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας.

2.7.1.3 Συνδυασμός ημιαγωγών σε επαφή μεταξύ τους

Η χρήση σύνθετων ημιαγωγών, δηλαδή συστήματος δύο ή περισσότερων ημιαγωγών σε επαφή μεταξύ τους, αποτελεί έναν αρκετά ενδιαφέρον και αποτελεσματικό τρόπο αύξησης της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας [44,56,58,125]. Αυτό μπορεί να γίνει επιτυγχάνοντας τον διαχωρισμό των φορέων φορτίου που σχηματίζονται και τη διεπιφανειακή μεταφορά τους ενώ επίσης, αυξάνοντας και την απόκριση του φωτοκαταλύτη στο ορατό φως, αξιοποιώντας έτσι και αυτό το τμήμα της ακτινοβολίας.

Όταν ένας ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού χάσματος (π.χ. TiO_2) βρίσκεται σε επαφή με ημιαγωγό μικρότερου ενεργειακού χάσματος και με αρνητικότερη τιμή του ενεργειακού επιπέδου της ζώνης αγωγιμότητας, τότε πραγματοποιείται ανταλλαγή των φορέων φορτίου από τον ένα ημιαγωγό στον άλλο. Τα ηλεκτρόνια που σχηματίζονται κατά την απορρόφηση φωτονίων, μεταφέρονται από τη ζώνη αγωγιμότητας του υλικού με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα προς τη ζώνη αγωγιμότητας του άλλου ημιαγωγού. Η διεργασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την παραμονή των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του ενός ημιαγωγού και των οπών στη ζώνη σθένους του άλλου ημιαγωγού. Η διεργασία αυτή είναι παρόμοια με αυτή της φωτοευαισθητοποίησης, με τη διαφορά ότι τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από τον ένα ημιαγωγό στον άλλο και όχι από το διεγερμένο μόριο της προσροφημένης ουσίας προς τον ημιαγωγό.

Σχήμα 2.6 Μεταφορά ηλεκτρονίων – οπών κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία, σε ένα σύστημα όπου ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό χάσμα (B) βρίσκεται σε επαφή με ημιαγωγό με μικρότερο ενεργειακό χάσμα (A)

Η παραπάνω διεργασία, η οποία απεικονίζεται και στο Σχήμα 2.6, μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο κάτω από ορισμένες συνθήκες. Οι ημιαγωγοί πρέπει να είναι σταθεροί και ανθεκτικοί στη φωτοδιάβρωση, η ζώνη αγωγιμότητας του ενός ημιαγωγού (με το μικρό ενεργειακό χάσμα) θα πρέπει να βρίσκεται ψηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του άλλου ημιαγωγού, η οποία θα πρέπει επίσης να είναι αρνητικότερη ενεργειακά (δηλαδή να βρίσκεται ψηλότερα) από την ενέργεια αναγωγής των ιόντων υδρογόνου.

Μια πολύ χαρακτηριστική περίπτωση σύνθετου ημιαγωγού είναι το σύστημα $\text{CdS} / \text{TiO}_2$ [58,126], όπου ο ημιαγωγός με το μεγαλύτερο χάσμα είναι το TiO_2 ($E_{\text{bg}} = 3.2 \text{ eV}$) ενώ αυτός με το μικρότερο χάσμα είναι το CdS ($E_{\text{bg}} = 2.5 \text{ eV}$). Η φωτοβόληση του συστήματος αυτού με ορατή ακτινοβολία δεν μπορεί να διεγείρει το TiO_2 λόγω του υψηλού του ενεργειακού χάσματος, μπορεί όμως να διεγείρει το CdS . Οι φωτοπαραγόμενες οπές στη ζώνη σθένους του CdS είναι υπεύθυνες για την οξείδωση των προσροφημένων ουσιών. Τα ηλεκτρόνια που μετακινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας του CdS μεταφέρονται στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , απ'όπου μπορούν να συμμετέχουν σε αντιδράσεις αναγωγής. Η φωτοδιάβρωση του CdS μπορεί να αποφευχθεί με την προσθήκη Na_2S , ενώ από πειράματα οπτικής φασματοφωτομετρίας βρέθηκε ότι ο σύνθετος ημιαγωγός CdS/TiO_2 μπορεί να απορροφήσει φωτόνια με μήκος κύματος μέχρι 520 nm . Το σύστημα αυτό είναι ιδιαίτερα αποδοτικό για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 με χρήση ορατής ακτινοβολίας και ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μεγαλύτερος απ'ότι με χρήση φωτοκαταλύτη CdS ή TiO_2 χωριστά [79,126,127]. Το σύστημα αυτό μπορεί να συνδυαστεί και με προσθήκη μετάλλου στην επιφάνεια του CdS , για ακόμα μεγαλύτερη απόδοση.

Άλλο σύστημα ημιαγωγών που έχει μελετηθεί είναι το CdS/ZnS [56,58] δίνοντας αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας και η φωτοδιάβρωση του CdS μπορεί να αποφευχθεί και σ'αυτή την περίπτωση με προσθήκη ενώσεων Na_2S και Na_2SO_3 . Άλλοι σύνθετοι ημιαγωγοί που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι οι ZnO/ZnS , CdS/HgS , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$.

Σε μια διαφορετική περίπτωση, το TiO_2 δε βρίσκεται σε επαφή με μικρού ενεργειακού χάσματος ημιαγωγούς, αλλά με ημιαγωγό με μεγάλο ενεργειακό χάσμα και

το σύστημα αυτό είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό κατά τη φωτοβόληση με υπεριώδη ακτινοβολία. Παραδείγματα τέτοιων ημιαγωγών είναι το SiC ($E_{\text{bg}} = 3 \text{ eV}$), όπου τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από τη ζώνη αγωγιμότητας του SiC στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 [58], με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στο διαχωρισμό των φορέων φορτίου. Σε κάθε περίπτωση, ο συνδυασμός δύο ή/και περισσότερων ημιαγωγών σε επαφή μεταξύ τους οδηγεί σε ένα αρκετά ικανοποιητικό σύστημα, όπου πραγματοποιείται επιτυχώς ο διαχωρισμός των ηλεκτρονίων και οπών ενώ σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να αξιοποιείται και το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας.

2.7.2 Μέθοδοι αύξησης της απόκρισης στο ορατό

Η αξιοποίηση της ορατής ακτινοβολίας για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, που σχετίζονται κυρίως με την επιφανειακή κατάσταση του φωτοκαταλύτη TiO_2 . Κάποιοι από τους τρόπους αυτούς, οι οποίοι αναλύονται παρακάτω, είναι η ευαισθητοποίηση της επιφάνειας του TiO_2 με προσροφημένες ουσίες που απορροφούν στο ορατό, όπως είναι οι χρωστικές ενώσεις, ο εμπλουτισμός του TiO_2 με μέταλλα μετάπτωσης καθώς και με διάφορες προσμίξεις, ώστε να αυξηθεί η απόκριση του υλικού στο ορατό κομμάτι της ακτινοβολίας και να μπορεί να διεγείρεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.

2.7.2.1 Ευαισθητοποίηση

Η ευαισθητοποίηση με χρήση χρωστικών ενώσεων αποτελεί μια πολύ σημαντική μέθοδο που αποσκοπεί στην αξιοποίηση της ορατής ακτινοβολίας για την πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων διάσπασης των τοξικών ουσιών. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην προσθήκη του χρώματος (ευαισθητοποιητή) πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 και τη διέγερσή του από την ορατή ακτινοβολία. Η μεταφορά των ηλεκτρονίων που παράγονται πραγματοποιείται από τη διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής ένωσης στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Τα ηλεκτρόνια στη συνέχεια μεταφέρονται στα μεταλλικά σωματίδια που βρίσκονται στην επιφάνεια του TiO_2 και

είναι υπεύθυνα για την εκκίνηση της αντίδρασης αναγωγής των ιόντων H^+ σε μοριακό H_2 . Ο μηχανισμός της διεργασίας της φωτοευαισθητοποίησης έχει ήδη περιγραφεί και στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολλές ενώσεις που μπορεί να χρησιμοποιηθούν σαν φωτοευαισθητοποιητές σε φωτοκαταλυτικά συστήματα [58,89,128-131].

Η αύξηση της απόδοσης της διεργασίας αυτής μπορεί να επιτευχθεί με τη γρήγορη μεταφορά των ηλεκτρονίων και την ιδιαίτερα αργή αντίστροφη αντίδραση, δηλαδή την επανασύνδεση των παραγόμενων φορέων φορτίου. Έχει βρεθεί ότι η φωτοκαταλυτική απόδοση παραγωγής H_2 αυξάνει όταν οι ευαισθητοποιητές είναι ισχυρά προσροφημένοι στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη [132-134]. Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις έχει σημειωθεί αρκετά σημαντική αύξηση της απόδοσης όταν στο σύστημα προστίθεται ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος, το οποίο βοηθά στην αναγέννηση του ευαισθητοποιητή και εμποδίζει την οξείδωσή του κατά την ακτινοβολήση.

Η μέθοδος αυτή έχει εφαρμοστεί σε πολλές περιπτώσεις και κυρίως για χρήση σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά [135-137], αξιοποιώντας ένα αρκετά σημαντικό ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας. Στα περισσότερα κελιά χρησιμοποιείται φωτοκαταλύτης TiO_2 σε ακινητοποιημένη μορφή, πάνω σε στερεά υποστρώματα, με μονοστρωματική κάλυψη από τον χρησιμοποιούμενο ευαισθητοποιητή.

2.7.2.2 Ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης

Η προσθήκη ιόντων μετάλλων μετάπτωσης στην επιφάνεια του TiO_2 έχει ερευνηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό για τη βελτίωση της δραστηριότητας του TiO_2 [58,138] και την αύξηση της απόκρισής του στο ορατό φως. Η ενίσχυση του ημιαγωγού με κατιόντα μετάλλων, το σθένος των οποίων μπορεί να είναι μικρότερο ή μεγαλύτερο από αυτό του Ti^{+4} , δημιουργεί καινούριες στάθμες μέσα στο ενεργειακό πλέγμα του TiO_2 . Η διέγερση της στάθμης του ενισχυτή, η οποία μπορεί να είναι στάθμη δότη ή στάθμη δέκτη, οδηγεί στο σχηματισμό ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών. Η αποτελεσματικότητα της ενίσχυσης με κατιόντα μετάλλων μετάπτωσης έχει άμεση σχέση με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$ του μετάλλου μετάπτωσης M , καθώς και με αυτό του ζεύγους $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n+1)+}$. Το πρώτο ενεργειακό επίπεδο θα πρέπει να έχει αρνητικότερες τιμές από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 ενώ το δεύτερο θα πρέπει να έχει θετικότερες τιμές

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

Έχουν αναφερθεί αρκετές μέθοδοι παρασκευής ενισχυμένων φωτοκαταλυτών TiO_2 με μέταλλα μετάπτωσης. Από τα κατιόντα των διαφόρων μετάλλων που έχουν δοκιμαστεί σαν ενισχυτές, μόνο κάποια συγκεκριμένα μπορούν να αυξήσουν τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Αυτά είναι τα ιόντα των μετάλλων Fe (+3), Cu (+2), V (+5) [138-140], η χρήση των οποίων πραγματικά παρεμποδίζει την επανασύνδεση των παραγόμενων φορτίων. Υπάρχουν και κάποια άλλα μέταλλα [141], όπως είναι το Al, το Cr τα οποία μπορεί να δημιουργούν στάθμες μέσα στο ενεργειακό πλέγμα του TiO_2 αλλά δεν αποτρέπουν την αντίδραση επανασύνδεσης.

Τα κριτήρια επιλογής των μετάλλων μετάπτωσης που χρησιμοποιούνται είναι η ιοντική τους ακτίνα και η δυνατότητα απορρόφησής τους στο ορατό. Για να μπορέσουν τα ιόντα των μετάλλων να εισέλθουν μέσα στο πλέγμα του TiO_2 , θα πρέπει να έχουν παρόμοιες ιοντικές ακτίνες από το Ti. Επίσης, ενίσχυση με κατιόντα μετάλλων μεγαλύτερου σθένους από αυτό του Ti^{4+} οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου. Τα μέταλλα αυτά συμπεριφέρονται σαν δότες ηλεκτρονίων και η ενεργειακή τους στάθμη βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Αλλά ακόμα και σε περιπτώσεις μικρότερου σθένους από αυτό του Ti^{4+} (π.χ. Fe^{3+}) [142] έχει παρατηρηθεί βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας. Στην περίπτωση αυτή τα μέταλλα συμπεριφέρονται σαν δέκτες ηλεκτρονίων και η ενεργειακή τους στάθμη βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη σθένους του TiO_2 , με αποτέλεσμα να μειώνουν το ενεργειακό του χάσμα και να επιτρέπουν τη φωτοδιέγερση με ορατή ακτινοβολία. Παρόλα αυτά, η χρήση ενισχυμένων με μέταλλα μετάπτωσης φωτοκαταλυτών TiO_2 δεν αυξάνει κατά πολύ την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, καθώς εμφανίζονται πολλά μειονεκτήματα κατά τη διάρκειά της.

2.7.2.3 Εμπλουτισμός με προσμίξεις

Μια ακόμα σημαντική μέθοδος ενίσχυσης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του TiO_2 , με την οποία μπορεί να μετατοπιστεί η φασματική περιοχή στην οποία απορροφά το TiO_2 προς το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας, είναι ο εμπλουτισμός με αμέταλλα στοιχεία, όπως είναι ο C, S, N, F, P [47,58,143-145]. Και σ' αυτή την περίπτωση, ο στόχος είναι η μείωση του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 και η μετατόπιση της απορρόφησής του προς το ορατό. Το τελικό προϊόν που παρασκευάζεται έχει τη μορφή $\text{TiO}_{2-x}\text{Z}_x$ (Z: N, C, S, F, P και $x = 1,2$). Το νέο υλικό που σχηματίζεται έχει τροποποιημένες οπτικές ιδιότητες και διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά από αυτά του TiO_2 . Ο εμπλουτισμός με τα ανιόντα δημιουργεί νέες επιφανειακές στάθμες μέσα στο ενεργειακό χάσμα του TiO_2 , οι οποίες βρίσκονται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ή τη ζώνη σθένους του TiO_2 .

Από ερευνητικές μελέτες που έχουν γίνει, προκύπτουν τα συμπεράσματα ότι ο εμπλουτισμός της τιτανίας με άτομα N, S και F έδειξε υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση κατά την ακτινοβολήση με ορατό φως. Ο φωτοκαταλύτης N/ TiO_2 μπορεί να παρασκευαστεί με διάφορες μεθόδους, όπως η υδρόλυση χρησιμοποιώντας διαλύματα αμμωνίας και τετραχλωριούχου τιτανίου (TiCl_4) είτε θέρμανση του TiO_2 σε υψηλές θερμοκρασίες ($500-600^\circ\text{C}$) σε ατμόσφαιρα μίγματος αερίων NH_3/Ar [146-148]. Τα άτομα του αζώτου εισέρχονται στο πλέγμα του TiO_2 , αντικαθιστώντας τα άτομα οξυγόνου με αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργειακού χάσματος του τελικού προϊόντος και την απόκρισή του στο ορατό.

Έχουν αναφερθεί αρκετές μέθοδοι για την παρασκευή του ενισχυμένου με S φωτοκαταλύτη TiO_2 . Μερικές από αυτές είναι η θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία του υλικού TiS_2 [149], το οποίο οξειδώνεται μερικώς δημιουργώντας TiO_2 , ενώ τα υπόλοιπα άτομα S σχηματίζουν δεσμούς στην επιφάνεια του υλικού, ενισχύοντάς το και μετατοπίζοντας τη θέση της ζώνης σθένους προς τα πάνω, με αποτέλεσμα να μειωθεί το ενεργειακό χάσμα. Μια άλλη μέθοδος που έχει μελετηθεί είναι η ανάμιξη ισοπροποξειδίου του τιτανίου με θειουρία [150], μέσα σε διάλυμα αιθανόλης, όπου μετά από θέρμανση και ανάδευση προκύπτει το τελικό προϊόν σε μορφή σκόνης.

Παρόλο που το αποτέλεσμα των μεθόδων αυτών είναι αρκετά ελπιδοφόρο και ελκυστικό, παρουσιάζονται κάποια μειονεκτήματα, που δεν χαρακτηρίζουν τη διεργασία αρκετά αποδοτική. Αυτό οφείλεται κυρίως στην πιθανότητα επανασύνδεσης των παραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, η οποία είναι μεγαλύτερη απ'ότι στην περίπτωση καθαρού TiO_2 και ακτινοβόλησής του με υπεριώδη ακτινοβολία. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με συνδυασμό της μεθόδου με εμπλουτισμό με μέταλλα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη ή/και με προσθήκη οργανικών «θυσιαζόμενων» ενώσεων στο φωτοκαταλυόμενο σύστημα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Πειραματικές διατάξεις και μέθοδοι

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται και μελετάται η διεργασία της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης οργανικών ενώσεων με χρήση φωτοκαταλυτών TiO_2 , στην επιφάνεια των οποίων έχουν εναποτεθεί μεταλλικά σωματίδια. Η ακτινοβολήση του συστήματος πραγματοποιήθηκε με χρήση λαμπτήρων χαμηλής ισχύος, υπεριώδους ακτινοβολίας ενώ αρκετές πειραματικές μετρήσεις έχουν γίνει υπό ακτινοβολήση με ορατό ή ηλιακό φως.

Στο Κεφάλαιο αυτό περιγράφονται όλες οι τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό των φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν. Επίσης, περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων καθώς και ο φωτοαντιδραστήρας. Τέλος, αναφέρεται η διαδικασία που ακολουθείται σε κάθε πείραμα και περιγράφονται οι τεχνικές ανάλυσης που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης παραγωγής H_2 .

3.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των φωτοκαταλυτών

Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 μέσω της διεργασίας της αναμόρφωσης πραγματοποιήθηκε με χρήση νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO_2 . Η παρασκευή των υμενίων αυτών έγινε με χημικές μεθόδους, όπου το υλικό εναποτίθεται πάνω σε στερεά υποστρώματα σε μορφή λεπτών υμενίων. Στο επόμενο Κεφάλαιο γίνεται μια εκτενής περιγραφή των μεθόδων παρασκευής του φωτοκαταλύτη.

Ο χαρακτηρισμός των φωτοκαταλυτών έγινε με χρήση αναλυτικών μεθόδων, όπως είναι η περίθλαση ακτίνων X, η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων, η φασματοφωτομετρία ορατού – υπεριώδους, η μέτρηση ειδικής επιφάνειας, η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας. Επίσης, στην ενότητα αυτή περιγράφονται οι βασικές αρχές λειτουργίας

των συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή των τεχνικών αυτών καθώς και το θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτείται για την κατανόηση και την επεξήγηση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν.

3.1.1 Φασματοφωτομετρία ορατού – υπεριώδους (UV/vis)

Οι μετρήσεις της απορρόφησης των υμενίων TiO_2 πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση συσκευής φασματοφωτομετρίας ορατού – υπεριώδους. Η βασική αρχή της μεθόδου της φασματοφωτομετρίας στηρίζεται στο νόμο των Beer-Lambert, ή αλλιώς νόμο του Beer [43].

Η ποσοτικοποίηση της απορρόφησης γίνεται με τη μέτρηση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα που μελετάται. Ο προσδιορισμός της απορροφούμενης ακτινοβολίας από το δείγμα προκύπτει από τη σύγκριση της εξερχόμενης δέσμης από ένα δείγμα που περιέχει χημικά είδη που απορροφούν σε σχέση με ένα άλλο δείγμα που δεν περιέχει, το λεγόμενο δείγμα αναφοράς. Η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας στην περίπτωση του δείγματος αναφοράς ισούται με την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μείον την ακτινοβολία που χάνεται λόγω σκέδασης και απορρόφησης από άλλα είδη, που συνήθως εκπροσωπεί μικρό ποσοστό της συνολικής ακτινοβολίας.

Σχήμα 3.1 Διεργασία της απορρόφησης και μεταβολή της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μετά από διέλευση από υλικό πάχους db

Στην περίπτωση της μέτρησης της απορρόφησης ενός δείγματος (π.χ. διαλύματος) συγκέντρωσης c που βρίσκεται μέσα σε λεπτή κυψελίδα πάχους b , είναι γνωστό ότι η απορρόφηση της έντασης της ακτινοβολίας σχετίζεται άμεσα με την αλληλεπίδραση μεταξύ των φωτονίων και των μορίων της ένωσης που μελετάται. Η αλληλεπίδραση αυτή πραγματοποιείται με τη μορφή «συγκρούσεων» που πραγματοποιούνται μεταξύ των φωτονίων και των μορίων της χημικής ένωσης που απορροφά την ακτινοβολία. Ο αριθμός των συγκρούσεων είναι ευθέως ανάλογος με τον αριθμό των φωτονίων (I) και με τον αριθμό των μορίων (N).

Αν θεωρηθεί μια πολύ μικρή διατομή, όπως στο Σχήμα 3.1, πάχους db , ενώ ο αριθμός των φωτονίων που εισέρχονται ανά μονάδα επιφάνειας συμβολίζεται με I , τότε προκύπτει μια σχέση της μορφής:

$$N \cdot I = k_1 I c db \quad (3.1)$$

Και αφού η μεταβολή της έντασης της ακτινοβολίας είναι ανάλογη με το γινόμενο $N \cdot I$, τότε προκύπτει και η εξίσωση:

$$dI = - k I c db \quad (3.2)$$

όπου k είναι η σταθερά της αναλογίας ενώ το αρνητικό πρόσημο οφείλεται στην ελάττωση της έντασης της ακτινοβολίας όσο μεγαλύτερο γίνεται το πάχος db . Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση για ολόκληρο το μήκος της, b και θέτοντας σαν αρχική συνθήκη ($I = I_0$, για $b=0$) εξάγεται ο λεγόμενος νόμος του Beer, στη μορφή:

$$\ln \frac{I}{I_0} = - k c b \quad (3.3)$$

Για πρακτικούς λόγους, ο νόμος αυτός εκφράζεται σε δεκαδικούς λογαρίθμους υπό τη μορφή:

$$\log \frac{I}{I_0} = \log (T) = - \epsilon b c \quad (3.4)$$

$$A = -\log (T) = \epsilon b c \quad (3.5)$$

Όπου ϵ είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης και c είναι η συγκέντρωση της χημικής ένωσης που απορροφά. Η οπτική πυκνότητα (απορρόφηση) A μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση (3.5) μόνο όταν η ακτινοβολία που προσπίπτει είναι μονοχρωματική και η διαδικασία πραγματοποιείται σε έναν όγκο ομοιόμορφης διατομής, διαφορετικά παρατηρούνται αποκλίσεις από το νόμο του Beer.

Με τη χρήση της συσκευής φασματοφωτομετρίας, λαμβάνονται τα φάσματα απορρόφησης, δηλαδή η μεταβολή της έντασης της ακτινοβολίας σε συνάρτηση με τη συχνότητα ή το μήκος κύματός της. Όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 3.2 [45], η διέγερση μπορεί να γίνει από δύο λυχνίες που εκπέμπουν σε διαφορετικές περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η μια είναι λυχνία δευτερίου, για τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στην υπεριώδη ακτινοβολία και η άλλη είναι μια λυχνία αλογόνου για τα μήκη κύματος του ορατού τμήματος της ακτινοβολίας. Το φως της κάθε λυχνίας ανακλάται σε ένα κάτοπτρο και οδηγείται στο μονοχρωμάτορα, απ' όπου εξέρχεται το μονοχρωματικό φως και διαχωρίζεται προς δυο διαφορετικές κατευθύνσεις με τη βοήθεια ενός ημιδιαπερατού κατόπτρου με αποτέλεσμα να μπορεί να κατευθύνεται προς τη θέση του δείγματος ή της αναφοράς. Ο ένας ανιχνευτής καταγράφει την ένταση της δέσμης του φωτός που εξέρχεται από το δείγμα και ο άλλος την αντίστοιχη ένταση της δέσμης που εξέρχεται από το δείγμα αναφοράς. Η σύγκριση των δύο αυτών τιμών σε εφαρμογή της εξίσωσης (3.5) δίνει την απορρόφηση του δείγματος.

Σχήμα 3.2 Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου ορατού – υπεριώδους

Για την καταγραφή του φάσματος απορρόφησης ενός διαλύματος, η περιοχή μήκους κύματος μπορεί να κυμαίνεται από 190 έως 900 nm. Παρόμοιες μετρήσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν και σε στερεά διαφανή υποστρώματα, πάνω στα οποία έχει εναποτεθεί ένα υμένιο. Στην περίπτωση μέτρησης της απορρόφησης σε υμένια TiO_2 πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα, στη θέση της αναφοράς τοποθετείται μόνο το υπόστρωμα υάλου, ενώ στη θέση του δείγματος τοποθετείται το υπόστρωμα μαζί με το TiO_2 . Η περιοχή στην οποία μελετάται η απορρόφηση ενός υλικού εναποτιθέμενου πάνω σε γυαλί είναι από 300 έως 800 nm και αυτό οφείλεται στο ότι κάτω από τα 300 nm το γυαλί απορροφά ιδιαίτερα έντονα, με αποτέλεσμα την αλλοίωση των αποτελεσμάτων.

3.1.2 Φασματοφωτομετρία υπερύθρου (FTIR)

Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας οφείλεται σε μεταβάσεις των ηλεκτρονίων σε ζώνες υψηλότερης ενέργειας αλλά και σε αρμονικές δονήσεις και καταστάσεις δόνησης και κάμψης [151]. Από τη φασματική μελέτη υπερύθρου μπορεί να προκύψουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τα χαρακτηριστικά ενός μορίου, δηλαδή τη φύση των ατόμων, τη διάταξή τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις με τις οποίες συνδέονται.

Με τις μετρήσεις που γίνονται στο φασματοφωτόμετρο υπερύθρου, πραγματοποιείται ταυτοποίηση και ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων, εν προκειμένω TiO_2 . Η βασική αρχή στην οποία στηρίζεται η λειτουργία του φασματοφωτομέτρου είναι η ίδια που περιγράφει τη λειτουργία των οργάνων απλής δέσμης. Ο θάλαμος μέσα στον οποίο εισάγεται το δείγμα, είναι απαλλαγμένος από προσμίξεις, υγρασία και διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Αυτό γίνεται για να αποφεύγεται η ανίχνευση των συγκεκριμένων ζωνών απορρόφησης, όταν αυτές βρίσκονται στην ατμόσφαιρα που περιβάλλει το δείγμα καθώς και η αλλοίωση των χαρακτηριστικών του δείγματος και η εξαγωγή λανθασμένων συμπερασμάτων σχετικά με την επιφανειακή του δομή. Το δείγμα ακτινοβολείται με μια πολυχρωματική δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας και οι απορροφήσεις σε συνάρτηση με το μήκος κύματος σε κάθε περιοχή προσδιορίζονται μετά από τη μαθηματική επεξεργασία του κάθε φάσματος. Η σάρωση πραγματοποιείται στην περιοχή από 400 έως 4000 cm^{-1} και το κάθε φάσμα μπορεί να καταγραφεί αρκετές φορές μέσα σε μικρό

χρονικό διάστημα. Το τελικό φάσμα είναι αρκετά βελτιωμένο, ως προς το θόρυβο, σε σχέση με τα προηγούμενα και προκύπτει από το άθροισμα αυτών.

Μια από τις προϋποθέσεις καταγραφής αξιοποιήσιμων αποτελεσμάτων στο φασματοφωτόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι το μέγεθος των σωματιδίων του υπό μελέτη υλικού να είναι μικρότερο από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας υπέρυθρης ακτινοβολίας. Επίσης, το στερεό δείγμα, καθώς και το υπόστρωμα πάνω στο οποίο είναι εναποτιθέμενο, πρέπει να μην απορροφούν ισχυρά την υπέρυθρη ακτινοβολία στην περιοχή του φάσματος που ενδιαφέρει. Στην παρούσα εργασία, η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη και το χαρακτηρισμό της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη TiO_2 .

Τα φάσματα FTIR (Furrier Transformed Infrared Spectrophotometer) λαμβάνονται σε δείγματα TiO_2 που έχουν εναποτεθεί σε πλακίδια από κρυσταλλικό πυρίτιο Si (silicon wafer), τα οποία έχουν μια μόνο χαρακτηριστική τιμή απορρόφησης στο υπέρυθρο, στα $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Τα φάσματα αυτά έχουν καταγραφεί για την ανίχνευση διαφόρων ουσιών που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του TiO_2 , ανάμεσα σε αυτές και το νερό. Ο τύπος του φασματοφωτομέτρου που χρησιμοποιήθηκε ήταν RX1 της Perkin-Elmer.

3.1.3 Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM)

Οι τεχνικές μικροσκοπίας χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της μορφολογίας του καταλύτη πάνω στο υπόστρωμα, το μέγεθος των νανοσωματιδίων κ.λ.π. Οι μετρήσεις μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα TiO_2 εναποτιθέμενου πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα.

Κατά τη λειτουργία του μικροσκοπίου λαμβάνονται είδωλα μιας μικρής περιοχής της επιφάνειας, όπου και παρατηρείται η κατανομή των σωματιδίων του μελετούμενου υλικού με τη χρήση ειδικού προγράμματος του υπολογιστή (Nanoscope III). Από την παρατήρηση και την επεξεργασία των εικόνων αυτών, εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με το μέγεθος των νανοσωματιδίων, τη διασπορά τους και την τραχύτητα της επιφάνειας [152-154].

Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων είναι ένα μικροσκόπιο υψηλής ευκρίνειας σάρωσης, με χρήση ακίδος. Η ακίδα σαρώνει την περιοχή του δείγματος που μελετάται

και τα αποτελέσματα της σάρωσης αυτής περνούν μέσα από μια φωτοδίοδο και οδηγούνται στον ανιχνευτή, απ' όπου και εκτυπώνονται στην οθόνη ενός υπολογιστή. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών.

3.1.4 Τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Όλα τα κρυσταλλικά υλικά έχουν την ιδιότητα να προκαλούν περίθλαση των ακτίνων X. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την καταγραφή των χαρακτηριστικών διαγραμμάτων περίθλασης, για κάθε ένωση, και την εύρεση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας. Στην περίπτωση της μελέτης της κρυσταλλικότητας δειγμάτων TiO_2 , χρησιμοποιήθηκαν υμένα TiO_2 πολύ μεγάλου πάχους εναποτιθέμενα σε επιφάνειες υάλου.

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της κρυσταλλικότητας αποτελείται από μια πηγή ακτίνων X, με ακτινοβολία η οποία προέρχεται από μια λυχνία Cu με φίλτρο Ni (ώστε να παρέχεται ακτινοβολία Ka του Cu με $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) και έναν ανιχνευτή στερεάς κατάστασης. Η τάση και η ένταση του ρεύματος λειτουργίας της λυχνίας είναι 40 kV και 30 mA αντίστοιχα. Το δείγμα τοποθετείται σε έναν ειδικό θάλαμο και αρχίζει να περιστρέφεται με τη βοήθεια ενός γωνιομέτρου και με ρυθμό 0.02 °/min. Κατά την περιστροφή του δείγματος, δημιουργείται συνεχώς καινούρια γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X. Η δέσμη των ακτίνων που περιθλάται, συλλέγεται μέσω του ανιχνευτή και αναλύεται, δίνοντας το τελικό φάσμα περίθλασης, το οποίο αποτυπώνεται στην οθόνη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Από τα φάσματα περίθλασης, εξάγεται η κρυσταλλική μορφή του στερεού υλικού. Στην περίπτωση της μελέτης δειγμάτων TiO_2 , μπορεί να υπολογιστεί η περιεκτικότητα του δείγματος σε ανατάση και ρουτήλιο, ανάλογα με την ένταση των κορυφών, που παρουσιάζεται σε ένα διάγραμμα XRD, με βάση την εξίσωση [155]:

$$f = \frac{1}{1 + 1.265 \frac{I_R}{I_A}} \times 100 \quad (3.6)$$

όπου I_R και I_A είναι οι εντάσεις των κορυφών του ρουτηλίου και ανατάση, αντίστοιχα, που παρουσιάζονται σε κάθε φάσμα. Οι κορυφές εμφανίζονται περισσότερο οξείες, δηλαδή η ένταση είναι μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτεροι είναι και οι κρύσταλλοι του υλικού. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών, l , στις διάφορες κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης Scherrer [156, 157]:

$$l = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (3.7)$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X, με τις οποίες ακτινοβολείται το δείγμα, B είναι το πλάτος μιας κορυφής που εμφανίζεται στο διάγραμμα περίθλασης στο μέσο του ύψους της, θ είναι η γωνία περίθλασης στην οποία εμφανίζεται η κορυφή και k είναι μια σταθερά, η οποία έχει συνήθως την τιμή 0.9 [158]. Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της διαμέτρου των σωματιδίων μιας συγκεκριμένης κρυσταλλικής φάσης. Η ακρίβειά της, πάντως, είναι καλή όταν οι κρυσταλλίτες είναι μεγαλύτεροι από 40 Å και το ποσοστό της μελετούμενης φάσης στο σύνολο του υλικού είναι μεγαλύτερο από 1% [151]. Οι μετρήσεις XRD πραγματοποιήθηκαν στις εγκαταστάσεις του Ερευνητικού Ινστιτούτου Χημικής Μηχανικής και Διεργασιών Υψηλών Θερμοκρασιών,

3.1.5 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας (BET)

Όλα σχεδόν τα αέρια μπορούν να ροφηθούν στην επιφάνεια ενός στερεού. Με τη ρόφηση ολοένα και περισσότερων μορίων αερίου, σχηματίζεται μια λεπτή μονοστιβάδα που καλύπτει όλη την επιφάνεια των πόρων του στερεού. Η ειδική επιφάνεια ενός στερεού υλικού, όπως του TiO_2 μπορεί να μετρηθεί με βάση τη θεωρία BET (Brunauer – Emmett – Teller). Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, μπορεί να υπολογιστεί ο συνολικός αριθμός μορίων αερίου, που απαιτείται για την κάλυψη μιας μονοστιβάδας. Η εξίσωση που περιγράφει αυτή τη θεωρία είναι [159]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.8)$$

Στην εξίσωση αυτή, συνδέεται ο όγκος V του αερίου που χρησιμοποιείται για τη ρόφηση αερίου (π.χ. N_2) με τη μερική πίεση P . P_0 είναι η τάση ατμών στη θερμοκρασία του

πειράματος, V_m είναι ο όγκος του αερίου που απαιτείται για μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας και C είναι μια σταθερά. Η σταθερά αυτή δίνεται από τον τύπο:

$$C = \exp \left(\frac{Q_1 - Q_2}{RT} \right) \quad (3.9)$$

Όπου Q_1 και Q_2 είναι η θερμότητα προσρόφησης και η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αερίου αντίστοιχα, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος.

Από την εξίσωση (3.8) και από τη γραφική απεικόνιση του πρώτου όρου συναρτήσει του P/P_0 προκύπτει μια ευθεία γραμμή της μορφής $Y = A + B \cdot X$ και από την κλίση της και την τεταγμένη (για $X = 0$) υπολογίζεται ο όγκος V_m . Η ειδική επιφάνεια του στερεού μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$S = \frac{\sigma V_m N_A}{V_M m} \quad (3.10)$$

για m μάζα του δείγματος. Στην εξίσωση (3.10), V_M είναι ο γραμμομοριακός όγκος των αερίων, N_A ο αριθμός του Avogadro και σ η διατομή του μορίου του αερίου.

Οι μετρήσεις που έγιναν σε υμένα TiO_2 , πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας συσκευή μεγάλης διακριτικής ικανότητας, Quantochrome Autosorb 1-C, στις εγκαταστάσεις του Ερευνητικού Ινστιτούτου Χημικής Μηχανικής και Διεργασιών Υψηλών Θερμοκρασιών στην Πάτρα. Το δείγμα τοποθετείται σε ένα θάλαμο, μέσα στον οποίο διοχετεύονται ατμοί αερίου, N_2 . Η πίεση αυξάνει σταδιακά και πραγματοποιείται η ρόφηση του N_2 πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 . Στη συνέχεια, ακολουθεί η αντίστροφη πορεία, μειώνοντας σταδιακά την πίεση, μέχρι την τελική εκρόφηση του N_2 από την επιφάνεια του TiO_2 [159-161]. Από τις ισόθερμες ρόφησης/εκρόφησης και από τις πειραματικές μετρήσεις που γίνονται, με χρήση των εξισώσεων (3.9) και (3.10) υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του TiO_2 .

3.1.6 Μετρήσεις υδροφιλικότητας

Το αν μια επιφάνεια είναι υδροφιλική ή όχι αντανακλάται στις τιμές της γωνίας επαφής που προκύπτουν, όταν μια σταγόνα υγρού (συνήθως νερού) διαβρέξει την

επιφάνεια. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση της συσκευής, CAM 100, που απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3. Το δείγμα τοποθετείται σε ειδική θέση και με τη χρήση σύριγγας, τοποθετείται μια σταγόνα υγρού πάνω σε αυτό. Με χρήση κατάλληλου φακού, η εικόνα λαμβάνεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή όπου και αποτυπώνονται τα αποτελέσματα και γίνεται η επεξεργασία αυτών. Η σταγόνα του υγρού πέφτει κάθετα στο δείγμα (υμένιο TiO_2) και η μέτρηση της γωνίας επαφής πραγματοποιείται από την τομή της εφαπτομένης της σταγόνας και του υποστρώματος.

Σχήμα 3.3 Απεικόνιση της συσκευής μέτρησης γωνίας επαφής [45]

Όταν η μέτρηση της γωνίας επαφής γίνεται με χρήση νερού πάνω σε δείγμα υμενίου TiO_2 , μια μικρή γωνία επαφής υποδηλώνει ότι το δείγμα είναι υδροφιλικό, ενώ μεγάλη γωνία επαφής σημαίνει ότι το δείγμα είναι υδρόφοβο.

3.1.7 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)

Ο χαρακτηρισμός και ο καθορισμός της χημικής σύστασης της επιφάνειας ενός στερεού υλικού μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και έχει χρησιμοποιηθεί για το χαρακτηρισμό της επιφάνειας φωτοκαταλυτών Μετάλλων/ TiO_2 σε μορφή υμενίων.

Η προσπίπτουσα ακτινοβολία στα άτομα του δείγματος είναι μια δέσμη ακτίνων X, προκαλώντας την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων, που προέρχονται από τις εσωτερικές ηλεκτρονιακές στοιβάδες των ατόμων του φωτοκαταλύτη [151,162,163]. Τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν χαρακτηριστική ενέργεια σύνδεσης, E_B . Η εξάρτηση μεταξύ της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων που εγκαταλείπουν τα άτομα του δείγματος, της ενέργειας ακτινοβολίας της δέσμης ακτίνων X και της ενέργειας σύνδεσης περιγράφεται από μια σχέση, της μορφής:

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad (3.11)$$

όπου Φ είναι το έργο εξόδου του φασματομέτρου.

Τα ηλεκτρόνια που συλλέγονται, μεταφέρονται σε έναν αναλυτή, όπου διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και στη συνέχεια συγκεντρώνονται στον ανιχνευτή, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.4. Από την ανάλυση των ηλεκτρονίων προκύπτει ένα φάσμα, το οποίο περιλαμβάνει ένα σύνολο κορυφών σε χαρακτηριστικές κινητικές ενέργειες. Οι πληροφορίες σχετικά με την οξειδωτική και ηλεκτρονιακή κατάσταση των στοιχείων του δείγματος δίνονται από την ενέργεια σύνδεσης των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων.

Σχήμα 3. 4 Πειραματική Διάταξη Φασματοσκοπίας ακτίνων X [162]

Τα δείγματα ακτινοβολούνται με δέσμη ακτίνων X (συνήθως MgKα με $h\nu = 1254$ eV ή AlKα με $h\nu = 1487$ eV) και τα ηλεκτρόνια που εξέρχονται από το στερεό υλικό, προέρχονται από τις εσωτερικές ηλεκτρονιακές στοιβάδες που βρίσκονται σε πολύ μικρό βάθος από την επιφάνεια του υλικού. Γι' αυτό το λόγο, η τεχνική της φασματοσκοπίας XPS είναι μια πολύ καλή μέθοδος επιφανειακής ανάλυσης των στερεών καταλυτών. Οι ενέργειες σύνδεσης των εσωτερικών ηλεκτρονιακών ζωνών ενός στοιχείου μπορεί να υποστούν θετικές ή αρνητικές χημικές μετατοπίσεις, ανάλογα με το αν η επιφάνεια του υλικού είναι οξειδωμένη ή ανηγμένη, αντίστοιχα. Οι μετατοπίσεις αυτές συνήθως κυμαίνονται σε μια περιοχή μεταξύ 0 και 5 eV, ενώ σε κάθε περίπτωση εξαρτώνται από την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το άτομο. Τις περισσότερες φορές, χρησιμοποιείται ένα πρότυπο σημείο σαν αναφορά, όπως είναι η ενεργειακή στάθμη του άνθρακα (C1s), που οφείλεται στην προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού, υδρογονανθράκων που προέρχονται από τα λάδια των αντλιών του συστήματος υψηλού κενού.

Η φασματοσκοπία XPS επιτρέπει την ποιοτική ανάλυση της επιφάνειας ενός στερεού υλικού, π.χ. ενός καταλύτη, αλλά και την ποσοτική ανάλυση αυτής. Η ένταση της κορυφής ενός φωτοηλεκτρονικού φάσματος ακτίνων X εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αντίστοιχου στερεού στην επιφάνειά του, βάθους μέχρι 40 Å, την πιθανότητα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων από τις ηλεκτρονιακές στοιβάδες, την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων καθώς και από τον αριθμό και την ταχύτητα σαρώσεων του κάθε φάσματος [151,162,163]. Οι ποσοτικοί υπολογισμοί απαιτούν τη σύγκριση των δεδομένων που προκύπτουν σε κάθε πειραματική μελέτη με τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα [162] για όλα τα ηλεκτρονιακά επίπεδα των στοιχείων.

Στην παρούσα εργασία, οι πειραματικές μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X, πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο που λειτουργεί στις εγκαταστάσεις του Ερευνητικού Ινστιτούτου Χημικής Μηχανικής και Διεργασιών Υψηλών Θερμοκρασιών στην Πάτρα. Τα κυριότερα τμήματα του φασματομέτρου είναι ένα σύστημα αντλιών πολύ υψηλού κενού (Ultra High Vacuum – UHV), την πηγή ακτινοβολίας (ακτίνων X), τον αναλυτή των κινητικών ενεργειών των ηλεκτρονίων (επιτρέποντας τη διέλευση ηλεκτρονίων με συγκεκριμένη ενέργεια κάθε φορά), το σύστημα ανίχνευσης, πολλαπλασιασμού και μέτρησης των ηλεκτρονίων με αντίστοιχη κινητική ενέργεια και δύο θαλάμους. Από τους θαλάμους αυτούς, ο ένας χρησιμοποιείται

για την προετοιμασία του δείγματος και ο άλλος για την ανάλυση, στους οποίους μπορεί να επιτευχθεί κενό της τάξης των 10^{-9} torr. Σε τόσο χαμηλή πίεση, η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων στην αέρια φάση είναι πολύ μεγαλύτερη από τις αποστάσεις μετακίνησης των σωματιδίων μέσα στη συσκευή. Για το λόγο αυτό, θεωρείται ότι τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται και κατευθύνονται προς τον ανιχνευτή δε χάνουν ενέργεια σε συγκρούσεις με μόρια στην αέρια φάση και κατά συνέπεια τα φαινόμενα που παρατηρούνται οφείλονται σε αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα επιφανειακά στρώματα του δείγματος. Τα τελικά φάσματα φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ καταγράφονται στην οθόνη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή και από αυτά τα φάσματα εξάγονται οι πληροφορίες και τα συμπεράσματα για το είδος και την ποσότητα της μελετούμενης ένωσης.

3.1.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (TEM)

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

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

μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας πραγματοποιήθηκαν στις εγκαταστάσεις του Ινστιτούτου επιστήμης υλικών του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών Δημόκριτος. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ήταν εφοδιασμένο με σύστημα ανίχνευσης και ανάλυσης ακτίνων Χ.

3.2 Πειραματική διάταξη μετρήσεων φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2

Στην παράγραφο αυτή, περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου. Οι πηγές φωτεινής ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκαν ήταν λαμπτήρες τύπου black light, που εκπέμπουν στο εγγύς υπεριώδες τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Επίσης, κάποια πειράματα πραγματοποιήθηκαν με χρήση λάμπας ορατής ακτινοβολίας καθώς και με λάμπα εξομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας (Xe).

3.2.1 Πηγή ακτινοβολίας

Η πηγή φωτός που χρησιμοποιήθηκε για την ακτινοβολία του φωτοκαταλυόμενου συστήματος αποτελείται από 4 λαμπτήρες υπεριώδους ακτινοβολίας, οι εμπορικά ονομαζόμενοι ως black light. Η ισχύς του κάθε λαμπτήρα ήταν 4 W, ενώ το φάσμα εκπομπής του απεικονίζεται στο Σχήμα 3.5. Η περιοχή του μήκους κύματος εκπομπής της λάμπας είναι από 300 έως 550 nm, πρακτικά, όμως, σχεδόν όλη η ακτινοβολία περιέχεται στην περιοχή 320-400 nm, με μέγιστο στα 350 nm. Όπως θα αναφερθεί και παρακάτω, το φάσμα αυτό υποδεικνύει τη χρήση των υμενίων TiO_2 ακινητοποιημένων σε υπόστρωμα υάλου, αφού η περιοχή απορρόφησής τους ταυτίζεται με την περιοχή εκπομπής της λάμπας.

Σχήμα 3.5 Φάσμα εκπομπής λάμπας black light

Κάποια πειράματα πραγματοποιήθηκαν με χρήση λάμπας εξομοιωμένου ηλιακού φωτός (Xe, Oriel, 450 W). Η πηγή του φωτός είναι μια λυχνία τόξου και αποτελείται από μια άνοδο και μια κάθοδο, οι οποίες περιβάλλονται από αέριο Xe και καλύπτονται από ύαλο χαλαζία. Η λυχνία αυτή ξεκινά να λειτουργεί με έναν ισχυρό ηλεκτρικό παλμό, 15 kV, ιονίζοντας το αέριο ώστε να δημιουργηθεί εκκένωση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Στη συνέχεια, εφαρμόζεται μια χαμηλή τάση συνεχούς ρεύματος (25 A και 18 V) και ανάβει η λάμπα. Η λάμπα τοποθετείται μέσα σε σκοτεινό κλειστό θάλαμο, εξοπλισμένο με ένα κάτοπτρο, το οποίο τοποθετείται κατάλληλα ώστε να εκμεταλλεύεται το σύνολο της ακτινοβολίας που εκπέμπεται. Η εστίαση του φωτός στο φωτοκαταλυόμενο σύστημα πραγματοποιείται μέσω συγκλίνοντος φακού. Είναι γνωστό ότι το φως της λάμπας Xe προσομοιάζει το φως του ήλιου, αφού το φάσμα εκπομπής της, που φαίνεται στο Σχήμα 3.6, προσεγγίζει αρκετά ικανοποιητικά το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας.

Σχήμα 3.6 Φασματική κατανομή λάμπας Xe (ένθετο: φασματική κατανομή ηλιακής ακτινοβολίας)

Στην περίπτωση πειραματικών μετρήσεων με ορατή ακτινοβολία, χρησιμοποιείται ένα ειδικό φίλτρο αποκοπής, το οποίο προσαρμόζεται στην έξοδο της ακτινοβολίας από τη λάμπα. Το φίλτρο αυτό επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας, μόνο από ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος και πάνω. Συνεπώς, η χρήση του φίλτρου επιτρέπει τη διέλευση αποκλειστικά της ορατής ακτινοβολίας και όχι της υπεριώδους. Τα φίλτρα αποκοπής δεν αποκόπτουν πλήρως την υπεριώδη ακτινοβολία, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιείται ισχυρή πηγή φωτός, γι'αυτό η χρήση τους θα πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή. Ακτινοβολία ορατού μπορεί να παραχθεί και από πηγές πυράκτωσης παρουσία αλογόνου.

Οι περισσότερες μετρήσεις, κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, πραγματοποιήθηκαν με χρήση λαμπτήρων τύπου black light. Για τη μελέτη και τον υπολογισμό της απόδοσης των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της φωτεινής ακτινοβολίας. Στη συγκεκριμένη εργασία, η ένταση της ακτινοβολίας μετρήθηκε με χρήση ψηφιακού ακτινομέτρου και με χημική μέθοδο, τη λεγόμενη χημική ακτινομετρία.

3.2.1.1 Χρήση οργάνου μέτρησης της έντασης ακτινοβολίας

Οι μετρήσεις της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο φωτοκαταλυτικό σύστημα πραγματοποιήθηκαν με χρήση ενός ψηφιακού ακτινομέτρου, το οποίο καταγράφει την ένταση της ακτινοβολίας ανά μονάδα επιφάνειας. Είναι ένα προϊόν της εταιρίας Oriel και ονομάζεται Radiant Power Meter. Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται απεικονίζονται στο Σχήμα 3.7.

Σχήμα 3.7 Ψηφιακό ακτινόμετρο Radiant Power Meter

Το όργανο αυτό αποτελείται από έναν ανιχνευτή πυριτίου (Si), το παράθυρο του οποίου έχει εμβαδόν ίσο με 1 cm^2 και ένα ψηφιακό καταγραφέα, στον οποίο αποτυπώνεται η μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε mW. Εφόσον, η επιφάνεια του ανιχνευτή είναι ορισμένη και ίση με 1 cm^2 , η τιμή που καταγράφεται είναι ανά μονάδα επιφάνειας και συγκεκριμένα ανά cm^2 . Τα χαρακτηριστικά του παραθύρου του ανιχνευτή είναι ο χρόνος απόκρισης στο φως (2 sec) και το εύρος μήκους κύματος της μετρούμενης έντασης της ακτινοβολίας (200 – 1100 nm), ενώ σε αυτό προσαρμόζεται και ένα φίλτρο, ανάλογα με την ισχύ της δέσμης της ακτινοβολίας. Οι μετρήσεις που

πραγματοποιούνται απουσία του φίλτρου είναι μεγαλύτερης ακρίβειας από αυτές που πραγματοποιούνται με τη χρήση του. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, η ένταση της ακτινοβολίας μετράται τοποθετώντας τον ανιχνευτή Si στη θέση του δείγματος, δηλαδή του φωτοκαταλύτη.

3.2.1.2 Χημική ακτινομετρία

Η μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας με χημική ακτινομετρία πραγματοποιείται μέσω του προσδιορισμού της ροής φωτονίων διαμέσω του αντιδραστήρα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα αρκετά αποδοτικό χημικό ακτινόμετρο, το σιδηρούχο-οξαλικό κάλιο [164], το οποίο είναι ιδιαίτερα εύκολο στη χρήση και αρκετά ευαίσθητο σε ένα εύρος τιμών μήκους κύματος.

Σύμφωνα με τη διεργασία της χημικής ακτινομετρίας, κατά την ακτινοβόληση του σιδηρούχο-οξαλικού καλίου ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) οξειδωμένου με διάλυμα H_2SO_4 στην περιοχή 250-570 nm, πραγματοποιούνται ταυτόχρονα αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής. Τα οξαλικά ανιόντα οξειδώνονται και ο τρισθενής σίδηρος ανάγεται προς δισθενή σίδηρο, σύμφωνα με την αντίδραση [164-166]:

Κατά την ακτινοβολία, το ιόν Fe^{+2} δημιουργεί ένα κοκκινόχρωμο σύμπλοκο, 1,10 φαινανθρολίνη – Fe^{+2} . Οι κβαντικές αποδόσεις της παραγωγής ιόντων δισθενούς σιδήρου είναι καλά καθορισμένες [164] για μονοχρωματική ακτινοβολία.

Σύμφωνα με τη διαδικασία που ακολουθείται για τη μέτρηση της ροής φωτονίων που εισέρχονται στον αντιδραστήρα, το διάλυμα της ακτινομέτρησης εισάγεται στο διάλυμα, σε όγκο ίσο με αυτό που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης, όπου το μοναδικό μέσο ακτινοβολίας είναι η χρησιμοποιούμενη λάμπα, της οποίας μελετάται η ένταση/ισχύς της ακτινοβολίας. Η απορρόφηση του διαλύματος αυτού λαμβάνεται σε μήκος κύματος 510 nm, με χρήση του φασματοφωτομέτρου απορρόφησης. Η ροή των φωτονίων, υπολογιζόμενη σε einsteins/sec, δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση [164, 165]:

$$I = \frac{AV_2V_3}{\varepsilon d \phi_\lambda t V_1} \quad (3.13)$$

όπου:

A: απορρόφηση του ακτινοβολούμενου διαλύματος στα 510 nm, από την οποία έχει αφαιρεθεί η απορρόφηση του «τυφλού» διαλύματος

V_1 : όγκος του διαλύματος που αφαιρείται από τον αντιδραστήρα

V_2 : όγκος του διαλύματος που ακτινοβολείται

V_3 : όγκος της φιάλης που χρησιμοποιείται για την αραίωση του όγκου V_2

ϵ : μοριακή απορροφητικότητα του συμπλόκου του δισθενούς σιδήρου – φαινανθρολίνη σε μήκος κύματος 510 nm

d: οπτική διαδρομή της κυψελίδας που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της απορρόφησης A

ϕ_{λ} : κβαντική απόδοση της παραγωγής ιόντων δισθενούς σιδήρου στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται

t: χρόνος ακτινοβολήσης σε sec

Τα μεγέθη που εμφανίζονται στην εξίσωση (3.13) προκύπτουν από τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος είτε από βιβλιογραφικά δεδομένα και η τιμή τους εξαρτάται από τη χρησιμοποιούμενη ακτινοβολία. Με τον τρόπο αυτό, υπολογίζεται η ένταση της ακτινοβολίας, μέσω του προσδιορισμού της ροής των φωτονίων που εισέρχονται στον αντιδραστήρα, με χρήση χημικών μεθόδων.

3.2.2 Περιγραφή φωτοαντιδραστήρων

Κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας από λαμπτήρες τύπου black light, ο φωτοαντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε έχει τη μορφή και τη δομή που απεικονίζεται στο Σχήμα 3.8.

Λόγω του κυλινδρικού σχήματος της κατασκευής της φωτεινής πηγής, ο φωτοαντιδραστήρας έχει κατασκευαστεί ώστε να προσαρμόζεται σε αυτή και να εκμεταλλεύεται το σύνολο της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Πρόκειται για έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, φτιαγμένο από πυρέξ, η γεωμετρία του οποίου είναι κυλινδρική, με μήκος 10 cm και διάμετρο 4.4 cm. Ο αντιδραστήρας κλείνει ερμητικά με

χρήση ενός πώματος, το οποίο διαθέτει 2 υποδοχές, για είσοδο και έξοδο αερίου μίγματος από/προς τον αντιδραστήρα.

Σχήμα 3.8 Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , με χρήση λαμπτήρων black light

Ο φωτοαντιδραστήρας περιβάλλεται συμμετρικά από 4 λαμπτήρες black light, μήκους 10 cm και ισχύος 4 W ο καθένας. Γύρω από τις λάμπες, έχει τοποθετηθεί ένα εξωτερικό ανακλαστικό περίβλημα αλουμινίου, με σκοπό τη συγκέντρωση της ακτινοβολίας που προέρχεται από τις λάμπες μέσα στον αντιδραστήρα και την αποφυγή της διάχυσής της προς το περιβάλλον.

Στις περιπτώσεις φωτοκαταλυτικών πειραμάτων με χρήση ορατής ή ηλιακής ακτινοβολίας, ο ίδιος αντιδραστήρας τοποθετείται σε σταθερή απόσταση από τη λάμπα, ενώ σε πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση χρωστικών που έχουν προσροφηθεί πάνω σε υμένια TiO_2 , το υμένιο

τοποθετείται μπροστά στην πηγή ακτινοβολίας και οι μετρήσεις λαμβάνονται υπό αερόβιες συνθήκες.

3.2.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Σε ένα τυπικό πείραμα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται είναι αυτός που απεικονίζεται στο Σχήμα 3.8. Μέσα στον αντιδραστήρα εισάγεται υδατικό διάλυμα οργανικών ενώσεων, γνωστής συγκέντρωσης, συνολικού όγκου 85-90 ml. Στο διάλυμα αυτό προστίθεται και ο φωτοκαταλύτης, δηλαδή 4 υμένια Μετάλλου/ TiO_2 που είναι εναποθεθειμένα πάνω σε υπόστρωμα υάλου. Τα υμένια αυτά τοποθετούνται περιμετρικά και μπροστά από κάθε λάμπα black light. Ο αντιδραστήρας πωματίζεται με ένα καπάκι, που διαθέτει δύο υποδοχές (Σχήμα 3.8).

Πριν την έναρξη των πειραματικών μετρήσεων, απομακρύνεται ο αέρας που υπάρχει μέσα στον αντιδραστήρα και έχει διαλυθεί και στο υπό μελέτη διάλυμα με χρήση αερίου Ar , που εισάγεται με γνωστή ροή, 20 cc/min. Αφού απομακρυνθεί ο αέρας, το σύστημα ακτινοβολείται και δείγματα αερίου μίγματος μεταφέρονται μέσα από τον αντιδραστήρα, με τη βοήθεια του φέροντος αερίου Ar σε έναν αέριο χρωματογράφο. Τα δείγματα λαμβάνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα και από τις πληροφορίες που συλλέγονται από τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα υπολογίζεται ο ρυθμός παραγωγής αερίου H_2 σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης. Επίσης, κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας ελέγχεται και το παραγόμενο CO_2 , με μετρήσεις που λαμβάνονται τακτικά από αέρια δείγματα μέσα από τον αντιδραστήρα.

Τέλος, στα πειράματα όπου μελετήθηκε ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης χρωστικών ενώσεων, είτε διαλυμένες μέσα στο νερό είτε προσροφημένες στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, τα δείγματα λαμβάνονταν περιοδικά ενώ οι μετρήσεις της απορρόφησης σε φασματοφωτόμετρο έδιναν πληροφορίες σχετικά με τη μείωση της συγκέντρωσης της χρωστικής και το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής διάσπασής της.

3.3 Μετρήσεις κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης

Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα συμπεράσματα σχετικά με το πόσο αποδοτική είναι μια φωτοκαταλυτική αντίδραση λαμβάνονται μέσω των πειραματικών μετρήσεων που πραγματοποιούνται. Στη συγκεκριμένη εργασία, ανιχνεύτηκαν αέρια προϊόντα, από την αντίδραση της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης οργανικών ουσιών ενώ σε πολλές περιπτώσεις μετρήθηκε και η απορρόφηση διαλυμάτων χρωστικών ενώσεων, για τη μελέτη του ρυθμού αποχρωματισμού τους. Στην παράγραφο αυτή, περιγράφονται οι μετρήσεις που έγιναν για κάθε περίπτωση ξεχωριστά.

3.3.1 Μετρήσεις παραγόμενου H_2

Κατά την έξοδο του από τον αντιδραστήρα, το αέριο μίγμα, παρασυρόμενο από το φέρον αέριο Ar, οδηγείται στο σύστημα ανάλυσης, το οποίο αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Σχήμα 3.9 Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας του αέριου χρωματογράφου με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε χρωματογράφο, τύπου SRI 8610C, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας και 2 χρωματογραφικές στήλες (Molecular Sieve, Silica Gel), όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 3.9. Οι στήλες χρησιμοποιούνται για την κατακράτηση των υδρογονανθράκων (Molecular Sieve) και το διαχωρισμό των αερίων H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO (Silica gel). Το δείγμα εισάγεται μέσω μιας αυτόματης 10-πορτης βαλβίδας, η οποία θερμαίνεται στους $60^{\circ}C$ και μπορεί να βρίσκεται σε δύο διαφορετικές καταστάσεις, ανάλογα με την επιλογή που γίνεται για

μέτρηση ή εισαγωγή του δείγματος (LOAD/INJECT, Σχήματα 3.10, 3.11 [167]). Από τη βαλβίδα, το δείγμα περνάει πρώτα από τη μια στήλη (SG) και μετά από την άλλη (MS) και οδηγείται τελικά στον ανιχνευτή, όπου ανιχνεύονται τα αέρια που περιέχονται στο μίγμα.

Σχήμα 3. 10 Λειτουργία του χρωματογράφου, κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας (στη θέση LOAD)

Σχήμα 3.11 Λειτουργία του χρωματογράφου, κατά τη διάρκεια αποτύπωσης του χρωματογραφήματος (στη θέση INJECT)

Η ανίχνευση των συστατικών του αερίου μίγματος γίνεται μετά από τη σύγκριση των τιμών θερμικής αγωγιμότητας του κάθε στοιχείου με αυτή του φέροντος αερίου, Ar. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή έχει ρυθμιστεί στους 80°C και λειτουργεί με παροχή

ρεύματος 80 mA. Ο αέριος χρωματογράφος είναι συνδεδεμένος με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή και με χρήση του κατάλληλου προγράμματος (PeakSimple) δίνονται οι εντολές για την αυτόματη δειγματοληψία του αερίου μίγματος από τον αντιδραστήρα, σε προκαθορισμένους χρόνους ακτινοβολίας.

Για τη βαθμονόμηση του χρωματογράφου, χρησιμοποιήθηκε αέριο μίγμα αναφοράς, με συγκέντρωση 0.25% H₂ σε Ar. Από την επιφάνεια της κορυφής που εμφανίζεται σε κάθε χρωματογράφημα, υπολογίζεται τελικά ο ρυθμός παραγωγής H₂ σε κάθε χρονική στιγμή και μελετάται η αύξηση του ρυθμού αυτού, για κάθε πειραματική διαδικασία, σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολίας.

3.3.2 Μετρήσεις φασματοφωτομετρίας ορατού – υπεριώδους

Η μελέτη του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης χρωστικών ουσιών μέσα σε υδατικά διαλύματα πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις των απορροφήσεων των διαλυμάτων στην περιοχή ορατού-υπεριώδους. Οι μετρήσεις αυτές έγιναν με χρήση κατάλληλου φασματοφωτομέτρου (Cary 1E, Varian), η λειτουργία του οποίου έχει περιγραφεί στην ενότητα 3.1.1.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και ανά τακτά χρονικά διαστήματα, γινόταν δειγματοληψία από το χρησιμοποιούμενο αντιδραστήρα. Μια μικρή ποσότητα του δείγματος εισαγόταν σε διάφανη κυψελίδα με οπτική διαδρομή 1 cm και το εύρος του μήκους κύματος, όπου γίνονταν οι μετρήσεις, ήταν διαφορετικό ανάλογα με το είδος της χρωστικής και την περιοχή στην οποία απορροφά. Από το σύνολο των απορροφήσεων κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, βγαίνουν σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με το ρυθμό αποικοδόμησης οργανικών ρύπων και τη μείωση της συγκέντρωσης της διαλυμένης χρωστικής.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε κατά τη μελέτη της φωτοαποικοδόμησης χρωστικών ουσιών, προσροφημένων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Από τις τιμές της απορρόφησης που λαμβάνονται, αφαιρείται η απορρόφηση του υμενίου TiO₂ στην περιοχή μήκους κύματος που ενδιαφέρει. Δηλαδή, το υμένιο TiO₂ πάνω σε υπόστρωμα υάλου χρησιμοποιήθηκε σαν αναφορά σε όλα τα πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης ενώσεων, που έχουν προσροφηθεί πάνω σε αυτό.

3.3.3 Ανίχνευση παραγόμενου CO₂ κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία

Ένα από τα προϊόντα της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης οργανικών ενώσεων, π.χ. αλκοολών, είναι το CO₂. Η μέτρηση του παραγόμενου CO₂ πραγματοποιήθηκε σε ξεχωριστά πειράματα, με χρήση ενός αναλυτή υπερύθρου του CO₂ (Anagas CD95) εξοπλισμένο με ψηφιακό καταγραφέα, ο οποίος είναι συνδεδεμένος σε σειρά με τον αντιδραστήρα, δημιουργώντας ένα κλειστό κύκλωμα.

Το αέριο που εξέρχεται από το φωτοαντιδραστήρα, εισάγεται στο όργανο αυτό, στο οποίο καταγράφεται η συγκέντρωση του CO₂, μετρούμενη σε ppm. Η ροή από τον αντιδραστήρα προς τον αναλυτή είναι συνεχής και έχει σταθερή ταχύτητα, όπως μπορεί να ρυθμιστεί από τις λειτουργίες της εσωτερικής αντλίας του οργάνου. Έτσι, μπορεί να καταγραφεί και να μελετηθεί η αύξηση της συγκέντρωσης CO₂ σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης του συστήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Παρασκευή φωτοκαταλυτών

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

Στο Κεφάλαιο αυτό, περιγράφονται οι μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή λεπτών και όχι μόνο, υμενίων εναποτεθειμένων σε στερεά υποστρώματα υάλου, αφού προηγουμένως γίνεται μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τους εμπορικούς τύπους τιτάνιας καθώς και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υλικών, που μπορεί να επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική τους ενεργότητα.

4.1 Εμπορικοί τύποι τιτάνιας

Η επιλογή του κατάλληλου τύπου φωτοκαταλύτη, για χρήση σε διεργασίες φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 ή/και αποικοδόμησης οργανικών ρύπων, εξαρτάται από το είδος του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται, το χημικό τύπο της ένωσης που πρόκειται να φωτοκαταλυθεί, τα χαρακτηριστικά και τη δομή του υλικού που χρησιμοποιείται σαν καταλύτης, ώστε να μεγιστοποιείται ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Ένα από τα σημαντικότερα κριτήρια επιλογής του φωτοκαταλύτη είναι η κβαντική απόδοση [168-172].

Η κβαντική απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος ορίζεται ως ο αριθμός των μορίων των παραγόμενων επιθυμητών προϊόντων μιας αντίδρασης προς τον αριθμό των

φωτονίων που απορροφώνται, ανά μονάδα χρόνου. Η τιμή της απόδοσης αυτής σχετίζεται άμεσα με τα χαρακτηριστικά του χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη και τη δομή του. Από μια βιβλιογραφική ανασκόπηση φωτοκαταλυτικών συστημάτων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι ένα μεγάλο ποσοστό ερευνητικών ομάδων διεθνώς χρησιμοποιεί φωτοκαταλύτες TiO_2 εμπορικού τύπου. Στον πίνακα 4.1 αναφέρονται κάποιοι από αυτούς, ενώ παρατίθενται και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του καθενός [173-175].

TiO_2	Κρυσταλλικότητα	Μέγεθος σωματιδίων (nm)	Ειδική επιφάνεια (m^2/g)
P25 (Degussa)	Ανατάσης 80% Ρουτίλιο 20%	24 ± 2 37 ± 3	50
UV 100 (Hombicat)	Ανατάσης	5	300
PC 100 (Millenium)	Ανατάσης	15 ± 5	90
PC 500 (Millenium)	Ανατάσης	8 ± 3	335
Aldrich	Ανατάσης	100 – 200	10
AMT 100 (Tayca)	Ανατάσης	6	290
AMT 600 (Tayca)	Ανατάσης	30	56

Πίνακας 4.1 Κατάλογος φωτοκαταλυτών TiO_2 εμπορικού τύπου με τα χαρακτηριστικά τους

Οι παραπάνω τύποι φωτοκαταλυτών TiO_2 βρίσκονται σε μορφή σκόνης και χρησιμοποιούνται όπως είναι, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες, αλλά παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, σχετιζόμενες με το μέγεθος των νανοσωματιδίων και την ειδική επιφάνεια. Περισσότερο διαδεδομένη και

ευρέως χρησιμοποιούμενη είναι η τιτάνια P25 της Degussa, η οποία παρουσιάζει υψηλή φωτοκαταλυτική ενεργότητα και γι'αυτό το λόγο χρησιμοποιείται για σύγκριση με άλλους φωτοκαταλύτες TiO_2 , που παρασκευάζονται με διάφορες μεθόδους.

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

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

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κρυσταλλική δομή, το μέγεθος των σωματιδίων και η ειδική επιφάνεια του TiO_2 που χρησιμοποιείται σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες επιδρούν σημαντικά στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του υλικού. Συγκεκριμένα, το είδος της κρυσταλλικής δομής του TiO_2 είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας, στον οποίο οφείλεται η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του. Έχει αναφερθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες ότι η υψηλή ενεργότητα του φωτοκαταλύτη οφείλεται στην παρουσία της κρυσταλλικής δομής του ανατάση στο πλέγμα του TiO_2 , ενώ η δομή του ρουτηλίου φαίνεται να είναι ανενεργή φωτοκαταλυτικά [63]. Η διαφοροποίηση αυτή αποδίδεται στο μεγαλύτερο ποσοστό των ομάδων υδροξυλίου που παρουσιάζονται στην επιφάνεια του ανατάση, καθόσον οι ομάδες υδροξυλίου κατακρατούν τις οπές, ενώ η αντίδραση της επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών ευνοείται στην κρυσταλλική δομή του ρουτηλίου [51, 63].

Κατά την παρασκευή του TiO_2 , η θερμοκρασία στην οποία θερμαίνονται τα δείγματα υποδεικνύει την κρυσταλλική δομή του υλικού. Είναι γενικά γνωστό ότι σε υψηλές θερμοκρασίες ($> 600^\circ\text{C}$), η δομή του ανατάση μετατρέπεται σε ρουτήλιο, με αποτέλεσμα

τη μείωση της ενεργότητας του φωτοκαταλύτη [177-179]. Γενικότερα, έχει επικρατήσει η άποψη ότι ο συνδυασμός των δυο κρυσταλλικών δομών, σε συγκεκριμένες αναλογίες, μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού, οδηγεί σε αρκετά σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του TiO_2 P25 (Degussa), η παρουσία της δομής του ανατάση είναι η κυριότερη αιτία της αύξησης της ενεργότητας του υλικού, ενώ το ρουθίλιο δρα σαν παγίδα ηλεκτρονίων [180-183], εμποδίζοντας την αντίδραση επανασύνδεσης.

Εκτός από την κρυσταλλική δομή, το μέγεθος της ειδικής επιφάνειας επηρεάζει και αυτό τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 . Μεγάλη ειδική επιφάνεια σημαίνει και αύξηση της προσροφητικότητας του υλικού και κατά συνέπεια αυξάνει και η συγκέντρωση των αντιδρώντων που βρίσκονται προσκολλημένα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Επομένως, μια αρκετά μεγάλη τιμή της ειδικής επιφάνειας μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Παρά το γεγονός αυτό, περιπτώσεις ιδιαίτερα αυξημένης ειδικής επιφάνειας έχουν δείξει ότι η ενεργότητα του φωτοκαταλύτη μειώνεται λόγω της αυξημένης πιθανότητας επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ζευγών φορέων φορτίου [184,185].

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

Η αύξηση της φωτοενεργότητας του νανοκρυσταλλικού TiO_2 σε σχέση με αυτή του TiO_2 σωματιδίων μεγάλου μεγέθους οφείλεται στην αύξηση του ενεργειακού χάσματος, που προκαλείται λόγω των κβαντισμένων σωματιδίων και στη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης του TiO_2 προς το υπεριώδες τμήμα της ακτινοβολίας (blue shift). Έτσι, αυξάνει και το δυναμικό οξειδοαναγωγής των ζευγών φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων

και οπών στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους, αντίστοιχα. Όσο το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, κάτω από μια κρίσιμη τιμή, τότε οι παραγόμενοι φορείς φορτίου συμπεριφέρονται σαν «μηχανικά κβάντα», δημιουργώντας κβαντισμένα ενεργειακά επίπεδα στις ενεργειακές ζώνες του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα τη μετατόπιση των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους σε υψηλότερο και χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο, αντίστοιχα [56, 186-189].

Η παρασκευή και η χρησιμοποίηση ενός φωτοκαταλύτη TiO_2 με τα κατάλληλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά μπορεί να βελτιώσει τη φωτοκαταλυτική απόδοση ενός συστήματος. Εκτός από τα χαρακτηριστικά που ήδη αναφέρθηκαν, κύριο ρόλο στη φωτοκαταλυτική ενεργότητα διαδραματίζει η συγκέντρωση των υδροξυλομάδων πάνω στην επιφάνεια του υλικού. Η παρουσία ή μη των ομάδων υδροξυλίου είναι ιδιαίτερα σημαντική, κυρίως κατά τη μηχανιστική μελέτη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Οι υδροξυλομάδες πάνω στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη δρουν σαν προσροφητικά κέντρα και μ' αυτό τον τρόπο ευνοούνται οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια. Επίσης, οι ομάδες υδροξυλίου είναι απαραίτητες για την εκκίνηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην περίπτωση της άμεσης φωτοκατάλυσης, μέσω της δημιουργίας ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}^\cdot$) ενώ μπορούν να δράσουν και σαν παγίδες των οπών, εμποδίζοντας την αντίδραση της επανασύνδεσής τους με τα ηλεκτρόνια.

Τέλος, η μορφή στην οποία βρίσκεται ο φωτοκαταλύτης είναι ένα από τα κριτήρια της επιλογής και της χρησιμοποίησης του κατάλληλου φωτοκαταλύτη. Το TiO_2 συνήθως βρίσκεται σε μορφή σκόνης ή ακινητοποιημένο σε στερεά υποστρώματα. Η διασπορά σκόνης TiO_2 μέσα σε διάλυμα ευνοεί τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, ειδικά όταν το υλικό διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια. Στις περιπτώσεις αυτές, όμως, καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολος ο διαχωρισμός και η ανάκτηση του υλικού που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση της σκόνης από το φωτοκαταλυόμενο διάλυμα. Γι' αυτό το λόγο, σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται φωτοκαταλύτης TiO_2 ακινητοποιημένος σε στερεά υποστρώματα, σε μορφή λεπτών υμενίων.

Η σύνθεση και η παρασκευή του TiO_2 που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, έγινε μέσω της μεθόδου sol-gel και με τη χρήση Degussa P-25 σε μορφή πάστας. Με τον τρόπο αυτό, παρασκευάστηκαν υμένια TiO_2 ακινητοποιημένα σε στερεό

υπόστρωμα υάλου, με μεγάλη ειδική επιφάνεια και μικρό μέγεθος νανοσωματιδίων. Στις επόμενες παραγράφους, περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των υλικών αυτών.

4.3 Παρασκευή λεπτών υμενίων TiO_2

Η παρασκευή νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO_2 μέσω χημικών μεθόδων, από διαλύματα, αποτελεί μια ιδιαίτερα ελκυστική και εύχρηστη μέθοδο σύνθεσης του TiO_2 , που έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετές μέθοδοι παρασκευής τέτοιου είδους τιτάνιας [190]. Μερικές από αυτές είναι η καταβύθιση μέσα από αλκαλικά διαλύματα [191], υδρόθερμες χημικές αντιδράσεις μέσα από διαλύματα [192, 193], αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσα από διαλύματα που περιέχουν πολλές οργανικές ουσίες (π.χ. μεθανόλη, προπανόλη) (solvolysis) [194,195], παρασκευή μικρογαλακτωμάτων ή υδρόλυση – πολυμερισμό κολλοειδών διαλυμάτων (μέθοδος sol-gel, μετατροπής κολλοειδούς διαλύματος σε πήκτωμα) [196-201]. Σε όλες αυτές τις μεθόδους, δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στην κατάλληλη ρύθμιση της θερμοκρασίας και των συνθηκών που μπορεί να επηρεάζουν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του TiO_2 .

Στην παρούσα μελέτη, η μέθοδος που επιλέχθηκε για την παρασκευή υμενίων TiO_2 ήταν η μέθοδος sol-gel. Η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται με ιδιαίτερα εύκολες διεργασίες, σε συνθήκες περιβάλλοντος και με την κατάλληλη χρήση εύκολα προσβάσιμων και σχετικά χαμηλού κόστους αντιδραστηρίων. Με τη μέθοδο αυτή, παρασκευάζονται λεπτά, μεσοπορώδη υμένια από θερμοδυναμικά σταθερά διαλύματα. Η πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιήθηκε σχεδόν σε όλες τις μεθόδους ήταν το ισοπροποξείδιο του τιτανίου ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), ο συντακτικός τύπος του οποίου είναι:

Σχήμα 4. 1 Συντακτική δομή ισοπροποξειδίου του τιτανίου

Η μέθοδος sol-gel που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε είτε σε συνεχή φάση παρουσία τασιενεργών μορίων είτε σε διεσπαρμένη φάση αναστρόφων μικκυλίων. Χρησιμοποιήθηκε επίσης και εμπορική τιτάνια, Degussa P25, και αναπτύχθηκαν τεχνικές για την εναπόθεσή της υπό μορφή υμενίων.

4.3.1 Μέθοδος υδρόλυσης – πολυμερισμού (sol-gel)

Η μέθοδος μετατροπής λύματος (κολλοειδούς διαλύματος) σε πήκτωμα (sol-gel) είναι μια από τις πλέον διαδεδομένες χημικές διεργασίες παρασκευής οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στηρίζεται στον ανόργανο πολυμερισμό χρησιμοποιώντας το ισοπροποξείδιο του τιτανίου, ως πρόδρομη ένωση, το οποίο είναι ιδιαίτερα δραστικό στην προσβολή του νερού και οδηγεί σε μεγάλους ρυθμούς των ταχυτήτων υδρόλυσης και πολυμερισμού. Οι διεργασίες της υδρόλυσης και του πολυμερισμού που πραγματοποιούνται κατά τη μέθοδο sol-gel, περιγράφονται από τις αντιδράσεις (4.1) και (4.2) αντίστοιχα:

Ενώ η συνολική αντίδραση της παραγωγής TiO_2 είναι:

Η επαφή του ισοπροποξειδίου του τιτανίου με το νερό οδηγεί σε βίαιη υδρόλυση του και άμεση καταβύθιση ιζήματος υδροξειδίου του τιτανίου (TiOH), σύμφωνα με την αντίδραση (αναφέρεται μόνο η μια ομάδα του ισοπροποξειδίου):

Το παραγόμενο υδροξείδιο του τιτανίου πολυμερίζεται, με βάση την αντίδραση:

Ένας τρόπος ελέγχου της υδρόλυσης του ισοπροποξειδίου είναι η χημική τροποποίηση με προσθήκη οργανικών οξέων, αντί για νερό [202-204]. Η δραστητικότητα του αλκοξειδίου του τιτανίου οφείλεται στην παρουσία ηλεκτραρνητικών αλκοξυομάδων στο μόριό του. Η ηλεκτραρνητικότητα αυτή καθιστά το τιτάνιο ιδιαίτερα δραστικό στην προσβολή πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων, του τύπου XOH , μέσω των ομάδων υδροξυλίου. Η αντίδραση της πυρηνόφιλης υποκατάστασης είναι:

114

επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στην αντίδραση της υδρόλυσης. Το συμπέρασμα που εξάγεται από τις μελέτες αυτές είναι ότι το ισοπροποξειδίο του τιτανίου είναι λιγότερο δραστικό στην προσβολή του από το νερό, σε σχέση με άλλα αλκοξειδία που έχουν χρησιμοποιηθεί [45]. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο σχετικά μεγάλο μήκος της ανθρακικής του αλυσίδας, καθώς και τη συντακτική του δομή, καθώς πρόκειται για μια τριτοταγή αλκοξυομάδα του τιτανίου. Για την περαιτέρω μείωση της ταχύτητας υδρόλυσης και αύξησης του χρόνου μετατροπής του διαλύματος σε πήκτωμα πραγματοποιείται η χημική τροποποίηση με προσθήκη οργανικών οξέων. Το οξύ που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των φωτοκαταλυτών TiO_2 , στην παρούσα εργασία, είναι το οξικό οξύ (CH_3COOH ή AcOH).

Η παρουσία του οξικού οξέος στο διάλυμα, απουσία υδάτινου περιβάλλοντος, μειώνει την πιθανότητα σχηματισμού ιζήματος της μορφής TiOH ενώ αυξάνει και το χρόνο μετατροπής του διαλύματος σε πήκτωμα. Το οξύ αυτό δρα σαν καταλύτης, στην αντίδραση (4.6) αλλά και σαν πυρηνόφιλο αντιδραστήριο ταυτόχρονα. Η αντίδραση αυτή, για την περίπτωση προσθήκης οξικού οξέος στο ισοπροποξειδίο του τιτανίου, δίνεται από τη μορφή:

Πρόκειται για μια εξώθερμη αντίδραση, από την οποία προκύπτει μια τροποποιημένη μορφή του αλκοξειδίου του τιτανίου.

4.3.1.1 Μέθοδος υδρόλυσης – πολυμερισμού (sol-gel) σε συνεχή φάση

Κατά τη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιήθηκε και ένα επιφανειακώς δραστικό μόριο, το Triton X-100, η συντακτική δομή του οποίου παριστάνεται στο Σχήμα 4.3.

Σχήμα 4.3 Συντακτική δομή του επιφανειακώς δραστικού μορίου Triton X-100 (x=9-10)

Τέτοιου είδους ενώσεις, οι οποίες παρουσιάζουν ταυτόχρονα υδροφιλικές και υδροφοβικές ιδιότητες, ονομάζονται τασιενεργές. Το δεξιό τμήμα του μορίου αυτού αποτελεί το υδρόφιλο μέρος του (πολικό) και συνδέεται με μια αλειφατική αλυσίδα, που αποτελεί το υδρόφοβο μέρος του. Ανάλογα με το είδος του φορτίου που φέρει το πολικό τμήμα της ένωσης, τα επιφανειακώς ενεργά μόρια διακρίνονται σε ανιονικά (όταν φέρουν αρνητικό φορτίο), κατιονικά (όταν φέρουν θετικό φορτίο), αμφιονικά (όταν φέρουν και τα δυο είδη φορτίων) και μη ιονικά (όταν το πολικό μέρος δε διαθέτει κανένα φορτίο), όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση, το Triton X-100. Για την παρασκευή του TiO_2 , το Triton X-100 δρα ως μοριακό εκμαγείο και ευθύνεται για τη νανοδομή των σωματιδίων της τιτάνιας. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στη μοριακή αυτοοργάνωση η οποία πραγματοποιείται στα τασιενεργά μόρια μέσα σε υγρή φάση. Η αυτοοργάνωση αυτή προκαλείται από τη διπλή ιδιότητα των τασιενεργών μορίων (υδρόφοβα-υδρόφιλα) και από την επιδίωξη ισορροπίας και μείωσης της επιφανειακής τάσης σε ένα διάλυμα.

Σχήμα 4.4 Οργάνωση των τασιενεργών μορίων Triton X-100 γύρω από σχηματιζόμενα μόρια TiO_2 , μέσα σε διάλυμα

Η οργάνωση αυτή των τασιενεργών μορίων περιορίζει και την ανάπτυξη των σωματιδίων TiO_2 , όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 4.4. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή υμενίων TiO_2 μέσω της μεθόδου αυτής είναι η εξής:

Μέσα σε 38 ml άνυδρης αιθανόλης ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ή EtOH) διαλύονται 7 gr του μορίου Triton X-100 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υπό συνεχή ανάδευση μέχρι να διαλυθεί πλήρως το Triton. Στη συνέχεια προστίθενται 6.8 ml οξικού οξέος (CH_3COOH ή AcOH) και 3.6 ml ισοπροποξειδίου του τιτανίου ($\text{Ti}(\text{OPr})_4$). Το διάλυμα παραμένει σε κλειστό δοχείο, χωρίς να έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα, για 30 min περίπου, υπό ταυτόχρονη συνεχή ανάδευση.

Κατά τη διαδικασία παρασκευής του διαλύματος, λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω:

Στις παραπάνω αντιδράσεις απεικονίζεται η μία από τις τέσσερις αλκοξυομάδες του ισοπροποξειδίου του τιτανίου, για λόγους απλούστευσης της στοιχειομετρίας. Το νερό που παράγεται από την αντίδραση της εστεροποίησης (αντιδράσεις (4.8) και (4.10)) προσβάλλει και υδρολύει το ισοπροποξείδιο του τιτανίου, με βάση την αντίδραση (4.4) προκαλώντας την καταβίθηση ιζήματος Ti-OH και το σχηματισμό ολιγομερών Ti-O-Ti , τα οποία διατηρούνται σε αιώρηση με τη βοήθεια των επιφανειακώς δραστικών μορίων.

Ταυτόχρονα με την παρασκευή του διαλύματος, προετοιμάζεται και το στερεό υπόστρωμα, στο οποίο γίνεται η εναπόθεση του υμενίου. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν λεπτά γυαλιά μικροσκοπίου, τα οποία είχαν προηγουμένως καθαριστεί καλά σε λουτρό υπερήχων με διαλύματα αλκοολών καθώς και θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία, ώστε να απομακρυνθούν οι διάφορες οργανικές ακαθαρσίες που βρίσκονται προσκολλημένες στην επιφάνειά τους. Η εναπόθεση των υμενίων στην επιφάνεια του γυαλιού έγινε με τη μέθοδο των πολλαπλών εμβαπτισμών (dip coating), όπως παριστάνεται και στο Σχήμα 4.5.

Οι εμβαπτισμοί του υλικού πραγματοποιήθηκαν με το χέρι, διατηρώντας μια, όσο είναι εφικτό, σταθερή ταχύτητα κάθε φορά. Μετά από κάθε εμβαπτισμό, το υμένιο παρέμεινε λίγη ώρα στον αέρα μέχρι να εξατμιστεί ο διαλύτης και στη συνέχεια θερμαινόταν στους 550°C σε φούρνο, με ένα ρυθμό $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, και παρέμενε εκεί για 10 min. Η θέρμανση είναι απαραίτητη για να καεί το οργανικό περιεχόμενο που έχει επιστρωθεί πάνω στο γυαλί και να παραμείνει μόνο το υμένιο TiO_2 , το οποίο, υπό συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, προσκολλάται στο υπόστρωμα.

Σχήμα 4.5 Πειραματική διαδικασία εναπόθεσης υμενίου TiO_2 από διάλυμα αναστρόφων μικκυλίων

Με τον τρόπο αυτό, προκύπτουν διαφανή και οπτικά ομοιόμορφα νανοδομημένα υμένια TiO_2 . Μετά τη θέρμανση και αφού βγει το δείγμα από το φούρνο, η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όσες στρώσεις χρειάζεται ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη μάζα του φωτοκαταλύτη. Τα υμένια TiO_2 που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο αυτή μετά από 6 συνεχόμενους εμβαπτισμούς. Για κάθε γυαλί, η επιφάνεια του TiO_2 που έχει επιστρωθεί είναι 7 mg μετά από 6 στρώσεις του υλικού, ενώ η επιφάνεια που καλύπτεται πάνω σε κάθε γυαλί είναι 12.25 cm^2 (σε κάθε μια πλευρά του γυαλιού).

4.3.1.2 Μέθοδος αναστρόφων μικκυλίων

Η μέθοδος αυτή είναι μια τεχνική που έχει μελετηθεί εκτενώς στο εργαστήριο [207-209] και στοχεύει στην παρασκευή TiO_2 μέσω διαλυμάτων αναστρόφων μικκυλίων. Στηρίζεται στην υδρόλυση και τον πολυμερισμό του ισοπροποξειδίου του τιτανίου, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, με σκοπό τη μείωση της ταχύτητας της υδρόλυσης και τη δημιουργία ενός ομοιογενούς μίγματος υλικών, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή υμενίων TiO_2 με τα κατάλληλα επιθυμητά χαρακτηριστικά.

Τα ανάστροφα μικκύλια σχηματίζονται από τη διασπορά μιας μικρής ποσότητας νερού μέσα σε διάλυμα ενός επιφανειακώς δραστικού μορίου, του Triton X-100, σε οργανικό διαλύτη. Το επιφανειακώς δραστικό υλικό, το οποίο έχει τόσο υδροφοβικές αλλά και υδροφιλικές ιδιότητες, οργανώνεται γύρω από σταγονίδια νερού, ώστε η πολική του ομάδα να βρίσκεται σε επαφή με το νερό ενώ η αλειφατική του ομάδα να εκτίθεται στον οργανικό διαλύτη. Στην περίπτωση αυτή η διάταξη των επιφανειακώς ενεργών μορίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.6.

Σχήμα 4.6 Σχηματισμός ανάστροφων μικκυλίων των επιφανειακώς δραστικών μορίων μέσα σε οργανικό διαλύτη (κυκλοεξάνιου)

Από την ανάμιξη του ισοπροποξειδίου του τιτανίου με το νερό, προκύπτει ένα ομοιογενές διάλυμα, όπου το ισοπροποξειδίο αντιδρά με το νερό σύμφωνα με την αντίδραση (4.4), όπως ήδη αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα. Η αντίδραση αυτή

είναι μια εξώθερμη και αρκετά βίαιη αντίδραση και οδηγεί στο σχηματισμό ιζήματος, Ti-OH . Κατά συνέπεια απαιτείται η χρησιμοποίηση μιας μεθόδου για την ελεγχόμενη υδρόλυση του ισοπροποξειδίου διευκολύνοντας την παρασκευή κolloειδών σωματιδίων TiO_2 [210,211], καθώς η διεσπαρμένη φάση στο μικρογαλάκτωμα είναι το νερό και η μεταβολή της ποσότητάς του έχει άμεσες συνέπειες στα χαρακτηριστικά του παρασκευαζόμενου TiO_2 . Η μικρή ποσότητα του νερού που διατίθεται, διεκδικείται ταυτόχρονα από το ισοπροποξείδιο και το επιφανειακώς δραστικό μόριο, που το χρειάζεται για την ενυδάτωση της πολικής του ομάδας. Όπως παρατηρείται και στο σχήμα, τα αντιδρώντα περιορίζονται στην περιοχή εντός των μικκυλίων και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία σωματιδίων μικρών διαστάσεων, της τάξης των νανομέτρων, λόγω της αδυναμίας ανάπτυξης των προϊόντων πέρα από αυτή την περιοχή.

Ένα βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι η σχετικά γρήγορη μετατροπή του κolloειδούς διαλύματος σε πήκτωμα, παρά την απομόνωση των σωματιδίων σε διεσπαρμένη φάση, γεγονός το οποίο οφείλεται στην παρουσία ύδατος.

Τα βήματα που πραγματοποιούνται στη μέθοδο αυτή είναι η παρασκευή του διαλύματος, η προετοιμασία του υποστρώματος και η εναπόθεση του διαλύματος πάνω σε αυτό, σε μορφή λεπτού υμενίου. Η διαδικασία είναι η ίδια που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο, για την περίπτωση της μεθόδου μετατροπής κolloειδούς διαλύματος σε πήκτωμα (sol-gel) σε συνεχή φάση, με μόνη διαφορά το διάλυμα μέσα από το οποίο γίνονται οι εμβαπτισμοί.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή του διαλύματος είναι η εξής:

Σε 50 ml καθαρού κυκλοεξανίου (συγκέντρωσης 0.4 M στο διάλυμα) προστίθενται 6.77 gr Triton X-100, υπό συνεχή ανάδευση, μέχρι να διαλυθεί πλήρως το Triton. Στη συνέχεια, προστίθενται 0.36 ml νερού (συγκέντρωσης 0.2 M στο διάλυμα). Με την προσθήκη του νερού, αρχίζουν να εμφανίζονται τα μικκύλια που βρίσκονται σε διασπορά μέσα στο διάλυμα. Από το διάγραμμα φάσεων των τριών συστατικών (κυκλοεξάνιο, Triton και νερό) στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις της διαδικασίας, προκύπτει ότι για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 25°C , το διάλυμα ομογενοποιείται ενώ σε μικρότερες θερμοκρασίες, το διάλυμα είναι ετερογενές, διευκολύνοντας το σχηματισμό και την εμφάνιση των μικκυλίων. Για το λόγο αυτό, απαιτείται η θέρμανση

του διαλύματος, σε θερμοκρασίες πάνω από τους 25⁰C, μέχρι να «καθαρίσει» το διάλυμα και να αποφευχθεί η καταβύθιση των μικκυλίων. Στη συνέχεια και αφού επανέλθει το διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου, προστίθενται 2.655 ml ισοπροποξειδίου του τιτανίου (σε συγκέντρωση 0.2 M στο διάλυμα) και το διάλυμα παραμένει σε κλειστή κωνική φιάλη, ώστε να μην εξατμιστεί ο διαλύτης, υπό συνεχή ανάδευση για 30 min.

Μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του νερού στο διάλυμα, αλλάζει και το μέγεθος των σχηματιζόμενων μικκυλίων και κατά συνέπεια διαφοροποιούνται και οι ιδιότητες του παραγόμενου υλικού. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, το διάλυμα μετατρέπεται σε πήκτωμα σε μικρότερο χρόνο ενώ για μικρότερες συγκεντρώσεις το διάλυμα αργεί περισσότερο να πήξει.

Οι δύο μέθοδοι που αναφέρθηκαν για την παρασκευή φωτοκαταλυτών TiO₂ ακινητοποιημένου σε μορφή υμενίων πάνω σε υπόστρωμα υάλου μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την παρασκευή TiO₂ σε μορφή σκόνης. Τα διαλύματα που παρασκευάζονται θερμαίνονται στους 100⁰C για να εξατμιστεί όλη η ποσότητα του διαλύτη. Το μίγμα που απομένει θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (συνήθως στους 550⁰C) για αρκετή ώρα, ώστε να καεί και να απομακρυνθεί το οργανικό περιεχόμενο. Η σκόνη TiO₂ που απομένει θρυμματίζεται και κοσκινίζεται, ανάλογα με το επιθυμητό μέγεθος των σωματιδίων.

4.3.2 Παρασκευή υμενίων TiO₂ εμπορικής τιτάνιας

Η διαδικασία εναπόθεσης κόνεων σε στερεά υποστρώματα μπορεί να πραγματοποιηθεί με διασπορά σκόνης TiO₂ (Degussa P25) σε κolloειδή αιωρήματα και εξάτμιση του διαλύτη. Η επίστρωση του υλικού μπορεί να γίνει πάνω σε οποιοδήποτε στερεό υπόστρωμα, ανεξαρτήτως γεωμετρίας.

Κατά την πειραματική διαδικασία που ακολουθείται, παρασκευάζεται ένα διάλυμα Carbowax [212,213], το οποίο προκύπτει από την προσθήκη 4 ml διαλύματος PEG 50% σε 43.5 ml νερό και 52.5 ml αιθανόλης. Το διάλυμα PEG 50% παρασκευάζεται από τη διάλυση συγκεκριμένης ποσότητας PEG 2000 σε ίση ποσότητα νερού, δηλαδή διατηρώντας την αναλογία 1/1. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται με σκοπό να είναι περισσότερο ομοιόμορφο το υμένιο που θα δημιουργηθεί πάνω στο υπόστρωμα και να

μην ξεκολλήσει, καθώς επίσης και να μη δημιουργηθούν ρωγμές στην επιφάνειά του κατά τη θέρμανσή του σε υψηλή θερμοκρασία. Στη συνέχεια, αναμιγνύονται 5 ml από το διάλυμα Carbowax με 0.5 gr σκόνης TiO_2 (Degussa) και προκύπτει ένας παχύρρευστος αδιαφανής χυλός, ο οποίος επιστρώνεται και απλώνεται εύκολα πάνω σε στερεά υποστρώματα, συνήθως γυαλιά μικροσκοπίου. Μετά την εναπόθεση, το κάθε γυαλί θερμαίνεται σε χαμηλή θερμοκρασία αρχικά (100°C) για να εξατμιστεί ο διαλύτης και στη συνέχεια θερμαίνεται στους 550°C για να καεί το οργανικό περιεχόμενο που έχει εναποτεθεί μαζί με την τιτάνια και να σχηματιστεί το υμένιο.

Τα υμένια που παρασκευάζονται με τη μέθοδο αυτή έχουν αρκετά μεγάλο πάχος και είναι αδιαφανή. Για το λόγο αυτό, η επίστρωση πραγματοποιείται μόνο από τη μια πλευρά του γυαλιού. Για κάθε μια στρώση του υλικού πάνω στο γυαλί, η μάζα του TiO_2 που επικάθεται είναι 10 mg.

Οι παραπάνω μέθοδοι μπορούν να εφαρμοστούν και για εναπόθεση TiO_2 πάνω σε ηλεκτρικά αγώγιμα υποστρώματα, που είναι συνήθως γυαλιά ITO ή $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$. Η μόνη διαφορά σε σχέση με τα απλά γυαλιά είναι ότι στην περίπτωση της παρασκευής ηλεκτροδίων, το υμένιο επιστρώνεται μόνο στην αγώγιμη πλευρά του γυαλιού. Όταν πραγματοποιούνται εμβαπτισμοί, η μη αγώγιμη πλευρά του πλακιδίου καλύπτεται με ταινία, η οποία αφαιρείται πριν την θέρμανση του υλικού σε υψηλή θερμοκρασία.

4.4 Παρασκευή σύνθετου ημιαγωγού CdS/TiO_2

Κάποια από τα πειράματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 πραγματοποιήθηκαν με χρήση υμενίων του σύνθετου ημιαγωγού CdS/TiO_2 . Η εναπόθεση ενός ημιαγωγού, με μικρότερο ενεργειακό χάσμα (CdS) πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 πραγματοποιείται, όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, με σκοπό την αύξηση της απόκρισης του υλικού στο ορατό τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [126, 214] και την αύξηση της φωτοκαταλυτικής του ενεργότητας.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για το σχηματισμό σωματιδίων CdS πάνω στα σωματίδια της τιτάνιας ήταν η εξής:

Παρασκευάζονται δύο υδατικά διαλύματα, Na_2S και $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, συγκέντρωσης 0.1 M το καθένα. Τα υμένια TiO_2 , αμέσως μόλις παρασκευαστούν και μετά την τελευταία στρώση του υλικού, εμβαπτίζονται διαδοχικά σε καθένα από τα δύο αυτά διαλύματα, παραμένοντας 5-10 min στο κάθε διάλυμα. Η κάθε στρώση του CdS δημιουργείται μετά από τον εμβαπτισμό του TiO_2 στο διάλυμα $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ αρχικά, ώστε να προσροφηθούν ιόντα καδμίου (Cd^{2+}) στην επιφάνεια του TiO_2 και στη συνέχεια στο διάλυμα Na_2S , προκαλώντας την αντίδραση των ιόντων θείου (S^{2-}) με αυτά του προσροφημένου καδμίου και τον τελικό σχηματισμό θειούχου καδμίου πάνω στην επιφάνεια της τιτάνιας. Η επιλογή του συνολικού αριθμού των στρώσεων του CdS γίνεται ανάλογα με την επιθυμητή μάζα και ποσότητα του υλικού που θα χρησιμοποιηθεί σαν φωτοκαταλύτης στη συγκεκριμένη φωτοκαταλυτική διεργασία. Μετά από 2-3 στρώσεις του υλικού, το υμένιο παίρνει ένα ελαφρώς κίτρινο χρώμα, το οποίο γίνεται περισσότερο έντονο, όσο αυξάνεται ο αριθμός των εμβαπτισμών.

Ο φωτοκαταλύτης CdS/ TiO_2 χρησιμοποιείται όπως είναι ή σε συνδυασμό με κάποιο μέταλλο στην επιφάνειά του, για τη φωτοκαταλυτική διεργασία παραγωγής υδρογόνου, με χρήση ορατής ακτινοβολίας. Η εναπόθεση του μετάλλου, αυξάνει και σ' αυτή την περίπτωση τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του υλικού. Συνεπώς, η αναφορά στον τρόπο εναπόθεσης μεταλλικών σωματιδίων πάνω σε υμένια (ή σκόνες) ημιαγωγών κρίνεται απαραίτητη.

4.5 Εναπόθεση Μετάλλου πάνω σε TiO_2

Τα υμένια TiO_2 που παρασκευάστηκαν, χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για την εναπόθεση διαφόρων μετάλλων στην επιφάνειά τους. Η φωτοκαταλυτική διεργασία παραγωγής υδρογόνου γίνεται περισσότερο αποδοτική όταν ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιείται είναι ένα σύστημα μετάλλου/ TiO_2 , αφού η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 αυξάνει σημαντικά παρουσία μεταλλικών νανοκρυστάλλων στην επιφάνειά του.

Η παρουσία του μετάλλου, όπως έχει ήδη αναφερθεί, εμποδίζει την αντίδραση της επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών, λειτουργώντας

ως παγίδα ηλεκτρονίων. Ταυτόχρονα, στην επιφάνεια του μετάλλου πραγματοποιείται η αντίδραση της αναγωγής των φωτοπαραγόμενων ιόντων υδρογόνου, H^+ , προς μοριακό υδρογόνο, H_2 . Οι μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση μετάλλου πάνω στην επιφάνεια της τιτάνιας είναι η φωτοεναπόθεση μέσω της προσρόφησης από υδατικά διαλύματα καθώς και από διαλύματα μικκυλίων. Επίσης, έχουν παρασκευαστεί φωτοκαταλύτες με τη μέθοδο των αναστρόφων μικκυλίων, όπου στο διάλυμα (που έχει περιγραφεί στην ενότητα 4.3.2) διασπείρεται μικρή ποσότητα κάποιας ένωσης του μετάλλου που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί.

4.5.1 Μέθοδος της φωτοεναπόθεσης

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, παρασκευάζονται υδατικά διαλύματα ενώσεων διαφόρων μετάλλων, σε συνθήκες περιβάλλοντος και σε συγκεκριμένη συγκέντρωση, συνήθως $5 \cdot 10^{-4}$ M. Κάποιες από τις ενώσεις αυτές είναι $Na_2PtCl_4 \cdot xH_2O$ (για παρασκευή φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂), $Na_2AuCl_4 \cdot 2H_2O$ (Au/TiO₂), $AgNO_3$ (Ag/TiO₂), $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (Ru/TiO₂), $RhCl_3 \cdot xH_2O$ (Rh/TiO₂), $NiC_2H_4O_2 \cdot 4H_2O$ (Ni/TiO₂).

Αφού παρασκευαστούν τα υμένια TiO₂ και αμέσως μετά την θέρμανση και την απομάκρυνση του οργανικού περιεχομένου από την τελευταία τους στρώση, εμβαπτίζονται σε υδατικά διαλύματα των παραπάνω ενώσεων και μένουν σε σκοτεινό περιβάλλον για 30 min, για να ολοκληρωθεί η διεργασία της προσρόφησης. Στην επιφάνεια του TiO₂, αναμένεται έτσι η προσρόφηση ιόντων που περιέχουν το μέταλλο, π.χ. Ag^+ ή $PtCl_4^{2-}$. Ακολουθεί ακτινοβολήση των δειγμάτων με υπεριώδη ακτινοβολία (λάμπες black light) για να επιτευχθεί η αναγωγή των προσροφημένων ιόντων προς μεταλλικά ουδέτερα σωματίδια. Η ακτινοβολήση πραγματοποιείται για 15 min από κάθε πλευρά του γυαλιού.

Είναι γενικά γνωστό ότι κατά την ακτινοβολήση του με κατάλληλου μήκους κύματος ακτινοβολία, το TiO₂ απορροφά φωτόνια και διεγείρεται δημιουργώντας ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών. Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια αντιδρούν με τα προσροφημένα ιόντα στην επιφάνεια του TiO₂ και προκαλούν την αναγωγή τους, με αποτέλεσμα τη δημιουργία νανοσωματιδίων των μετάλλων εναποτιθέμενων πάνω στην τιτάνια. Η κατάσταση των σωματιδίων αυτών δεν είναι μόνο μεταλλική αφού ένας αριθμός των

μεταλλικών σωματιδίων θα βρίσκονται οπωσδήποτε και σε ιοντική κατάσταση. Το γεγονός αυτό οφείλεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό στη γρήγορη επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων με τις οπές αλλά και στην ανεπάρκεια του απαιτούμενου αριθμού των ηλεκτρονίων για την αναγωγή όλων των ιόντων που έχουν προσροφηθεί και τη μετάβασή τους σε μια ουδέτερη μεταλλική κατάσταση.

Η αντίδραση της αναγωγής των ιόντων προς μεταλλικά σωματίδια μπορεί να πραγματοποιηθεί και με θέρμανση των υμενίων σε υψηλή θερμοκρασία, αμέσως μετά τη διαδικασία της προσρόφησης. Η θέρμανση γίνεται στους 550°C για 10 min και σε πολλές περιπτώσεις διαφόρων μετάλλων έχει παρατηρηθεί μια μεταβολή του χρώματος του υμενίου, μετά την θέρμανσή του, όπως π.χ. στην περίπτωση της προσρόφησης ιόντων Ag.

4.5.2 Μέθοδος αναστρόφων μικκυλίων

Η μέθοδος αυτή έχει περιγραφεί για την παρασκευή υμενίων TiO_2 πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα, αλλά μπορεί να εφαρμοστεί και για την παρασκευή φωτοκαταλυτών μετάλλων/ TiO_2 .

Το διάλυμα που παρασκευάζεται είναι το διάλυμα των αναστρόφων μικκυλίων, με τη διαφορά ότι στη μικρή ποσότητα του νερού που προστίθεται, διαλύεται μια ποσότητα από κάποια από τις παραπάνω ενώσεις των μετάλλων, ανάλογα με το είδος του φωτοκαταλύτη που πρέπει να παρασκευαστεί. Η συγκέντρωση στην οποία πρέπει να βρίσκεται το κάθε μέταλλο σε σχέση με το TiO_2 πρέπει να μελετάται και να υπολογίζεται από πριν, ώστε να ρυθμίζεται η κατάλληλη ποσότητα του άλατος που θα προστεθεί. Για παράδειγμα, για την περίπτωση παρασκευής φωτοκαταλύτη Pt σε συγκέντρωση 0.2% κ.β. σε TiO_2 χρησιμοποιήθηκε διάλυμα αναστρόφων μικκυλίων όγκου 55 ml, στα οποία έχουν διαλυθεί 2.655 ml ισοπροποξειδίου του τιτανίου. Από τον όγκο αυτό και με τους κατάλληλους υπολογισμούς, αφού είναι γνωστή η πυκνότητα και το μοριακό βάρος του ισοπροποξειδίου του τιτανίου, υπολογίζεται ο αριθμός των mole, που είναι 0.0089. Είναι γνωστό από τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη μέθοδο των αναστρόφων μικκυλίων, ότι για την παραγωγή 1 mol TiO_2 απαιτείται 1 mol ισοπροποξειδίου του τιτανίου. Για την παρασκευή φωτοκαταλύτη 0.2% Pt/ TiO_2 , απαιτούνται 0.2 mol Pt (που

προέρχονται από την ένωση Na_2PtCl_4) για 100 mol συνολικά του υλικού. Επομένως, από την αναλογία αυτή, υπολογίζεται η μάζα του άλατος που θα διαλυθεί στη μικρή ποσότητα του νερού, πριν διασπαρθεί στο κολλοειδές διάλυμα.

Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι η συγκέντρωση του μετάλλου είναι απόλυτα ελεγχόμενη και μετρήσιμη. Ένα βασικό μειονέκτημα όμως, είναι ότι το μέταλλο προστίθεται μέσα στο διάλυμα του TiO_2 από την παρασκευή του και το μέταλλο εκτείνεται σε όλη τη μάζα του υλικού και όχι μόνο στην επιφάνεια, όπως γίνεται στην περίπτωση της φωτοεναπόθεσης.

4.5.3 Μέθοδος των μικκυλίων

Μια άλλη μέθοδος εναπόθεσης μεταλλικών σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια της τιτάνιας είναι με την προσρόφηση από διαλύματα, που έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο των μικκυλίων. Η εναπόθεση πραγματοποιείται με προσρόφηση, αλλά η παρασκευή του διαλύματος γίνεται με διαφορετικό τρόπο.

Τα διαλύματα που παρασκευάζονται είναι διαλύματα μικκυλίων [215], μέσα στα οποία βρίσκονται και μεταλλικά σωματίδια, τα χαρακτηριστικά των οποίων μεταβάλλονται ανάλογα με τις συνθήκες και τον τρόπο παρασκευής τους. Σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που ακολουθείται, παρασκευάζεται ένα διάλυμα από ένα επιφανειακώς ενεργό μόριο, το CTAC (cetyl trimethylammonium chloride) σε συγκέντρωση 0.07 M σε νερό και προστίθεται γνωστή συγκέντρωση από ένα άλας μετάλλου (όπως Na_2AuCl_4). Το διάλυμα αναδεύεται καλά σε κλειστό δοχείο, απουσία φωτός.

Το διάλυμα αυτό είναι έτοιμο για να χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση πάνω σε υμένια TiO_2 . Η διαδικασία της αναγωγής των ιόντων μετάλλου που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους. Το διάλυμα φωτοβολείται με ισχυρή υπεριώδη ακτινοβολία, οπότε παρατηρείται και μια μεταβολή στο χρώμα του διαλύματος. Στη συνέχεια, τα υμένια εμβαπτίζονται μέσα στο διάλυμα ώστε να ολοκληρωθεί η διεργασία της προσρόφησης. Η διεργασία αυτή, όμως, μπορεί να πραγματοποιηθεί και απευθείας κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης του διαλύματος.

Τα υμένια Μετάλλου/ TiO_2 είναι έτοιμα να χρησιμοποιηθούν ως φωτοκαταλύτες για τη φωτοκαταλυτική διεργασία παραγωγής υδρογόνου. Σε κάποιες περιπτώσεις, μπορεί να πραγματοποιηθεί θέρμανση των υμενίων σε υψηλή θερμοκρασία, ώστε να επιτευχθεί περαιτέρω αναγωγή των μεταλλικών ιόντων που έχουν προσροφηθεί.

Με τον τρόπο αυτό, παρασκευάζονται φωτοκαταλύτες από διαλύματα μικκυλίων, με βασικό πλεονέκτημα ότι μέσα από το διάλυμα αυτό μπορεί να ελέγχεται και να τροποποιείται το μέγεθος των μικκυλίων, ανάλογα με τις συγκεντρώσεις και τις αναλογίες των αντιδρώντων.

Από τις τρεις μεθόδους που αναφέρθηκαν, περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα προέκυψαν στην περίπτωση της φωτοεναπόθεσης μέσω της διεργασίας της προσρόφησης. Η μέθοδος αυτή επιδέχεται πολλές τροποποιήσεις και μεταβολές της πειραματικής της διαδικασίας, ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη συγκέντρωση του διαλύματος στο οποίο γίνεται η προσρόφηση, το pH του, ο χρόνος προσρόφησης και ο χρόνο ακτινοβολήσης. Έτσι, μπορεί να βρεθεί ο φωτοκαταλύτης με τα κατάλληλα επιθυμητά χαρακτηριστικά, που αυξάνει την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, λόγω της βέλτιστης φωτοκαταλυτικής του ενεργότητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υμενίων TiO_2

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου παρασκευής του χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη, οδηγεί στη δημιουργία του υλικού που διαθέτει τα επιθυμητά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες, που αυξάνουν τη φωτοκαταλυτική του ενεργότητα. Όπως έχει αναφερθεί, το βασικό κριτήριο επιλογής είναι το μέγεθος της κβαντικής απόδοσης, ενώ η πειραματική διαδικασία καθίσταται περισσότερο αξιοποιήσιμη όταν πραγματοποιείται σε συνθήκες περιβάλλοντος και με τη χρήση σχετικά χαμηλού κόστους αντιδραστηρίων.

Στο Κεφάλαιο αυτό, αναφέρονται τα χαρακτηριστικά των υμενίων που έχουν παρασκευαστεί με τις μεθόδους που έχουν ήδη αναφερθεί. Γίνεται μια σύντομη αναφορά στα χαρακτηριστικά του TiO_2 , που έχουν ήδη μετρηθεί στο εργαστήριο, όπως η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων, η κρυσταλλικότητα. Επίσης, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τη φασματοφωτομετρία ορατού-υπεριώδους των χρησιμοποιούμενων φωτοκαταλυτών και από τη μελέτη της προσροφητικότητας των υλικών μέσα από μια σειρά πειραματικών μετρήσεων που έγιναν με χρήση διαφόρων οργανικών χρωστικών ουσιών. Τέλος, περιγράφονται τα αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί από το χαρακτηρισμό των υμενίων Μετάλλου/ TiO_2 χρησιμοποιώντας Ηλεκτρονική Μικροσκοπία, τεχνικές περίθλασης και φασματομετρία φωτοηλεκτρονίων των ακτίνων X.

5.1 Μέτρηση της απορρόφησης ορατού/υπεριώδους των υμενίων TiO_2

Οι μετρήσεις της απορρόφησης ενός υλικού γίνονται μέσω φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους, που είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική, από την οποία εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με τους χρησιμοποιούμενους ημιαγωγούς, στη συγκεκριμένη περίπτωση το TiO_2 . Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιούνται με χρήση της φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους δίνουν αρκετές

πληροφορίες για το ενεργειακό χάσμα του υλικού και το πάχος του υμενίου, ενώ εξάγονται και κάποια έμμεσα συμπεράσματα σχετικά με το πορώδες, το μέγεθος των σωματιδίων και το δείκτη διάθλασης του υλικού [216-218].

Οι μετρήσεις της απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε υμένια TiO₂ που ήταν εναποθεθειμένα σε υποστρώματα υάλου, για διαφορετικό αριθμό στρώσεων. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση του TiO₂ ήταν η μέθοδος sol-gel παρουσία οξικού οξέος, η οποία περιγράφηκε λεπτομερώς στην ενότητα 4.3.1.1. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι εμβαπτισμοί πραγματοποιήθηκαν με το χέρι, διατηρώντας σταθερή ταχύτητα σε κάθε εμβαπτισμό, ενώ πραγματοποιήθηκαν και κάποιες μετρήσεις σε υμένια στα οποία η κάθε στρώση TiO₂ επιστρώθηκε στο γυαλί με τη χρήση συσκευής, η οποία επιτρέπει σταθερή και σχετικά μικρή ταχύτητα (π.χ. 50 mm/min) ανάσυρσης των δειγμάτων από το διάλυμα.

Στα παρακάτω διαγράμματα, παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης ορατού/υπεριώδους για κάθε δείγμα TiO₂ σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Τα δείγματα που μετρήθηκαν, παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο, αλλά με διαφορετικό αριθμό στρώσεων του TiO₂. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για 1, 7, 15 και 30 εμβαπτισμούς με το χέρι, διατηρώντας, κατά το δυνατόν, σταθερή την ταχύτητα και την επιφάνεια επικάλυψης. Από τα φάσματα απορρόφησης, υπολογίζεται το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού καθώς και το πάχος των σχηματιζόμενων υμενίων, όπως θα εξηγηθεί παρακάτω.

Σχήμα 5. 1 Φάσματα απορρόφησης υμενίων παρασκευασμένων με τη μέθοδο sol-gel σε συνεχή φάση για (1) 1 στρώση υλικού ($m = 0.4$ mg), (2) 7 στρώσεις ($m = 2.7$ mg), (3) 15 στρώσεις ($m = 6$ mg) και (4) 30 στρώσεις ($m = 11.5$ mg)

Σχήμα 5.2 Φάσμα απορρόφησης υμενίου TiO_2 , 7 εμβαπτισμών ($m = 0.5$ mg), που έχουν πραγματοποιηθεί με τη χρήση κατάλληλης συσκευής εμβαπτισμών, διατηρώντας σταθερή ταχύτητα ανόδου των γυαλιών στα 50 mm/min

Στα δείγματα του Σχήματος 5.1 οι εμβαπτισμοί πραγματοποιήθηκαν με το χέρι. Στην περίπτωση αυτή, η ταχύτητα ανόδου είναι σχετικά μεγάλη και τα υμένια έχουν

σχετικά μεγάλο πάχος. Αντίθετα, στο δείγμα του Σχ. 5.2, η ανάσχυση έγινε με χρήση συσκευής, όπου η ταχύτητα ήταν σχετικά μικρή και ως εκ τούτου το πάχος του υμενίου ήταν πιο μικρό και η συνολική ποσότητα του εναποτιθέμενου υλικού ήταν μικρότερη.

Από την επεξεργασία των φασμάτων απορρόφησης, μπορεί να υπολογισθεί πειραματικά η τιμή του ενεργειακού χάσματος (E_{bg}) του παρασκευαζόμενου TiO₂. Ο υπολογισμός αυτός πραγματοποιείται με την εύρεση του σημείου τομής μεταξύ δύο εφαπτόμενων ευθειών [219,220]. Η μία ευθεία εφάπτεται στο κατώφλι απορρόφησης του TiO₂ (onset) και η άλλη εφάπτεται στην περιοχή μήκους κύματος, όπου εμφανίζεται η μικρότερη τιμή απορρόφησης, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 5.2. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η τιμή του μήκους κύματος στο οποίο τέμνονται οι δύο ευθείες βρέθηκε ίση με 361 nm. Από την τιμή αυτή και με βάση την εξίσωση (1.7) $E_g = \frac{1240}{\lambda_g(nm)}$,

υπολογίζεται η τιμή του ενεργειακού χάσματος, που είναι ίση με 3.43 eV. Αντίστοιχα και για τις περιπτώσεις που περιγράφονται στο Σχήμα 5.1, οι τιμές του μήκους κύματος στο σημείο τομής βρέθηκαν να είναι μεταξύ 358 nm και 389 nm, που αντιστοιχούν σε ενεργειακό χάσμα με τιμές μεταξύ 3.46 eV και 3.18 eV. Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε πολύ καλή αντιστοιχία, σε σχέση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, σύμφωνα με τα οποία το ενεργειακό χάσμα του TiO₂ σε μορφή ανατάση είναι $E_g = 3.26$ eV.

Στα φάσματα απορρόφησης, παρατηρείται ότι σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από αυτά στα οποία εμφανίζεται το κατώφλι απορρόφησης του TiO₂, εμφανίζεται μια περιοχή ταλάντωσης, που είναι ενδεικτική της ύπαρξης κροσσών συμβολής. Από τους κροσσούς αυτούς μπορεί να υπολογιστεί το πάχος του υμενίου καθώς και ο δείκτης διάθλασης του TiO₂.

Για τη μέτρηση και τον υπολογισμό του δείκτη διάθλασης, έχει αναπτυχθεί μια θεωρία [45,221], σύμφωνα με την οποία όταν μια φωτεινή δέσμη ακτινοβολίας προσπίπτει πάνω σε ένα υλικό (π.χ. υμένιο TiO₂), ένα μέρος της ανακλάται και απομακρύνεται ενώ το υπόλοιπο διαπερνά το υλικό. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η φωτεινή δέσμη διαπερνά από ένα διαφανές υπόστρωμα υάλου, το οποίο δεν απορροφά το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας, με δείκτη διάθλασης n_0 (1.515, για το γυαλί) και εξέρχεται περνώντας μέσα από το υλικό στον αέρα, με δείκτη διάθλασης $n_1=1$ και ο δείκτης διάθλασης του υλικού (TiO₂) υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_0^2 n_1^2}} \quad (5.1)$$

όπου N μια μεταβλητή που δίνεται από την εξίσωση:

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + \frac{2n_0 n_1 (T_{\max} - T_{\min})}{T_{\max} T_{\min}} \quad (5.2)$$

Στην εξίσωση (5.2), n_0 και n_1 είναι ο δείκτης διάθλασης του υποστρώματος και του μέσου στο οποίο εξέρχεται η ακτινοβολία, αντίστοιχα, $T_{\max}$ είναι η μέγιστη τιμή διαπερατότητας που εμφανίζεται σε μήκος κύματος λ_1 και $T_{\min}$ είναι η ελάχιστη τιμή διαπερατότητας που εμφανίζεται σε μήκος κύματος λ_2 . Για τα παραπάνω δείγματα, υπολογίστηκε ο δείκτης διάθλασης n και βρέθηκε ότι είναι μεταξύ των τιμών 1.61-1.85 για τα δείγματα, των οποίων τα φάσματα απορρόφησης απεικονίζονται στο Σχήμα 5.1 και 1.69 για το δείγμα TiO₂, που έχει γίνει με 7 εμβαπτισμούς με χρήση συσκευής εμβαπτισμού(Σχήμα 5.2).

Με βάση τις τιμές που προκύπτουν για το δείκτη διάθλασης, μπορεί να υπολογιστεί και το πορώδες ενός υμενίου TiO₂, με χρήση της εξίσωσης [222,223]:

$$\Pi (\text{πορώδες}) = (1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}) \times 100 \quad (5.3)$$

Όπου n_d είναι ο δείκτης διάθλασης ενός μη πορώδους υλικού TiO₂ και έχει την τιμή 2.52, όπως προκύπτει από βιβλιογραφικά δεδομένα. Όπως γίνεται αντιληπτό, οι παραπάνω εξισώσεις για τον υπολογισμό του δείκτη διάθλασης αναφέρονται σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος του φάσματος και το ίδιο ισχύει και για τη μέτρηση του πορώδους. Στα αντίστοιχα, λοιπόν, μήκη κύματος υπολογίστηκε και το πορώδες των υμενίων και βρέθηκε μεταξύ των τιμών 54.1 – 70.2% για τις 4 πρώτες περιπτώσεις, του Σχήματος 5.1 και 65.3% για την περίπτωση των 7 εμβαπτισμών με μηχανήμα, του Σχήματος 5.2.

Τέλος, από ένα φάσμα απορρόφησης, μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με το πάχος των υμενίων, σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Σύμφωνα με τη φασματοφωτομετρική μέθοδο των Sreemany και Sen [224], εφαρμοσμένη για υμένιο TiO₂ που είναι εναποτιθέμενο σε υπόστρωμα το οποίο δεν απορροφά στο ορατό, το πάχος του υμενίου, d δίνεται από τους τύπους:

$$d = \frac{1}{4n} (2m + 1) \lambda \quad (\text{για } T = T_{\min}) \quad (5.4)$$

$$d = \frac{1}{4n} (2m + 2) \lambda \quad (\text{για } T = T_{\max}) \quad (5.5)$$

όπου n είναι ο δείκτης διάθλασης του TiO₂ που έχει υπολογισθεί από την εξίσωση (5.1), m είναι η τάξη του κροσσού συμβολής και λ είναι το μήκος κύματος σε nm στην αντίστοιχη τάξη του κροσσού, στο οποίο εμφανίζεται η μικρότερη ($T_{\min}$) ή η μεγαλύτερη διαπερατότητα ($T_{\max}$). Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (5.4) και (5.5) για ελάχιστη διαπερατότητα (ή μέγιστη απορρόφηση) και μέγιστη διαπερατότητα (ή ελάχιστη απορρόφηση) αντίστοιχα, στα αντίστοιχα μήκη κύματος υπολογίζεται το πάχος του υμενίου για μια χαρακτηριστική περίπτωση (Σχ. 5.1 (2)), το οποίο είναι $d = 1.3 \mu\text{m}$. Για τις άλλες τρεις περιπτώσεις, υπολογίστηκε το πάχος και βρέθηκε ότι είναι $0.2 \mu\text{m}$, $2.8 \mu\text{m}$ και $3.5 \mu\text{m}$, αντίστοιχα, με τη σειρά που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1. Γενικά, θεωρείται ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των κροσσών συμβολής που εμφανίζονται σε ένα φάσμα απορρόφησης, τόσο μεγαλύτερο είναι και το πάχος του υμενίου. Από τις παραπάνω τιμές προκύπτει ότι η αύξηση των εμβαπτισμών TiO₂ οδηγεί σε σημαντική αύξηση του πάχους του υμενίου. Για την περίπτωση του υμενίου του Σχ. 5.2, το πάχος του υμενίου βρέθηκε ίσο με 395 nm , δηλαδή σημαντικά μικρότερο από το πάχος που μετρήθηκε σε υμένιο του ίδιου αριθμού εμβαπτισμών, αλλά με διαφορετική ταχύτητα (μεγαλύτερη).

Οι σχέσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του δείκτη διάθλασης, του πάχους του υμενίου και του πορώδους δίνουν ενδεικτικές προσεγγιστικές τιμές, οι οποίες μπορεί να αποκλίνουν από τις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιούνται με εξειδικευμένες τεχνικές ανάλυσης.

5.2 Άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού υμενίων TiO₂

Για το χαρακτηρισμό υμενίων νανοκρυσταλλικού TiO₂ έχουν πραγματοποιηθεί πειραματικές μετρήσεις, από τις οποίες εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με την κρυσταλλικότητα του υλικού, το μέγεθος των σωματιδίων που το αποτελούν, το μέγεθος της ειδικής επιφάνειας καθώς και την υδροφιλικότητα των υμενίων. Οι περισσότερες από τις μετρήσεις αυτές έχουν ήδη δημοσιευτεί [225, 226], η αναφορά

όμως σε αυτές κρίνεται απαραίτητη για την κατανόηση και την πλήρως ολοκληρωμένη εικόνα των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των υλικών που παρασκευάστηκαν.

Τα υμένια που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν περισσότερο, σε αυτή την εργασία, έγιναν με τη μέθοδο sol-gel σε συνεχή φάση. Για το λόγο αυτό, δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητές τους, ενώ τα υμένια που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο αναστρόφων μικκυλίων έχουν εκτενώς μελετηθεί και χαρακτηριστεί στο παρελθόν [45,207-209]. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό του TiO₂ ήταν η φασματοσκοπία υπερύθρου, η τεχνική περίθλασης ακτίνων X, η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων, η μέτρηση ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET και η μέτρηση της γωνίας επαφής για τον προσδιορισμό της υδροφιλικότητας της επιφάνειας. Τα αποτελέσματα καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν για το υλικό που παρασκευάστηκε συνοψίζονται στην παράγραφο αυτή.

Στο φάσμα υπερύθρου του Σχήματος 5.3, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν σε TiO₂. Οι απορροφήσεις που εμφανίζονται στα 3420 cm⁻¹ και 1650 cm⁻¹ οφείλονται σε δονήσεις τάσης (stretching vibration) του δεσμού O-H, που υποδηλώνει την ύπαρξη ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια του TiO₂. Οι απορροφήσεις που εμφανίζονται στα 650 cm⁻¹ και 435 cm⁻¹ οφείλονται στις δονήσεις τάσης που εμφανίζονται λόγω του δεσμού Ti-O-Ti [227,228].

Σχήμα 5.3 Φάσμα υπερύθρου υμενίου TiO₂, παρασκευασμένου με τη μέθοδο sol-gel, παρουσία οξικού οξέος [45]

Η κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των νανοσωματιδίων, που αποτελούν το TiO₂, μελετάται με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Ένα χαρακτηριστικό φάσμα απεικονίζεται στο Σχήμα 5.4, από το οποίο εξάγεται το συμπέρασμα ότι η κρυσταλλική μορφή που απαρτίζει το σχηματιζόμενο υλικό είναι ο ανατάσης.

Σχήμα 5.4 Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (διάγραμμα XRD)

Από το φάσμα αυτό, προκύπτει ότι το TiO₂ εμφανίζεται σε κρυσταλλική μορφή του ανατάση, που απαντάται στα κρυσταλλικά επίπεδα (101), (103), (004), (200), (105), (211), (204). Το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών TiO₂ υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης του Scherrer (εξίσωση 3.7) και βρέθηκε ίσο με 11 nm. Το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων υπολογίστηκε και μέσω της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (AFM), με την οποία ελήφθησαν είδωλα μικροσκοπίας, όπως είναι αυτό που απεικονίζεται στο Σχήμα 5.5. Από την εικόνα αυτή, συμπεραίνεται ότι το σχηματιζόμενο TiO₂ αποτελείται από νανοκρυσταλλικά σφαιρικά σωματίδια, το μέσο μέγεθος των οποίων είναι 12-17 nm. Οι τιμές αυτές έρχονται σε συμφωνία με αυτές που έχουν υπολογισθεί με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X. Τέλος, η ειδική επιφάνεια του TiO₂ που έχει μετρηθεί και υπολογισθεί με τη μέθοδο B.E.T. βρέθηκε να είναι ίση με 107 m²/g, για υμένια που έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο sol-gel σε συνεχή φάση, παρουσία οξικού οξέος.

Σχήμα 5.5 Είδωλο μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (είδωλο AFM)

Μια άλλη ιδιότητα του TiO_2 , που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, και η οποία έχει άμεση σχέση με τη φωτοκαταλυτική δράση του υλικού είναι η υδροφιλικότητά του [229]. Ένα υμένιο χαρακτηρίζεται ως υπερ-υδροφιλικό όταν η γωνία επαφής, ανάμεσα στο υμένιο και σε μια σταγόνα νερού είναι μικρότερη από 6° . Η υδροφιλικότητα της επιφάνειας του υμενίου TiO_2 οφείλεται στην παρουσία προσροφημένων ομάδων υδροξυλίου, μέσω του μηχανισμού που έχει προταθεί από τον A. Fujishima [230]. Επίσης, είναι γεγονός ότι με τη φωτοβόληση του δείγματος, η γωνία επαφής με το νερό μειώνεται συνεχώς, τείνοντας στο μηδέν. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των υδροξυλομαδών που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια, λόγω της οξείδωσης των ανιόντων O^{2-} [230,231] από τις φωτοπαραγόμενες οπές μέσω της φωτοδιέγερσης του TiO_2 , δημιουργώντας πλεγματικές κενές θέσεις, οι οποίες καταλαμβάνονται από μόρια νερού.

Στην εργασία αυτή, μετρήθηκαν οι γωνίες επαφής με το νερό σε δείγματα TiO_2 που έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο sol-gel σε συνεχή φάση, με προσθήκη οξικού οξέος. Μελετήθηκε η επίδραση του είδους του υποστρώματος καθώς και η επίδραση μιας προσροφημένης οργανικής χρωστικής ένωσης, Basic Blue 41, στη μεταβολή της γωνίας επαφής (Contact Angle, CA). Στον Πίνακα, παρατίθενται τα αποτελέσματα που αφορούν 4 διαφορετικά υποστρώματα, στα οποία έχει εναποτεθεί το υμένιο TiO_2 , ενώ παρατηρείται η μεταβολή της γωνίας επαφής μετά την εναπόθεση του υμενίου και μετά την προσρόφηση της χρωστικής.

Είδος υποστρώματος	μόνο το υπόστρωμα	υπόστρωμα + TiO ₂	υπόστρωμα + TiO ₂ + προσροφημένη χρωστική
Γυαλί μικροσκοπίου	22,32 ⁰	6 ⁰ -9 ⁰	31,1 ⁰
ITO (αγωγίμο γυαλί)	35,20 ⁰	9,5 ⁰	32,40 ⁰
SnO ₂ :F (αγωγίμο γυαλί)	40,9 ⁰	17,87 ⁰	21,55 ⁰
Silicon wafer	36,08 ⁰	15,54 ⁰	26,23 ⁰

Πίνακας 5.1 Γωνία επαφής των υμενίων TiO₂, εναποτιθέμενων σε διάφορα υποστρώματα, πριν και μετά την προσρόφηση χρωστικής ένωσης, με χρήση νερού

Από τα διαφορετικά υποστρώματα που εξετάστηκαν, η μικρότερη γωνία επαφής μετρήθηκε σε γυαλί μικροσκοπίου ενώ το περισσότερο υδρόφοβο υπόστρωμα ήταν το αγωγίμο γυαλί SnO₂:F. Το σχηματιζόμενο υμένιο TiO₂ αποκτά σημαντικά υδροφιλικές ιδιότητες, όταν είναι επιστρωμένο πάνω σε γυαλί, καθώς σε τόσο μικρές γωνίες επαφής (6-9⁰) το νερό διασπείρεται στην επιφάνειά του χωρίς να σχηματίζει σταγονίδια. Αρκετά υδρόφιλο είναι και το υλικό που έχει σχηματιστεί πάνω σε αγωγίμο γυαλί ITO, ενώ η χρήση των άλλων δύο υποστρωμάτων δε βελτιώνει την υδροφιλικότητα του υμενίου. Δηλαδή, η υδροφιλική ιδιότητα του εναποτιθέμενου υμενίου εξαρτάται από την υδροφιλικότητα του στερεού υποστρώματος. Τέλος, η προσροφημένη χρωστική καλύπτει πολλές κενές θέσεις πάνω στο TiO₂, σχηματίζοντας ένα αρκετά υδρόφοβο σύστημα, για την περίπτωση του γυάλινου υποστρώματος, στο οποίο δεν υπάρχει χώρος για περισσότερες ομάδες υδροξυλίου για προσρόφηση και γι' αυτό το λόγο, η σταγόνα νερού μένει σχεδόν ανέπαφη πάνω στο υμένιο, χωρίς να απλώνεται σημαντικά. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται σε μικρότερο βαθμό στα υπόλοιπα χρησιμοποιούμενα υποστρώματα, καθώς το υμένιο TiO₂ πριν την προσρόφηση φαίνεται να είναι λιγότερο υδρόφιλο.

Συνοψίζοντας, πρέπει να αναφερθεί ότι η εφαρμογή της μεθόδου sol-gel σε συνεχή φάση, παρουσία οξικού οξέος, δημιουργεί αρκετά σταθερά θερμοδυναμικά, κολλοειδή διαλύματα, από τα οποία προκύπτουν υμένια TiO_2 με μεγάλη ειδική επιφάνεια και ελεγχόμενο πάχος. Τα υμένια αποτελούνται από νανοκρυσταλλικά σφαιρικά σωματίδια, μεγέθους 11-17 nm, κρυσταλλικής μορφής ανατάση. Τέλος, τα υμένια που σχηματίζονται πάνω σε γυάλινα υποστρώματα παρουσιάζουν αρκετά υδροφιλικές ιδιότητες. Η μέθοδος αυτή, συγκριτικά με τη μέθοδο των αναστροφών μικκυλίων, δίνει περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα σχετικά με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του TiO_2 , αφού τα διαλύματα από τα οποία παρασκευάζεται είναι περισσότερο σταθερά θερμοδυναμικά ενώ παράλληλα ο χρόνος πήκτωσης του χρησιμοποιούμενου διαλύματος είναι μεγαλύτερος. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά συνθέτουν την εικόνα ενός αρκετά δραστικού φωτοκαταλυτικού υλικού. Η φωτοκαταλυτική ιδιότητα του υμενίου TiO_2 συνδέεται με την ικανότητά του να προσροφήσει στην επιφάνειά του φωτοκαταλυόμενες ουσίες, όπως περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο.

5.3 Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας υμενίων TiO_2 και της δράσης τους στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ρύπων

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν επιδρούν σε ένα μεγάλο βαθμό στην προσροφητική ικανότητα των υμενίων TiO_2 . Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση χρωστικών οργανικών ρύπων, είτε πραγματοποιείται στον αέρα είτε μέσα από διάλυμα, έχει άμεση σχέση με την προσροφητικότητα των υμενίων. Όσο περισσότερη ουσία είναι προσροφημένη, τόσο διευκολύνεται και η φωτοκαταλυτική διεργασία, καθώς ένα μεγάλο ποσοστό της διεργασίας αυτής πραγματοποιείται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Στην παρούσα εργασία, μελετάται μια σειρά χρωστικών ενώσεων και η φωτοφυσική συμπεριφορά που παρουσιάζουν κατά την διεργασία της προσρόφησης και της αποικοδόμησής τους. Η επιλογή των χρωστικών ως πρότυπο οργανικών ρύπων έχει γίνει για διάφορους λόγους.

Οι χρωστικές ουσίες αποτελούν τους κυριότερους ρύπους που απαντώνται σε υγρά απόβλητα βιομηχανιών υφαντουργίας και η απομάκρυνσή τους καθίσταται αναγκαία. Επίσης, ο έλεγχος της φωτοφυσικής τους συμπεριφοράς μπορεί να πραγματοποιηθεί

εύκολα μέσω της φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους, ενώ οι ενώσεις αυτές, οι οποίες έχουν αρκετά πολύπλοκες χημικές δομές και μπορούν να οδηγήσουν σε μια μεγάλη ποικιλία διεργασιών κατά τη φωτοαποικοδόμηση, μπορούν να απορροφήσουν ισχυρά το φως στην περιοχή ορατού-υπεριώδους επιτρέποντας την εξέταση άλλων σημαντικών παραγόντων που επιδρούν στη φωτοδιάσπαση, όπως είναι η φωτοευαισθητοποίηση ή κατακράτηση φωτονίων από μόρια χρωστικής (radiation screening effect) μειώνοντας το ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του TiO₂.

5.3.1 Χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν

Μερικές από τις χρωστικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η Acid Orange 7 (AO7), Basic Blue 41 (BB41), Methylene Blue (MB), Crystal Violet (CryV), Cresyl Violet (CreV), Malachite Green (MG), pyrentetrasulfonate (PTS) και κάποιες ημικυανίνες, του τύπου H_nHC (N-n-alkyl-4-(dimethylaminophenylethenyl) pyridinium bromide) με διαφορετικό μήκος αλκυλικής αλυσίδας. Στην παρούσα εργασία, η ημικυανίνη που χρησιμοποιήθηκε περισσότερο ήταν η H₁₂HC. Οι χημικές δομές των χρωστικών απεικονίζονται στο Σχήμα 5.6.

Οι χρωστικές προσκολλήθηκαν στην επιφάνεια του TiO₂ μέσω της διεργασίας της προσρόφησης από υδατικά διαλύματα αυτών, σε συγκέντρωση 5*10⁻⁴ M. Η τροποποίηση του pH, όπου ήταν απαραίτητη, πραγματοποιήθηκε με προσθήκη μερικών σταγόνων πυκνού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (HCl, 37 % κ.β.) για όξινο διάλυμα και πυκνού διαλύματος αμμωνίας (NH₃, 25% κ.β.) για βασικό διάλυμα. Στην περίπτωση της ανιονικής χρωστικής Acid Orange 7, η μεταβολή του pH του διαλύματος πραγματοποιήθηκε με προσθήκη μερικών σταγόνων από τα διαλύματα HNO₃ ή NaOH, λόγω της αλληλεπίδρασης του HCl και της NH₃ με τη συγκεκριμένη χρωστική.

Σχήμα 5.6 Χημικές δομές των χρωστικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν

Η διεργασία της προσρόφησης, όπως έχει ήδη περιγραφεί για τη φωτοεναπόθεση μεταλλικών σωματιδίων στην επιφάνεια του TiO₂ μέσω της προσρόφησης, έγινε με τον εμβαπτισμό του υμενίου στο διάλυμα της χρωστικής και την παραμονή του για 30 min σε σκοτεινό περιβάλλον. Στη συνέχεια, το υμένιο ξεπλενόταν ώστε να απομακρυνθεί η ποσότητα χρωστικής που δεν είχε προσκολληθεί πάνω σ' αυτό και ήταν έτοιμο για να χρησιμοποιηθεί σε μετρήσεις προσρόφησης και φωτοαποικοδόμησης.

Οι χρωστικές ουσίες, των οποίων οι δομές απεικονίζονται στο Σχήμα 5.6, διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους τόσο στη χημική δομή όσο και στο φορτίο τους. Οι κατιονικές ενώσεις προσροφώνται ευκολότερα στην επιφάνεια του TiO₂ λόγω της ύπαρξης αρνητικά φορτισμένων ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια του υμενίου, οι οποίες έλκουν τα θετικά φορτία και απωθούν τα αρνητικά.

Χρωστική ένωση (διαλύτης)	Μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης (nm)	pH διαλύματος, συγκέντρωσης 5*10 ⁻⁴ M
PTS (H ₂ O)	375	6.2
AO7 (H ₂ O)	484	6.0
BB41 (H ₂ O)	603	6.5
MB (H ₂ O)	663	5.6
MG (H ₂ O)	617	4.5
CryV (H ₂ O)	590	6.0
CreV (H ₂ O)	584	4.8
H ₁₂ HC (H ₂ O)	450	6.8
H ₁₂ HC (αιθανόλη)	484	-
H ₁₂ HC (χλωροφόρμιο)	495	-

Πίνακας 5.2 Χαρακτηριστικά μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης και pH των διαλυμάτων διαφόρων χρωστικών σε διάφορους διαλύτες, συγκέντρωσης 5*10⁻⁴M (στην περίπτωση της ημικυανίνης H₁₂HC, η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν 10⁻⁴ M, λόγω της δυσκολίας διαλυτότητας σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις)

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με το μήκος κύματος στο οποίο εμφανίζεται η μέγιστη απορρόφηση σε κάθε μια από τις χρησιμοποιούμενες χρωστικές, μέσα από τα διαλύματα αυτών σε νερό ή σε άλλους διαλύτες. Επίσης, στον ίδιο πίνακα αναφέρονται τα pH των διαλυμάτων, μέσα από τα οποία πραγματοποιείται η διεργασία της προσρόφησης, χωρίς προσθήκη όξινου ή βασικού αντιδραστηρίου.

Στα παραπάνω αποτελέσματα, ειδική περίπτωση αποτελεί η ημικυανίνη H₁₂HC, με 12 άτομα C, που μελετήθηκε σε διαφορετικούς διαλύτες και εμφάνισε διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο διαλύτη. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην τάση του υλικού να συσσωματώνεται μέσα σε διαλύματα, προκαλώντας υψοχρωμική μετατόπιση της ενέργειας ενεργοποίησης του.

Σχήμα 5.7 Φάσματα απορροφήσεων χρωστικών ενώσεων από υδατικά διαλύματα σε διάφορες συγκεντρώσεις. A1: PTS (2×10^{-5} M), A2: AO7 (5×10^{-5} M), A3: BB41 (2.5×10^{-5} M), A4: MB (10^{-5} M), B1: MG (0.8×10^{-5} M), B2: CrV (1.2×10^{-5} M), B3: CrV (5×10^{-5} M). Στο διάγραμμα C παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης της χρωστικής H12HC (2.5×10^{-5} M) σε C1: νερό, C2: αιθανόλη και C3: χλωροφόρμιο

Τα φάσματα απορροφήσεων των διαλυμάτων, που αναφέρονται στον Πίνακα, παρουσιάζονται στα διαγράμματα του Σχήματος 5.7. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων έχουν τροποποιηθεί, για λόγους ευκολίας στη σύγκριση πολλών φασμάτων σε ένα διάγραμμα μεταξύ τους. Η προσρόφηση των διαλυμάτων αυτών των ενώσεων πάνω στην επιφάνεια του TiO₂ παρουσίασε διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη ένωση. Για παράδειγμα, οι αρνητικά φορτισμένες ενώσεις

προσροφώνται στο TiO₂ μόνο όταν το pH του διαλύματος είναι αρκετά χαμηλό, αφού σε αυτές τις τιμές του pH η επιφάνεια του TiO₂ φορτίζεται θετικά. Το αντίθετο συμβαίνει για τα θετικά φορτισμένα μόρια χρωστικών ενώσεων, που προσροφώνται μόνο από αλκαλικά διαλύματα αυτών. Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται οι τιμές του pH όλων των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, χωρίς προσθήκη οξέος ή βάσης για τη μεταβολή του, οι οποίες έχουν αρκετά χαμηλές τιμές, που κυμαίνονται μεταξύ 4.5 και 6.8.

Χρωστική ένωση	Μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης (nm)	Απορρόφηση pH = 2.0	Απορρόφηση pH του δ/τος	Απορρόφηση pH = 10.0
PTS	375	0.75	0.00	0.00
AO7	471	0.80	0.00	0.00
BB41	530	0.00	2.20	1.80
MB	564	0.00	1.70	1.80
MG	617	0.15	0.75	0.80
CryV	590	0.00	1.30	1.90
CreV	520	0.00	0.35	-
H12HC	447	0.00	0.50	0.55

Πίνακας 5.3 Μέγιστες απορροφήσεις των υμενίων TiO₂ με προσροφημένες χρωστικές, σε διαφορετικές τιμές του pH του διαλύματος (το διάλυμα της χρωστικής CreV δεν εξετάστηκε σε αλκαλικό pH, αφού η προσθήκη της βάσης αλλοίωνε τα χαρακτηριστικά του διαλύματος)

Κατά την προσρόφηση, προκύπτουν οι μετρήσεις που συνοψίζονται στον Πίνακα 5.3. Οι μετρήσεις αυτές περιλαμβάνουν το μήκος κύματος όπου εμφανίζεται η μέγιστη απορρόφηση του υμενίου με την προσροφημένη χρωστική καθώς και τις τιμές των απορροφήσεων σε τρεις διαφορετικές τιμές του pH του διαλύματος, δηλαδή ισχυρά όξινο, το φυσικό pH του διαλύματος και ισχυρά αλκαλικό. Οι περισσότερες ενώσεις παρουσιάζουν κάποια απορρόφηση στο φυσικό τους pH, ενώ οι θετικά φορτισμένες προσροφώνται ισχυρά από διαλύματα υψηλού pH και οι αρνητικά φορτισμένες από

διαλύματα πολύ χαμηλού pH. Κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα που περιγράφονται στον Πίνακα, απεικονίζονται και στα διαγράμματα του Σχήματος 5.8, όπου παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των προσροφημένων χρωστικών πάνω στα υμένια του TiO_2 , για 3 χαρακτηριστικές περιπτώσεις. Σε κάθε διάγραμμα απεικονίζεται και το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος της χρωστικής, από το οποίο πραγματοποιείται η προσρόφηση, για σύγκριση.

Σχήμα 5.8 Φάσματα απορρόφησης των υμενίων TiO_2 με την προσροφημένη χρωστική σε 3 διαφορετικές τιμές του pH: (1) 2.0, (2) pH του διαλύματος και (3) 10.0, A: BB41, B: H12HC και C: AO7. Οι καμπύλες 4 αναφέρονται στο φάσμα απορρόφησης του διαλύματος της χρωστικής, σε νερό για τις περιπτώσεις (A) και (B) και σε χλωροφόρμιο για την περίπτωση (C)

Από τα αποτελέσματα αυτά εξάγονται μερικά σημαντικά και ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Το γεγονός ότι οι θετικά φορτισμένες χρωστικές ενώσεις, όπως είναι η BB41, προσροφώνται ισχυρά μέσα από το φυσικό pH του διαλύματός τους σημαίνει ότι η επιφάνεια του TiO_2 είναι αρνητικά φορτισμένη, αφού είναι υδροξυλιωμένη, ακόμα και στο φυσικό pH του διαλύματος, το οποίο είναι ελαφρώς όξινο. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, η χρωστική AO7 δεν προσροφάται καθόλου στο φυσικό ή στο αλκαλικό pH του διαλύματός της, το οποίο είναι και αναμενόμενο αφού πρόκειται για μια αρνητικά φορτισμένη ένωση. Τα συμπεράσματα αυτά συνδέονται άμεσα με το ισοηλεκτρικό σημείο της τιτάνιας, το οποίο έχει βρεθεί να είναι 5.8-6.0 [107,232]. Ένα ακόμα ενδιαφέρον συμπέρασμα που εξάγεται από τη σύγκριση των πινάκων 5.2 και 5.3 καθώς και των αντίστοιχων διαγραμμάτων είναι η μετατόπιση του μήκους κύματος, στο οποίο εμφανίζεται η μέγιστη απορρόφηση του διαλύματος σε σχέση με αυτή του υμενίου με

την προσροφημένη χρωστική. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα έντονο στην περίπτωση της BB41 (μετατόπιση 73 nm), της MB (μετατόπιση 99 nm) και της ημικυανίνης H12HC (μετατόπιση 48 nm) ενώ η μετατόπιση είναι μικρότερη για την περίπτωση της χρωστικής AO7 (13 nm). Στις υπόλοιπες περιπτώσεις, δεν εμφανίζεται ουσιαστική διαφορά μεταξύ των δύο φασμάτων απορρόφησης. Η μετατόπιση αυτή του μήκους κύματος υποδεικνύει την παρουσία συσσωματωμάτων της προσροφημένης χρωστικής πάνω στην επιφάνεια του υμενίου TiO_2 , ενώ στις περιπτώσεις αυτές παρατηρείται ότι η ένταση της απορρόφησης είναι ιδιαίτερα υψηλή (για παράδειγμα, η απορρόφηση της BB41 σε μήκος κύματος 530 nm είναι 2.20). Τα συμπεράσματα αυτά σε συνδυασμό με την κινητική μελέτη της προσρόφησης βοηθούν στη βαθύτερη κατανόηση του μηχανισμού της φωτοαποικοδόμησης.

Από τις χρωστικές ενώσεις που εξετάστηκαν, επιλέχθηκαν τρεις χαρακτηριστικές για την περαιτέρω μελέτη της διεργασίας της προσρόφησης στην επιφάνεια του TiO_2 . Οι ενώσεις αυτές ήταν η Acid Orange 7 (AO7, μια αρνητικά φορτισμένη ένωση), η Crystal Violet (CryV, μια θετικά φορτισμένη ένωση, η οποία δεν εμφανίζει καμία μετατόπιση του μήκους κύματος ανάμεσα στα φάσματα απορρόφησης) και η Methylene Blue (MB, μια θετικά φορτισμένη ένωση, η οποία παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μετατόπιση του μήκους κύματος στο οποίο εμφανίζεται το μέγιστο της απορρόφησης του φωτός).

5.3.2 Μελέτη της προσρόφησης

Στα διαγράμματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.9 συνοψίζονται κάποια από τα παραπάνω αποτελέσματα, που σχετίζονται με τις τρεις χρωστικές ενώσεις που εξετάστηκαν. Σε κάθε διάγραμμα, παρατίθεται το φάσμα απορρόφησης του χρησιμοποιούμενου υμενίου TiO_2 (1), το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος της χρωστικής (2) σε συγκεκριμένη συγκέντρωση καθώς και το φάσμα απορρόφησης του υμενίου TiO_2 μαζί με την προσροφημένη χρωστική (3). Επίσης, στον Πίνακα 5.4 παρατίθενται οι μετρήσεις απορρόφησης σε κάθε pH του διαλύματος, καθώς και οι συντελεστές απορρόφησης, οι οποίοι έχουν υπολογισθεί για κάθε χρησιμοποιούμενη χρωστική. Οι τιμές στην παρένθεση της δεύτερης στήλης αναφέρονται στο μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης, μέσα από τα υδατικά διαλύματα των ενώσεων.

Χρωστική	Μήκος κύματος (nm)	Συντελεστής απορρόφησης, ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Απορρόφηση (pH = 2)	Απορρόφηση (pH:φυσικό)	Απορρόφηση (pH = 10)
AO7	471 (484)	1.9	0.87	0.00	0.00
CryV	590 (590)	7.5	0.00	1.37	1.90
MB	564 (663)	6.7	0.00	1.70	2.00

Πίνακας 5.4 Χαρακτηριστικά απορρόφησης προσροφημένων χρωστικών πάνω στο TiO₂

Σχήμα 5.9 Φάσματα απορρόφησης των χρωστικών ενώσεων (Α): AO7, (Β): CryV και (C): MB. Οι καμπύλες 1 αναφέρονται στην απορρόφηση του υμενίου TiO₂, οι καμπύλες 2 αναφέρονται στην απορρόφηση του διαλύματος της χρησιμοποιούμενης χρωστικής, σε συγκέντρωση $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ και οι καμπύλες 3 απεικονίζουν το φάσμα απορρόφησης της προσροφημένης χρωστικής πάνω στην τιτάνια. Για την περίπτωση του MB, απεικονίζεται και μια καμπύλη 4, η οποία αναφέρεται στο φάσμα απορρόφησης ενός περισσότερο πυκνού διαλύματος της χρωστικής, συγκέντρωσης $5 \times 10^{-4} \text{ M}$

Η θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης των χρωμάτων αυτών σε υμένια TiO₂ πραγματοποιήθηκε με την καταγραφή των ισόθερμων προσρόφησης. Για το λόγο αυτό, η συνολική μάζα της τιτάνιας ήταν σε κάθε μια μέτρηση σταθερή, ενώ η συγκέντρωση των υδατικών διαλυμάτων κυμαινόταν μεταξύ των τιμών 5×10^{-5} και 5×10^{-4} M, ώστε να επιτευχθεί μια γραμμική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης και της απορρόφησης του φωτός, όπως είναι θεωρητικά γνωστό. Η συγκέντρωση του υλικού που παρέμενε στο διάλυμα μετά την προσρόφηση, διατηρούνταν υπό παρακολούθηση μέσω της φασματοφωτομετρίας.

Σχήμα 5.10 Ισόθερμες Langmuir για την προσρόφηση των χρωστικών (A) AO7, (B) CryV και (C) MB στην επιφάνεια των υμενίων TiO₂. Στα ένθετα απεικονίζονται γραμμικά οι σχέσεις μεταξύ C_e/q_e και C_e

Στο Σχήμα 5.10 απεικονίζονται οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης Langmuir, οι οποίες έχουν προκύψει από τη σχέση μεταξύ της ποσότητας q_e της προσροφημένης χρωστικής ανά γραμμάριο του υλικού στο οποίο γίνεται η προσρόφηση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C_e του υλικού που απομένει στο διάλυμα.

Η ποσότητα q_e υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5.6)$$

όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του χρώματος στο διάλυμα (σε mmol/l), V είναι ο όγκος του διαλύματος (σε l) και m είναι η μάζα του TiO₂ (σε gr).

Μέσα σε κάθε διάγραμμα του Σχήματος 5.10, υπάρχει ένθετο διάγραμμα που δείχνει τη σχέση μεταξύ του λόγου C_e/q_e σε συνάρτηση με το C_e . Η σχέση αυτή αντιπροσωπεύει την ανάλυση ισόθερμης του Langmuir και δίνεται από την εξίσωση [233-237]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right)C_e \quad (5.7)$$

όπου K_L (σε l/gr) και a_L (σε (mmol/l)⁻¹) είναι οι σταθερές της ισόθερμης Langmuir. Οι ευθείες γραμμές που έχουν προκύψει, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα αυτά, δείχνουν ότι οι ισόθερμες προσρόφησης ακολουθούν τη διεργασία προσρόφησης κατά Langmuir. Οι τιμές των q_e και K_L που έχουν μετρηθεί και για τις 3 περιπτώσεις χρωστικών ενώσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 5.5.

Χρωστική ένωση	q_e max (mmol/g)	K_L (l/g)
AO7	0.05	1.5
CryV	0.04	11.4
MB	0.07	8.7

Πίνακας 5.5 Υπολογισμοί των ποσοτήτων q_e και K_L από τις ισόθερμες Langmuir

Οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν για την προσρόφηση των χρωμάτων, που πραγματοποιήθηκε από τα διαλύματά τους, σε pH = 2 για το AO7 και pH = 6 για το CryV και το MB. Τα δεδομένα της δεύτερης στήλης του πίνακα αναφέρονται στη μέγιστη ποσότητα q_e , όπως λαμβάνεται από τις ισόθερμες Langmuir. Όσο μεγαλύτερη

είναι η ποσότητα αυτή, τόσο περισσότερη χρωστική προσροφάται πάνω στο υμένιο, για την ίδια μάζα του καταλύτη.

Οι τιμές της σταθεράς K_L υποδηλώνουν την ποσότητα της προσροφημένης ουσίας πάνω στο TiO₂, ενώ αποδεικνύονται περισσότερο αξιόπιστες όταν η συγκέντρωση των διαλυμάτων είναι σχετικά μικρή. Όπως παρατηρείται από τις καμπύλες 3 στα διαγράμματα του Σχήματος 5.9 και από τις τιμές του πίνακα 5.4, η ένταση της απορρόφησης της AO7 πάνω στο TiO₂ είναι πολύ μικρότερη από τις αντίστοιχες τιμές των άλλων δύο ενώσεων που εξετάστηκαν, γεγονός που δεν αιτιολογείται από τις υπολογιζόμενες τιμές q_e του πίνακα 5.5. Αυτό οφείλεται στις διαφορετικές τιμές του συντελεστή απορρόφησης, που έχει μετρηθεί μέσα από τα υδατικά διαλύματα. Η απορρόφηση του AO7 είναι μικρότερη, αφού και η τιμή του συντελεστή είναι μικρότερη. Από τη σύγκριση των άλλων δύο ενώσεων, προκύπτει ότι η μεγαλύτερη τιμή απορρόφησης του MB σε σχέση με αυτή του CryV μπορεί να αιτιολογηθεί και με βάση την τιμή του q_e , που είναι μεγαλύτερη απ'ότι στην περίπτωση του CryV.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το φαινόμενο της μετατόπισης της μέγιστης απορρόφησης εμφανίζεται ιδιαίτερα έντονο στη χρωστική MB, λιγότερο έντονο για το AO7 ενώ δεν εμφανίζεται καθόλου στην περίπτωση του CryV, αφού το μήκος κύματος στο οποίο βρίσκεται η μέγιστη απορρόφηση είναι το ίδιο (590 nm) για την περίπτωση του διαλύματος και του προσροφημένου χρώματος πάνω στο υμένιο. Η διαφοροποίηση αυτή μπορεί να εξηγηθεί με βάση τις χημικές δομές των ενώσεων αυτών, οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 5.6. Η ένωση CryV έχει μια ιδιαίτερα συμμετρική δομή, που δεν τις επιτρέπει να αναπτύσσει ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις. Από την άλλη, η ένωση AO7 έχει μια μεγάλου μήκους δομή, στην οποία βρίσκεται και μια ομάδα υδροξυλίου, επιτρέποντας το σχηματισμό περίπλοκων συνδέσεων [107,238]. Η ένωση MB, όπως είναι γνωστό, σχηματίζει συσσωματώματα, γεγονός που φαίνεται και στο φάσμα απορρόφησης του διαλύματος της σε σχετικά μεγάλη συγκέντρωση (Σχήμα 5.9, C4). Η μετατόπιση που παρατηρείται στα φάσματα απορρόφησης συνοδεύεται και από μια αλλαγή του χρώματος, ενώ θεωρείται υψοχρωμική μετατόπιση προς μικρότερα μήκη κύματος. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται και στο γεγονός ότι η επιφάνεια του TiO₂ είναι φορτισμένη, ενώ η προσροφημένη χρωστική MB είναι αντίθετα φορτισμένη.

Η διαφοροποίηση των χαρακτηριστικών της κάθε προσροφημένης χρωστικής μελετήθηκε και μέσω της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης τους. Η προσροφητική ικανότητα των υμενίων TiO_2 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel σε συνεχή φάση είναι ιδιαίτερα σημαντική. Γι' αυτό το λόγο, εξετάστηκε και η δράση του TiO_2 στη φωτοδιάσπαση των χρωμάτων.

5.3.3 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση χρωστικών ενώσεων, προσροφημένων στα υμένια TiO_2

Τα πειράματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης των χρωστικών πραγματοποιήθηκαν, τοποθετώντας τα υμένια σε σταθερή απόσταση από μια λάμπα Xe (ισχύος 450 W). Η ένταση της ακτινοβολίας που έφτανε σε κάθε υμένιο βρέθηκε ίση με 100 mW/cm^2 . Κάποια πειράματα πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική πηγή ακτινοβολίας, χρησιμοποιώντας λάμπες τύπου black light χαμηλής ισχύος. Στην περίπτωση αυτή, η ένταση της ακτινοβολίας που έφτανε σε κάθε υμένιο ήταν 2 mW/cm^2 . Οι μετρήσεις λαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα και η μεταβολή της απορρόφησης οδήγησε σε συμπεράσματα σχετικά με το ρυθμό φωτοδιάσπασης των χρωστικών ενώσεων.

Στο Σχήμα 5.11 απεικονίζονται οι φωτοκαταλυτικοί ρυθμοί αποχρωματισμού των χρωστικών που προαναφέρθηκαν, οι οποίες είχαν προσροφηθεί σε πανομοιότυπα υμένια TiO_2 και ακτινοβολήθηκαν με λάμπα Xe. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν για τους φωτοκαταλυτικούς ρυθμούς αποικοδόμησης συνοψίζονται και στις μετρήσεις του Πίνακα 5.6.

Σχήμα 5.11 Φωτοκαταλυτικοί ρυθμοί αποικοδόμησης προσροφημένων χρωστικών πάνω σε υμένια TiO₂, κατά την ακτινοβολήση με λάμπα Xe. (1) MB, (2) BB41, (3) AO7, (4) CryV, (5) CreV, (6) H12HC

Είδος χρωστικής	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	R^2
AO7	0.113	6.1	0.975
BB41	0.026	26.7	0.993
MB	0.011	63.0	0.997
MG	0.109	6.3	0.979
CryV	0.101	6.9	0.982
CreV	0.255	2.7	0.952
H12HC	0.169	4.1	0.989

Πίνακας 5.6 Κινητικά δεδομένα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των προσροφημένων χρωστικών

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν μια έντονη διαφοροποίηση στους φωτοκαταλυτικούς ρυθμούς αποικοδόμησης, μεταξύ των διαφόρων χρωστικών ενώσεων. Οι μεγάλες αποκλίσεις ταχύτητας αποχρωματισμού ανάμεσα στις διάφορες χρωστικές

ενώσεις μπορεί να οφείλονται σε διάφορους λόγους. Ένας από τους λόγους αυτούς μπορεί να είναι η διαφορετική χημική δομή των μορίων που φωτοκαταλύονται, η διαφορετικότητα αυτή όμως δεν μπορεί να παρακολουθείται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φωτοκατάλυσης αφού τα ενδιάμεσα προϊόντα σε κάθε αντίδραση δεν μπορούν να ανιχνευτούν εύκολα. Επίσης, είναι γενικά γνωστό ότι τα αρχικά στάδια του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης εξαρτώνται αποκλειστικά από τον φωτοκαταλύτη και τη διαθεσιμότητα των ενεργών κέντρων στην επιφάνειά του. Συνεπώς, η διαφορετική χημική δομή των ενώσεων που φωτοκαταλύονται δεν διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό αποχρωματισμού τους. Ένας άλλος λόγος στον οποίο οφείλεται η διαφορετική ταχύτητα αποχρωματισμού είναι ο μηχανισμός της αντίδρασης σε κάθε περίπτωση. Η διεργασία της φωτοευαισθητοποίησης κατά την απορρόφηση του ορατού φωτός από τη χρωστική και η άμεση διέγερση του TiO_2 από το υπεριώδες τμήμα της ακτινοβολίας μπορεί να πραγματοποιούνται με διαφορετική αποτελεσματικότητα, ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη χρωστική. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκαν κάποιες μετρήσεις με χρήση μόνο υπεριώδους ακτινοβολίας (black light), όπου διεγείρεται αποκλειστικά το TiO_2 . Στο Σχήμα 5.12 απεικονίζονται οι ρυθμοί αποχρωματισμού δύο χρωστικών, του CryV και του MB, που παρουσίασαν πολύ μεγάλη και πολύ μικρή ταχύτητα αποχρωματισμού, στην περίπτωση ακτινοβόλησης με τη λάμπα Xe, αντίστοιχα.

Σχήμα 5.12 Φωτοκαταλυτικοί ρυθμοί αποικοδόμησης των χρωστικών (1) CryV και (2) MB, προσροφημένων σε υμένια TiO_2 , κατά την ακτινοβόληση με λάμπα black light

Στην περίπτωση αυτή, ο αποχρωματισμός ολοκληρώθηκε σε πολύ μεγαλύτερο χρόνο, λόγω της μικρότερης έντασης ακτινοβολίας. Το σχήμα 5.12 υποδεικνύει παρόμοια συμπεριφορά των δύο προσροφημένων χρωστικών, αφού η μία χρωστική (CryV) αποικοδομείται πολύ πιο γρήγορα από την άλλη (MB). Συνεπώς, ο διαφορετικός μηχανισμός της φωτοευαισθητοποίησης δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό αποχρωματισμού.

Η διαφορετική αναλογία του αριθμού των φωτοκαταλυόμενων μορίων των χρωστικών σε σχέση με τον αριθμό των διαθέσιμων φωτοκαταλυτικών κέντρων είναι προφανώς η αιτία της διαφορετικής ταχύτητας αποχρωματισμού. Αφού η ποσότητα του φωτοκαταλύτη ήταν σε κάθε περίπτωση η ίδια, η ποσότητα της προσροφημένης χρωστικής, εκφραζόμενη με την τιμή q_e που αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, είναι ένας καθοριστικός παράγοντας για τον προσδιορισμό του ρυθμού αποχρωματισμού. Παρόλα αυτά, η παρόμοια συμπεριφορά του AO7 σε σύγκριση με το CryV αλλά και με το MB έρχεται σε αντίθεση με τα δεδομένα που υπολογίστηκαν και αναφέρονται στον Πίνακα 5.5.

Ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας που αναμφισβήτητα επηρεάζει το ρυθμό φωτοδιάσπασης των προσροφημένων χρωστικών είναι ο σχηματισμός συσσωματωμάτων των μορίων, σε κάποιες περιπτώσεις, στην επιφάνεια του TiO₂. Η συσσωμάτωση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό πολλαπλών στοιβάδων πάνω στο υμένιο, εμποδίζοντας την απευθείας επαφή κάποιων μορίων με την επιφάνεια του TiO₂, δυσκολεύοντας τον αποχρωματισμό τους. Όπως αποδεικνύεται και από τους φωτοκαταλυτικούς ρυθμούς, οι ενώσεις που προσροφώνται σε μορφή συσσωματωμάτων αποικοδομούνται σε πολύ μεγαλύτερο χρόνο από άλλες που προσροφώνται με τη μορφή μονομερών, σχηματίζοντας μια απλή στοιβάδα πάνω στο TiO₂. Από τον κανόνα αυτό αποκλίνει η περίπτωση της ημικυανίνης H12HC, η οποία παρόλο που προσροφάται συσσωματωμένη, αποικοδομείται σχετικά γρήγορα.

Το γεγονός οφείλεται αφενός στη μικρή συγκέντρωση της ουσίας που προσροφάται, σε σύγκριση με τις άλλες και αφετέρου στην αμφίφιλη χημική δομή που διαθέτει. Τα συσσωματώματα οργανώνονται καλώς πάνω στο TiO₂, με την αλειφατική αλυσίδα της ένωσης να εκτίθεται στον αέρα, ενώ οι χρωμοφόρες ομάδες βρίσκονται σε επαφή με τα ενεργά κέντρα της τιτάνιας, διευκολύνοντας τη διεργασία του αποχρωματισμού.

Συνοψίζοντας, πρέπει να αναφερθεί ότι τα υμένια TiO_2 έχουν αρκετά μεγάλη προσροφητική ικανότητα, η οποία μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω, μεταβάλλοντας κάποιες παραμέτρους που την επηρεάζουν, όπως είναι το pH του διαλύματος από το οποίο γίνεται η προσρόφηση. Η ικανότητα αυτή βοηθά ιδιαίτερα στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των χρωστικών, αφού βρίσκονται σε άμεση επαφή με τον φωτοκαταλύτη και τα ενεργά του κέντρα, κάνοντας τη συνολική διεργασία περισσότερο αποτελεσματική, απ'ότι στην περίπτωση που η φωτοκαταλυόμενη ουσία δεν είναι προσροφημένη πάνω στο TiO_2 , αλλά διεσπαρμένη μέσα σε διάλυμα.

5.4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού φωτοκαταλυτών Μετάλλου/ TiO_2

Όλα τα χαρακτηριστικά και οι φυσικοχημικές ιδιότητες που εξετάστηκαν αφορούν τα υμένια TiO_2 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel με χημική τροποποίηση του ισοπροποξειδίου του τιτανίου με προσθήκη οξικού οξέος. Στην παρούσα εργασία, οι πειραματικές μετρήσεις φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 πραγματοποιήθηκαν με φωτοκαταλύτες Μετάλλων/ TiO_2 . Από τα διάφορα μέταλλα που μελετήθηκαν, περισσότερο χρησιμοποιήθηκε ο λευκόχρυσος (Pt), αφού όπως έχει αναφερθεί βελτιώνει τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 και αυξάνει κατά πολύ την απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητος ο έλεγχος και ο χαρακτηρισμός του τροποποιημένου φωτοκαταλύτη.

Η μέθοδος εναπόθεσης του μετάλλου πάνω στην τιτάνια οδηγεί στην παρασκευή υλικών, όπου το μέταλλο βρίσκεται σε διασπορά και η ανίχνευσή του δεν καθίσταται δυνατή με τεχνικές όπως είναι η φασματοφωτομετρία ορατού-υπεριώδους, η φασματοσκοπία υπέρυθρου και η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων. Για το λόγο αυτό, απαιτούνται τεχνικές υψηλότερης ανάλυσης και μεγαλύτερης ακρίβειας.

Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, έγιναν με χρήση της μεθόδου περίθλασης ακτίνων X, τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X και την ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας, για την περίπτωση του περισσότερο χρησιμοποιημένου φωτοκαταλύτη, Pt/ TiO_2 .

5.4.1 Μετρήσεις με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X (φάσματα XRD)

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο και τον προσδιορισμό της ποσότητας του Pt στην επιφάνεια του TiO₂. Για το λόγο αυτό, παρασκευάστηκαν διάφορα υμένια Pt/TiO₂ μέσω της φωτοεναπόθεσης μετά από τη διεργασία της προσρόφησης από υδατικά διαλύματα του άλατος Na₂PtCl₄. Οι περισσότερες μετρήσεις που έγιναν δεν έδειξαν σημαντικές διαφορές μεταξύ του φάσματος του νέου υλικού και αυτού του καθαρού TiO₂. Αυτό οφείλεται, ενδεχομένως, στη σχετικά μικρή ποσότητα του Pt που ήταν εναποτεθειμένη πάνω στο υμένιο σε σχέση με αυτή του TiO₂, καθώς επίσης και στο μέγεθος των σωματιδίων του Pt, τα οποία είτε είναι πολύ μικρά είτε είναι πολύ μεγάλα, σε μορφή συσσωματωμάτων και δεν μπορούν να ανιχνευτούν.

Στην προσπάθεια εναπόθεσης μεγαλύτερης ποσότητας μετάλλου πάνω στο υμένιο TiO₂, παρασκευάστηκαν κάποια δείγματα, τα φάσματα XRD των οποίων εμφάνισαν κάποιες διαφορές σε σχέση με αυτά του TiO₂. Στα φάσματα αυτά εμφανίζονται κορυφές που υποδηλώνουν την παρουσία Pt. Για την περίπτωση του Σχήματος 5.13, παρασκευάστηκε ένα υμένιο TiO₂ με 6 στρώσεις, με χρήση της μεθόδου sol-gel σε συνεχή φάση, το οποίο στη συνέχεια εμβαπτίστηκε σε διάλυμα Pt, συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-3}$ M, για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα (μερικές μέρες), ώστε να προσροφηθεί μεγάλη και ανιχνεύσιμη ποσότητα Pt. Το υμένιο, στη συνέχεια, ακτινοβολήθηκε με λάμπα τύπου black light, για 1 hr, ώστε να πραγματοποιηθεί η αναγωγή των ιόντων σε μεταλλικά σωματίδια.

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της επιφάνειας του υλικού, την εύρεση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας καθώς και τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των νανοκρυστάλλων που αποτελούν το υμένιο [239-242]. Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα, η προσθήκη του Pt δεν επηρέασε την κρυσταλλικότητα του υμενίου, το οποίο αποτελείται από 100% ανατάση, ενώ το μέσο μέγεθος των νανοκρυστάλλων ήταν το ίδιο σχεδόν σε σύγκριση με αυτό που υπολογίζεται από τα φάσματα του καθαρού υμενίου TiO₂, χωρίς προσθήκη μετάλλου (11 nm), με βάση την εξίσωση Scherrer. Όπως προκύπτει και από βιβλιογραφικά δεδομένα [243], ο Pt εμφανίζεται στα κρυσταλλικά επίπεδα (111), (200), (220) και στις γωνίες, 2θ ,

39.7° , 46.2° και 67.4° αντίστοιχα. Στο ίδιο διάγραμμα, παρατίθεται και το φάσμα XRD του υμενίου TiO_2 , για σύγκριση.

Σχήμα 5.13 Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) υμενίου TiO_2 (A) και υμενίου Pt/TiO_2 (B)

5.4.2 Μετρήσεις με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)

Στα Σχήματα 5.14-5.16 απεικονίζονται τα φάσματα XPS της φωτοκορυφής $\text{Pt}4f$ που καταγράφηκαν κατά τις μετρήσεις στα υμένια που παρασκευάστηκαν με τον τρόπο που περιγράφεται στην ενότητα 5.4.1. Τα αποτελέσματα αυτά δίνουν σημαντικές πληροφορίες [244-248] σχετικά με το ποσοστό του Pt (σε ατομική αναλογία) που υπάρχει πάνω στο υμένιο καθώς και τις ιοντικές καταστάσεις, στις οποίες εμφανίζεται. Κάποια από τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να δώσουν εξηγήσεις για τη φωτοκαταλυτική δράση των υμενίων [249] και τη σύγκριση μεταξύ τους, όπως θα αναφερθεί σε επόμενο κεφάλαιο. Οι μετρήσεις XPS αφορούν και κάποια υμένια, τα

οποία παρασκευάστηκαν μετά από προσρόφηση από υδατικό διάλυμα Na₂PtCl₄, συγκέντρωσης 5*10⁻³ M, για 2 hrs, ενώ η αναγωγή πραγματοποιήθηκε με ακτινοβολία του υμενίου με υπεριώδη ακτινοβολία (black light) για 1hr για το ένα και με θερμική ανόπτηση στους 550⁰ C για το άλλο. Δηλαδή, παρασκευάστηκαν συνολικά 3 δείγματα Pt/TiO₂, στα οποία το TiO₂ έχει γίνει με τον ίδιο τρόπο και η προσρόφηση πραγματοποιήθηκε στην ίδια συγκέντρωση του διαλύματος (5*10⁻³M). Οι διαφορές που παρουσιάζουν τα δείγματα αυτά μεταξύ τους είναι στο χρόνο προσρόφησης (το ένα προσροφά σε πολύ μεγαλύτερο χρόνο από τα άλλα δύο) και στον τρόπο αναγωγής των ιόντων PtCl₄²⁻ (το ένα θερμαίνεται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία και το άλλο ακτινοβολείται).

Σχήμα 5.14 Φάσμα XPS δείγματος Pt/TiO₂, μετά από προσρόφηση από υδατικό διάλυμα Na₂PtCl₄, συγκέντρωσης 5*10⁻³M για 2hrs, ακολουθούμενο από θέρμανση στους 550⁰C

Σχήμα 5.15 Φάσμα XPS δείγματος Pt/TiO₂, μετά από προσρόφηση από υδατικό διάλυμα Na₂PtCl₄, συγκέντρωσης 5*10⁻³M για 2hrs, ακολουθούμενο από ακτινοβολία για 1hr

Πρέπει να σημειωθεί ότι έγιναν προσπάθειες ανίχνευσης του Pt και σε άλλα δείγματα, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις του διαλύματος και γενικότερα σε διαφορετικές συνθήκες αλλά χωρίς κάποιο αξιοσημείωτο αποτέλεσμα.

Από τα διαγράμματα XPS, προκύπτει ότι τα προσροφημένα ιόντα PtCl_4^{2-} στην επιφάνεια του TiO₂ ανάγονται σε μεταλλικά σωματίδια Pt, τόσο με τη διαδικασία της ακτινοβολήσης όσο και με τη θέρμανση στους 550°C. Περισσότερος μεταλλικός Pt ανιχνεύτηκε στην περίπτωση των θερμαινόμενων υμενίων, με ποσοστό 33.3% έναντι 11.3% στην περίπτωση των ακτινοβολούμενων δειγμάτων. Το μεγαλύτερο ποσοστό του μεταλλικού Pt σημαίνει ότι ενδεχομένως η διεργασία της αναγωγής πραγματοποιείται γρηγορότερα στην περίπτωση της θέρμανσης απ'ότι στην περίπτωση της ακτινοβολήσης. Δηλαδή, περαιτέρω ακτινοβολήση του δείγματος μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του ποσοστού αυτού. Ένα σημαντικό ποσοστό ιόντων Pt(IV) ανιχνεύτηκε και στις δύο περιπτώσεις, με την μορφή του οξειδίου PtO₂, σε μεγαλύτερο ποσοστό για τα θερμαινόμενα δείγματα, όπως ήταν αναμενόμενο, καθώς ο σχηματισμός οξειδίων ευνοείται σε υψηλή θερμοκρασία. Όπως προκύπτει από το γενικό συνολικό φάσμα XPS για την εύρεση του συνόλου των στοιχείων, οι ατομικές αναλογίες Pt/Ti για τις δύο αυτές περιπτώσεις είναι 0.018 και 0.028 για την περίπτωση του ψημένου και του φωτοβολημένου δείγματος, αντίστοιχα.

Σχήμα 5.16 Φάσμα XPS δείγματος Pt/TiO₂, μετά από προσρόφηση από υδατικό διάλυμα Na₂PtCl₄, συγκεντρώσης 5*10⁻³M για 15d, ακολουθούμενος από ακτινοβολήση για 1hr

Τέλος, από το διάγραμμα του Σχήματος 5.16 προκύπτει ότι ο μεγάλος χρόνος προσρόφησης, οδηγεί και σε αύξηση του ποσοστού του Pt μέσα στο υλικό. Η ατομική αναλογία Pt/Ti βρέθηκε ότι είναι 0.31, που είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τις δύο προηγούμενες περιπτώσεις. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, όμως, το ποσοστό του μεταλλικού Pt είναι αρκετά μικρότερο, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη σχετικά αργή διαδικασία της αναγωγής, καθώς κατά την προσρόφηση τα ιόντα Pt έχουν σχηματίσει ενώσεις μέσα στο υλικό (π.χ. $\text{Pt}(\text{OH})_2$) και η αναγωγή των ιόντων καθίσταται δυσκολότερη, ενώ σίγουρα απαιτείται και περισσότερος χρόνος.

5.4.3 Μετρήσεις με ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM)

Οι μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας πραγματοποιήθηκαν για δείγματα Pt/TiO_2 , που έχουν προκύψει μετά την προσρόφηση του Pt από διαλύματα PtCl_4^{2-} σε συγκεντρώσεις 0.1-1 mmol/L, αλλά και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Κάποιες χαρακτηριστικές εικόνες TEM φαίνονται στα Σχήματα (5.17) και (5.18). Στα σχήματα αυτά απεικονίζονται πολλά μικρά μαύρα σωματίδια, τα οποία παριστάνουν τους νανοκρυστάλλους Pt. Τα πολύ μεγαλύτερα σωματίδια είναι οι νανοκρυστάλλοι ανατάση, του TiO_2 .

Σχήμα 5.17 Εικόνες TEM από νανοκρυσταλλικό υμένιο Pt/TiO_2 , μετά από προσρόφηση από υδατικό διάλυμα PtCl_4^{2-} , σε συγκέντρωση 1 mmol/l και ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία (A) και θέρμανση στους 550°C (B)

Σχήμα 5.18 Εικόνες TEM από νανοκρυσταλλικό υμένιο Pt/TiO_2 , μετά από προσρόφηση από υδατικό διάλυμα PtCl_4^{2-} , σε συγκέντρωση 10 mmol/l και ακτινοβολήση με υπεριώδη ακτινοβολία (A) και θέρμανση στους 550°C (B)

Μια χαρακτηριστική περίπτωση εικόνας TEM, σε μικρότερη κλίμακα από τις υπόλοιπες (για ευκρινέστερη παρατήρηση των σωματιδίων), παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.19. Τα σωματίδια του Pt είναι σκουρόχρωμα, ένα από τα οποία υποδεικνύεται με χρήση βέλους μέσα στην εικόνα, ενώ φαίνεται η σημαντική διαφορά του μεγέθους τους σε σύγκριση με αυτά του TiO_2 .

Σχήμα 5.19 Εικόνα TEM υμενίου Pt/TiO_2 (συνθήκες παρασκευής: προσρόφηση από δ/μα συγκέντρωση $5 \cdot 10^{-3}$ M για 2 hrs και φωτοβόληση για 1 hr με black light)

Είναι χαρακτηριστικό ότι περισσότερα από ένα νανομόρια Pt μπορούν να βρίσκονται πάνω σε κάθε μόριο TiO_2 , όπως έχει αναφερθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες [250].

Από την επεξεργασία και την ανάλυση των μετρήσεων της μικροσκοπίας ηλεκτρονικής διαπερατότητας, μπορούν να προκύψουν χρήσιμα συμπεράσματα [244,245,247,251] σχετικά με την κατανομή του μεγέθους των κρυσταλλιτών του υλικού. Στη συγκεκριμένη εργασία, η κατανομή του μεγέθους των νανοσωματιδίων Pt παρουσιάζεται στα διαγράμματα παρακάτω. Όπως φαίνεται, τα νανομόρια του Pt είναι σχετικά μικρά.

Σχήμα 5.20 Κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων Pt πάνω στην επιφάνεια του TiO₂, μετά από προσρόφηση από διάλυμα PtCl₄²⁻, συγκέντρωσης 1 mmol/l και αναγωγή με ακτινοβολία με UV (A) και θέρμανση στους 550°C (B)

Η κατανομή μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών Pt παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.20, για συγκέντρωση του διαλύματος προσρόφησης 1 mmol/l. Σ'αυτή την περίπτωση, όπου η ατομική αναλογία Pt/Ti είναι ίση με 0.012 για τα ακτινοβολούμενα δείγματα και 0.009 για τα ανοπτημένα, το μέγεθος των σωματιδίων δεν ξεπερνά τα 2 nm.

Για μεγαλύτερη συγκέντρωση του διαλύματος, 10 mmol/l (Σχήμα 5.21), η ατομική αναλογία Pt/Ti είναι ίση με 0.018 για τα ακτινοβολούμενα δείγματα και ίση με 0.030 για τα ανοπτημένα. Κατά την ακτινοβολία των δειγμάτων, τα σωματίδια Pt που προκύπτουν είναι σχετικά μεγαλύτερα (0.5-3 nm) ενώ κατά τη θέρμανσή προκύπτουν σωματίδια μεγέθους 1-2.2 nm. Κατά συνέπεια, η χρήση υδατικών διαλυμάτων χαμηλής

συγκέντρωσης οδηγεί στο σχηματισμό μικρών νανοσωματιδίων, που έχουν αποδειχτεί ότι είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά, όσο μικρότερο είναι το μέγεθός τους.

Σχήμα 5.21 Κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων Pt πάνω στην επιφάνεια του TiO₂, μετά από προσρόφηση από διάλυμα PtCl₄²⁻, συγκέντρωσης 10 mmol/l και αναγωγή με ακτινοβολήση με UV (A) και θέρμανση στους 550⁰C (B)

Το συμπέρασμα που προκύπτει από τα αποτελέσματα αυτά είναι ότι η συγκέντρωση του διαλύματος, από το οποίο γίνεται η προσρόφηση των ιόντων PtCl₄²⁻, επηρεάζει το μέγεθος των σωματιδίων του Pt, ενώ δε σημειώνεται σημαντική διαφοροποίηση στα μεγέθη σωματιδίων μεταξύ των δειγμάτων που έχουν ακτινοβοληθεί και αυτών που έχουν θερμανθεί. Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την επεξεργασία των εικόνων που καταγράφηκαν με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας, δεν ανιχνεύτηκαν μόνο νανοσωματίδια Pt μικρού μεγέθους, αλλά και μεγάλα συσσωματώματα στην επιφάνεια του υμενίου.

5.5 Συμπεράσματα του κεφαλαίου

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν σε σχέση με το χαρακτηρισμό και τον έλεγχο των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των υμενίων TiO₂ προκύπτουν αρκετά χρήσιμα συμπεράσματα.

Τα υμένια TiO₂ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel με προσθήκη οξικού οξέος είναι κρυσταλλικής δομής ανατάση, με μέσο μέγεθος σωματιδίων 11-17 nm και ειδική επιφάνεια 110 m²/g. Το πάχος των υμενίων αυτών είναι ελεγχόμενο, μέσω του αριθμού των εμβαπτισμών που πραγματοποιούνται. Επίσης, τα υμένια που σχηματίζονται πάνω σε υποστρώματα υάλου, παρουσιάζουν σημαντικές υδροφιλικές ιδιότητες.

Η μελέτη της προσρόφησης διαφόρων χρωστικών ενώσεων πάνω στα υμένια έδειξε ότι το TiO₂ που παρασκευάστηκε έχει αρκετά μεγάλη προσροφητική ικανότητα, η οποία εξαρτάται και από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται η προσρόφηση, όπως είναι το pH του διαλύματος ή η συγκέντρωσή του. Τα νανοκρυσταλλικά υμένια TiO₂ είναι ικανοί φωτοκαταλύτες στην αντίδραση διάσπασης των προσροφημένων χρωστικών στην επιφάνειά τους, ενώ ο ρυθμός αποικοδόμησης ήταν διαφορετικός για κάθε μια από αυτές, ανάλογα με τη μορφή και τον τρόπο με τον οποίο οργανώνονται τα μόρια της χρωστικής πάνω στο TiO₂.

Τέλος, τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τεχνικές ανάλυσης της επιφάνειας των υμενίων Pt/TiO₂ προκύπτει το συμπέρασμα ότι η εναπόθεση σωματιδίων Pt δε μεταβάλλει την κρυσταλλικότητα του TiO₂, ούτε το μέγεθος των σωματιδίων. Οι μορφές στις οποίες εμφανίζεται ο Pt, όπως έχει μετρηθεί με τη μέθοδο XPS, είναι είτε μεταλλικός είτε σε μορφή οξειδίων σε διαφορετικά ποσοστά, ανάλογα με το χρόνο προσρόφησης των ιόντων PtCl₄²⁻ και τον τρόπο αναγωγής τους. Ιδιαίτερα σημαντικό συμπέρασμα, που προκύπτει από την επεξεργασία των μετρήσεων με τη μέθοδο TEM, είναι το μέγεθος των νανοσωματιδίων Pt που επικάθονται πάνω στην τιτάνια. Πρόκειται για ιδιαίτερα μικρά σωματίδια, μεγέθους 1-5 nm, ενώ πάνω σε κάθε νανοσωματίδιο τιτάνιας είναι δυνατόν να βρίσκονται περισσότερα από ένα μεταλλικά σωματίδια.

Τα υμένια αυτά, που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις μεθόδους που περιγράφονται στο Κεφάλαιο 4 και διαθέτουν τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 5, χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοκαταλύτες για την διεργασία παραγωγής αερίου H₂, μέσα από υδατικά διαλύματα οργανικών ενώσεων. Τα αποτελέσματα αυτών των πειραματικών μετρήσεων παρουσιάζονται στα επόμενα κεφάλαια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Μελέτη της επίδρασης του είδους του μετάλλου στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2

Η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2 και κατά συνέπεια η αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης της μελετούμενης διεργασίας είναι ένας από τους κύριους στόχους της παρούσας εργασίας. Όπως έχει προαναφερθεί, ο στόχος αυτός μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη μεταλλικών σωματιδίων στην επιφάνεια του TiO_2 .

Τα μέταλλα εμποδίζουν την αντίδραση της επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, δρώντας σαν παγίδες ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 στην επιφάνεια του μετάλλου, όπου πραγματοποιείται η αντίδραση αναγωγής των ιόντων H^+ σε μόρια H_2 . Η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης διαφορετικών μετάλλων στο κρυσταλλικό πλέγμα του χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη TiO_2 , έχει μελετηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες. Τα ευνοϊκότερα συμπεράσματα έχουν εξαχθεί με την προσθήκη λευκοχρύσου, Pt. Επίσης, αρκετά σημαντικά αποτελέσματα προκύπτουν κατά τη χρήση παλλαδίου, Pd, ή χρυσού, Au.

Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης διαφορετικών μετάλλων στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Για κάποια από τα μέταλλα αυτά, γίνεται περαιτέρω μελέτη της διαφορετικής διαδικασίας που ακολουθείται για την παρασκευή των φωτοκαταλυτών, όπως είναι η μέθοδος εναπόθεσης του μετάλλου, η συγκέντρωση των διαλυμάτων από τα οποία πραγματοποιείται η προσρόφηση και ο τρόπος αναγωγής των προσροφημένων ιόντων του μετάλλου. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μελέτη κάποιων λειτουργικών παραμέτρων που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, όπως είναι η μάζα του φωτοκαταλύτη, το πάχος των υμενίων και το pH του φωτοκαταλυόμενου διαλύματος. Από τα αποτελέσματα αυτά, προκύπτουν κάποια πολύ βασικά και χρήσιμα συμπεράσματα, τα οποία βοηθούν στην κατάλληλη συνέχιση των πειραματικών διεργασιών.

6.1 Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 με χρήση φωτοκαταλυτών M/TiO_2

Για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 3, η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 3.8. Η ακτινοβολήση του συστήματος έγινε, στις περισσότερες περιπτώσεις, από 4 λάμπες black light.

Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων έδειξαν ότι δεν ανιχνεύτηκε καθόλου H_2 απουσία μετάλλων στην επιφάνεια του TiO_2 αλλά και απουσία προστιθέμενων οργανικών ενώσεων μέσα στο H_2O (κυρίως αλκοολών). Για το λόγο αυτό, όλες οι μετρήσεις που αφορούν την επίδραση της προσθήκης μετάλλων, πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά διαλύματα αιθανόλης, σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις, 10, 20 και 50% κ.ο. (δηλαδή για την παρασκευή διαλύματος συνολικού όγκου 85 ml, διαλύθηκαν στο νερό ποσότητες ίσες με 8.5, 17 και 42.5 ml αιθανόλης, αντίστοιχα). Διάφορα μέταλλα δοκιμάστηκαν και μελετήθηκαν, με σκοπό την εύρεση και την επιλογή αυτού που δίνει τα περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζονται οι ρυθμοί παραγωγής H_2 , εκφρασμένοι σε $\mu\text{mole}/\text{min}$, για χρήση φωτοκαταλυτών μετάλλου/ TiO_2 σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης.

Σχήμα 6.1 Επίδραση του είδους του μετάλλου στο ρυθμό παραγωγής H_2 σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης, παρουσία 10% κ.ο. αιθανόλης

Ο φωτοκαταλύτης M/TiO₂ παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της φωτοεναπόθεσης, μέσω της προσρόφησης, ενώ το TiO₂ παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel με προσθήκη οξικού οξέος. Σε κάθε γυαλί μικροσκοπίου, πραγματοποιήθηκαν 7 εμβαπτισμοί TiO₂ και η συνολική μάζα του TiO₂ που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα ήταν 4x7=28 mg. Από το Σχήμα παρατηρείται, όπως και από τον Πίνακα 6.1, όπου συνοψίζονται τα αποτελέσματα των μέγιστων ρυθμών για κάθε μέταλλο, ότι ο συνδυασμός της τιτάνιας με το Pt οδηγεί σε μεγάλους ρυθμούς παραγωγής H₂, γεγονός το οποίο έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με δημοσιεύσεις πολλών ερευνητικών ομάδων [58,115-119,252].

M/TiO ₂	Μέγιστος ρυθμός (μmole H ₂ /min)
Ag/TiO ₂	0.12
Ru/TiO ₂	0.17
Rh/TiO ₂	0.80
Au/TiO ₂	2.30
Pt/TiO ₂	3.10

Πίνακας 6.1 Μέγιστοι ρυθμοί παραγωγής H₂, παρουσία διαφόρων φωτοκαταλυτών Μετάλλου/TiO₂ (sol-gel, AcOH)

Παρατηρείται ότι ο μέγιστος ρυθμός μετρήθηκε για χρήση του φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂, ενώ η χρήση του Au στην επιφάνεια του TiO₂ αύξησε σημαντικά τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του υλικού. Αντιθέτως, η χρήση των μετάλλων Ag, Ru και Rh οδήγησε σε λιγότερο αποδοτικές φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

Ο ρυθμός παραγωγής H₂ μετρήθηκε και σε φωτοκαταλύτες, όπου το TiO₂ παρασκευάστηκε σε μορφή υμενίων μεγάλου πάχους, χρησιμοποιώντας την εμπορικά διαθέσιμη τιτάνια Degussa P-25, σε μορφή πάστας, που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στην ενότητα 4.3.2. Το πάχος και η μάζα των υμενίων ήταν πολύ περισσότερο απ'ότι στην περίπτωση του Σχήματος 6.1, ενώ η επίστρωση του υλικού πραγματοποιήθηκε μόνο από τη μια πλευρά του γυαλιού, αφού πρόκειται για ένα αδιαφανές υλικό. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.2 και στον Πίνακα 6.2, για μετρήσεις που έγιναν σε διάλυμα αιθανόλης 20% κ.ο.

Σχήμα 6.2 Επίδραση του είδους του μετάλλου στη μεταβολή του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης (δείγμα όπου η τιτάνια παρασκευάστηκε με χρήση πάστας από εμπορική Degussa)

M/TiO ₂	Μέγιστος ρυθμός (μmole/min)
Ag/TiO ₂	0.12
Ni/TiO ₂	0.78
Ru/TiO ₂	0.83
Rh/TiO ₂	3.60
Au/TiO ₂	3.64
Pd/TiO ₂	5.76
Pt/TiO ₂	8.77

Πίνακας 6.2 Μέγιστοι ρυθμοί φωτοκαταλυτική παραγωγής H₂ παρουσία διαφόρων φωτοκαταλυτών Μετάλλου/TiO₂ (Degussa)

Και στην περίπτωση των αδιαφανών υμενίων TiO₂ της Degussa, η προσθήκη μετάλλων στην επιφάνειά τους οδήγησε σε παρόμοια συμπεριφορά του συστήματος. Ο Pt αποδείχτηκε το περισσότερο αποδοτικό μέταλλο, ενώ αρκετά σημαντικά αποτελέσματα

προκύπτουν και από τη χρήση του *Pd* και του *Au*. Στον Πίνακα 6.2, παρουσιάζονται οι τιμές του μέγιστου ρυθμού παραγωγής H_2 για κάθε χρησιμοποιούμενο μέταλλο.

Η διαφορετική συμπεριφορά των διαφόρων μετάλλων και η αυξημένη ενεργότητα στην περίπτωση εναπόθεσης των Pt, Pd και Au εξηγείται με βάση τη θεωρία επαφής μεταξύ ημιαγωγού και μετάλλου [58, 115, 116]. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, όταν τα δύο υλικά έρθουν σε επαφή μεταξύ τους και αφού επέλθει η θερμοδυναμική ισορροπία του συστήματος, τα επίπεδα Fermi τους εξισώνονται. Η μεταφορά των παραγόμενων ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 προς το μέταλλο, εξαρτάται από την τιμή του έργου εξόδου του καθενός από τα υλικά. Στον Πίνακα 6.3, αναφέρονται τα έργα εξόδου για τα μελετούμενα μέταλλα καθώς και αυτό του TiO_2 . Από τις τιμές του πίνακα, παρέχεται κάποια εξήγηση σχετικά με τη συμπεριφορά του κάθε χρησιμοποιούμενου υλικού.

Υλικό (μέταλλο ή ημιαγωγός)	έργο εξόδου, ϕ (eV)
Ag	4.52
Ru	4.71
Rh	4.98
Au	5.1
Pd	5.22
Pt	5.65
TiO_2	4.2

Πίνακας 6.3 Έργα εξόδου διαφόρων ευγενών μετάλλου και του TiO_2 (σε eV) [44,66,68,253]

Παρατηρείται ότι στην περίπτωση του φωτοκαταλύτη Pt/ TiO_2 , το έργο εξόδου του λευκοχρύσου είναι πολύ μεγαλύτερο από εκείνο του TiO_2 , γεγονός το οποίο επιτρέπει τη μεταπήδηση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας στο μέταλλο, μειώνοντας έτσι την πιθανότητα της επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών [58,71,115,116]. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις, όπου το έργο εξόδου του μετάλλου είναι πάλι μεγαλύτερο από αυτό του TiO_2 , αλλά οι διαφορές μεταξύ των τιμών τους είναι μικρότερες απ'ότι στην περίπτωση του Pt, η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του υλικού

είναι μικρότερη και μειώνεται ακόμα περισσότερο όσο μικρότερο είναι το έργο εξόδου, ϕ .

Η αποτελεσματικότερη δραστηριότητα κάποιων φωτοκαταλυτών Μετάλλου/ TiO_2 σε σχέση με τους υπόλοιπους μπορεί να οφείλεται και στο μέγεθος των σωματιδίων μετάλλου, που είναι εναποθεθειμένα πάνω στο TiO_2 . Για παράδειγμα [117,250,254], ενώ τα μέταλλα Pd και Au έχουν παρόμοιο έργο εξόδου, η χρήση του φωτοκαταλύτη Pd/ TiO_2 αποδείχτηκε περισσότερο αποτελεσματική από αυτή του Au/ TiO_2 . Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στα μικρότερα νανοσωματίδια του Pd σε σχέση με αυτά του Au. Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα υμένια Pt/ TiO_2 αποτελούνται από πολύ μικρά νανοσωματίδια Pt, μεγέθους 1-5 nm, που βρίσκονται πάνω σε μεγαλύτερα νανοσωματίδια TiO_2 (10-17 nm) και αυτό είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος που αυξάνει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του υλικού, ενώ το γεγονός ότι σε κάθε σωματίδιο τιτανίας μπορεί να επικάθονται περισσότερα του ενός σωματίδια Pt βοηθά ιδιαίτερα στη μεταφορά των ηλεκτρονίων και την αντίδρασή τους με τα μελετούμενα υλικά (αλκοόλες).

Από τις παραπάνω μετρήσεις, προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο φωτοκαταλύτης P/ TiO_2 αυξάνει τη φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος, οπότε η δράση του μελετήθηκε περαιτέρω, ενώ ερευνήθηκαν και οι παράμετροι που επηρεάζουν την ενεργότητα του υλικού, όπως είναι οι συνθήκες παρασκευής του φωτοκαταλύτη. Για την περίπτωση των λεπτών υμενίων TiO_2 , παρασκευαζόμενων με τη μέθοδο sol-gel με προσθήκη οξικού οξέος, ο ρυθμός παραγωγής H_2 ήταν αρκετά αυξημένος και για την περίπτωση χρήσης του φωτοκαταλύτη Au/ TiO_2 . Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκαν κάποιες πρόσθετες μετρήσεις, με χρήση και αυτού του υλικού.

6.2 Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 με χρήση του φωτοκαταλύτη Au/ TiO_2

Η εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τις συνθήκες παρασκευής του χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη Au/ TiO_2 αποδεικνύεται μέσα από τα επόμενα διαγράμματα. Μελετήθηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις προσρόφησης, $5 \cdot 10^{-4}$ M και 10^{-2} M, καθώς και δύο διαφορετικές μέθοδοι αναγωγής των

προσροφημένων ιόντων AuCl_4^{2-} σε μεταλλικό Au, φωτοβόληση του υλικού με υπεριώδη ακτινοβολία και θερμική ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία, για κάθε μια περίπτωση.

Στο Διάγραμμα 6.3 παρουσιάζονται οι ρυθμοί παραγωγής H_2 στις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις προσρόφησης. Η μόνη μεταβλητή παράμετρος κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν η συγκέντρωση του διαλύματος, ενώ ο χρόνος προσρόφησης (30 min), οι συνθήκες αναγωγής (UV, 15 min), η μάζα του TiO_2 (28 mg) και η συγκέντρωση του φωτοκαταλυόμενου διαλύματος (50% κ.ο. αιθανόλης) παρέμειναν σταθερά. Παρατηρείται ότι τα υμένια που παρασκευάστηκαν από λιγότερο πυκνό διάλυμα, οδήγησαν σε μεγαλύτερη αύξηση του φωτοκαταλυτικού ρυθμού παραγωγής H_2 . Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στο διαφορετικό μέγεθος των σωματιδίων Au στις δύο περιπτώσεις. Επίσης, τα υμένια που παρασκευάστηκαν από μεγαλύτερης συγκέντρωσης διαλύματα ήταν σχετικά αδιαφανή και αυτό μπορεί να προκάλεσε την παρεμπόδιση φωτονίων από τον προσροφημένο Au (radiation screening effect), επιτρέποντας μικρότερο ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να φτάσει στο TiO_2 , ώστε να το διεγείρει.

Σχήμα 6.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος προσρόφησης, για την παρασκευή του φωτοκαταλύτη Au/TiO₂, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης

Για κάθε μια από τις περιπτώσεις αυτές, μελετήθηκε και η επίδραση του χρόνου προσρόφησης και της μεθόδου αναγωγής στο ρυθμό παραγωγής H₂. Στα Διαγράμματα

6.4 και 6.5 απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού με το χρόνο προσρόφησης από το υδατικό διάλυμα Na_2AuCl_4 , για τις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Σχήμα 6.4 Επίδραση του χρόνου προσρόφησης από υδατικό διάλυμα Na_2AuCl_4 συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ M, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης

Σχήμα 6.5 Επίδραση του χρόνου προσρόφησης από υδατικό διάλυμα Na_2AuCl_4 συγκέντρωσης 10^{-2} M, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης

Παρατηρείται ότι για μεγάλο χρόνο προσρόφησης (18 hrs) η διεργασία είναι λιγότερο αποδοτική και για τις δύο περιπτώσεις συγκεντρώσεων. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην ενδεχόμενη εκρόφιση μέρους του υλικού που έχει προσροφηθεί μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, με αποτέλεσμα την μικρότερη ποσότητα προσροφημένου

υλικού, για μεγάλο χρόνο προσρόφησης. Επίσης, μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα, ενδεχομένως έχουν σχηματιστεί περισσότερα συσσωματώματα σωματιδίων του Au πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 και λιγότερα νανοσωματίδια διεσπαρμένα, με αποτέλεσμα τη μικρότερη αποδοτικότητα του υλικού.

Μια άλλη παράμετρος που εξετάστηκε κατά τη διάρκεια της παρασκευής των φωτοκαταλυτών ήταν η μέθοδος της αναγωγής των προσροφημένων ιόντων προς μεταλλικά σωματίδια Au. Στο Σχήμα 6.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μελέτη αυτή, για την περίπτωση της συγκέντρωσης προσρόφησης που οδήγησε στο μεγαλύτερο ρυθμό προσρόφησης, $5 \cdot 10^{-4}$ M. Παρατηρείται ότι ο διαφορετικός τρόπος αναγωγής δεν επηρεάζει ιδιαίτερα το ρυθμό παραγωγής H_2 και η απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος είναι και στις δυο περιπτώσεις, σχεδόν η ίδια.

Σχήμα 6.6 Επίδραση του τρόπου αναγωγής των ιόντων AuCl_4^{2-} μετά από την προσρόφηση από υδατικό διάλυμα Na_2AuCl_4 , για (A) 30 min και (B) 18 hrs, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης

Τέλος, για την περίπτωση του Au, μελετήθηκε και η επίδραση της διαφορετικής μεθόδου παρασκευής των υμενίων. Κάποια υμένια Au/ TiO_2 παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο των μικκυλίων, που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 4, ενώ κάποιες παράμετροι της μεθόδου αυτής μεταβλήθηκαν ώστε να βρεθεί το υλικό με τη μεγαλύτερη

φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, παρασκευάστηκε ένα διάλυμα (μικκυλίων) και πραγματοποιήθηκε η διεργασία της προσρόφησης, σε 4 υμένια TiO_2 . Σε κάθε πειραματική μέτρηση (Σχήμα 6.7) οι συνθήκες προσρόφησης ήταν διαφορετικές. Ο χρόνος προσρόφησης ήταν 30 min και η φωτοβόλση πραγματοποιήθηκε με έκθεση των δειγμάτων σε UV ακτινοβολία, εκτός από μια περίπτωση όπου η αναγωγή πραγματοποιήθηκε με θέρμανση στους 550°C . Από τις διάφορες συνθήκες παρασκευής των υλικών, όπως η προσρόφηση στο σκοτάδι και φωτοβόλση για 15 min, προσρόφηση στο σκοτάδι και θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία, προσρόφηση από διάλυμα που περιέχει μόνο H_2O και το άλας (και όχι το επιφανειακώς ενεργό μόριο, CTAC) και προσρόφηση μετά από φωτοβόλση του διαλύματος, η μέθοδος που έδωσε τα περισσότερα ικανοποιητικά αποτελέσματα ήταν κατά την προσρόφηση από το διάλυμα στο σκοτάδι για 30 min και φωτοβόλση για 15 min. Η μελέτη των συνθηκών της μεθόδου αυτής μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά αποτελέσματα, καθώς η παρουσία του τασιενεργού μορίου στο διάλυμα μπορεί να επηρεάσει το μέγεθος των μικκυλίων [234] και των τελικών σωματιδίων που παρασκευάζονται.

Σχήμα 6.7 Επίδραση των συνθηκών παρασκευής του φωτοκαταλύτη Au/TiO_2 με τη μέθοδο μικκυλίων, στο ρυθμό παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης

Η μελέτη του προσροφημένου Au στην επιφάνεια του TiO_2 πραγματοποιήθηκε με σκοπό την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών, που μεγιστοποιούν το ρυθμό παραγωγής H_2 και αυξάνουν σημαντικά την απόδοση του συστήματος, καθώς ο Au είναι ένα υλικό

ευρέως χρησιμοποιούμενο και διαθέσιμο, παρά το αυξημένο κόστος του, που χρησιμοποιείται σε πολλές (φωτο)καταλυτικές αντιδράσεις. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, όμως, έχει επικεντρωθεί στο φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂, καθώς οδηγεί στη μεγαλύτερη απόδοση και αυξάνει περισσότερο το ρυθμό της αντίδρασης.

6.3 Φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ με χρήση φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του Pt/TiO₂ είναι αρκετά μεγάλη, σε σύγκριση με άλλα χρησιμοποιούμενα υλικά. Οι μέθοδοι παρασκευής των υμενίων TiO₂ και οι μέθοδοι εναπόθεσης των μεταλλικών σωματιδίων πραγματοποιούνται σε συγκεκριμένες συνθήκες, η μεταβολή των οποίων μπορεί να βελτιώσει την φωτοκαταλυτική απόδοση, ενώ ο έλεγχος της κατάλληλης ποσότητας του μετάλλου που πρέπει να βρίσκεται πάνω στην επιφάνεια της τιτάνιας κρίνεται απαραίτητος.

6.3.1 Επίδραση των συνθηκών παρασκευής του φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂

Η εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής H₂ από τις συνθήκες παρασκευής του φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂ μελετήθηκε για διαφορετικές συγκεντρώσεις του υδατικού διαλύματος της προσρόφησης, διαφορετικούς χρόνους προσρόφησης και διαφορετικούς τρόπου αναγωγής των ιόντων μετάλλου (Pt(II)). Στην περίπτωση του ελέγχου της βέλτιστης συγκέντρωσης διαλύματος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για διάφορες συγκεντρώσεις, μεταξύ των τιμών 10⁻⁵ M και 10⁻² M. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.8, όπου απεικονίζεται ο ρυθμός παραγωγής H₂ σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης του συστήματος.

Σχήμα 6.8 Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος προσρόφησης (Na_2PtCl_4) στο ρυθμό παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων είναι (1) 10^{-5} M, (2) 10^{-4} M, (3) $5 \cdot 10^{-4}$ M, (4) $7 \cdot 10^{-4}$ M, (5) 10^{-3} M, (6) $2 \cdot 10^{-3}$ M, (7) $5 \cdot 10^{-3}$ M, (8) 10^{-2} M

Σχήμα 6.9 Μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος προσρόφησης, Na_2PtCl_4 , σε mM

Παρατηρείται ότι ο ρυθμός παραγωγής H_2 είναι αρκετά μικρός στην περίπτωση της μικρότερης συγκέντρωσης (10^{-5} M), ενώ για αύξηση της συγκέντρωσης αυτής και μεταξύ

των τιμών $10^{-4} - 10^{-3}$ M, σημειώνεται σημαντική αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης. Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε μείωση του ρυθμού, σχεδόν στο μισό της τιμής του. Τα παραπάνω αποτελέσματα περιγράφονται καλύτερα στο Σχήμα 6.9, όπου παρουσιάζεται η τιμή του μέγιστου ρυθμού, που εμφανίζεται περίπου στα 150 min ακτινοβόλησης, σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος (σε mM). Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι ο ρυθμός παραγωγής H_2 αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος προσρόφησης, Na_2PtCl_4 , και φτάνει σε μια μέγιστη τιμή για συγκέντρωση $C = 10^{-4}-10^{-3}$ M. Όταν η προσρόφηση πραγματοποιείται σε περισσότερα πυκνά διαλύματα, ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται αισθητά.

Και στην περίπτωση του Pt μελετήθηκαν οι συνθήκες παρασκευής του φωτοκαταλύτη, μεταβάλλοντας κάθε παράμετρο που μπορεί να επηρεάζει τη διεργασία της προσρόφησης. Εξετάστηκε ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων μέσα στα διαλύματα και ο διαφορετικός τρόπος αναγωγής των ιόντων για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του διαλύματος, $5 \cdot 10^{-4}$ M και 10^{-2} M.

Σχήμα 6.10 Επίδραση του χρόνου παραμονής στο διάλυμα προσρόφησης, Na_2PtCl_4 , για συγκεντρώσεις (A) $5 \cdot 10^{-4}$ M και (B) 10^{-2} M στο ρυθμό παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης. Η αναγωγή έχει πραγματοποιηθεί με ακτινοβόληση των δειγμάτων με UV ακτινοβολία, για 15 min

Στα Σχήματα 6.10A και 6.10B, παρουσιάζεται ο ρυθμός της αντίδρασης, για χρήση φωτοκαταλυτών Pt/TiO₂, που έχουν παρασκευαστεί από διαλύματα συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$

4 M και 10^{-2} M , αντίστοιχα, σε διαφορετικούς χρόνους προσρόφησης. Παρατηρείται ότι για μεγάλο χρόνο προσρόφησης, ο ρυθμός παραγωγής H_2 μειώνεται και στις δύο περιπτώσεις. Το γεγονός αυτό οφείλεται, όπως και στην περίπτωση του Au που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα, στο ενδεχόμενο πιθανής εκρόφησης του υλικού μετά το πέρασμα μεγάλου χρονικού διαστήματος καθώς και στην πιθανή παρουσία μεγάλων συσσωματωμάτων σωματιδίων Pt πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 , εμποδίζοντας την απευθείας διέγερση του ημιαγωγού.

Η επίδραση της διαφορετικής μεθόδου αναγωγής των προσροφημένων ιόντων στο ρυθμό της αντίδρασης παρουσιάζεται στα Σχήματα 6.11 και 6.12. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα ακτινοβολούμενα υμένια φωτοκαταλύτη Pt/TiO_2 οδηγούν σε μεγαλύτερο ρυθμό της αντίδρασης σε σχέση με τα υμένια που έχουν θερμανθεί σε υψηλή θερμοκρασία. Στην περίπτωση των δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί από διαλύματα, μετά από προσρόφηση για χρόνο 30 min, δεν παρατηρείται ουσιαστική μεταβολή του ρυθμού παραγωγής, καθώς ο αρχικός ρυθμός που παρατηρείται είναι σχεδόν ο ίδιος και για τις δύο περιπτώσεις, και στις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Σχήμα 6.11 Εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής H_2 από τον τρόπο αναγωγής των ιόντων Pt , που έχουν προσροφηθεί από διάλυμα συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, για δύο διαφορετικούς χρόνους προσρόφησης, παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης

Σχήμα 6.12 Εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής H_2 από τον τρόπο αναγωγής των ιόντων Pt (II), που έχουν προσροφηθεί από διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-2} M, για δύο διαφορετικούς χρόνους προσρόφησης, παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης

Παρόμοια αποτελέσματα εμφανίστηκαν και για την περίπτωση μελέτης της επίδρασης του τρόπου αναγωγής στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 χρησιμοποιώντας υμένια Pt/TiO₂, τα οποία παρασκευάστηκαν μετά από προσρόφηση από διάλυμα Na₂PtCl₄ συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-3}$ M για 2 hrs. Η ανάλυση της δομής του υλικού στην επιφάνεια των υμενίων μελετήθηκε, στο προηγούμενο κεφάλαιο, με χρήση της μεθόδου XPS.

Σχήμα 6.13 Εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής H_2 από τον τρόπο αναγωγής των ιόντων Pt (II) που έχουν προσροφηθεί από διάλυμα συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-3}$ M μετά από 2 hrs, παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης

Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.13, όπου παρατηρείται ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι σχεδόν ο ίδιος και για τις δύο περιπτώσεις, μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Η γρηγορότερη αύξηση του ρυθμού, στα πρώτα λεπτά της αντίδρασης, για την περίπτωση των θερμαινόμενων δειγμάτων, οφείλεται στην ατελή αναγωγή των ιόντων Pt(II) για την περίπτωση των ακτινοβολούμενων υμενίων. Παρόλα αυτά, η διαδικασία της αναγωγής των ιόντων μπορεί να συνεχιστεί και κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, καθώς η φωτοβόληση του συστήματος πραγματοποιείται με υπεριώδη ακτινοβολία.

Το pH του διαλύματος του Na_2PtCl_4 είναι μια ακόμα παράμετρος που μπορεί να επηρεάζει τη διεργασία της προσρόφησης υλικού πάνω στα υμένια TiO_2 και κατ'επέκταση, το ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 . Χρησιμοποιήθηκαν 3 διαλύματα σε 3 διαφορετικές τιμές pH, όξινο ($\text{pH} = 3$), φυσικό pH ($\text{pH} = 6$) και βασικό ($\text{pH} = 11$). Η προσρόφηση πραγματοποιήθηκε με τη διαδικασία που έχει ήδη αναφερθεί, για 30 min, ενώ ακολούθησε σε όλες τις περιπτώσεις αναγωγή μετά από φωτοβόληση των δειγμάτων σε λάμπα black light. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.14.

Σχήμα 6.14 Επίδραση του pH του διαλύματος Na_2PtCl_4 στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης. Οι καμπύλες αναφέρονται σε pH: (1) 3.0, (2) 6.0 και (3) 11.0

Ο μεγαλύτερος ρυθμός παρατηρήθηκε για την περίπτωση του φυσικού pH του διαλύματος (περίπου 6), ενώ ο φωτοκαταλύτης ήταν λιγότερο αποδοτικός στο βασικό pH και ακόμα λιγότερο στο όξινο pH του διαλύματος προσρόφησης. Αφού, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η επιφάνεια της τιτάνιας είναι θετικά φορτισμένη σε όξινο pH, θεωρείται αναμενόμενο ότι η ποσότητα των προσροφημένων ιόντων PtCl_4^{2-} από διαλύματα χαμηλού pH θα είναι μεγάλη. Εντούτοις, η αυξημένη συγκέντρωση του προσροφημένου υλικού οδηγεί σε αποτελέσματα παρόμοια με αυτά που περιγράφονται στο Σχήμα 6.8, για την περίπτωση των περισσότερων πυκνών διαλυμάτων. Χαμηλότερη απόδοση παρατηρήθηκε και στην περίπτωση, όπου η προσρόφηση πραγματοποιήθηκε σε υψηλές τιμές pH του διαλύματος, όπου η επιφάνεια της τιτάνιας είναι αρνητικά φορτισμένη και απωθεί τα αρνητικά ιόντα PtCl_4^{2-} . Η περίπτωση αυτή μοιάζει με τις περιπτώσεις χαμηλής συγκέντρωσης του διαλύματος, του Σχήματος 6.8, οδηγώντας σε μείωση του ρυθμού της αντίδρασης. Τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν στην περίπτωση που η προσρόφηση πραγματοποιήθηκε στο φυσικό pH του διαλύματος, δίνοντας τις μεγαλύτερες τιμές στο ρυθμό παραγωγής H_2 .

6.3.2 Επίδραση της συγκέντρωσης Pt από διάλυμα αναστρώφων μικκυλίων

Το ποσοστό του Pt μέσα στη μάζα του φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂ μπορεί να ελεγχθεί και να μεταβληθεί με τη μέθοδο των αναστρώφων μικκυλίων. Η επίδραση του ποσοστού αυτού στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 φαίνεται στο Σχήμα 6.15. Παρασκευάστηκαν φωτοκαταλύτες, με περιεκτικότητα σε Pt 0.05 – 1% κ.β. και η δραστηρότητά τους μελετήθηκε κατά την ακτινοβολήση του συστήματος με υπεριώδη ακτινοβολία, με χρήση λαμπτήρων τύπου black light. Όπως παρατηρείται από τις καμπύλες του Σχήματος, η αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου, οδηγεί και σε αύξηση του αρχικού ρυθμού της αντίδρασης, μέχρι τη συγκέντρωση 0.2%, όπου ο ρυθμός είναι μέγιστος. Περαιτέρω αύξηση της φόρτισης σε λευκόχρυσο δεν φαίνεται να οδηγεί σε βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας.

Σχήμα 6.15 Επίδραση της φόρτισης σε λευκόχρυσο των φωτοκαταλυτών Pt/TiO₂, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.15 συνοψίζονται στο διάγραμμα του Σχήματος 6.16, όπου φαίνεται καλύτερα η ακριβής εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού (που παρατηρείται περίπου στα 150 min) από το ποσοστό φόρτισης σε Pt.

Σχήμα 6.16 Μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ σε συνάρτηση με το ποσοστό φόρτισης σε Pt, από διάλυμα αναστροφών μικκυλίων

Για την περίπτωση της βέλτιστης φωτοκαταλυτικής ενεργότητας, χρησιμοποιώντας υμένα φωτοκαταλύτη 0.2% Pt/TiO₂, μελετήθηκε μια παράμετρος που μπορεί να επηρεάζει το ρυθμό της αντίδρασης. Η παράμετρος αυτή είναι ο λόγος του αριθμού των μορίων νερού προς το λόγο του αριθμού των μορίων ισοπροποξειδίου του τιτανίου ($n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{isopr})$). Ο λόγος αυτός επηρεάζει το μέγεθος των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων του TiO₂ και όσο μεγαλύτερος είναι, τόσο μεγαλύτερα είναι τα νανοσωματίδια που δημιουργούνται. Στην περίπτωση του φωτοκαταλύτη 0.2% Pt/TiO₂ που αναφέρεται στα Σχήματα 6.15 και 6.16, ο λόγος είναι ίσος με 2.25. Παρασκευάστηκαν δύο περιπτώσεις ακόμα φωτοκαταλυτών, όπου η αναλογία αυτή είναι μικρότερη, για 1 και 1.5. Πρέπει να αναφερθεί ότι έγιναν προσπάθειες παρασκευής φωτοκαταλύτη, από διάλυμα με μεγαλύτερη μοριακή αναλογία, αλλά ο αυξημένος χρόνος πήκτωσης του διαλύματος δεν επέτρεπε την ολοκλήρωση του συνολικού αριθμού εμβαιτισμών που απαιτούνται, για τη σύγκριση της απόδοσής του σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά.

Σχήμα 6.17 Επίδραση του λόγου $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{isopr})$ της μεθόδου αναστροφών μικκυλίων κατά την παρασκευή του φωτοκαταλύτη, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης

Η μείωση της αναλογίας των μορίων νερού ανά μόρια ισοπροποξειδίου του τιτανίου από 2.25 σε 1.5 οδηγεί σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας, ενώ η περαιτέρω μείωση από 1.5 σε 1 μειώνει το ρυθμό της αντίδρασης. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση το γεγονός ότι όσο μικρότερη είναι η ποσότητα του νερού μέσα στο διάλυμα των αναστρόφων μικκυλίων, τόσο μικρότερα είναι και τα σχηματιζόμενα σωματίδια. Υπάρχει, ωστόσο, μια βέλτιστη τιμή της συγκέντρωσης του νερού σε σχέση με τη συγκέντρωση του αλκοξειδίου, κάτω από την οποία δεν αυξάνει περισσότερο ο ρυθμός της αντίδρασης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η τιμή αυτή είναι ίση με 1.5.

6.4 Επίδραση κάποιων λειτουργικών παραμέτρων της αντίδρασης στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2

Η επίδραση κάποιων από τις λειτουργικές παραμέτρους της αντίδρασης παραγωγής H_2 μελετήθηκε με ακτινοβολία του συστήματος με υπεριώδη ακτινοβολία, προερχόμενη από 4 λάμπες black light. Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε, παρασκευάστηκε μετά από προσρόφηση από υδατικό διάλυμα Na_2PtCl_4 , συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ M, για 30 min και ακολούθησε αναγωγή των προσροφημένων ιόντων Pt (II) με έκθεσή τους σε υπεριώδη ακτινοβολία. Η επιλογή της συγκέντρωσης έγινε με βάση τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.9, όπου φαίνεται ότι η μικρότερη από τις συγκεντρώσεις, από τις οποίες προκύπτει η μεγαλύτερη αύξηση του ρυθμού είναι $5 \cdot 10^{-4}$ M. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η μάζα του TiO_2 , το πάχος των υμενίων (δηλαδή ο αριθμός των στρώσεων TiO_2) και το αρχικό pH του διαλύματος.

Κάτω από τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραματικών μετρήσεων, στα αέρια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν δεν υπήρχε καθόλου οξυγόνο. Αυτό ίσως να οφείλεται στο γεγονός ότι το οξυγόνο που παράγεται από την αντίδραση διάσπασης του νερού, παραμένει ροφημένο στην επιφάνεια του TiO_2 και συμμετέχει σε άλλες περαιτέρω αντιδράσεις. Επίσης, τα προϊόντα της συνολικής αντίδρασης φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης είναι το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα, και όχι το οξυγόνο. Σύμφωνα με το μηχανισμό της διεργασίας αυτής, το παραγόμενο οξυγόνο συμμετέχει σε

διάφορες ενδιάμεσες αντιδράσεις, για τον τελικό σχηματισμό των δύο παραγόμενων αερίων.

6.4.1 Επίδραση της μάζας του TiO_2

Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη μάζα του TiO_2 έγιναν με χρήση διαφορετικού αριθμού γυαλιών μικροσκοπίου με εναποτιθέμενο φωτοκαταλύτη Pt/TiO_2 . Η μάζα του TiO_2 μπορεί να μεταβληθεί και με διαφορετικό αριθμό στρώσεων του υλικού πάνω στο γυαλί, αλλά αυτή η μεταβολή αναφέρεται κυρίως στο πάχος των υμενίων, η μεταβολή του οποίου διαφοροποιεί και την ποσότητα του προσροφημένου μετάλλου πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 . Η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από το πάχος των υμενίων περιγράφεται στην επόμενη ενότητα.

Τα υμένια TiO_2 παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο, πραγματοποιώντας 6 εμβαπτισμούς σε κάθε γυαλί ενώ η διεργασία της προσρόφησης πραγματοποιήθηκε από υδατικά διαλύματα του Na_2PtCl_4 , συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ M για 30 min, ακολουθούμενη από αναγωγή των ιόντων με φωτοβόληση των δειγμάτων για 15 min με υπεριώδη ακτινοβολία. Η ακτινοβόληση του φωτοκαταλυτικού συστήματος έγινε με χρήση λαμπτήρων black light και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.18. Παρατηρείται ότι η αύξηση της μάζας του φωτοκαταλύτη οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, ενώ στις περιπτώσεις χρησιμοποίησης 3 (21mg) και 4 (28mg) γυαλιών οι ρυθμοί έχουν παρόμοιες τιμές, με μια σχετικά μικρή αύξηση για την περίπτωση των 4 γυαλιών. Η αύξηση του ρυθμού παραγωγής με αύξηση της μάζας του φωτοκαταλύτη οφείλεται στην ολόένα και μεγαλύτερη απορρόφηση των φωτονίων της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τα σωματίδια του φωτοκαταλύτη, ενώ στις δύο τελευταίες περιπτώσεις ο αριθμός των φωτονίων που απορροφώνται είναι σχεδόν ο ίδιος. Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπήρχε δυνατότητα εισαγωγής περισσότερων από 4 υμενίων φωτοκαταλύτη, λόγω της περιορισμένης γεωμετρίας του αντιδραστήρα.

Σχήμα 6.18 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη μάζα του TiO_2 για διαφορετικό αριθμό γυαλίων στον αντιδραστήρα, παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης. (1) 0.08 g/L , (2) 0.16 g/L , (3) 0.24 g/L και (4) 0.32 g/L

Ωστόσο, το πρόβλημα του ελέγχου ακόμα μεγαλύτερης μάζας φωτοκαταλύτη στο σύστημα, μπορεί να επιλυθεί με τη μελέτη του πάχους των υμενίων, καθώς όσο αυξάνει το πάχος αυξάνει και η μάζα του υλικού.

6.4.2 Επίδραση του πάχους του TiO_2

Η εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από το πάχος των υμενίων TiO_2 , δηλαδή τον αριθμό των στρώσεων, απεικονίζεται στο Σχήμα 6.19. Τα υμένια παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel με προσθήκη οξικού οξέος αλλά και με την εμπορικά διαθέσιμη τιτάνια Degussa, σε μορφή πάστας. Η εναπόθεση του Pt έγινε σε όλες τις περιπτώσεις, μετά από προσρόφηση από υδατικό διάλυμα Na_2PtCl_4 συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ M για 30 min και ακολούθησε φωτοβόληση των δειγμάτων για 15 min με υπεριώδη ακτινοβολία. Παρατηρείται και στις δύο περιπτώσεις, ότι ο ρυθμός αυξάνει με την αύξηση του αριθμού των επιστρώσεων TiO_2 .

Σχήμα 6.19 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ από τον αριθμό των εμβαπτισμών TiO₂, παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης. (1) 2.3mg/υμένιο, (2) 3.4 mg/υμένιο, (3) 5.1 mg/υμένιο, (4) 6.4 mg/υμένιο, (5) 7 mg/υμένιο, (6) 8.5 mg/υμένιο, (7) 18 mg/υμένιο, (8) 39.5 mg/υμένιο

Η αύξηση του αριθμού των στρώσεων TiO₂ οδηγεί σε συνεχώς αυξανόμενο ρυθμό παραγωγής. Το γεγονός αυτό συνδέεται άμεσα και με την προσροφημένη ποσότητα του μετάλλου στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Δηλαδή, όσο παχύτερο είναι το υμένιο, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ποσότητα Pt που έχει εναποτεθεί στην επιφάνειά του, αφού διευκολύνεται η διεργασία της προσρόφησης σε μεγάλο αριθμό εμβαπτισμών, λόγω του μεγαλύτερου πορώδους που διαθέτει το υλικό σ' αυτή την περίπτωση.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και με χρήση αδιαφανών υμενίων TiO₂ (Degussa) για διαφορετικό αριθμό στρώσεων του υλικού. Στο Σχήμα 6.20 απεικονίζεται η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από το πάχος των υμενίων TiO₂, όπου παρατηρείται, όμοια με το Σχ. 6.19, ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός στρώσεων του υλικού, η φωτοκαταλυτική διεργασία είναι ιδιαίτερα αποδοτική, αλλά δεν παρουσιάζονται πολύ έντονες διαφορές μεταξύ των διαφορετικών καμπυλών του σχήματος. Δηλαδή, ο μεγάλος αριθμός στρώσεων TiO₂ δεν αυξάνει ιδιαίτερα τη

φωτοκαταλυτική ενεργότητα του υλικού. Μια πιθανή εξήγηση μπορεί να είναι ότι τα υμένια αυτά είναι αδιαφανή, με αποτέλεσμα να μην επιτρέπουν την απορρόφηση των εκπεμπόμενων φωτονίων σε όλη τη μάζα του υλικού και η φωτοκαταλυτική διεργασία πραγματοποιείται στην επιφάνειά του.

Σχήμα 6.20 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τον αριθμό στρώσεων TiO_2 (Degussa), παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης. (A) 22 mg/υμένιο, (B) 40 mg/υμένιο, (C) 60 mg/υμένιο, (D) 85 mg/υμένιο

6.4.3 Επίδραση του pH του διαλύματος

Η επίδραση της αρχικής τιμής του pH του φωτοκαταλυόμενου διαλύματος, 50% κ.ο. αιθανόλης σε νερό, στο ρυθμό παραγωγής H_2 μελετήθηκε με χρήση φωτοκαταλύτη Pt/TiO_2 , που έχει παρασκευασθεί μετά από προσρόφηση των υμενίων TiO_2 (6 στρώσεων, με τη μέθοδο sol-gel) σε υδατικό διάλυμα Na_2PtCl_4 συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ M και ακτινοβολήση των υμενίων για 15 min με black light. Το αρχικό pH ρυθμίστηκε σε τιμές μεταξύ 2 και 11, με προσθήκη μικρών ποσοτήτων από διαλύματα HNO_3 ή $NaOH$. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.21, για τις 3 διαφορετικές τιμές του pH.

Σχήμα 6.21 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από το αρχικό pH του διαλύματος, (1) pH = 2.0, (2) pH = 8.0 και (3) pH = 11.0, παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης

Για τα πρώτα 50 λεπτά της ακτινοβολήσης, ο ρυθμός συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο και έχει τις ίδιες τιμές σε κάθε χρονική στιγμή και για τις 3 περιπτώσεις pH. Στη συνέχεια, η κάθε καμπύλη του ρυθμού φτάνει σε μια μέγιστη τιμή του ρυθμού, που είναι διαφορετική για κάθε pH. Σε pH 2, ο μέγιστος ρυθμός είναι αισθητά μικρότερος από αυτόν που παρατηρείται στο φυσικό pH του διαλύματος. Στα αλκαλικά διαλύματα, ο ρυθμός παίρνει μεγαλύτερες τιμές από τις άλλες δύο περιπτώσεις. Παρατηρείται ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης από το αρχικό pH του διαλύματος, όπως αποδεικνύεται και από το Σχήμα 6.22, όπου παριστάνονται οι τιμές του μέγιστου ρυθμού σε συνάρτηση με το pH.

Από τα σημεία του διαγράμματος, προκύπτει η εξίσωση της ευθείας, από την οποία παρατηρείται η εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού από την τιμή του pH. Ο μέγιστος ρυθμός είναι ανάλογος της ποσότητας $0.1448 \cdot \text{pH}$, όπως προκύπτει από τα δεδομένα του διαγράμματος.

Σχήμα 6.22 Επίδραση του αρχικού pH του διαλύματος στο μέγιστο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ (εξίσωση ευθείας: $Y = 0.1448 \cdot X + 3.4148$)

Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε απόλυτη συμφωνία με μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με την επίδραση του pH του διαλύματος στη φωτοκαταλυτική απόδοση, από τις οποίες προκύπτει ότι ο ρυθμός αυξάνει γραμμικά με αύξηση του pH. Σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον, αυξάνει η συγκέντρωση των ροφημένων αρνητικά φορτισμένων υδροξυλομάδων, οι οποίες βοηθούν στην αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, παγιδεύοντας τις φωτοδημιουργούμενες οπές [66, 72, 255-257], ενώ καταναλώνονται κατά την αντίδραση με τις οποίες, προσφέροντας ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του TiO₂.

6.5 Επανάκτηση και έλεγχος της δραστηρότητας των υμενίων Pt/TiO₂

Ένα σημαντικό μειονέκτημα της χρήσης TiO₂ σε διάφορες φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι ο δηλητηριασμός της επιφάνειάς του και η μείωση της φωτοκαταλυτικής του ενεργότητας σε διαδοχικούς κύκλους φωτοκατάλυσης. Η επανάκτηση του

χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη, ώστε να διατηρείται η φωτοκαταλυτική του ενεργότητα, αποτελεί μια πολύ σημαντική οικονομική παράμετρο στη χρήση του σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Εντούτοις, η διαδικασία αυτή θεωρείται εφικτή, σε αντίθεση με την προσπάθεια επανάκτησης σκόνης φωτοκαταλύτη (μετάλλου/ TiO_2), η οποία δεν είναι ιδιαίτερα εφικτή για πραγματοποίηση σε βιομηχανική κλίμακα, κυρίως λόγω του κόστους των διεργασιών διαχωρισμού (φιλτραρίσματος) αλλά και ανάκτησης του φωτοκαταλύτη.

Σχήμα 6.23 Επίδραση του αριθμού των φωτοκαταλυτικών κύκλων, για χρήση του ίδιου φωτοκαταλύτη, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραματικών μετρήσεων, με στόχο τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υμενίων Pt/TiO_2 , που έχουν παρασκευασθεί μετά από 7 εμβάπτισμούς TiO_2 με χρήση της μεθόδου sol-gel με προσθήκη οξικού οξέος και μετά από προσρόφηση από διάλυμα Na_2PtCl_4 συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, μετά από έναν αριθμό φωτοκαταλυτικών κύκλων. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μέσα από υδατικά διαλύματα αιθανόλης, σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η επιλογή της συγκέντρωσης πραγματοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς των υμενίων σε μια μικρή

συγκέντρωση (0.05% κ.ο.) και σε μια μεγάλη (50% κ.ο.). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.23 και 6.24.

Στο Σχήμα 6.23 απεικονίζεται ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 για χρήση του ίδιου φωτοκαταλύτη, χωρίς να υφίσταται καμία επεξεργασία. Οι καμπύλες (4) και (5) προκύπτουν από τη χρήση του φωτοκαταλύτη, μετά από θερμική ανόπτησή του στους $550^{\circ}C$ για 10-15 min και επαναχρησιμοποίησή του. Παρατηρείται ότι σε κάθε διαφορετικό κύκλο, ελαττώνεται η φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος, ενώ μετά την επεξεργασία του φωτοκαταλύτη σε υψηλή θερμοκρασία, το υλικό επανακτά τις επιθυμητές του ιδιότητες, ενώ απομακρύνονται από την επιφάνειά του διάφορες ανεπιθύμητες προσροφημένες ουσίες και η ενεργότητά του επανέρχεται στα επίπεδα που είχε αρχικά.

Σχήμα 6.24 Επίδραση του αριθμού των φωτοκαταλυτικών κύκλων, για χρήση του ίδιου φωτοκαταλύτη, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρουσία 0.05% κ.ο. αιθανόλης

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζεται και για την περίπτωση χρήσης μικρότερης ποσότητας αιθανόλης, 0.05% κ.ο., με τη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση η μεταβολή του ρυθμού από τον ένα κύκλο στον άλλο είναι πολύ μεγαλύτερη (για τις καμπύλες 1-3)

και η φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος μειώνεται αρκετά. Μετά την θέρμανση των υμενίων φωτοκαταλύτη (καμπύλη 4), η απόδοση του συστήματος επανέρχεται στα αρχικά επίπεδα.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η επαναφορά της μέγιστης φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος, μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της θερμικής επεξεργασίας του υλικού, σε υψηλή θερμοκρασία, ώστε να επανακτήσει τις επιθυμητές του ιδιότητες, που του επιτρέπουν τη μέγιστη αρχική φωτοκαταλυτική του ενεργότητα.

6.6 Συμπεράσματα του κεφαλαίου

Από τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο αυτό, εξάγονται διάφορα χρήσιμα συμπεράσματα, που σχετίζονται κυρίως με την αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας των υμενίων, με χρήση μετάλλων.

Από τα διάφορα μέταλλα που μελετήθηκαν, η εναπόθεση του Pt αύξησε περισσότερο από κάθε άλλο μέταλλο τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 , ενώ σημαντικοί ρυθμοί παρατηρήθηκαν και για χρήση των φωτοκαταλυτών Au/TiO_2 και Pd/TiO_2 . Η χρήση των υπόλοιπων μετάλλων βελτίωσε την απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος, αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό. Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διαφανή λεπτά υμένια TiO_2 αλλά και σε αδιαφανή στρώματα TiO_2 (Degussa) μεγαλύτερου πάχους.

Για την περίπτωση του Au, μελετήθηκαν κάποιες από τις συνθήκες που επηρεάζουν τον τρόπο παρασκευής του φωτοκαταλύτη. Από τα αποτελέσματα, προκύπτει ότι όταν η προσρόφηση πραγματοποιείται σε μικρό χρόνο (30 min), από διάλυμα μικρής συγκέντρωσης ($5 \cdot 10^{-4}$ M) και ακολουθεί αναγωγή των προσροφημένων ιόντων με φωτοβόληση των υμενίων με ακτινοβολία UV, ο φωτοκαταλύτης που παρασκευάζεται έχει την μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα σε σχέση με άλλους που μελετήθηκαν.

Η μελέτη των συνθηκών παρασκευής του μεταλλικού Pt στην επιφάνεια του TiO_2 είναι ένα αρκετά σημαντικό θέμα και τα αποτελέσματα δίνουν αρκετές πληροφορίες σχετικά με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη. Η μεταβολή του ρυθμού με τη συγκέντρωση του διαλύματος της προσρόφησης, έδειξε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση τόσο αυξάνει και ο ρυθμός, μέχρι μια

συγκεκριμένη τιμή, πάνω από την οποία, ο ρυθμός αρχίζει να ελαττώνεται. Και στην περίπτωση του Pt, ο ιδανικός χρόνος προσρόφησης είναι 30 min και ο καλύτερος τρόπος αναγωγής προσροφημένων ιόντων PtCl_4^{2-} σε μεταλλικό Pt είναι η ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία, αν και σε μερικές μετρήσεις παρατηρήθηκε ότι ο διαφορετικός τρόπος αναγωγής δεν επηρεάζει το ρυθμό της αντίδρασης. Μεγαλύτερος ρυθμός παρατηρήθηκε για την περίπτωση που η προσρόφηση έγινε από διάλυμα, στο φυσικό του pH και όχι σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον.

Το ποσοστό φόρτισης σε Pt μεταβλήθηκε και σε υμένια παρασκευασμένα με τη μέθοδο των αναστροφών μικκυλίων, όπου η επιλογή και ο έλεγχος της προσθήκης κατάλληλης ποσότητας ήταν περισσότερο εύκολα πραγματοποιήσιμη. Μεταβάλλοντας το ποσοστό του Pt, αυξάνεται και η τιμή του ρυθμού παραγωγής H_2 . Από μια κρίσιμη τιμή της συγκέντρωσης και πάνω, ο ρυθμός αρχίζει να μειώνεται. Για την περίπτωση των υμενίων που οδήγησαν στο μεγαλύτερο ρυθμό (0.2% κ.β. Pt), μελετήθηκε η μοριακή αναλογία του νερού προς το ισοπροποξειδίο και η μεταβολή της έδειξε ότι ο μεγαλύτερος ρυθμός παρατηρείται σε αναλογία $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{isopr}) = 1.5$, από την οποία τα σωματίδια που προκύπτουν έχουν ενδεχομένως το ιδανικό μέγεθος, που τους επιτρέπει την αποτελεσματικότερη δράση τους σε σχέση με τα υπόλοιπα.

Με χρήση φωτοκαταλυτών Pt/TiO₂, οι οποίοι παρασκευάστηκαν μετά από προσρόφηση των υμενίων TiO₂, με 6 εμβαπτισμούς, από υδατικό διάλυμα Na_2PtCl_4 συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ M και φωτοβολήση με black light, μελετήθηκαν κάποιες από τις λειτουργικές παραμέτρους που επηρεάζουν την αντίδραση παραγωγής H_2 . Από τη μελέτη της επίδρασης της μάζας του φωτοκαταλύτη, προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο ρυθμός αυξάνει με αύξησή της, όχι όμως σημαντικά για μάζα μεγαλύτερη από μια τιμή. Η επίδραση της μάζας μπορεί να μελετηθεί και μέσω της μεταβολής του πάχους του υμενίου. Στην περίπτωση αυτή, εκτός από το πάχος μεταβάλλεται και η ποσότητα του προσροφημένου Pt στην επιφάνεια των υμενίων. Η αύξηση του πάχους οδήγησε σε ολοένα αυξανόμενο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , για περιπτώσεις διαφανών λεπτών υμενίων. Για χρήση αδιαφανών υμενίων TiO₂ παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του πάχους δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές στη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του υλικού, κυρίως λόγω της περιορισμένης δυνατότητας των υμενίων να απορροφήσουν τα φωτόνια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Τέλος, ο μεγαλύτερος ρυθμός παρατηρήθηκε σε

αλκαλικά διαλύματα, δηλαδή μετά τη ρύθμιση του αρχικού pH του διαλύματος σε υψηλό, λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης ιόντων OH^- , σ' αυτή την περίπτωση, που επιδρούν θετικά στο μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. Επίδραση της προσθήκης αλκοολών στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2

Η φωτοκαταλυτική διεργασία που οδηγεί στην αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων, με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου μπορεί να ονομαστεί «φωτοκαταλυτική αναμόρφωση». Οι φωτοαναμορφωμένες ενώσεις μπορεί να είναι συστατικά αποβλήτων ή προϊόντα επεξεργασίας της βιομάζας. Η διεργασία αυτή καθώς και ο μηχανισμός της έχει ήδη περιγραφεί στο Κεφάλαιο 2. Μια ομάδα τέτοιων ενώσεων, που μπορεί να συμμετέχουν στα αντιδρώντα αυτής της διεργασίας με αρκετά μεγάλη απόδοση, είναι οι αλκοόλες. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι αλκοόλες διαδραματίζουν το ρόλο των θυσιαστήριων ενώσεων, παγιδεύοντας τις οπές, ενώ ταυτόχρονα αποικοδομούνται, παράγοντας χρήσιμα προϊόντα.

Στην παρούσα εργασία, έχει διαπιστωθεί ότι απουσία των αλκοολών δεν παρατηρείται παραγωγή υδρογόνου, ενώ και η παρουσία του νερού κρίνεται απαραίτητη για την δυνατότητα πραγματοποίησης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Στο κεφάλαιο αυτό, μελετάται το είδος της προστιθέμενης αλκοόλης στο νερό και η μεταβολή του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου σε σχέση με αυτό. Για χρήση της αλκοόλης που οδηγεί στην περισσότερο αποδοτική διεργασία, γίνονται μετρήσεις σχετικά με τη συγκέντρωσή της στο διάλυμα με σκοπό την εύρεση της συγκέντρωσης, στην οποία ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 γίνεται μέγιστος. Επίσης, μελετάται το αρχικό pH του διαλύματος και η μάζα (το πάχος) των υμενίων του χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη για διάφορες τιμές της συγκέντρωσης. Τέλος, παρουσιάζονται και κάποια αποτελέσματα από τις μετρήσεις του παραγόμενου CO_2 κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

7.1 Φωτοκαταλυτική αναμόρφωση των αλκοολών

Η αντίδραση της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης των αλκοολών, με παραγωγή υδρογόνου μελετήθηκε με προσθήκη αιθανόλης σε συγκέντρωση 0.05% κ.ο.. Ο ρυθμός

παραγωγής H_2 παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.1, σαν συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης.

Σχήμα 7.1 Ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , για χρήση φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂ και 0.05% κ.ο. αιθανόλης

Όπως παρατηρείται, ο ρυθμός αυξάνει αρχικά κατά τα 200 πρώτα λεπτά της αντίδρασης, μέχρι να φτάσει σε μια μέγιστη τιμή 0.6 $\mu\text{mole } H_2/\text{min}$ σε χρόνο 250 min. Στη συνέχεια, ο ρυθμός αρχίζει να μειώνεται σταδιακά μέχρι να πέσει σε μια σταθερή τιμή μετά από αρκετά μεγάλο χρόνο ακτινοβολήσης. Η αιθανόλη, όπως έχει ήδη αναφερθεί, απομακρύνει τις φωτοπαραγόμενες οπές αντιδρώντας με αυτές, εμποδίζοντας μ' αυτό τον τρόπο την αντίδραση επανασύνδεσης των παραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών. Η διεργασία αυτή παριστάνεται με βάση την αντίδραση:

Ο έλεγχος της αποδοτικότητας της παραπάνω φωτοκαταλυτικής διεργασίας γίνεται με βάση τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης του συστήματος. Στο σύστημα του Σχ. 7.1, ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής H_2 που παρατηρήθηκε, για συγκέντρωση αιθανόλης 8.5 mM (0.05% κ.ο.), ήταν 0.6 $\mu\text{mole}/\text{min}$. Αφού η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη στο διάλυμα ήταν 0.32 g/L (δηλαδή 28 mg σε 85 ml διαλύματος), ο μέγιστος ρυθμός ανά μονάδα συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη ήταν 1.875 $\mu\text{mole}/\text{min}/(\text{g}/\text{L})$. Ένα σημαντικό

πλεονέκτημα του συστήματος αυτού είναι ότι οι μετρήσεις του ρυθμού παραγωγής πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας μια φωτεινή πηγή χαμηλής ισχύος, ενώ αξιοποιήθηκε σχεδόν όλη η προσπίπτουσα ακτινοβολία για τη διέγερση του φωτοκαταλύτη. Η σύγκριση με αποτελέσματα άλλων ερευνητικών ομάδων μπορεί να γίνει με τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας παραγωγής H_2 [258-261].

Ο ορισμός της κβαντικής απόδοσης αναφέρεται στον αριθμό των παραγόμενων ηλεκτρονίων στη μονάδα του χρόνου προς τον αριθμό των φωτονίων που προσπίπτουν στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη στη μονάδα του χρόνου. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, με ρυθμό $0.6 \mu\text{mole/min}$, ο συνολικός αριθμός των παραγόμενων ηλεκτρονίων θα είναι $n_e = 2 * 0.6 * 10^{-6} * N / 60$ ηλεκτρόνια/sec, όπου N είναι ο αριθμός του Avogadro. Έτσι, $n_e = 0.12 * 10^{17}$ e/s. Η ένταση της ακτινοβολίας του συστήματος, όπως έχει μετρηθεί με ψηφιακό όργανο μέτρησης, βρέθηκε να είναι 0.80 mW/cm^2 στη θέση που βρίσκεται ο φωτοκαταλύτης. Η ολική επιφάνεια των υμενίων του φωτοκαταλύτη ήταν $8 * 12.25$, δηλαδή 98 cm^2 . Συνεπώς, η συνολική ισχύς της ακτινοβολίας υπολογίστηκε ίση με 78 mW . Ο αριθμός των απορροφούμενων φωτονίων στη μονάδα του χρόνου ήταν $n_p = 0.078 * \lambda/h c$, όπου λ είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, h είναι η σταθερά του Planck και c είναι η ταχύτητα του φωτός. Έτσι, προκύπτει ότι $n_p = 1.4 * 10^{17}$ ph/s. Η ένταση της ακτινοβολίας μετρήθηκε επίσης και με χημική ακτινομετρία και βρέθηκε ότι ο ρυθμός ροής των φωτονίων είναι $2.4 * 10^{17}$ φωτόνια/s. Η τιμή που προκύπτει από τη μέτρηση της ισχύος με χρήση του ψηφιακού ακτινομέτρου είναι περισσότερο αντιπροσωπευτική, αφού η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στη θέση που βρίσκεται ο φωτοκαταλύτης.

Η συνολική κβαντική απόδοση του συστήματος, όπως προκύπτει από τα παραπάνω, είναι $\phi = n_e/n_p = 8.6 \%$. Η τιμή αυτή εκφράζει το συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων που παράγονται ανά 100 φωτόνια που απορροφώνται από το φωτοκαταλύτη. Η ισοδύναμη κβαντική απόδοση για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή μοριακού υδρογόνου είναι $\phi (H_2) = 4.3\%$. Οι τιμές αυτές είναι σχετικά μικρές, γεγονός που οφείλεται κυρίως στη μικρή συγκέντρωση της αιθανόλης που προστίθεται στο σύστημα. Στις επόμενες παραγράφους, περιγράφονται συστήματα με σημαντικά μεγαλύτερη συγκέντρωση, όπου και ο μέγιστος

ρυθμός παραγωγής H_2 ήταν μεγαλύτερος ενώ παρουσιάζονται διαφορετικές τιμές της κβαντικής απόδοσης.

Μια ακόμα χρήσιμη μέθοδος υπολογισμού της απόδοσης του συστήματος είναι η εκτίμηση της αποτελεσματικότητάς του κατά την μετατροπή ενέργειας (energy conversion efficiency). Κατά το σχηματισμό του νερού, σύμφωνα με την αντίδραση

παράγεται ενέργεια 285.8 kJ/mol [124]. Η ποσότητα της ενέργειας που αποθηκεύεται σε μορφή H_2 δίνεται από τον τύπο

$$\text{Αποθηκευμένη ενέργεια} = (\text{παραγόμενα mol } H_2) * \Delta H_c \quad (7.3)$$

Για την τιμή του μέγιστου ρυθμού, 0.6 $\mu\text{mole/min}$, που μετρήθηκε σε διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσης 0.5 M, η συνολική ενέργεια που αποθηκεύεται ανά μονάδα χρόνου, δηλαδή η ισχύς, υπολογίστηκε ίση με 0.006 J/s (0.006 W). Από τη σύγκριση της τιμής αυτής με την ισχύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που απορροφάται από το φωτοκαταλύτη (78 mW), προκύπτει ότι η απόδοση της μετατροπής φωτονικής σε χημική ενέργεια είναι $0.006/0.078 = 0.076 = 7.6\%$.

Ο έλεγχος των αποδόσεων αυτών πραγματοποιήθηκε και σε άλλα συστήματα, χρησιμοποιώντας διαφορετικά είδη αλκοολών και διαφορετικές συγκεντρώσεις. Αφού, ο αριθμός των απορροφούμενων φωτονίων από το φωτοκαταλύτη είναι σταθερός, όπως προκύπτει και από τις δύο περιπτώσεις μέτρησης ($1.4 \cdot 10^{17}$ ph/s στη μια περίπτωση και $2.4 \cdot 10^{17}$ ph/s στην άλλη περίπτωση), κρίνεται απαραίτητη η εύρεση και η εφαρμογή ενός συστήματος που μεγιστοποιεί το συνολικό αριθμό των παραγόμενων ηλεκτρονίων στη μονάδα του χρόνου, δηλαδή το μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης.

7.2 Επίδραση του είδους της αλκοόλης

Η φωτοκαταλυτική παραγωγή μοριακού υδρογόνου, χρησιμοποιώντας νανοκρυσταλλικά υμένια φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂, μελετήθηκε κατά την προσθήκη αλκοολών μικρού μήκους αλυσίδας. Οι αλκοόλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η μεθανόλη, η αιθανόλη, η ισο-προπανόλη και η βουτανόλη, σε συγκέντρωση 5% κ.ο. μέσα στο διάλυμα (1.98 M για τη μεθανόλη, 1.38 M για την αιθανόλη, 1.06 M για την

ισο-προπανόλη και 0.83 M για τη βουτανόλη). Στο Σχήμα 7.2 παρουσιάζονται οι ρυθμοί παραγωγής H_2 για κάθε χρησιμοποιούμενη αλκοόλη.

Σχήμα 7.2 Εξάρτηση του φωτοκαταλυτικού ρυθμού παραγωγής H_2 από το είδος της αλκοόλης για προσθήκη (1) μεθανόλης, (2) αιθανόλης, (3) ισο-προπανόλης και (4) βουτανόλης, σε συγκέντρωση 5% κ.ο.

Ο μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής H_2 παρατηρείται στην περίπτωση της αιθανόλης, σε αντίθεση με αρκετές μελέτες που έχουν γίνει, από τις οποίες προκύπτει ότι η μεθανόλη θεωρείται η περισσότερο αποδοτική αλκοόλη [58]. Στο Σχ. 7.2 απεικονίζεται ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης, για τα πρώτα 300 λεπτά ακτινοβολήσης. Για όλες τις περιπτώσεις των χρησιμοποιούμενων αλκοολών, ο ρυθμός αυξάνει αρχικά με το χρόνο ακτινοβολήσης και φτάνει σε μια μέγιστη τιμή (plateau), η οποία είναι διαφορετική σε κάθε περίπτωση.

Στον πίνακα 7.1 παρουσιάζονται οι μέγιστοι ρυθμοί και οι τιμές των κβαντικών αποδόσεων, για κάθε αλκοόλη. Παρατηρείται ότι οι κβαντικές αποδόσεις όλων των συστημάτων 5% κ.ο. αλκοόλης έχουν τιμές μεταξύ 18 και 40%, για τις περιπτώσεις των μέγιστων ρυθμών παραγωγής H_2 , που παρατηρούνται μετά από 150 min φωτοβολήσης.

αλκοόλη (5% κ.ο.)	μέγιστος ρυθμός ($\mu\text{mole H}_2 / \text{min}$)	κβαντική απόδοση, ϕ
αιθανόλη	2,8	0,4
ισο-προπανόλη	2,3	0,33
βουτανόλη	1,97	0,2
μεθανόλη	1,75	0,18

Πίνακας 7.1 Μέγιστοι ρυθμοί και κβαντικές αποδόσεις των φωτοκαταλυτικών συστημάτων αλκοόλης-νερού (5%-95% κ.ο.)

Σε μεγαλύτερους χρόνους, είναι πιθανή η μεγαλύτερη δράση και αποδοτικότητα της μεθανόλης, οδηγώντας σε μεγαλύτερο ρυθμό ή μεγαλύτερη συνολικά παραγόμενη ποσότητα H_2 , όπως παρατηρείται στο Σχήμα 7.3. Για αυτή την περίπτωση, παρασκευάστηκαν διαλύματα ίδιας συγκέντρωσης σε αλκοόλη, ίση με 10 mM, δηλαδή διαφορετικών ποσοτήτων (όγκων, σε ml) των αντιδραστηρίων.

Σχήμα 7.3 Εξάρτηση του φωτοκαταλυτικού ρυθμού παραγωγής H_2 από το είδος της αλκοόλης, σε συγκέντρωση 10 mM

Παρατηρείται ότι ενώ στα πρώτα λεπτά της αντίδρασης (300 min), οι ρυθμοί έχουν παρόμοιες τιμές, η παρουσία της αιθανόλης οδηγεί στη μεγαλύτερη αύξηση του ρυθμού. Για μεγαλύτερους χρόνους ακτινοβολήσης η μείωση του ρυθμού πραγματοποιείται πιο αργά για τη μεθανόλη ενώ ο ρυθμός πέφτει σχετικά γρήγορα παρουσία της αιθανόλης και ακόμη γρηγορότερα για την περίπτωση της ισο-προπανόλης. Συνεπώς, η χρήση της μεθανόλης δεν φαίνεται να αυξάνει ιδιαίτερα τον αρχικό ρυθμό της αντίδρασης και τη μέγιστη τιμή του, αλλά έχει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα σε μεγάλους χρόνους ακτινοβολήσης, σε σύγκριση με άλλες χρησιμοποιούμενες αλκοόλες.

Σε ένα σύστημα αλκοόλης – νερού, θεωρείται περισσότερο σταθερή η κατάσταση όταν οι φωτοπαραγόμενες οπές αντιδρούν με αυτό που έχει το μεγαλύτερο (ψηλότερο) ενεργειακό επίπεδο δότη σε σύγκριση με αυτό του νερού. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί από τους Kawai et al. [262,263], η διαφορετική συμπεριφορά του κάθε συστήματος μπορεί να εξηγηθεί με βάση τις τιμές των ενεργειακών δυναμικών οξείδωσης της κάθε ουσίας (μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπροπανόλη, νερό). Σύμφωνα με τις μελέτες αυτές, η αντίδραση των αλκοολών με τις φωτοπαραγόμενες οπές, που βρίσκονται στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού ευνοείται για την περίπτωση της αιθανόλης και της ισοπροπανόλης και όχι τόσο για την περίπτωση της μεθανόλης.

Στην περίπτωση του μίγματος μεθανόλης – νερού, όπου τα δυναμικά των ζωνών σθένους βρίσκονται στο ίδιο περίπου επίπεδο, οι οπές αντιδρούν τόσο με τα μόρια της μεθανόλης όσο και με τα μόρια του νερού. Στις άλλες περιπτώσεις, όπως είναι αυτή της αιθανόλης και της ισο-προπανόλης, όπου το ενεργειακό τους επίπεδο βρίσκεται ψηλότερα από αυτό του νερού, οι οπές αντιδρούν εκλεκτικά με την αλκοόλη.

7.3 Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης

Η εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση της προστιθέμενης αλκοόλης, μελετήθηκε για την περίπτωση της αιθανόλης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.4. Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις ήταν νανοκρυσταλλικά υμένια Pt/TiO_2 , συνολικής

ποσότητας καταλύτη ίσης με 0.32 g/L. Ο Pt προσροφήθηκε από διάλυμα συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ M και η αναγωγή έγινε με υπεριώδη ακτινοβολία (black light).

Σχήμα 7.4 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ από τη συγκέντρωση της αιθανόλης στο διάλυμα

Σε όλες τις περιπτώσεις, που παρουσιάζονται στο Σχήμα, ο ρυθμός παραγωγής αυξάνει με το χρόνο ακτινοβολήσης και φτάνει σε μια μέγιστη τιμή, παραμένοντας για αρκετή ώρα σε αυτή. Με την αύξηση της συγκέντρωσης από 1% σε 80% αυξάνει διαρκώς τόσο ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης όσο και ο μέγιστος ρυθμός. Ο μεγαλύτερος ρυθμός εμφανίζεται στην περίπτωση της 80% κ.ο. αιθανόλης στο διάλυμα και είναι 5.2 μmole/min. Αρκετά σημαντική ποσότητα υδρογόνου ανιχνεύτηκε και στην περίπτωση μελέτης του διαλύματος 100% κ.ο. αιθανόλης, αλλά η απόδοση ήταν μικρότερη από εκείνη της συγκέντρωσης 80% κ.ο.. Σε αυτές τις συγκεντρώσεις της αιθανόλης στο διάλυμα, η μελέτη της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε για σχετικά μικρούς χρόνους ακτινοβολήσης (300-350 min), καθώς ενδιαφέρει περισσότερο η αύξηση του αρχικού ρυθμού της αντίδρασης και η μέγιστη τιμή του. Οι συγκεντρώσεις είναι αρκετά υψηλές, γι'αυτό η κατανάλωση της αιθανόλης αναμένεται να ολοκληρωθεί μετά από αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα.

Πραγματοποιήθηκαν και κάποιες πειραματικές μετρήσεις που δείχνουν τη μεταβολή του ρυθμού σε διαφορετικές μικρές συγκεντρώσεις αιθανόλης, με τιμές από 0.004% κ.ο. έως 0.05% κ.ο. και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.5.

Σχήμα 7.5 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση της αιθανόλης στο διάλυμα

Παρατηρείται ότι για αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης μεταξύ των τιμών 0.004% και 0.05% (0.8 mM – 10 mM), αυξάνει ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης καθώς και η μέγιστη τιμή του. Μετά από περίπου 300 min ακτινοβολήσης, ο ρυθμός μειώνεται προοδευτικά σε συνάρτηση με το χρόνο. Από τη σύγκριση των καμπυλών για 0.02% (4 mM) και 0.05% (10 mM) παρατηρείται ότι ο ρυθμός μειώνεται πολύ πιο αργά στη συγκέντρωση 4 mM ενώ η μέγιστη τιμή του (0.25 $\mu\text{mole}/\text{min}$) είναι σχεδόν η μισή από αυτή στην περίπτωση των 10 mM αιθανόλης (0.44 $\mu\text{mole}/\text{min}$).

Από τα δεδομένα των δύο Σχημάτων, προκύπτει το Σχήμα 7.6, στο οποίο παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής H_2 στη μέγιστη τιμή του, δηλαδή μετά από τα πρώτα 150 min ακτινοβολήσης, σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της αιθανόλης. Πρέπει να σημειωθεί ότι απουσία αιθανόλης στο διάλυμα δεν ανιχνεύτηκε καθόλου H_2 , αλλά αρκεί ακόμα και μια πολύ μικρή ποσότητα αιθανόλης (π.χ. 0.8 mM) για να προκληθεί μια ουσιαστική μεταβολή του ρυθμού. Με την αύξηση της συγκέντρωσης της

αιθανόλης, αυξάνει προοδευτικά ο μέγιστος ρυθμός, η αύξηση όμως αυτή γίνεται μικρότερη, για συγκεντρώσεις μεταξύ 20 και 80 % κ.ο..

Σχήμα 7.6 Μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, που μετρήθηκε στα 150 min ακτινοβολήσης, σε συνάρτηση με το ποσοστό κ.ο. της χρησιμοποιούμενης αιθανόλης

Η σπουδαιότερη πληροφορία που προκύπτει από το διάγραμμα αυτό είναι ότι ενώ απουσία της αιθανόλης δεν ανιχνεύεται καθόλου H₂, μόλις μια μικρή συγκέντρωσή της στο διάλυμα είναι ικανή να αυξήσει γρήγορα το ρυθμό παραγωγής H₂. Το γεγονός αυτό πηγάζει από το ότι η αιθανόλη δρα σαν θυσιαζόμενη ένωση για τη φωτοκαταλυτική διεργασία, παγιδεύοντας τις οπές, ενώ αντιδρά με αυτές σύμφωνα με την αντίδραση:

και εμποδίζοντας την επανασύνδεσή τους με τα ηλεκτρόνια. Αλλά και το νερό δρα σαν θυσιαζόμενη ένωση, αντιδρώντας με τις οπές:

Για την περίπτωση της συγκέντρωσης, στην οποία εμφανίστηκε ο μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής H₂, δηλαδή παρουσία 80 % κ.ο. αιθανόλης, υπολογίστηκε το μέγεθος της κβαντικής απόδοσης. Ο μέγιστος ρυθμός σ' αυτή την περίπτωση ήταν 5.2 μmole H₂/min και αφού η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη παραμένει η ίδια σε όλες τις μετρήσεις (0.32 g/L), προκύπτει ότι ο μέγιστος ρυθμός είναι 16 μmole H₂/min ανά g/L του φωτοκαταλύτη. Η τιμή αυτή είναι αρκετά υψηλή, σε σύγκριση με μετρήσεις που

έχουν γίνει από άλλες ερευνητικές ομάδες [258-261]. Η συνολική κβαντική απόδοση που υπολογίστηκε για το σύστημα αυτό, ήταν $\phi = n_e / n_p = 74\%$. Από αυτή την τιμή προκύπτει ότι για κάθε 100 φωτόνια που απορροφώνται από το φωτοκαταλύτη, παράγονται 74 ηλεκτρόνια, δηλαδή 37 μόρια H_2 . Επίσης, υπολογίστηκε και η απόδοση της μετατροπής της ενέργειας των φωτονίων σε χημική και βρέθηκε ίση με 32 %. Οι τιμές αυτών των αποδόσεων υποδεικνύουν ένα ιδιαίτερα αποδοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα, στο οποίο βελτιστοποιείται η χρήση του φωτοκαταλύτη σε μορφή νανοκρυσταλλικών υμενίων κατά τη διέγερσή τους με ακτινοβολία ενέργειας ίσης με το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 .

Για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης, 0.1% και 0.2% κ.ο., μετρήθηκε ο ρυθμός παραγωγής H_2 με χρήση φωτοκαταλυτικών υμενίων Pt/TiO_2 , όπου το TiO_2 είναι η εμπορικά χρησιμοποιημένη Degussa, σε μορφή πάστας, για 3 στρώσεις, με μάζα ίση με 140 mg συνολικά για τα 4 γυαλιά. Όπως παρατηρείται, ο ρυθμός αυξάνεται και φτάνει σε μία μέγιστη τιμή, στον ίδιο χρόνο και για τις δύο περιπτώσεις (0.93 $\mu mole H_2/min$ για 0.1% σε αιθανόλη και 1.26 $\mu mole H_2/min$ για 0.2%). Και στην περίπτωση χρήσης των υμενίων αυτών, η αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού παραγωγής H_2 καθώς και σε μεγαλύτερη συνολικά παραγόμενη ποσότητα H_2 , που είναι κάτι αναμενόμενο λόγω της διαφοράς στην ποσότητα του καταναλισκόμενου υλικού. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.7.

Σχήμα 7.7 Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , για χρήση φωτοκαταλύτη Pt/TiO_2 (TiO_2 : Degussa σε υμένια)

7.4 Επίδραση της συγκέντρωσης της μεθανόλης

Η μελέτη της εξάρτησης του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση της μεθανόλης στο διάλυμα πραγματοποιήθηκε με χρήση νανοκρυσταλλικών υμενίων Pt/TiO_2 , παρασκευασμένων με τον ίδιο τρόπο που έχει περιγραφεί παραπάνω, συγκέντρωσης 0.32 g/L. Οι πειραματικές μετρήσεις έγιναν για συγκεντρώσεις της μεθανόλης από 1% (0.25 M) έως 80% κ.ο. (σχεδόν 20 M) και η μεταβολή του ρυθμού παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.8.

Σχήμα 7.8 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση της προστιθέμενης μεθανόλης στο διάλυμα

Παρατηρείται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης της μεθανόλης, αυξάνει και ο ρυθμός παραγωγής H_2 ενώ για συγκέντρωση 80% κ.ο. εμφανίζει τη μέγιστη τιμή του, η οποία αυξάνει συνεχώς με το χρόνο ακτινοβολήσης. Από τα δεδομένα του σχήματος αυτού προκύπτει το Σχήμα 7.9, όπου παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής H_2 που εμφανίζεται στα πρώτα 150 min της ακτινοβολήσης σε συνάρτηση με το ποσοστό της μεθανόλης. Για την περίπτωση της συγκέντρωσης 80% κ.ο. μεθανόλης, όπου παρατηρήθηκε και ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής H_2 , υπολογίστηκε η κβαντική απόδοση του συστήματος. Ο μέγιστος ρυθμός, που παρατηρήθηκε μετά από 150 min φωτοβολήσης ήταν 3.91 $\mu\text{mole } H_2/\text{min}$ και ο αριθμός των παραγόμενων ηλεκτρονίων

ανά μονάδα χρόνου βρέθηκε ότι είναι $n_e = 0.782 \cdot 10^{17}$ e/s. Η συνολική κβαντική απόδοση που υπολογίστηκε για το σύστημα αυτό είναι $\phi = n_e / n_p = 0.56$. Από την τιμή αυτή συμπεραίνεται ότι για κάθε 100 φωτόνια που προσπίπτουν και απορροφώνται από το TiO_2 , παράγονται 56 ηλεκτρόνια, δηλαδή 28 μόρια H_2 .

Σχήμα 7.9 Μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 που μετρήθηκε στα πρώτα 150 min της ακτινοβολήσης, σε συνάρτηση με το ποσοστό κ.ο. της χρησιμοποιούμενης μεθανόλης

Η αύξηση της συγκέντρωσης της μεθανόλης οδηγεί σε αύξηση του μέγιστου ρυθμού, ενώ για τις δύο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η τιμή του μέγιστου ρυθμού δε μεταβάλλεται σημαντικά. Από τη σύγκριση των δύο χρησιμοποιούμενων αλκοολών στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις, προκύπτει το Σχήμα 7.10, όπου φαίνεται ότι η διαφορά στο ρυθμό για τις δύο αλκοόλες σε μεγάλες συγκεντρώσεις (40% και 80% κ.ο.) είναι μικρότερη απ'ότι σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Τόσο η αιθανόλη όσο και η μεθανόλη συμπεριφέρονται με ανάλογο τρόπο και οι καμπύλες του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 έχουν παρόμοια μορφή.

Σχήμα 7.10 Σύγκριση των ρυθμών φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ για χρήση αιθανόλης (EtOH) και μεθανόλης (MeOH) σε διαφορετικά ποσοστά: (1) 95% H₂O - 5% MeOH, (2) 95% H₂O - 5% EtOH, (3) 60% H₂O - 40% MeOH, (4) 60% H₂O - 40% EtOH, (5) 20% H₂O - 80% MeOH, (6) 20% H₂O - 80% EtOH

7.5 Επίδραση του pH του διαλύματος

Η εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ μελετήθηκε και παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, όπου μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική ενεργότητα των υμενίων Pt/TiO₂ για συγκέντρωση 50% κ.ο. αιθανόλης σε 3 διαφορετικές τιμές του pH.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για μικρότερη συγκέντρωση αιθανόλης, ώστε να ολοκληρωθεί η διεργασία της αποικοδόμησης της και να αποτυπωθούν οι διαφορές στις καμπύλες μεταξύ των 3 διαφορετικών διαλυμάτων. Η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε με προσθήκη πυκνού διαλύματος HNO₃ (για όξινο pH) και NaOH (για βασικό pH). Η συμπεριφορά του συστήματος είναι παρόμοια σε σχέση με αυτή που έχει ήδη περιγραφεί (κεφάλαιο 6) και παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.11.

Σχήμα 7.11 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από το αρχικό pH του διαλύματος, παρουσία 0.02% κ.ο. αιθανόλης

Για τα πρώτα 50-100 λεπτά φωτοβόλησης, ο ρυθμός της αντίδρασης βρίσκεται σχεδόν στα ίδια επίπεδα και για τις 3 περιπτώσεις. Η κάθε καμπύλη του ρυθμού φτάνει σε ένα μέγιστο, το οποίο είναι διαφορετικό για κάθε μια περίπτωση. Σε όξινο pH, ο μέγιστος ρυθμός είναι αρκετά μικρότερος από αυτόν που παρατηρήθηκε στο φυσικό pH του διαλύματος ενώ σε βασικό pH, ο ρυθμός παίρνει πολύ μεγαλύτερες τιμές και από τις δύο περιπτώσεις. Σε μεγαλύτερους χρόνους ακτινοβόλησης, παρατηρείται γρηγορότερη πτώση του ρυθμού για τις περιπτώσεις των ρυθμιζόμενων pH (2 και 10) ενώ στο φυσικό pH του διαλύματος, ο ρυθμός μειώνεται αλλά με μικρότερη ταχύτητα.

Παρατηρείται, όπως και στην περίπτωση της ενότητας 6.4.3 του προηγούμενου κεφαλαίου, ότι υπάρχει καθαρά γραμμική εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από το αρχικό pH του διαλύματος, όπως αποδεικνύεται και από το Σχήμα 7.12. Από την εξίσωση της ευθείας που προκύπτει, με βάση τα δεδομένα του σχήματος, ο μέγιστος ρυθμός φαίνεται να είναι ανάλογος με την ποσότητα $0.0188 \cdot \text{pH}$.

Σχήμα 7.12 Επίδραση του αρχικού pH του διαλύματος στο μέγιστο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ (εξίσωση ευθείας: $Y=0.0188 * X + 0.1308$)

Η συμπεριφορά αυτή έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με την επίδραση του αρχικού pH στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, από τις οποίες φαίνεται ότι ο ρυθμός αυξάνει γραμμικά με την αύξηση του αρχικού pH [66,72,255-257]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η ευνοϊκή συμπεριφορά του συστήματος σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον αποδίδεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση των ιόντων OH⁻ είναι τότε μεγάλη, γι' αυτό και γίνεται καλύτερη σάρωση των οπών και παρεμποδίζεται η επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών.

7.6 Επίδραση του πάχους των υμενίων

Η επίδραση του πάχους των υμενίων TiO₂, που συνδέεται με τον αριθμό των στρώσεων, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ μελετήθηκε για χρήση αιθανόλης σε συγκέντρωση 0.01% κ.ο. (1.7 mM) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.13. Όπως παρατηρείται, η αύξηση του αριθμού εμβαπτισμών οδηγεί σε αύξηση του συνολικού ρυθμού παραγωγής H₂. Ο ρυθμός αυξάνεται αρχικά και φτάνει σε μια μέγιστη τιμή, που είναι η ίδια και για τις δύο περιπτώσεις (0.33 μmole/min) για τα πρώτα 200-250 min ακτινοβολήσης. Σε μεγαλύτερους χρόνους, η τιμή του ρυθμού μειώνεται

σχετικά γρήγορα για την περίπτωση του μικρότερου πάχους (6 στρώσεις, 0.32 g/L), και κατά συνέπεια μικρότερης μάζας, των υμενίων, ενώ για την περίπτωση των πολλών εμβαπτισμών (30 στρώσεις, 1.85 g/L), ο ρυθμός διατηρεί μια σχεδόν σταθερή τιμή ακόμα και μετά από 40 ώρες ακτινοβολήσης.

Σχήμα 7.13 Επίδραση του πάχους των υμενίων TiO₂ στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, παρουσία 0.01 % κ.ο. αιθανόλης

Τα αποτελέσματα αυτά εξηγούνται με βάση το γεγονός ότι η αύξηση του πάχους συνεπάγεται και αύξηση του πορώδους του υλικού και κατά συνέπεια αύξηση του αριθμού των καταλυτικών ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του TiO₂. Για μεγαλύτερο πάχος του υμενίου, μπορεί να προσροφάται περισσότερη ποσότητα Pt πάνω στο υμένιο, οπότε η διεργασία γίνεται περισσότερο αποδοτική, λόγω της εντονότερης παρεμπόδισης της αντίδρασης επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και οπών.

7.7 Παραγωγή αερίου CO₂ κατά τη φωτοκαταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης

Εκτός από το παραγόμενο H₂, όπως περιγράφεται από την αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης, προκύπτει και CO₂. Στην εργασία αυτή, έγιναν κάποιες προκαταρκτικές μετρήσεις του παραγόμενου CO₂ και τα αποτελέσματα περιγράφονται

παρακάτω, όπου μπορεί να γίνει μια πρώτη εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της αιθανόλης σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα αιθανόλης συγκέντρωσης από 10 έως 80% κ.ο.. Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν τα νανοκρυσταλλικά υμένια Pt/TiO₂, μετά από προσρόφηση από διάλυμα συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ M για 30 min και φωτοβόληση με black light για 15 min. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ακριβώς η ίδια με τις περιπτώσεις ανίχνευσης και καταγραφής του παραγόμενου H₂, μέσω του χρωματογράφου. Ο αντιδραστήρας αρχικά πρέπει να αποξυγονωθεί με την είσοδο αερίου Ar, ώστε να μηδενιστούν οι ποσότητες του αέρα και του CO₂ που ήδη υπάρχουν διαλυμένες στο διάλυμα και στον κενό χώρο.

Μετά την αποξυγόνωση, η είσοδος και η έξοδος του αντιδραστήρα συνδέθηκαν με έναν ανιχνευτή υπερύθρου CO₂, ο οποίος ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατέγραφε τη συγκέντρωση του CO₂ (σε ppm) στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Οι μετρήσεις της συγκέντρωσης του CO₂ σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβόλησης, πραγματοποιήθηκαν μέσω ενός ψηφιακού καταγραφέα του οργάνου, ενώ τα αποτελέσματα εκτυπώνονταν στην οθόνη του, σε μονάδες ppm. Στο Σχήμα 7.14 απεικονίζεται η συγκέντρωση του παραγόμενου CO₂ κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης της αιθανόλης, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις % κ.ο..

Σχήμα 7.14 Παραγόμενο CO₂ από την αντίδραση φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης αιθανόλης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις της αιθανόλης

Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις, εκτός από αυτή της μελέτης διαλύματος 100% κ.ο. αιθανόλης, το CO₂ ανιχνεύεται μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, από την έναρξη της ακτινοβολήσης. Το διάστημα αυτό κυμάνθηκε μεταξύ 40 και 60 min. Αντίθετα στην περίπτωση της χρήσης καθαρής αιθανόλης, το CO₂ ανιχνεύτηκε αμέσως μετά την έναρξη της φωτοβολήσης, όπου ξεκίνησε και η διεργασία της φωτοδιάσπασής της. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στη σχετικά μικρή ακρίβεια του οργάνου, αφού δεν μπορεί να ανιχνεύσει πολύ μικρές ποσότητες αερίου, όπως γίνεται στην περίπτωση χρήσης του αερίου χρωματογράφου.

Από τη μορφή των καμπύλων, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του παραγόμενου CO₂ αυξάνει συνεχώς και φτάνει σε μια μέγιστη τιμή, η οποία είναι διαφορετική ανάλογα με τη συγκέντρωση. Η μεγαλύτερη ποσότητα CO₂ ανιχνεύτηκε για την περίπτωση του διαλύματος 80% κ.ο. σε αιθανόλη, ενώ για τις άλλες συγκεντρώσεις οι τιμές του παραγόμενου CO₂ ήταν σχετικά κοντινές. Η εκτίμηση αυτή έρχεται σε συμφωνία και με τις μετρήσεις του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις αιθανόλης, όπου παρατηρήθηκε ότι ο μέγιστος ρυθμός εμφανίζεται στο διάλυμα που περιέχει 80% κ.ο. αιθανόλη. Η ακριβής σύγκριση των μετρήσεων παραγωγής H₂ και παραγωγής CO₂ δε μπορεί να γίνει, αφού δεν μπορούν να μετρηθούν συγχρόνως οι δύο αυτές ποσότητες. Παρόλα αυτά, από την παρουσία του CO₂ αποδεικνύεται η φωτοδιάσπαση των αλκοολών, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης. Η γρήγορη αύξηση και ανίχνευση του παραγόμενου CO₂ στην περίπτωση της χρήσης 100% κ.ο. διαλύματος αιθανόλης αποδεικνύει ότι με την έναρξη της φωτοβολήσης, ξεκινά και η διάσπαση της αιθανόλης και η παραγωγή CO₂, ενώ η ποσότητα του παραγόμενου αερίου φτάνει σε μια μέγιστη τιμή (plateau) πιο γρήγορα απ'ότι στις υπόλοιπες συγκεντρώσεις.

7.8 Συμπεράσματα του κεφαλαίου

Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σχετικά με την επίδραση της προσθήκης αλκοολών στην αύξηση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος, προκύπτουν διάφορα χρήσιμα συμπεράσματα, τα οποία συνοψίζονται σ'αυτή την παράγραφο.

Η προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας μιας αλκοόλης, π.χ. αιθανόλης, οδηγεί σε παραγωγή H_2 , ενώ ο ρυθμός παραγωγής φτάνει σε μια μέγιστη τιμή, στα πρώτα λεπτά ακτινοβολήσης και στη συνέχεια αρχίζει να ελαττώνεται μέχρι την τελική κατανάλωση της προστιθέμενης αιθανόλης.

Η μελέτη της επίδρασης του είδους της αλκοόλης στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 έδειξε ότι για σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις (5% κ.ο.) η χρήση της αιθανόλης οδηγεί στο μεγαλύτερο αρχικό ρυθμό της αντίδρασης σε σύγκριση με τη μεθανόλη, την ισο-προπανόλη και τη βουτανόλη. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις (10 mM) της αλκοόλης στο διάλυμα, η χρήση της αιθανόλης οδήγησε στο μεγαλύτερο αρχικό ρυθμό παραγωγής H_2 (μέγιστο), ενώ σε μεγαλύτερους χρόνους ακτινοβολήσης ο ρυθμός παρέμενε σε περισσότερο υψηλά επίπεδα για την περίπτωση της μεθανόλης. Τα αποτελέσματα αυτά εξηγούνται με βάση τις θέσεις (επίπεδα) των ενεργειακών δυναμικών των αλκοολών σε σχέση με το ενεργειακό δυναμικό του νερού, αφού για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση των φωτοπαραγόμενων οπών με τις αλκοόλες θα πρέπει το ενεργειακό επίπεδο του δότη (αλκοόλης) να βρίσκεται υψηλότερα από εκείνο του νερού.

Για την περίπτωση της αιθανόλης, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσής της στο διάλυμα. Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί και σε αύξηση του ρυθμού παραγωγής H_2 , με μέγιστη τιμή για χρήση διαλύματος 80% κ.ο. σε αιθανόλη. Επίσης, και για τις περιπτώσεις διαλυμάτων με μικρές συγκεντρώσεις αιθανόλης, όπου ο χρόνος ακτινοβολήσης ήταν μεγαλύτερος, παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός φτάνει σε μια μέγιστη τιμή (η οποία είναι μεγαλύτερη, όσο περισσότερη είναι και η προστιθέμενη αιθανόλη) και στη συνέχεια πέφτει προοδευτικά μέχρι την τελική κατανάλωση της ουσίας. Η μελέτη της συγκέντρωσης της αλκοόλης πραγματοποιήθηκε και για την περίπτωση της μεθανόλης, όπου παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσής της οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού, αλλά η μέγιστη τιμή του δε διαφοροποιείται πολύ σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις.

Η μελέτη της επίδρασης του αρχικού pH του διαλύματος, μικρής περιεκτικότητας σε αιθανόλη, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 έδειξε ότι η αντίδραση είναι περισσότερο αποδοτική σε βασικό pH, όπου η συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων OH^- είναι μεγαλύτερη. Παρατηρήθηκε ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση του ρυθμού της

αντίδρασης από το αρχικό pH, γεγονός το οποίο έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με πολλές μελέτες που έχουν γίνει από διάφορες ερευνητικές ομάδες. Επίσης, η αύξηση του πάχους των υμενίων TiO_2 οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού παραγωγής H_2 , γεγονός που οφείλεται κυρίως στο μεγαλύτερο αριθμό των καταλυτικών ενεργών κέντρων (για μεγάλο αριθμό στρώσεων) καθώς και στην πιθανή προσρόφιση μεγαλύτερης ποσότητας Pt στο υμένιο.

Τέλος, από μια προκαταρκτική μελέτη του παραγόμενου CO_2 προκύπτει ότι με αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης, αυξάνει και η συγκέντρωση του CO_2 που παράγεται από την αντίδραση της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης. Η μεγαλύτερη ποσότητα (σε ppm CO_2) μετρήθηκε για την περίπτωση μελέτης του διαλύματος 80% κ.ο. σε αιθανόλη, στην οποία βρέθηκε και ο μεγαλύτερος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 . Η χρήση διαλύματος καθαρής αιθανόλης οδήγησε στην απευθείας διάσπασή της προς παραγωγή CO_2 , αμέσως μετά την έναρξη της ακτινοβολήσης.

Η μελέτη των αλκοολών έχει οδηγήσει σε αρκετά σημαντικά αποτελέσματα σχετικά με το ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι αλκοόλες αποτελούν μια ομάδα ενώσεων που προέρχονται από διεργασίες επεξεργασίας της βιομάζας. Σε αυτή την κατηγορία, ανήκουν και άλλες ομάδες ενώσεων, των οποίων η δραστηριότητα στη διεργασία της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 παρουσιάζεται στο επόμενο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. Επίδραση της προσθήκης προϊόντων βιομάζας και συστατικών βιομηχανικών αποβλήτων στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2

Κάποια από τα προϊόντα που προκύπτουν από την επεξεργασία της βιομάζας καθώς και πολλά συστατικά των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες, όπου επιτυγχάνεται ταυτόχρονα με την αποικοδόμησή τους και παραγωγή H_2 . Σε αυτή την κατηγορία ενώσεων ανήκουν τα σάκχαρα, τα οξέα και πολλά έλαια (αλκάνια). Η φωτοκαταλυτική αναμόρφωση των προϊόντων βιομάζας είναι μια πολλά υποσχόμενη διεργασία, αφού η βιομάζα είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Η ιδέα αυτή πρωτοξεκίνησε το 1980, όταν οι Kawai και Sakata [264] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική διεργασία παραγωγής H_2 μέσα από υδατικά διαλύματα υδρογονανθράκων, όπως είναι τα σάκχαρα, παρουσία του φωτοκαταλύτη $Pt/TiO_2/RuO_2$, με αρκετά καλή απόδοση. Η ιδέα αυτή συνεχίστηκε και από άλλες ερευνητικές ομάδες [31,36,37,66,122,124,256], αφού υπάρχουν πάρα πολλά προϊόντα του χημικού τύπου $C_xH_yO_z$ που μπορούν να συμμετέχουν στη φωτοκαταλυτική διεργασία της αναμόρφωσης. Γενικότερα, η διεργασία της παραγωγής H_2 από προϊόντα βιομάζας είναι ιδιαίτερα ελκυστική γι'αυτό και έχουν γίνει πολλές προσπάθειες μετατροπής της και με άλλους τρόπους, π.χ. εφαρμόζοντας βιοχημικές διεργασίες [265-270] ή μέσω μηχανισμών φωτοευαισθητοποίησης [271-273].

Στο κεφάλαιο αυτό, μελετάται η επίδραση της προσθήκης τέτοιας μορφής υδρογονανθράκων στη μεταβολή του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 . Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με χρήση διαφόρων ενώσεων, όπως είναι η φρουκτόζη, γλυκόζη, σακχαρόζη και άλλα σάκχαρα ενώ μελετάται η προσθήκη της γλυκερόλης και πώς επηρεάζεται ο ρυθμός της αντίδρασης από την συγκέντρωσή της. Επίσης, εξετάστηκαν και κάποια οξέα (γλυκολικό, γαλακτικό οξύ), η προσθήκη των οποίων έδωσε αρκετά σημαντικά αποτελέσματα, σχετικά με το είδος αλλά και τη συγκέντρωση του προστιθέμενου οξέος. Τέλος, παρουσιάζονται κάποια αποτελέσματα

που προέκυψαν από τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 μέσα από κολλοειδή διαλύματα, στα οποία έχουν διαλυθεί έλαια ή/και κάποιες αλκοόλες. Η σύνθεση των διαλυμάτων αυτών προσομοιάζει τη σύνθεση οργανικών αποβλήτων, που μπορεί να βρίσκονται στα λύματα πολλών βιομηχανικών εγκαταστάσεων.

Σχήμα 8.1 Χημικές δομές των σακχάρων, πολυολών και οξέων που χρησιμοποιήθηκαν

8.1 Επίδραση της προσθήκης σακχάρων

Η εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από την προσθήκη σακχάρων μελετήθηκε με την προσθήκη δύο μονοσακχαριτών, της φρουκτόζης και της γλυκόζης καθώς και ενός δισακχαρίτη, της σακχαρόζης.

Κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων, ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν υμένια Pt/TiO_2 , τα οποία παρασκευάστηκαν μετά από προσρόφηση σε υμένια TiO_2 (μάζας, $m=28$ mg και για τα 4 γυαλιά) από υδατικό διάλυμα Na_2PtCl_4 συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ M για 30 min ακολουθούμενη ακτινοβολία των υμενίων με υπεριώδη ακτινοβολία (black light) για 15 min. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε περιείχε 85 ml του διαλύματος και το σύστημα ακτινοβολήθηκε με λαμπτήρες black light. Οι χημικές δομές όλων των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.1.

8.1.1 Επίδραση της προσθήκης φρουκτόζης

Για τη μελέτη της προσθήκης φρουκτόζης ($C_6H_{12}O_6$), η δομή της οποίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.2, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα, σε συγκεντρώσεις 1% και 5% κ.β.. Η διεργασία της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης για την περίπτωση της φρουκτόζης, περιγράφεται από την αντίδραση:

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.1. Παρατηρείται ότι ο ρυθμός αυξάνεται αρχικά και για τα πρώτα λεπτά ακτινοβολήσης μέχρι να φτάσει σε μια μέγιστη τιμή και να παραμείνει εκεί για αρκετή ώρα (plateau). Στην περίπτωση του 1% κ.β. φρουκτόζης, ο μέγιστος ρυθμός είναι $0.7 \mu\text{mole } H_2/\text{min}$, ενώ με αύξηση της συγκέντρωσης φρουκτόζης, ο ρυθμός μειώθηκε στα $0.36 \mu\text{mole } H_2/\text{min}$.

Σχήμα 8.2 Επίδραση της προσθήκης φρουκτόζης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂

8.1.2 Επίδραση της προσθήκης γλυκόζης

Η μελέτη της επίδρασης προσθήκης μονοσακχαριτών στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ πραγματοποιήθηκε και για ένα ισομερές της φρουκτόζης, τη γλυκόζη (C₆H₁₂O₆) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης με τη συγκέντρωση της γλυκόζης, παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.3.

Σχήμα 8.3 Επίδραση της προσθήκης γλυκόζης σε διάφορες συγκεντρώσεις (% w/v) στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂

Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις, ο ρυθμός παραγωγής H_2 αυξάνει αρχικά με το χρόνο ακτινοβόλησης και φτάνει σε μια μέγιστη τιμή (plateau). Για την περίπτωση της 5% κ.β. γλυκόζης (0.28 M), ο ρυθμός σταθεροποιείται στα 0.34 $\mu\text{mole } H_2/\text{min}$. Η αύξηση της συγκέντρωσης από 5% σε 10% κ.β. (0.56 M) οδηγεί και σε αύξηση του ρυθμού σε τιμή σχεδόν διπλάσια, 0.70 $\mu\text{mole } H_2/\text{min}$. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης και για χρήση διαλύματος 20% κ.β. γλυκόζης, οδηγεί σε σχετική μείωση του μέγιστου ρυθμού. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται καλύτερα στο Σχήμα 8.4, όπου παριστάνονται οι τιμές των μέγιστων ρυθμών σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση % της γλυκόζης.

Σύμφωνα με το Σχ. 8.4, ο ρυθμός αυξάνει αρχικά σχεδόν γραμμικά με αύξηση της συγκέντρωσης από 0 έως 10%. Για μεγαλύτερη συγκέντρωση, ο ρυθμός παραμένει σχετικά αμετάβλητος, παρουσιάζοντας μια μικρή πτώση. Η επιπλέον ποσότητα που έχει προστεθεί δεν μπορεί να αυξήσει την απόδοση του συστήματος, τουλάχιστον για τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης. Δηλαδή, για τον ίδιο φωτοκαταλύτη, υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση, πάνω από την οποία δε σημειώνονται σημαντικές αλλαγές στη φωτοκαταλυτική του ενεργότητα αλλά και στη συνολική φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος.

Σχήμα 8.4 Εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση της γλυκόζης (σε M)

8.1.3 Επίδραση της προσθήκης σακχαρόζης

Η σακχαρόζη είναι ένας δισακχαρίτης και αποτελείται από δύο μονοσακχαρίτες, τη γλυκόζη και τη φρουκτόζη που ενώνονται μεταξύ τους μέσω ενός γλυκοζιδικού δεσμού. Ο μοριακός της τύπος είναι $C_{12}H_{22}O_{11}$. Η σακχαρόζη (ή αλλιώς ζάχαρη) ανήκει στην κατηγορία των υδρογονανθράκων, προέρχεται από την επεξεργασία των φυτών (συνήθως ζαχαρότευτλα) και μπορεί να συναντάται συχνά και σε απόβλητα βιομηχανιών παραγωγής ζάχαρης και γενικότερα τροφίμων.

Παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα που περιέχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις σε σακχαρόζη (5%, 10% και 20%) και μελετήθηκε η επίδρασή τους στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 . Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν Pt/TiO_2 , ο οποίος παρασκευάστηκε με τον τρόπο που έχει ήδη περιγραφεί, συγκέντρωσης 0.32 g/L. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μελέτη αυτή παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.5, όπου εμφανίζεται ο ρυθμός παραγωγής H_2 σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης, για κάθε συγκέντρωση.

Σχήμα 8.5 Επίδραση της προσθήκης σακχαρόζης σε διάφορες συγκεντρώσεις στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2

Παρατηρείται ότι ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει αρχικά το ίδιο σχεδόν για όλες τις χρησιμοποιούμενες συγκεντρώσεις, μέχρι να φτάσει σε μια μέγιστη τιμή. Ο μέγιστος

ρυθμός δε διαφέρει σημαντικά από τη μια περίπτωση στην άλλη. Παρόλα αυτά, υπάρχει μια σχετική διαφορά, σε κάθε μια από τις καμπύλες του Σχήματος. Για χρήση σακχαρόζης 5% κ.β. (0.146 M), ο μέγιστος ρυθμός είναι 0.43 $\mu\text{mole H}_2/\text{min}$. Η αύξηση της συγκέντρωσης, σε 10% κ.β. (0.292 M), αυξάνει και το ρυθμό σε 0.5 $\mu\text{mole H}_2/\text{min}$. Ακόμα μεγαλύτερη συγκέντρωση στο διάλυμα (χρήση 20 % κ.β. σακχαρόζης, 0.584 M) οδηγεί σε μείωση του ρυθμού, σε μια τιμή 0.4 $\mu\text{mole H}_2/\text{min}$.

Σχήμα 8.6 Εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση της σακχαρόζης (σε M)

Η συμπεριφορά αυτή, η οποία παρουσιάζεται καλύτερα και στο Σχήμα 8.6, είναι παρόμοια με αυτή που διαπιστώθηκε για χρήση της γλυκόζης σε υδατικά διαλύματα. Η βασική διαφορά όμως είναι ότι οι τιμές του αρχικού ρυθμού είναι σημαντικά μικρότερες από αυτές που παρατηρήθηκαν για την περίπτωση της γλυκόζης στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις, ενώ δεν παρουσιάζουν και σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Δηλαδή, από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσθήκη ενός μονοσακχαρίτη είναι περισσότερο αποδοτική για την αντίδραση της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης σε σχέση με την προσθήκη ενός δισακχαρίτη, της σακχαρόζης, όπως έχει αναφερθεί και σε άλλες ερευνητικές μελέτες [66]. Το γεγονός αυτό έρχεται σε αντίθεση με την κοινή διαδεδομένη άποψη [274,275], σύμφωνα με την οποία η σειρά

δραστηριότητας των προστιθέμενων σακχάρων σε υδατικά διαλύματα είναι μονοσακχαρίτες < δισακχαρίτες < πολυσακχαρίτες. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη χημική δομή του συγκεκριμένου δισακχαρίτη που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και στις συγκεντρώσεις που επιλέχθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων. Μια περισσότερο εκτεταμένη μελέτη, σχετικά με την προσθήκη της σακχαρόζης αλλά και με τη χρήση άλλων δισακχαριτών, μπορεί να οδηγήσει σε πολλά χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τη δραστηριότητα της χρησιμοποιούμενης ένωσης, ή ακόμα και την εξαγωγή ενός περισσότερο γενικευμένου συμπεράσματος.

8.1.4 Επίδραση του είδους της προστιθέμενης πολυόλης

Η μελέτη της επίδρασης του είδους του σακχάρου στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 πραγματοποιήθηκε και για χρήση πολυολών, όπως είναι η σορβιτόλη ($C_6H_{14}O_6$) και η ξυλιτόλη ($C_5H_{12}O_5$).

Παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα των σακχάρων, σε συγκέντρωση 0.056 M (1% κ.β. για τη σορβιτόλη και 0.8% κ.β. για την ξυλιτόλη) και μετρήθηκε ο ρυθμός της αντίδρασης κατά τη διάρκεια ακτινοβόλησης του συστήματος. Στο Σχήμα 8.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν για την προσθήκη των 2 διαφορετικών πολυολών, σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβόλησης.

Σχήμα 8.7 Επίδραση του είδους του σακχάρου στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , για συγκέντρωση 0.056 M στο διάλυμα

Όπως παρατηρείται, ο μεγαλύτερος ρυθμός μετρήθηκε στην περίπτωση της σορβιτόλης, ο οποίος μετά από 150 min φωτοβόλησης σταθεροποιήθηκε σε μια τιμή 1.0 $\mu\text{mole H}_2 / \text{min}$. Μικρότερος ρυθμός παρατηρήθηκε για την ξυλιτόλη (0.92 $\mu\text{mole H}_2 / \text{min}$). Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στη διαφορετική δομή των ενώσεων αυτών, καθώς η κάθε μια από αυτές έχει διαφορετικό αριθμό ατόμων C, O και H. Η σορβιτόλη διαθέτει 6 άτομα C στο μόριό της, ενώ το καθένα από αυτά είναι συνδεδεμένο με μια υδροξυλομάδα. Παρόμοια δομή διαθέτει και η ξυλιτόλη, με τη διαφορά ότι έχει 5 άτομα C και μια λιγότερη υδροξυλομάδα. Από τη σύγκριση των ρυθμών για τις περιπτώσεις της σορβιτόλης και της ξυλιτόλης, προκύπτει ότι για μεγαλύτερο αριθμό ατόμων C (και υδροξυλομάδων, αφού σε κάθε άτομο C αντιστοιχεί και μια ομάδα OH), ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μεγαλύτερος, κυρίως λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης των ομάδων OH ανά άτομο C.

8.2 Επίδραση της προσθήκης γλυκερόλης

Ανάμεσα σε πολλά προϊόντα που προέρχονται από βιομάζα και έχουν χρησιμοποιηθεί για την αντίδραση της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης, η χρήση της γλυκερόλης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς παράγεται ετησίως σε μεγάλες ποσότητες (10%) ως παραπροϊόν, που προκύπτει από την αντίδραση παραγωγής βιο-ντηζελ (biodiesel) [256]. Ο χημικός μοριακός τύπος της γλυκερόλης είναι $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα γλυκερόλης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, μεταξύ των τιμών 0.5% κ.ο. και 30% κ.ο.. Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν νανοκρυσταλλικά υμένα Pt/TiO_2 , συγκέντρωσης 0.32 g/L, η παρασκευή των οποίων έγινε με τον τρόπο που έχει ήδη περιγραφεί.

Στο Σχήμα 8.8 παρουσιάζεται μια καμπύλη του ρυθμού παραγωγής H_2 σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβόλησης, όπου φαίνεται η αρχική αύξηση του ρυθμού, για τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης, μέχρι τη μέγιστη τιμή του και η σταδιακή μείωσή του σε μικρότερες τιμές για μεγαλύτερους χρόνους φωτοβόλησης, παραμένοντας όμως σε αρκετά υψηλά επίπεδα. Η τιμή του μέγιστου ρυθμού μετρήθηκε ίση με 1.4 $\mu\text{mole H}_2$, ενώ η τιμή του ρυθμού σε μόνιμη κατάσταση και μετά από αρκετές ώρες ακτινοβόλησης ήταν 0.65 $\mu\text{mole H}_2/\text{min}$.

Σχήμα 8.8 Ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, παρουσία 0.5% κ.ο. γλυκερόλης και φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂

Η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τη συγκέντρωση της προστιθέμενης γλυκερόλης στο διάλυμα απεικονίζεται γραφικά στο Σχήμα 8.9. Η αύξηση της συγκέντρωσης στο διάστημα τιμών μεταξύ 0.5% κ.ο. και 5% κ.ο. οδηγεί σε σημαντική αύξηση του ρυθμού παραγωγής H₂. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκερόλης στο διάλυμα οδηγεί σε μείωση του ρυθμού, τόσο του αρχικού (για τα πρώτα λεπτά ακτινοβολήσης) όσο και του μέγιστου ρυθμού.

Σχήμα 8.9 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ από τη συγκέντρωση της γλυκερόλης για (1) 0.5% (0.068 M), (2) 2% (0.272 M), (3) 5% (0.685 M), (4) 10% (1.37 M), (5) 20% (2.74 M), (6) 30% (4.11 M)

Η έντονη διαφοροποίηση στο ρυθμό παραγωγής H_2 φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 8.10, όπου απεικονίζεται ο μέγιστος ρυθμός, μετά από τα πρώτα 100 min ακτινοβολήσης, σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της γλυκερόλης, σε ποσοστό % κ.ο.. Παρατηρείται ότι, σε αντίθεση με την περίπτωση της αιθανόλης όπου η αύξηση της συγκέντρωσής της οδηγούσε και σε αύξηση του αρχικού (μέγιστου) ρυθμού της αντίδρασης, η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκερόλης, πάνω από μια κρίσιμη τιμή (5% κ.ο.) οδήγησε σε μείωση του ρυθμού παραγωγής H_2 . Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η βέλτιστη συγκέντρωση της γλυκερόλης που αρκεί ώστε να μεγιστοποιήσει το ρυθμό της αντίδρασης και να αυξήσει τη φωτοκαταλυτική απόδοση της διεργασίας είναι 5% κ.ο. (0.685 M).

Σχήμα 8.10 Μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της γλυκερόλης στο διάλυμα

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν με χρήση της γλυκερόλης και των υπολοίπων σακχάρων που μελετήθηκαν, για την ίδια συγκέντρωση (0.056 M), εξάγεται το συμπέρασμα ότι η χρήση της γλυκερόλης οδηγεί στη μεγαλύτερη αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, ενώ κάποιες αρκετά σημαντικές τιμές του ρυθμού μετρήθηκαν και για μερικά σάκχαρα. Στο Σχήμα 8.11 απεικονίζονται κάποια συγκεντρωτικά αποτελέσματα του μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης για χρήση κάποιων ενώσεων, στην ίδια συγκέντρωση μέσα στο διάλυμα.

Σχήμα 8.11 Μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ σε συνάρτηση με το είδος της προστιθέμενης ένωσης, σε συγκέντρωση 0.056 M

8.3 Επίδραση της προσθήκης οξέων

Η αντίδραση της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης μελετήθηκε και για την προσθήκη οργανικών οξέων σε διάφορες συγκεντρώσεις μέσα στο διάλυμα. Παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα οργανικών οξέων, συγκέντρωσης 10% κ.ο.. Χρησιμοποιήθηκε το γλυκολικό οξύ, με χημικό τύπο $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ και το γαλακτικό οξύ με χημικό τύπο $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$. Στο Σχήμα 8.12 παρουσιάζονται οι ρυθμοί φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ που προκύπτουν από την προσθήκη των δύο διαφορετικών οξέων, σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης.

Όπως παρατηρείται, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πολύ μεγαλύτερος για την περίπτωση χρήσης του γαλακτικού οξέος. Η τιμή του ρυθμού αυξάνει αρχικά και στα πρώτα 100 min της αντίδρασης και σταθεροποιείται σε μια μέγιστη τιμή, 0.67 μmole H₂/min. Για την περίπτωση του γλυκολικού οξέος, ο ρυθμός αυξάνει συνεχώς με το χρόνο ακτινοβολήσης, αλλά η μέγιστη τιμή του είναι πολύ μικρή, 0.18 μmole H₂/min. Τα δύο αυτά οξέα έχουν χημικές δομές παρόμοιας μορφής, με μια υδροξυλική και μια καρβοξυλική ομάδα, αλλά το γαλακτικό οξύ διαθέτει ένα επιπλέον άτομο C στο μόριό του.

Σχήμα 8.12 Επίδραση του είδους του προστιθέμενου οργανικού οξέος, συγκέντρωσης 10% κ.ο. στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2

Για την περίπτωση του γαλακτικού οξέος μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσής του στη μεταβολή του ρυθμού παραγωγής H_2 . Από τη μελέτη αυτή προκύπτει το διάγραμμα του Σχήματος 8.13, όπου παριστάνονται οι ρυθμοί σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης, για κάθε συγκέντρωση γαλακτικού οξέος, για τιμές μεταξύ 5% και 50% κ.ο..

Σχήμα 8.13 Εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από τη συγκέντρωση κ.ο. του προστιθέμενου γαλακτικού οξέος για (1) 5% (0.67 M), (2) 10% (1.34 M), (3) 20% (2.68 M), (4) 50% (6.7 M)

Η αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτικού οξέος οδηγεί σε αύξηση και του ρυθμού της αντίδρασης, όπως έχει διαπιστωθεί και με την προσθήκη άλλων οργανικών ενώσεων. Η αύξηση πραγματοποιείται μέχρι μια συγκεκριμένη συγκέντρωση στο διάλυμα (20% κ.ο. ή 240 g/L) ενώ για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτή, ο ρυθμός παραγωγής H_2 αρχίζει να μειώνεται. Συγκεκριμένα, για συγκέντρωση 5% κ.ο. στο διάλυμα, ο ρυθμός αυξάνει αρχικά και παίρνει μια σταθερή μέγιστη τιμή 0.17 $\mu\text{mole } H_2/\text{min}$ μετά από τα πρώτα 100 min της αντίδρασης. Για διπλάσια συγκέντρωση, ο ρυθμός αυξάνει κατά πολύ (σχεδόν τετραπλασιάζεται) και η μέγιστη τιμή του είναι 0.67 $\mu\text{mole } H_2/\text{min}$. Όταν η συγκέντρωση είναι 20% κ.ο. ο ρυθμός δεν αυξάνει ιδιαίτερα σε σχέση με αυτό του 10% κ.ο. (καμπύλες 2 και 3 του Σχ.8.12) ενώ σε ακόμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (50% κ.ο.) πραγματοποιείται μια έντονη μείωση του ρυθμού, σχεδόν στη μισή τιμή (0.41 $\mu\text{mole } H_2/\text{min}$). Η συμπεριφορά αυτή απεικονίζεται καλύτερα στο Σχήμα 8.14, όπου παρουσιάζονται οι μέγιστοι ρυθμοί σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του οξέος.

Σχήμα 8.14 Μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 σε συνάρτηση με το ποσοστό κ.ο. του προστιθέμενου γαλακτικού οξέος στο διάλυμα

Όπως παρατηρείται και όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω, η αύξηση του ποσοστού του γαλακτικού οξέος στο διάλυμα, οδηγεί σε μεγάλη αύξηση του ρυθμού για σχετικά μικρές συγκεντρώσεις (5%-20% κ.ο.). Ο ρυθμός παραγωγής H_2 σχεδόν σταθεροποιείται

σε κάποιες ενδιάμεσες συγκεντρώσεις (10 και 20% κ.ο.) και στη συνέχεια μειώνεται αισθητά σχεδόν στη μισή τιμή του. *Και για την περίπτωση του γαλακτικού οξέος, όπως και για τη γλυκερόλη, τη γλυκόζη και τη σακχαρόζη, οι μεγάλες συγκεντρώσεις δεν ευνοούν τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του υλικού και την αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης της διεργασίας.*

8.4 Επίδραση της προσθήκης κολλοειδών διαλυμάτων

Στις προηγούμενες παραγράφους μελετήθηκε η επίδραση του είδους της οργανικής ένωσης στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 καθώς και στο πως αυτός μεταβάλλεται σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση αυτών. Η διεργασία της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης μπορεί να είναι ιδιαίτερα αποδοτική κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες διεξαγωγής των πειραματικών μετρήσεων. Οι ουσίες που μελετήθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους ήταν προϊόντα βιομάζας.

Μια άλλη δυνατότητα των νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO_2 με εμπλουτισμένο Pt που μελετήθηκε στο εργαστήριο ήταν αυτή της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 μέσα από κολλοειδή διαλύματα. Τα διαλύματα αυτά ήταν μικρογαλακτώματα τα οποία είναι ιδιαίτερα σταθερά θερμοδυναμικά συστήματα, που αποτελούνται από νερό, έλαια και επιφανειακώς δραστικές ουσίες. Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν, τα οποία περιέχουν κάποια έλαια σε μικρές ποσότητες, μπορούν να θεωρηθούν ως πρότυπα λυμάτων οργανικών αποβλήτων, που συναντώνται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Συγκεκριμένα, δοκιμάστηκαν 3 διαφορετικά κολλοειδή διαλύματα, σχηματίζοντας μικρογαλακτώματα ελαίου σε νερό. Για την παρασκευή ενός μικρογαλακτώματος 4 συστατικών, αναμίχθηκαν 4.9 gr από το τασιενεργό μόριο SDS (sodium dodecyl sulfate) με 12 ml βουτανόλης και 4.1 ml κυκλοεξανίου, ενώ ακολούθησε και η προσθήκη 76 ml νερού. Μετά από την ανάδευση του διαλύματος, προέκυψε ένα διαφανές και ομοιογενές υλικό, από το οποίο χρησιμοποιήθηκε κάποια ποσότητα (85 ml) για τη μελέτη της παραγωγής H_2 . Εξίσου διαφανή κολλοειδή διαλύματα παρασκευάστηκαν χωρίς την προσθήκη του κυκλοεξανίου, με τις υπόλοιπες ποσότητες να παραμένουν ίδιες (SDS, βουτανόλη και νερό). Τέλος παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα με την ίδια ποσότητα του

SDS στο νερό χωρίς αλκοόλη ή έλαιο, για να γίνει καλύτερη η σύγκριση μεταξύ των τριών συστημάτων.

Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πειραματική μέτρηση ήταν 4 νανοκρυσταλλικά υμένα Pt/TiO₂, τα οποία παρασκευάστηκαν με τη συνήθη πρότυπη διαδικασία που έχει ήδη αναφερθεί. Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.15, σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι αφού οι ποσότητες που προστέθηκαν σε κάθε διάλυμα, παρέμειναν οι ίδιες, τα ποσοστά του καθενός συστατικού ήταν διαφορετικά. Στην πρώτη περίπτωση, του μικρογαλακτώματος 4 συστατικών οι συγκεντρώσεις είναι 5.22% κ.β. SDS, 3.41% κ.β. κυκλοεξάνιο και 10.36% κ.β. βουτανόλη. Στη δεύτερη περίπτωση, στην οποία δεν υπάρχει καθόλου κυκλοεξάνιο οι νέες συγκεντρώσεις είναι 5.41% κ.β. SDS και 10.72% κ.β. βουτανόλη. Και στην τελευταία περίπτωση, η συγκέντρωση του SDS στο διάλυμα είναι 6.05% κ.β..

Σχήμα 8.15 Ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ με χρήση κολλοειδών διαλυμάτων διαφόρων συστατικών: (1) νερό/SDS/βουτανόλη/κυκλοεξάνιο, (2) νερό/SDS/βουτανόλη και (3) νερό/SDS

Παρατηρείται ότι για την περίπτωση του υδατικού διαλύματος SDS, η παραγωγή H₂ ήταν μηδενική, το οποίο υποδεικνύει το γεγονός ότι το SDS δεν αποτελεί θυσιαστήρια

ένωση για την αντίδραση διάσπασης του νερού, κάτω από τις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Η προσθήκη του ελαίου αλλά και της αλκοόλης θεωρείται αναγκαία για την μέτρηση ουσιαστικών ρυθμών παραγωγής H_2 . Απουσία του ελαίου, ο ρυθμός της αντίδρασης ήταν μικρότερος, γεγονός το οποίο αποδεικνύει ότι απαιτούνται και τα δύο συστατικά για τη μεγιστοποίηση του ρυθμού της αντίδρασης.

Το κυκλοεξάνιο μπορεί να αντικατασταθεί και από άλλα έλαια, τα οποία μπορούν να δράσουν με παρόμοιο τρόπο για την αντίδραση παραγωγής H_2 , στην ίδια συγκέντρωση. Τα έλαια που εξετάστηκαν ήταν το επτάνιο και το τολουόλιο. Η σύγκριση των ρυθμών φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 για τα 3 διαφορετικά μικρογαλακτώματα 4 συστατικών απεικονίζεται στο Σχήμα 8.16, σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης.

Σχήμα 8.16 Ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 χρησιμοποιώντας μικρογαλακτώματα 4 συστατικών με νερό/SDS/βουτανόλη/έλαιο για (1) επτάνιο, (2) κυκλοεξάνιο και (3) τολουόλιο

Όπως παρατηρείται, ο ρυθμός αυξάνει αρχικά και για τις τρεις περιπτώσεις και φτάνει σε μια μέγιστη τιμή, στην οποία σταθεροποιείται για αρκετή ώρα. Ο μεγαλύτερος ρυθμός παρατηρήθηκε για την περίπτωση του επτανίου, ο οποίος αυξήθηκε αρχικά με γρήγορο ρυθμό και έφτασε σε μια τιμή $2.4 \mu\text{mole } H_2 / \text{min}$ μετά από 100 min ακτινοβολήσης. Μικρότερος ρυθμός μετρήθηκε για την περίπτωση του κυκλοεξανίου,

όπου η μέγιστη τιμή του ήταν 1.7 $\mu\text{mole H}_2/\text{min}$ και ακόμα μικρότερος για την περίπτωση του τολουολίου (1.4 $\mu\text{mole H}_2/\text{min}$). Ένα συμπέρασμα που εξάγεται από τις μετρήσεις αυτές είναι ότι η χρήση ενός ελαίου με ευθεία ανθρακική αλυσίδα αυξάνει τη φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος, σε σύγκριση με τις αρωματικές ενώσεις, οι οποίες δεν διασπώνται εύκολα. Το συμπέρασμα αυτό μπορεί εύκολα να προκύψει, παρόλο που θεωρείται αναγκαίο να γίνουν περισσότερες πειραματικές μετρήσεις και μια πιο εκτεταμένη μελέτη σχετικά με την επίδραση της χρήσης κολλοειδών διαλυμάτων στη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 . Επίσης, η προσθήκη της βουτανόλης είναι πολύ σημαντική και βοηθά στην αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, καθώς συμμετέχει στην αντίδραση της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης, αφού διασπάται και παράγει H_2 και CO_2 , όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο.

8.5 Συμπεράσματα του κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια προσπάθεια ελέγχου της εκλεκτικότητας της αντίδρασης που αφορά στη φωτοκαταλυτική αναμόρφωση οργανικών υλικών. Έγινε μια μελέτη σχετική με την προσθήκη σακχάρων, οξέων, γλυκερόλης και κολλοειδών διαλυμάτων και τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζεται ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 σε κάθε περίπτωση.

Για τη μελέτη της επίδρασης των σακχάρων, πραγματοποιήθηκαν κάποιες πειραματικές μετρήσεις με την προσθήκη δύο μονοσακχαριτών, της φρουκτόζης και της γλυκόζης, που διαθέτουν τον ίδιο μοριακό τύπο και ενός δισακχαρίτη, της σακχαρόζης, που αποτελείται από ένα μόριο γλυκόζης και ένα μόριο φρουκτόζης, συνδεδεμένα μεταξύ τους με ένα γλυκοζιδικό δεσμό. Ο ρυθμός που μετρήθηκε ήταν μεγαλύτερος για τις περιπτώσεις των μονοσακχαριτών, ενώ μελετήθηκε και η επίδραση της συγκέντρωσης του καθενός στο ρυθμό. Για τη φρουκτόζη, η αύξηση της συγκέντρωσής της οδήγησε σε σημαντική μείωση του αρχικού ρυθμού για τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης. Σε μεγαλύτερους χρόνους φωτοβόλησης, είναι πιθανό να σημειωθεί αύξηση του ρυθμού για την περίπτωση του διαλύματος με συγκέντρωση 5% κ.β. σε φρουκτόζη ή ακόμα και περισσότερο αργή μείωση του ρυθμού, κάτι που θεωρείται αναμενόμενο, αφού είναι περισσότερη και η ουσία που πρέπει να καταναλωθεί.

Για την περίπτωση της γλυκόζης η αύξηση της συγκέντρωσης οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή της. Σε περισσότερο πυκνά διαλύματα, η τιμή του ρυθμού παρέμεινε σχεδόν σταθερή. Η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης διαλύματος σακχαρόζης έδειξε ότι η τιμή του ρυθμού δε μεταβάλλεται ιδιαίτερα, όσο αυξάνει η συγκέντρωση. Τέλος, μελετήθηκε το είδος της πολυόλης που προστίθεται στο διάλυμα, για τις περιπτώσεις σορβιτόλης και ξυλιτόλης στην ίδια συγκέντρωση (1% κ.β.) μέσα στο διάλυμα. Ο μεγαλύτερος ρυθμός εμφανίστηκε για την περίπτωση της σορβιτόλης και μικρότερος για την ξυλιτόλη. Οι διαφορές αυτές οφείλονται στη διαφορετική χημική δομή των ουσιών αυτών καθώς και στο διαφορετικό αριθμό ατόμων C που διαθέτουν.

Η φωτοκαταλυτική αναμόρφωση της γλυκερόλης αποτελεί μια ενδιαφέρουσα και πολλά υποσχόμενη διεργασία, καθώς η γλυκερόλη αποτελεί παραπροϊόν της αντίδρασης παραγωγής βιοντήζελ και παράγεται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες. Η προσθήκη μικρής συγκέντρωσης σε διάλυμα, με χρήση φωτοκαταλυτικών υμενίων Pt/TiO₂ οδηγεί σε αρχική αύξηση του ρυθμού παραγωγής H₂ μέχρι τη μέγιστη τιμή του και την μείωσή του σταδιακά σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβόλησης, μέχρι τη σταθεροποίησή του σε μια τιμή για αρκετές ώρες ακτινοβόλησης. Η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος γλυκερόλης έδειξε ότι ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει ιδιαίτερα με την αύξηση της συγκέντρωσης. Ωστόσο, για μεγάλες συγκεντρώσεις ο αρχικός μέγιστος ρυθμός αρχίζει να μειώνεται. Η βέλτιστη συγκέντρωση της γλυκερόλης στο διάλυμα, που οδηγεί στη μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος, με βάση τον αρχικό ρυθμό της αντίδρασης, βρίσκεται μεταξύ των τιμών 2% και 5% κ.ο..

Από τη μελέτη της επίδρασης της προσθήκης οξέων στο διάλυμα, προκύπτει ότι η προσθήκη του γαλακτικού οξέος οδηγεί σε μεγαλύτερη αύξηση του αρχικού ρυθμού σε σχέση με την προσθήκη του γλυκολικού οξέος. Για την περίπτωση του πρώτου, μελετήθηκε και η επίδραση της συγκέντρωσής του στον αρχικό ρυθμό ώστε να βρεθεί η βέλτιστη τιμή της. Παρατηρήθηκε, όπως και σε προηγούμενες περιπτώσεις, ότι ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης και φτάνει σε μια μέγιστη τιμή για συγκέντρωση 20% κ.ο.. Η τιμή του ρυθμού μειώνεται για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτήν.

Τέλος, από κάποιες προκαταρκτικές μετρήσεις που έγιναν σχετικά με τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 που προκύπτει από κολλοειδή διαλύματα, δηλαδή μικρογαλακτώματα ελαίου σε νερό, προκύπτει το συμπέρασμα ότι είναι ιδιαίτερα αποδοτική η χρήση τους. Πρόκειται για αρκετά σταθερά θερμοδυναμικά διαλύματα, που αποτελούνται από ένα τασιενεργό μόριο, μια αλκοόλη και ένα έλαιο σε διασπορά μέσα σε υδατικό περιβάλλον. Η μορφή και η συνολική σύσταση των διαλυμάτων αυτών μπορεί να παρομοιαστεί με απόβλητα βιομηχανιών και γι' αυτό το λόγο, η χρήση τους παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Από τα διαλύματα που μελετήθηκαν, προκύπτουν τα συμπεράσματα ότι η παρουσία της αλκοόλης είναι αναγκαία για τη γρήγορη αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, ενώ από τη μελέτη διαφόρων διαφορετικών ελαίων, η χρήση του επτανίου αύξησε περισσότερο την απόδοση του συστήματος. Το επτάνιο σε σχέση με τα υπόλοιπα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζει μια σημαντική διαφορά, καθώς πρόκειται για μια ευθείας μορφής ανθρακική αλυσίδα, σε αντίθεση με τις άλλες (κυκλοεξάνιο, τολουόλιο) που είναι αρωματικές ενώσεις, κυκλικής μορφής.

Γενικά, η προσθήκη άλλων οργανικών ενώσεων (της μορφής $C_xH_yO_z$) είναι πολύ σημαντική στην αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης καθώς και στη μελέτη της εκλεκτικότητάς της. Παρόλα αυτά, μια περισσότερο αναλυτική και εκτεταμένη μελέτη σχετικά με τις συνθήκες των πειραματικών μετρήσεων και των παραμέτρων που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 κρίνεται απαραίτητη. Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν σε αυτό το κεφάλαιο δίνουν πολλές σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την πορεία της αντίδρασης και τη δραστικότητα διαφόρων ουσιών, όμως δεν παρέχεται μια πλήρως ολοκληρωμένη εικόνα της συγκεκριμένης διεργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. Προκαταρκτικές μελέτες της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 με χρήση του σύνθετου ημιαγωγού CdS/TiO_2

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η χρήση ενός συστήματος νανοδομημένων ημιαγωγών, οι οποίοι βρίσκονται σε επαφή, αποτελεί έναν αρκετά ενδιαφέροντα και αποτελεσματικό τρόπο αύξησης της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας [46,47,56-58,125] ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται και η απόκριση του υλικού προς το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας. Στην περίπτωση χρήσης δύο ημιαγωγών, από τους οποίους ο ένας έχει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα από τον άλλο καθώς και θετικότερη (χαμηλότερη) στάθμη του ενεργειακού επιπέδου της ζώνης αγωγιμότητας, τότε οι φορείς φορτίου μεταφέρονται από τον ένα ημιαγωγό στον άλλο. Μια ιδιαίτερα χαρακτηριστική και ενδιαφέρουσα περίπτωση είναι το σύστημα CdS/TiO_2 [47,80,125-127,214,276-284], όπου ο ημιαγωγός με το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα είναι το TiO_2 ($E_{bg} = 3.2$ eV) ενώ αυτός με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα είναι το CdS ($E_{bg} = 2.5$ eV). Όταν το σύστημα αυτό ακτινοβοληθεί με ορατή ακτινοβολία, διεγείρεται το CdS με αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρονίων και οπών. Οι οπές που βρίσκονται στη ζώνη σθένους του CdS είναι υπεύθυνες για τις αντιδράσεις οξείδωσης των πρόσθετων αποικοδομήσιμων ουσιών, ενώ τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τη ζώνη αγωγιμότητας του CdS στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 και από εκείνη τη θέση συμμετέχουν σε αντιδράσεις αναγωγής. Με αυτό τον τρόπο, οι φορείς φορτίου διαχωρίζονται και αποφεύγεται η επανασύνδεσή τους.

Το σύστημα CdS/TiO_2 χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκαταλύτης, σε μορφή ακινητοποιημένων υμενίων σε συνδυασμό με μεταλλικό Pt, για την αντίδραση της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης της αιθανόλης. Πραγματοποιήθηκαν κάποιες προκαταρκτικές μετρήσεις, οι οποίες οδήγησαν σε αρκετά σημαντικά και ενδιαφέροντα αποτελέσματα, αφού η πηγή ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν λάμπα αλογόνου (Osram, xenophot, 24V, 250W), η οποία εκπέμπει κυρίως στο ορατό τμήμα της

ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μέγιστη ένταση ακτινοβολίας σε μήκος κύματος 540 nm.

9.1 Μελέτη της επίδρασης του φωτοκαταλύτη Pt/CdS/TiO₂ στη φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν κάποιες πειραματικές μετρήσεις χρησιμοποιώντας το φωτοκαταλύτη CdS/TiO₂, ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο που έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 4. Τα υμένια TiO₂ παρασκευάστηκαν από την εμπορικά διαθέσιμη τιτάνια Degussa P25, σε μορφή πάστας. Η εναπόθεση του υλικού πραγματοποιήθηκε πάνω σε υποστρώματα υάλου, κυλινδρικής μορφής, ύψους 1.5 cm και διαμέτρου 3.5 cm. Τέλος, η προσθήκη του μετάλλου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της προσρόφησης από υδατικά διαλύματα Na₂PtCl₄, συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ M για 30 min και ακολούθησε ακτινοβολήση των δειγμάτων με υπεριώδη ακτινοβολία για 15 min. Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 3 κύλινδροι, συνολικής μάζας καταλύτη 60 mg.

Στο Σχήμα 9.1 παρουσιάζονται οι ρυθμοί φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ με χρήση φωτοκαταλυτών Pt/TiO₂ και Pt/CdS/TiO₂ μάζας 60 mg (στα 85 ml) και συγκέντρωσης 700 mg/L, παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης, ενώ η ακτινοβολήση έγινε με υπεριώδη ακτινοβολία μέσω λαμπτήρων black light. Παρατηρείται ότι ο ρυθμός αυξάνει και για τις δύο περιπτώσεις και φτάνει σε μια μέγιστη τιμή μετά από 150 min ακτινοβολήσης, στην οποία σταθεροποιείται και παραμένει για πολλές ώρες (20 hrs). Απουσία του CdS, ο ρυθμός είναι πολύ μεγαλύτερος (3 $\mu\text{mole/min}$) σε σύγκριση με αυτόν που καταγράφεται με χρήση του φωτοκαταλύτη CdS/TiO₂ (0.4 $\mu\text{mole/min}$). Η πολύ μικρή τιμή του ρυθμού για την περίπτωση του συστήματος των ημιαγωγών οφείλεται στη δυσκολία άμεσης διέγερσης του TiO₂ επειδή η επιφάνειά του καλύπτεται από το στρώμα CdS. Βεβαίως, δυνητικά το CdS επίσης πρέπει να διεγείρεται από ακτινοβολία μήκους κύματος μικρότερου από αυτό που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα. Πρακτικά, όμως, όταν η ακτινοβολία έχει πολύ μεγαλύτερη ενέργεια, το μέγιστο ποσοστό της χάνεται υπό μορφή θερμότητας.

Σχήμα 9.1 Ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ με χρήση φωτοκαταλυτών Pt/TiO₂ και Pt/CdS/TiO₂ σε υδατικά διαλύματα αιθανόλης συγκέντρωσης 20% κ.ο., όπου η ακτινοβολή έγινε με υπεριώδη ακτινοβολία

9.2 Μελέτη του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ με χρήση φωτοκαταλύτη Pt/CdS/TiO₂ και την ακτινοβολή του με ορατή ακτινοβολία

Για την εύρεση του φωτοκαταλύτη που οδηγεί σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος και αύξηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ κατά τη φωτοβολήση με ορατή ακτινοβολία, πραγματοποιήθηκαν πολλές πειραματικές μετρήσεις, οι οποίες δεν οδήγησαν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Είτε ο φωτοκαταλύτης βρισκόταν εναποτεθειμένος σε κυλινδρικής μορφής γυαλιά, ή σε γυαλιά μικροσκοπίου, ο ρυθμός της αντίδρασης ήταν σχεδόν μηδενικός. Χρησιμοποιήθηκαν ακόμη και αγωγίμα γυαλιά και με την προσθήκη ηλεκτρολυτικού διαλύματος έγινε μια προσπάθεια μεταφοράς των παραγόμενων ηλεκτρονίων προς το Pt. Η πιθανή επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών ήταν και σ' αυτή την περίπτωση ένα σημαντικό μειονέκτημα, καθώς τα 3 υλικά βρίσκονταν εναποτεθειμένα σε διαδοχικά στρώματα πάνω στο υπόστρωμα.

Εντούτοις, ενδιαφέρον παρουσιάζει ένας σχεδιασμός ηλεκτροδίου με την εξής παρακάτω γεωμετρία. Σε ένα κομμάτι αγωγίμου γυαλιού SnO₂:F, διαστάσεων 6cm x 3cm πραγματοποιήθηκε εναπόθεση TiO₂ (Degussa, σε μορφή πάστας) και στη συνέχεια η εναπόθεση του CdS με τον τρόπο που έχει ήδη περιγραφεί. Το υλικό αυτό επιστρώθηκε πάνω στη μισή επιφάνεια του υποστρώματος, αφήνοντας την άλλη μισή ακάλυπτη.

Η εναπόθεση του Pt πραγματοποιήθηκε στην άλλη μισή πλευρά του γυαλιού, που έχει μείνει ακάλυπτη, και αμέσως μετά την παρασκευή του TiO₂, με έναν ιδιαίτερα απλό τρόπο. Από ένα αρκετά πυκνό διάλυμα της ένωσης Na₂PtCl₄ σε αιθανόλη, λαμβάνονται μικρές ποσότητες, οι οποίες απλώνονται στην επιφάνεια και αφού εξατμιστεί ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης (αιθανόλη) το υμένιο θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (550⁰C). Η διαδικασία αυτή ακολουθείται 2-3 φορές και το υμένιο που προκύπτει έχει αρκετά σκούρο χρώμα. Μετά από την εναπόθεση του Pt, πραγματοποιείται και η εναπόθεση του CdS πάνω στην επιφάνεια του TiO₂. Ο φωτοκαταλύτης αυτός χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό. Στο Σχήμα 9.2 παρουσιάζεται μια φωτογραφία του φωτοκαταλύτη.

Σχήμα 9.2 Απεικόνιση (φωτογραφία) του χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη

9.2.1 Επίδραση του είδους του ηλεκτρολύτη στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂

Παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα αιθανόλης, σε συγκέντρωση 20% κ.ο., στα οποία προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα του ηλεκτρολύτη, συγκέντρωσης 0.1 M. Η

παρουσία του ηλεκτρολύτη είναι απαραίτητη για την εξασφάλιση ιοντικής αγωγιμότητας στο διάλυμα. Εφόσον ο αποδέκτης των ηλεκτρονίων, δηλαδή ο Pt, είναι χωρικά διαχωρισμένος από τον παραγωγό των ηλεκτρονίων (δηλαδή το σύστημα CdS/TiO₂) είναι απαραίτητη η μετακίνηση ιόντων H⁺ μέσα στο διάλυμα το οποίο πρέπει να εξασφαλίζει ιοντική αγωγιμότητα. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) ή το θειώδες νάτριο (Na₂SO₃). Πρέπει να σημειωθεί ότι απουσία ηλεκτρολύτη ο ρυθμός παραγωγής H₂ ήταν μηδενικός. Στο Σχήμα 9.3 παρουσιάζονται οι ρυθμοί φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ για τις δύο περιπτώσεις ηλεκτρολυτών. Όπως παρατηρείται, στην περίπτωση του υδροξειδίου του νατρίου ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής H₂ είναι πολύ μεγαλύτερος (0.45 $\mu\text{mole/min}$) από αυτόν που μετρήθηκε στην περίπτωση του θειώδους νατρίου (0.05 $\mu\text{mole/min}$), προφανώς διότι η παρουσία NaOH εξασφαλίζει την επαρκή παροχή υδροξυλίωντων.

Σχήμα 9.3 Επίδραση του είδους του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη, συγκέντρωσης 0.1 M, στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης

Αφού ο μεγαλύτερος ρυθμός παρατηρήθηκε σε διαλύματα ηλεκτρολύτη NaOH, οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το συγκεκριμένο υλικό ενώ μελετήθηκε

η επίδρασή του καθώς και η επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο ρυθμό της αντίδρασης.

9.2.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂

Η επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκε στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, πραγματοποιήθηκε σε υδατικά διαλύματα αιθανόλης συγκέντρωσης 20% κ.ο.. Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε, παρασκευάστηκε με τη μέθοδο που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα και η ακτινοβολία του συστήματος έγινε με ορατή ακτινοβολία. Στο Σχήμα 9.4 παρουσιάζονται οι ρυθμοί παραγωγής H₂ που μετρήθηκαν από διαλύματα αιθανόλης 20% κ.ο. και NaOH σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Σχήμα 9.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης

Απουσία ηλεκτρολύτη, η παραγωγή H₂ ήταν μηδενική, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH από 0.1 M σε 0.2 M οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης από 0.45 $\mu\text{mole H}_2/\text{min}$ σε 1.05 $\mu\text{mole H}_2/\text{min}$. Για διπλάσια συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, ο ρυθμός της αντίδρασης σχεδόν διπλασιάζεται. Για περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, ο ρυθμός δεν αυξάνει περισσότερο, αλλά σημειώνεται μια σχετική μείωση στην τιμή 0.9 $\mu\text{mole H}_2/\text{min}$. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει κατά τα πρώτα 60-100 min της αντίδρασης και φτάνει σε μια μέγιστη τιμή, στην οποία σταθεροποιείται. Ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης παριστάνεται στο Σχ. 9.5 σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του NaOH. Παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη μέχρι 0.2 M, οδηγεί σε σχεδόν γραμμική αύξηση του μέγιστου ρυθμού, ενώ με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης σε 0.5 M, ο ρυθμός παραμένει σχετικά αμετάβλητος.

Σχήμα 9.5 Εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη NaOH, παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης

9.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂

Εκτός από τη συγκέντρωση του προστιθέμενου ηλεκτρολύτη και την επίδρασή της στο ρυθμό παραγωγής H₂, μελετήθηκε και η επίδραση της συγκέντρωσης της

προστιθέμενης αιθανόλης στο διάλυμα, με χρήση του ίδιου φωτοκαταλύτη και ορατής ακτινοβολίας. Σε κάθε περίπτωση, η συγκέντρωση του NaOH παρέμεινε σταθερή και μεταβλήθηκε μόνο η συγκέντρωση % κ.ο. της προστιθέμενης αιθανόλης, η οποία επιδρά σημαντικά στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Παρασκευάσθηκαν υδατικά διαλύματα ηλεκτρολύτη NaOH, συγκέντρωσης 0.1 M, και προσθήκη αιθανόλης με συγκέντρωση μεταξύ των τιμών 0% και 50% κ.ο.. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.6, όπου απεικονίζονται οι καμπύλες του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης.

Σχήμα 9.6 Επίδραση της συγκέντρωσης της προστιθέμενης αιθανόλης στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, παρουσία διαλύματος ηλεκτρολύτη συγκέντρωσης 0.1 M

Όπως παρατηρείται, απουσία της αιθανόλης στο διάλυμα παράγεται μια σχετικά μικρή ποσότητα H₂, με ρυθμό παραγωγής 0.08 μmole H₂/min. Η προσθήκη της αιθανόλης αυξάνει κατά πολύ το μέγιστο αρχικό ρυθμό της αντίδρασης, αφού για συγκέντρωση 10% κ.ο. σε αιθανόλη, η τιμή του ρυθμού φτάνει στο 0.4 μmole H₂/min. Η αύξηση της συγκέντρωσης από 10% κ.ο. σε 20% κ.ο. δε φαίνεται να μεταβάλλει σημαντικά τον αρχικό μέγιστο ρυθμό παραγωγής H₂ ενώ με περαιτέρω αύξηση της

συγκέντρωσης σε 50% κ.ο., ο ρυθμός σχεδόν διπλασιάζεται. Η συμπεριφορά αυτή του φωτοκαταλυτικού συστήματος απεικονίζεται καλύτερα στο Σχήμα 9.7, όπου παρουσιάζονται οι τιμές του μέγιστου αρχικού ρυθμού παραγωγής H₂ σε συνάρτηση με το ποσοστό % κ.ο. της αιθανόλης. Η μορφή της καμπύλης του Σχήματος μοιάζει απόλυτα με αυτή που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 7, όπου απεικονίζεται η εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της αιθανόλης και παρατηρείται και πάλι ότι η τιμή του ρυθμού αυξάνει σημαντικά με αύξηση της συγκέντρωσης. Η μόνη διαφορά που παρουσιάζεται σε αυτό το Σχήμα (9.7) είναι ότι η καμπύλη δεν ξεκινά από την αρχή των αξόνων, δηλαδή για μηδενική συγκέντρωση αιθανόλης στο διάλυμα, παρουσιάζεται μια, έστω και μικρή, αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του υλικού.

Σχήμα 9.7 Εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ από τη συγκέντρωση % της προστιθέμενης αιθανόλης, παρουσία διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0.1 M

Η εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ από τη συγκέντρωση της αιθανόλης μελετήθηκε και μέσα από διαλύματα μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε ηλεκτρολύτη. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα του ηλεκτρολύτη NaOH συγκέντρωσης 0.2 M, με διαφορετική συγκέντρωση σε αιθανόλη

μεταξύ των τιμών 0 και 50% κ.ο.. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.8, όπου απεικονίζονται οι καμπύλες του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ για κάθε συγκέντρωση, σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης. Παρατηρείται, όπως και στην περίπτωση μικρότερης συγκέντρωσης δ/τος NaOH, ότι ακόμα και απουσία της αιθανόλης παράγεται μια μικρή ποσότητα H₂ με ρυθμό περίπου 0.1 $\mu\text{mole H}_2/\text{min}$. Ομοίως με την προηγούμενη περίπτωση, για αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης σε 10% κ.ο. ο ρυθμός αυξάνει πολύ και φτάνει σε μια τιμή 0.9 $\mu\text{mole H}_2/\text{min}$ ενώ για αύξηση από 10 σε 20% κ.ο. ο ρυθμός αυξάνει ελάχιστα (1 $\mu\text{mole H}_2/\text{min}$). Η μέγιστη τιμή του αρχικού ρυθμού παραγωγής H₂, η οποία ήταν 1.8 $\mu\text{mole H}_2/\text{min}$ προέκυψε από διάλυμα αιθανόλης, συγκέντρωσης 50% κ.ο..

Σχήμα 9.8 Επίδραση της συγκέντρωσης της προστιθέμενης αιθανόλης στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, παρουσία διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0.2 M

Σχήμα 9.9 Εξάρτηση του μέγιστου ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ από τη συγκέντρωση % της προστιθέμενης αιθανόλης, παρουσία διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0.2 M

Τα αποτελέσματα αυτά περιγράφονται καλύτερα στο Σχήμα 9.9, όπου παρουσιάζεται σχηματικά η εξάρτηση του μέγιστου αρχικού ρυθμού της αντίδρασης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση σε αιθανόλη, σε ποσοστό % κ.ο. στο διάλυμα. Η μορφή της καμπύλης είναι όμοια με αυτή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.7, αλλά οι τιμές των ρυθμών είναι διαφορετικές.

Συμπερασματικά, πρέπει να αναφερθεί ότι ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη NaOH, καθώς και με την αύξηση της συγκέντρωσης για κάθε διαφορετική περίπτωση.

9.3 Συμπεράσματα του κεφαλαίου

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν σε αυτό το κεφάλαιο προκύπτουν πολλά χρήσιμα και ενδιαφέροντα συμπεράσματα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε

περαιτέρω μελέτες της συμπεριφοράς του συγκεκριμένου φωτοκαταλυτικού συστήματος, για την εξαγωγή μιας περισσότερο ολοκληρωμένης εικόνας.

Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε αποδείχτηκε ιδιαίτερα αποτελεσματικός κατά την ακτινοβόλησή του με ορατή ακτινοβολία. Η εναπόθεση του υλικού σε αγώγιμο υπόστρωμα και ο χωρικός διαχωρισμός του φωτοκαταλύτη από το μέταλλο καθιστά υποχρεωτική την προσθήκη ενός ηλεκτρολύτη στο διάλυμα, με σκοπό την αποτελεσματική μεταφορά των φορέων φορτίου που παράγονται στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας του συστήματος των δύο ημιαγωγών προς την επιφάνεια του μετάλλου, Pt. Από τα δύο είδη ηλεκτρολύτη που δοκιμάστηκαν, η μεγαλύτερη απόδοση εμφανίστηκε στα διαλύματα του υδροξειδίου του νατρίου. Για το λόγο αυτό, οι περαιτέρω μελέτες και δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση υδατικού διαλύματος του NaOH.

Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα και παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός παραγωγής H₂ αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης μέχρι μια τιμή (για διάλυμα συγκέντρωσης 0.2 M) ενώ για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτή, η τιμή του μέγιστου αρχικού ρυθμού μειώνεται αισθητά. Για τις δύο συγκεντρώσεις που οδηγούν στη μεγαλύτερη αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης (0.1 M και 0.2 M), μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης της προστιθέμενης αιθανόλης στο διάλυμα. Παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης και για τις δύο περιπτώσεις, αυξάνει συνεχώς ο ρυθμός παραγωγής H₂. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι απουσία αιθανόλης στο διάλυμα, παρατηρείται μια μικρή έκλυση υδρογόνου, γεγονός το οποίο ενδεχομένως οφείλεται στην παρουσία προσροφημένων υδροξυλομάδων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Οι ομάδες αυτές, που προέρχονται από το NaOH, συμμετέχουν στο μηχανισμό της διεργασίας φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, με οξείδωση του νερού.

Τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τη χρήση του σύνθετου ημιαγωγού CdS/TiO₂ είναι αποτελέσματα μιας προκαταρκτικής μελέτης. Η απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος ήταν σημαντική, ενώ η ακτινοβόληση πραγματοποιήθηκε αποκλειστικά με ορατή ακτινοβολία. Συνεπώς, η συνέχιση και η περισσότερο εκτενής μελέτη της χρήσης αυτού του συστήματος κρίνεται απαραίτητη. Πάντως είναι γεγονός ότι το πλέον αποδοτικό από όλα τα μελετηθέντα συστήματα είναι η χρήση Pt/TiO₂ και η διέγερση με υπεριώδη ακτινοβολία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10. Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική εργασία

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO_2 , ο χαρακτηρισμός τους και η μελέτη της εφαρμογής τους στη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 . Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στα κεφάλαια 5 έως 9 εξάγονται πολλά και χρήσιμα συμπεράσματα, τα οποία συνοψίζονται σ' αυτό το κεφάλαιο. Εκτός από τα συμπεράσματα που έχουν προκύψει, γίνεται μια αναφορά και σε προτάσεις για μελλοντική εργασία και περαιτέρω μελέτη, σαν συνέχεια των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας.

10.1 Γενικά συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα που περιγράφονται σε κάθε κεφάλαιο προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Τα υμένια TiO_2 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel, χημικά τροποποιημένα με προσθήκη οξικού οξέος, αποτελούνται από νανοσωματίδια κρυσταλλική δομής ανατάση και μεγέθους 11-17 nm. Μια σημαντική ιδιότητα των υμενίων είναι η μεγάλη υδροφιλικότητα που παρουσιάζουν ενώ ένα από τα πλεονεκτήματα εφαρμογής της συγκεκριμένης μεθόδου είναι το γεγονός ότι επιτρέπεται ο έλεγχος του πάχους. Από τη μελέτη της προσρόφησης διαφόρων χρωστικών ενώσεων στην επιφάνεια των υμενίων TiO_2 , προέκυψε ότι τα νανοκρυσταλλικά υμένια έχουν αρκετά μεγάλη προσροφητική ικανότητα, η οποία εξαρτάται και από τις συνθήκες της προσρόφησης, όπως είναι η συγκέντρωση ή το pH του διαλύματος. Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης των προσροφημένων χρωστικών έδειξε ότι τα υμένια είναι ικανοί φωτοκαταλύτες αλλά με διαφορετική αποτελεσματικότητα για την κάθε χρωστική, ανάλογα με το

- είδος της χρωστικής και τον τρόπο με τον οποίο οργανώνονται τα μόριά της πάνω στην τιτάνια.
- Τα υμένια TiO_2 από μόνα τους δεν μπορούν να φωτοκαταλύσουν την παραγωγή H_2 αλλά απαιτείται η τροποποίηση με την εναπόθεση νανοσωματιδίων ενός ευγενούς μετάλλου. Από τη μελέτη της εναπόθεσης λευκοχρύσου στην επιφάνεια του TiO_2 , συμπεραίνεται ότι ο λευκόχρυσος εναποτίθεται υπό μορφή οξειδίων και μεταλλική ενώ το μέγεθος των σωματιδίων του είναι μεταξύ 1 και 5 nm. Από τις μετρήσεις αυτές, εξάγεται το συμπέρασμα ότι πάνω σε κάθε νανοσωματίδιο τιτάνιας μπορούν να εναποτίθενται περισσότερα από ένα νανοσωματίδια Pt.
 - Από τη μελέτη της επίδρασης του είδους του μετάλλου στο ρυθμό της αντίδρασης παραγωγής H_2 , μέσω της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης αλκοολών προέκυψε το συμπέρασμα ότι μόνο ο Pt, ο Au και το Pd οδηγούν σε σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος και βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2 . Ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 επηρεάζεται από τις συνθήκες που επηρεάζουν τον τρόπο εναπόθεσης του μετάλλου, όπως είναι η συγκέντρωση του διαλύματος προσρόφησης, το αρχικό pH του διαλύματος και η μέθοδος αναγωγής των προσροφημένων ιόντων. Για χρήση των μετάλλων Pt και Au προέκυψε ότι από διαλύματα σχετικά μικρής συγκέντρωσης (10^{-4}M - 10^{-3}M) και για μικρό χρόνο προσρόφησης, η απόδοση του φωτοκαταλύτη μεγιστοποιείται.
 - Επίσης μελετήθηκε η προσθήκη Pt μέσω της μεθόδου των αναστροφών μικκυλίων και βρέθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου.
 - Σε υδατικά διαλύματα αιθανόλης μεγάλης συγκέντρωσης (50% κ.ο.) πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης κάποιων λειτουργικών παραμέτρων της αντίδρασης στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 . Η αύξηση της μάζας του φωτοκαταλύτη οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού μέχρι μια τιμή, πάνω από την οποία ο ρυθμός παραμένει σχετικά αμετάβλητος. Τα υμένια TiO_2 από μόνα τους δεν μπορούν να φωτοκαταλύσουν την αντίδραση παραγωγής H_2 αλλά απαιτείται η τροποποίηση με την εναπόθεση νανοσωματιδίων ενός ευγενούς μετάλλου. Η εξάρτηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από το αρχικό pH της

αντίδρασης είναι γραμμική, ενώ ο μεγαλύτερος ρυθμός παρουσιάστηκε σε αλκαλικά διαλύματα.

- Η προσθήκη ακόμα και πολύ μικρής ποσότητας αιθανόλης οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, ο οποίος φτάνει σε μια μέγιστη τιμή μετά τα πρώτα λεπτά ακτινοβόλησης και στη συνέχεια μειώνεται μέχρι την τελική κατανάλωση της προστιθέμενης αιθανόλης. Η επίδραση του είδους της αλκοόλης στο ρυθμό παραγωγής H_2 έδειξε ότι ο αρχικός μέγιστος ρυθμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 είναι μεγαλύτερος για την περίπτωση της αιθανόλης και μικρότερος για τη μεθανόλη, ισοπροπανόλη, βουτανόλη σε μεγάλη συγκέντρωση της αλκοόλης ενώ για μικρότερες συγκεντρώσεις και για μεγαλύτερους χρόνους ακτινοβόλησης, ο ρυθμός είναι μεγαλύτερος για την περίπτωση της μεθανόλης. Η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης της χρησιμοποιούμενης αλκοόλης, έδειξε ότι ο ρυθμός αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης αλλά και της μεθανόλης. Ακόμα και σε μικρότερες συγκεντρώσεις αιθανόλης, ο ρυθμός εξαρτάται γραμμικά από το αρχικό pH του διαλύματος και αυξάνεται με αύξηση του πάχους των υμενίων. Τέλος, οι μετρήσεις του παραγόμενου CO_2 από τη φωτοκαταλυτική αντίδραση σε διαλύματα αιθανόλης-νερού, έδειξε ότι η ποσότητα του CO_2 αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης, όπως και στην περίπτωση του παραγόμενου H_2 .
- Μελετώντας την εκλεκτικότητα της αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης διαφόρων υδρογονανθράκων, βρέθηκαν πολλές ενώσεις που συμμετέχουν δραστικά στην αντίδραση αυτή. Διάφορα σάκχαρα, όπως είναι η φρουκτόζη, γλυκόζη και σακχαρόζη αύξησαν την απόδοση της διεργασίας, η οποία ήταν μεγαλύτερη για την περίπτωση χρήσης των μονοσακχαριτών (φρουκτόζη, γλυκόζη) και μικρότερη για την περίπτωση του δισακχαρίτη, σακχαρόζη. Μεταξύ των πολυολών που μελετήθηκαν, η χρήση της σορβιτόλης οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού ενώ η γλυκερόλη αποδείχτηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική, σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις. Η χρήση οξέων οδήγησε επίσης σε αύξηση της απόδοσης ενώ σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις βρέθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των προστιθέμενων αντιδρώντων οδηγεί και σε αύξηση του ρυθμού παραγωγής H_2 μέχρι μια τιμή, πάνω από την οποία οι τιμές

- του ρυθμού μειώνονται. Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 μέσα από μικρογαλακτώματα ελαίου σε νερό έδειξε ότι και σ' αυτά τα συστήματα είναι δυνατή η σημαντική παραγωγή υδρογόνου
- Η παρασκευή του σύνθετου ημιαγωγού CdS/TiO_2 σε συνδυασμό με μεταλλικό Pt και χρήση ορατής ακτινοβολίας έδειξε ότι παρουσιάζει ενδιαφέρον σε φωτοηλεκτροχημικές μόνο διατάξεις.

10.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Κάποιες από τις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή τη διατριβή, μπορούν να επεκταθούν και να εντατικοποιηθούν προς τις εξής κατευθύνσεις:

- ✓ Ο συνδυασμός του ημιαγωγού TiO_2 με έναν ημιαγωγό χαμηλότερου ενεργειακού χάσματος (π.χ. CdS , ZnS) μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ενός συστήματος που λειτουργεί με ορατή ακτινοβολία. Το σύστημα αυτό πρέπει να ελεγχθεί σωστά και να αποκλειστεί η πιθανότητα φωτοδιάβρωσής του. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση διαφόρων θυσιαστήριων ενώσεων, όπως οι αλκοόλες που έχουν χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία.
- ✓ Η αξιοποίηση της ορατής ακτινοβολίας μπορεί να πραγματοποιηθεί και με την κατάλληλη χρήση χρωστικών ουσιών, οι οποίες να προσροφώνται ισχυρά πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 χωρίς να υπάρχει σημαντική πιθανότητα εκρόφησής τους. Η διέγερση των ενώσεων αυτών από το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας και η φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 με μηχανισμούς φωτοευαισθητοποίησης αποτελεί μια ακόμα ελκυστική και ενδιαφέρουσα διεργασία.
- ✓ Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 μέσα από κολλοειδή διαλύματα οργανικών ενώσεων είναι ένα αντικείμενο που πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω. Τα διαλύματα αυτά είναι μικρογαλακτώματα, στα οποία μικρές ποσότητες ενός ελαίου διασπείρονται μέσα σε υδατικά διαλύματα, στα οποία μπορεί να προστίθενται και αλκοόλες. Η δημιουργία ιδιαίτερα σταθερών θερμοδυναμικά διαλυμάτων, τα οποία αποτελούν πρότυπα λύματα που προέρχονται από

βιομηχανικά απόβλητα, μπορεί να μελετηθεί ώστε να βρεθεί το κατάλληλο σύστημα που μεγιστοποιεί τη φωτοκαταλυτική απόδοση.

- ✓ Τα παραπάνω αποτελέσματα αποτελούν προκαταρκτική μελέτη για την επέκτασή της σε φωτοηλεκτροχημικά συστήματα, όπου επιπλέον της παραγωγής H_2 παράγεται και ηλεκτρικό ρεύμα, βελτιστοποιώντας έτσι την αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Κάρτες φασμάτων περίθλασης ακτίνων Χ, για το TiO_2 (anatase) και το Pt

21-1272										Wavelength= 1.54058									
TiO ₂					2θ	Int	h	k	l						2θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide										25.261*	100	1	0	1	119.434	4	2	1	9
										38.946*	10	1	0	3	120.999	2	2	2	8
										37.609*	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3
Anatase syn										38.575*	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4
Rad: λ Filter: d-sp:										48.040*	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0
Cut off: Int: 1/cor.: 3.3										53.689*	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7-82 (1959)										55.060*	20	2	1	1	137.384	4	4	1	5
										82.119*	4	2	1	3	143.579	2	3	0	9
										82.688*	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4
										98.760*	6	1	1	6	152.622	2	0	0	12
										70.309*	6	2	2	0					
Sys: Tetragonal S.G. $P4_1/amd$ (141)										74.029*	<2	1	0	7					
a: 3.7852 b: a: 9.5139 A: C: 2.5134										75.029*	10	2	1	5					
α: β: γ: Z: 4 mp:										76.017*	4	3	0	1					
Ref: Ibid.										90.725*	<2	0	0	8					
										92.136*	2	3	0	3					
										92.659*	6	2	2	4					
										93.147*	4	3	1	2					
Dx: 3.893 Dm: SS/TOM: $\rho_0=74(0115, 35)$										93.217*	2	2	1	7					
Color: Colorless										94.178*	4	3	0	5					
Pattern taken at 25 °C. Sample obtained from National Lead Co.,										95.139*	4	3	2	1					
South Amboy, NJ, USA. Anatase and another polymorph,										98.315*	2	1	0	9					
brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal)										99.801*	2	2	0	8					
by heating above 700 °C. Pattern reviewed by Helzer, J.,										101.210	2	0	2	3					
McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA. ICDD										107.444	4	3	1	6					
Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and										108.959	4	4	0	0					
calculated patterns. 32 T. type. PSC. 012. Validated by										112.836	<2	3	0	7					
calculated pattern. Mw: 79.90. Volume(CD): 136.31										113.957	2	3	2	5					
										114.904	2	4	1	1					

04-0802										Wavelength= 1.54056									
Pt					2θ	Int	h	k	l						2θ	Int	h	k	l
Platinum										39.769*	100	1	1	1					
										46.243*	50	2	0	0					
										67.451*	31	2	2	0					
Platinum syn										81.298*	39	3	1	1					
Rad: CuKα1 λ: 1.5406 Filter: Ni Beta.M d-sp:										89.712*	12	2	2	2					
Cut off: Int: Diffract. 1/cor.:										103.606	6	4	0	0					
Ref: Swanson, Telge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1-37 (1953)										117.711	22	3	3	1					
										122.937	20	4	2	0					
										146.262	20	4	2	2					
Sys: Cubic S.G. $Fm\bar{3}m$ (228)																			
a: 3.9231 b: c: A: C:																			
α: β: γ: Z: 4 mp:																			
Ref: Ibid.																			
Dx: 21.461 Dm: 21.370 SS/PQW: $\rho_0=143(0070, 0)$																			
Color: Light gray metallic																			
Pattern taken at 20 °C. CAS #: 7440-00-4. Sample prepared																			
at NBS, Gaithersburg, MD, USA, and estimated to be more than																			
99.99% pure. Opaque mineral optical data on specimen from																			
unspecified locality. R2Re=70.3, Disp.=15, V4N50=122-129,																			
Color values=318, 324, 70.7. Ref: 4A Commission on Ore																			
Microscopy QED. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC:																			
cF4. Mw: 195.08. Volume(CD): 60.35.																			

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, April 18-21, 2005
- [2] World energy resources and consumption. 24 November 2008. In Wikipedia: The Free Encyclopedia. Wikimedia Foundation Inc. Encyclopedia on-line. Available from http://en.wikipedia.org/wiki/Energy_consumption To: *Wikipedia: The Free Encyclopedia*
- [3] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas and C. C. Sorrell, Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 991-1022
- [4] Applied Solar Energy: An Introduction, A. B. Meinel and M. P. Meinel Addison-Wesley, Pub. Co. (1977)
- [5] F. Daniels, Direct Use of Sun's Energy, Yale University Press, New Haven Conn. Paperback Ed., Ballantine Books, 1973
- [6] An Introduction to Solar Energy, Eric W. Brown, 1988
- [7] An Assessment of Solar Energy Conversion Technologies and Research Opportunities, *GCEP Energy Assessment Analysis*, Summer 2006
- [8] Solar Energy Basics...and More, Michael West, Ph.D, *Fact Sheet EES-98*, June 1993
- [9] L. P. Bicelli, A review of photoelectrochemical methods for the utilization of solar energy, *Surf. Technology*, 20 (1983) 357-381
- [10] A. Steinfeld, Solar thermochemical production of hydrogen – a review, *Solar Energy*, 78 (2005) 603-615
- [11] J. R. Bolton, Photochemical Storage of solar energy, *Solar Energy*, 20 (1978) 181-183
- [12] S. N. Paleocrassas, Review Article: Photocatalytic Hydrogen Production: A Solar Energy Conversion Alternative?, *Solar Energy*, 16 (1974) 45-51
- [13] A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38
- [14] E. Amouyal, Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 38 (1995) 249-276

- [15] H. P. Maruska and A. K. Ghosh, Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes, *Solar Energy*, 20 (1978) 443-458
- [16] K. Rajeshwar, Photoelectrochemistry and the environment, *J. Appl. Electrochemistry*, 25 (1995) 1067-1082
- [17] A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, 160 (2003) 185-194
- [18] S. Ekambaram, Photoproduction of clean H₂ or O₂ from water using oxide semiconductors in presence of sacrificial reagent, *J. Alloys and Compounds*, 448 (2008) 238-245
- [19] A. A. Yawalkar, D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar and A. A. C. M. Beenackers, Solar-assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol, *J. Chemical Techn. Biotechn.*, 76 (2001) 363-371
- [20] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, A. A. C. M. Beenackers, Photocatalytic degradation of nitrobenzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: chemical effects and scaleup, *Water Research*, 37 (2003) 1223-1230
- [21] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M. A. Banos, J. Gimenez and S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Appl. Catal. B: Environmental*, 47 (2004) 219-256
- [22] M. Styliadi, D. I. Kondarides and X. E. Verykios, Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B: Environmental*, 40 (2003) 271-286
- [23] D. Chatterjee and A. Mahata, Demineralization of organic pollutants on the dye modified TiO₂ semiconductor particulate system using visible light, *Appl. Catal. B: Environmental*, 33 (2001) 119-125
- [24] S. K. Kansal, M. Singh and D. Sud, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *J. Hazardous Materials*, 141 (2007) 581-590
- [25] M. H. Perez, G. Penuela, M. I. Maldonado, O. Malato, P. Fernandez-Ibanez, I. Oller, W. Gernjak and S. Malato, Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes, *Appl. Catal. B: Environmental*, 64 (2006) 272-281
- [26] M. Qamar, M. Muneer and D. Bahnemann, Heterogenous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide, *J. Environmental Management*, 80 (2006) 99-106

- [27] D. Robert and S. Malato, Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification, *The Science of the Total Environment*, 291 (2002) 85-97
- [28] H. L. Chum and R. P. Overend, Biomass and renewable fuels, *Fuel Processing Technology*, 71 (2001) 187-195
- [29] R. C. Saxena, D. Seal, S. Kumar and H. B. Goyal, Thermo-chemical routes for hydrogen gas from biomass: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008) 1909-1927
- [30] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides and X. E. Verykios, Production of hydrogen fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol, *Catalysis Today*, 75 (2002) 145-155
- [31] D. I. Kondarides, V. M. Daskalaki, A. Patsoura and X. E. Verykios, Hydrogen Production by Photo-induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions, *Catal. Lett.* 122 (2008) 26-32
- [32] R. M. Navarro, M. A. Pena and J. L. G. Fierro, Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass, *Chem. Rev.* , 107 (2007) 3952-3991
- [33] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar and A. A. C. M. Beenackers, Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, *J. Chemical Technology and Biotechnology*, 77 (2001) 102-116
- [34] T. Sakata and T. Kawai, Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water, *Chem. Phys. Lett.*, 80 (1981) 341-344
- [35] A. Hameed and M. A. Gondal, Production of hydrogen-rich syngas using p-type NiO catalyst: a laser-based photocatalytic approach, *J. Molecular Catalysis A: Chem*, 233 (2005) 35-41
- [36] L. S. Al-Mazroai, M. Bowker, P. Davies, A. Dickinson, J. Greaves, D. James and L. Millard, The photocatalytic reforming of methanol, *Catal. Today*, 122 (2007) 46-50
- [37] M. Bowker, D. James, P. Stone, R. Bennett, N. Perkins, L. Millard, J. Greaves and A. Dickinson, Catalysis at the metal-support interface: exemplified by the photocatalytic reforming of methanol on Pd/TiO₂, *J. Catal.*, 217 (2003) 427-433
- [38] T. Sakata, T. Kawai and K. Hashimoto, Heterogeneous Photocatalytic Reactions of Organic Acids and Water. New Reaction Paths besides the Photo-Colbe Reaction, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 2344-2350
- [39] J. – M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*, 54 (1999) 115-129

- [40] G. Ruppert, R. Bauer and G. Heisler, The photo – Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 73 (1993) 75-78
- [41] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, TiO₂ – assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review, *Appl. Catal. B: Environmental*, 49 (2004) 1-14
- [42] H. Murai, Spin-chemical approach to photochemistry: reaction control by spin quantum operation, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Review*, 3 (2003) 183-201
- [43] R. L. Pecsok, L. D. Shields, T. Cairns and I. G. McWilliam, “Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση”, Σ. Βολιώτης (απόδοση στα ελληνικά), 2^η Έκδοση, Εκδόσεις Γ. Α. Πνευματικός, Αθήνα, 1980
- [44] A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 735-758
- [45] Π. Μπούρας, “Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές”, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007
- [46] A. Mills and S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 108 (1997) 1-35
- [47] Dimitris I. Kondarides, “Photocatalysis”, Prepared for the “Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)”, UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, U. K. [<http://www.eolss.net>]
- [48] Μ. Στυλίδη, “Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Αζωχρωμάτων από Βιομηχανικά Απόβλητα”, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2004
- [49] C. A. Mead and W. G. Spitzer, Fermi level position at semiconductor surfaces, *Physical Review Lett.*, 10 (1963) 471-472
- [50] K. Demeestere, J. Dewulf and H. Van Langenhove, Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in air: state of the art, *Critical Rev. Env. Sci. Techn.*, 37 (2007) 489-538
- [51] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 9 (2008) 1-12
- [52] A. Zur, T. C. McGill and D. L. Smith, Fermi-level position at a semiconductor-metal interface, *Phys. Rev. B*, 28 (1983) 2060-2067

- [53] P. V. Kamat and D. Meisel, Nanoparticles in advanced oxidation processes, *Current Opinion in Col. Interface Sci.*, 7 (2002) 282-287
- [54] A. W. Bott, Ph. D. Bioanalytical Systems, Inc., Electrochemistry of Semiconductors, *Current Separations*, 17:3 (1998) 87-91.
- [55] M. Gratzel, "Heterogeneous Photochemical Electron Transfer", CRC Press: Boca Raton, 1989
- [56] D. Beydoun, R. Amal, G. Low and S. McEvoy, Role of nanoparticles in photocatalysis, *J. Nanoparticle Research*, 1 (1999) 439-458
- [57] J. – M. Herrmann, Active Agents in Heterogeneous Photocatalysis: Atomic Oxygen Species vs. OH[•] Radicals: Related Quantum Yields, *Helvetica Chimica Acta*, 84 (2001) 2731-2750
- [58] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 11 (2007) 401-425
- [59] A. J. Esswein and D. G. Nocera, Hydrogen Production by Molecular Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 4022-4047
- [60] J. Chen, D. F. Ollis, W. H. Rulkens and H. Bruning, Kinetic Processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metalized titanium dioxide, *Wat. Res.*, 33 (1999) 1173-1180
- [61] O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chem.*, 32 (2004) 33-177
- [62] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53-229
- [63] A. Wold, Photocatalytic properties of TiO₂, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 280-283
- [64] Z. Wang, U. Helmersson and P.-O. Kall, Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature, *Thin Solid Films*, 405 (2002) 50-54
- [65] D. M. Blake, J. Webb, C. Turchi and K. Magrini, Kinetic and mechanistic overview of TiO₂-photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solution, *Solar Energy Mater.*, 24 (1991) 584-593
- [66] X. Fu, J. Long, X. Wang, D. Y. C. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Li and X. Fu, Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 6484-6491

- [67] M. I. Litter, Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems, *Appl. Catal. B: Environmental*, 23 (1999) 89-114
- [68] M. Kitano, K. Tsujimaru and M. Anpo, Decomposition of water in the separate evolution of hydrogen and oxygen using visible light-responsive TiO₂ thin film photocatalysts: Effect of the work function of the substrates on the yield of the reaction, *Appl. Catal. A: General*, 314 (2006) 179-183
- [69] Y. Z. Yang, C.-H.-Chang and H. Idriss, Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO₂ catalysts (M=Pd, Pt or Rh), *Appl. Catal. B:Envrion.*, 67 (2006)
- [70] A. Galinska and J. Walendziewski, Photocatalytic Water Splitting over Pt-TiO₂ in the presence of sacrificial reagents, *Energy & Fuels*, 19 (2005) 1143-1147
- [71] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura and M. Haruta, Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 89 (1995) 177-189
- [72] K. E. Karakitsou and X. E. Verykios, Influence of Catalyst Parameters and Operational Variables on the photocatalytic cleavage of water, *J. Catal.*, 134 (1992) 629-643
- [73] W. Shangguan and A. Yoshida, Influence of catalyst structure and modification on the photocatalytic production of hydrogen from water on mixed metal oxides, *Int. J. Hydrogen Energy*, 24 (1999) 425-431
- [74] A. A. Nada, H. A. Hamed, M. H. Barakat, N. R. Mohamed and T. N. Veziroglu, Enhancement of photocatalytic hydrogen production rate using photosensitized TiO₂/RuO₂-MV²⁺, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3264-3269
- [75] S. Somasundaram, C. R. N. Chenthamarakshan, N. R. de Tacconi and K. Rajeshwar, Photocatalytic production of hydrogen from electrodeposited p-Cu₂O film and sacrificial electron donors, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4661-4669
- [76] Y. Bessekhoud, D. Robert and J.-V. Weber, Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions, *Catal. Today*, 101 (2005) 315-321
- [77] Y. Qin, G. Wang and Y. Wang, Study on the photocatalytic property of La-doped CoO/SrTiO₃ for water decomposition to hydrogen, *Catal. Commun.*, 8 (2007) 926-930
- [78] K. Domen, A. Kudo, T. Onishi, N. Kosugi and H. Kuroda, Photocatalytic decomposition of water into H₂ and O₂ over NiO/SrTiO₃ powder. 1. Structure of the catalyst, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 292-295

- [79] M. Ashokkumar, An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23 (1998) 427-438
- [80] N. Buhler, K. Meier and J.-F. Reber, Photochemical hydrogen production with cadmium sulfide suspensions, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 3261-3268
- [81] M. Subrahmanyam, V. T. Supriya and P. R. Reddy, Photocatalytic H₂ production with CdS-based catalysts from a sulphide/sulphite substrate: an effort to develop MgO-supported catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 21 (1996) 99-106
- [82] J. Sabate, S. Cervera-March, R. Simarro and J. Gimenez, A comparative study of semiconductor photocatalysts for hydrogen production by visible light using different sacrificial substrates in aqueous media, *Int. J. Hydrogen Energy*, 15 (1990) 115-124
- [83] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 9 (2008) 1-12
- [84] C. Sun and J. C. Berg, A review of the different techniques for solid surface acid-base characterization, *Adv. Coll. Inter. Sci.*, 105 (2003) 151-175
- [85] A. Mills and S. L. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108 (1997) 1-35
- [86] L. Sun and J. R. Bolton, Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO₂ suspensions, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 4127-4134
- [87] K. B. Dhanalakshmi, S. Latha, S. Anandan and P. Maruthamuthu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26 (2001) 669-674
- [88] Y. Li, G. Lu and S. Li, Photocatalytic transformation of rhodamine B and its effect on hydrogen evolution over Pt/TiO₂ in the presence of electron donors, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 152 (2002) 219-228
- [89] K. Hirano, E. Suzuki, A. Ishikawa, T. Moroi, H. Shiroishi and M. Kaneko, Sensitization of TiO₂ particles by dyes to achieve H₂ evolution by visible light, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 136 (2000) 157-161
- [90] H. Osora, W. Li, L. Otero and M. A. Fox, Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ thin films by a polyimide bearing pendent substituted-Ru(bpy)₃²⁺ groups, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 43 (1998) 232-238
- [91] R. Abe, K. Sayama and A. Arakawa, Efficient hydrogen evolution from aqueous mixture of I⁻ and acetonitrile using a merocyanine dye-sensitized Pt/TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation, *Chem. Phys. Lett.*, 362 (2002) 441-444

- [92] G. A. Epling and C. Lin, Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO_2 and visible light, *Chemosphere*, 46 (2002) 561-570
- [93] N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee and N. S. Tabrizi, Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO_2 photocatalytic reactor, *J. Coll. Interf. Sci.*, 295 (2006) 159-164
- [94] Y. Li, G. Lu and S. Li, Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy, *Chemosphere*, 52 (2003) 843-850
- [95] I. N. Martyanov and K. J. Klabunde, Photocatalytic Oxidation of gaseous 2-chloroethyl ethyl sulfide over TiO_2 , *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003) 3448-3453
- [96] S. Kim and W. Choi, Kinetics and mechanisms of photocatalytic degradation of $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$) in TiO_2 suspension: the role of OH radicals, *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 2019-2025
- [97] S. Wang, F. Shiraishi and K. Nakano, A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 87 (2002) 261-271
- [98] J. – M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*, 53 (1999) 115-129
- [99] M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthome, E. Pernot and J. C. Joud, Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO_2 films, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 181 (2006) 203-214
- [100] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti and N. Serpone, TiO_2 -assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO_2 dispersions under visible light irradiation, *App. Catal. B: Environ.*, 15 (1998) 147-156
- [101] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69-96
- [102] D. Robert, B. Dongui and J.-V. Weber, Heterogeneous photocatalytic degradation of 3-nitroacetophenone in TiO_2 aqueous suspension, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 156 (2003) 195-200
- [103] C. Kormann, D. W. Bahnemann and M. R. Hoffmann, Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 5196-5201

- [104] K. E. O'Shea, E. Pernas and J. Saiers, The influence of mineralization products on the coagulation of TiO₂ photocatalyst, *Langmuir*, 15 (1999) 2071-2076
- [105] D. M. Blake, Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, National Renewable Energy Laboratory, August 1999
- [106] W. Baran, E. Adamek and A. Makowski, The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO₂ aqueous suspension, *Chem. Eng. J.*, 145 (2008) 242-248
- [107] K. Bourikas, M. Styliidi, D. I. Kondarides and X. E. Verykios, Adsorption of Acid Orange 7 on the surface of titanium dioxide, *Langmuir*, 21 (2005) 9222-9230
- [108] Y. Luo and D. F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity, *J. Catal.*, 163 (1996) 1-11
- [109] D. F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991) 1522-1529
- [110] J. C. D'Oliveira, G. Al-Sayyed and P. Pichat, Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in titanium dioxide aqueous suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, 24 (1990) 990-996
- [111] M. A. Fox and M. T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 341-357
- [112] C.-C. Wang and J. Y. Ying, Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3113-3120
- [113] T. Sugimoto, X. Zhou and A. Muramatsu, Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method 4. Shape control, *J. Coll. Interf. Sci.*, 259 (2003) 53-61
- [114] A. J. Hoffmann, G. Mills, H. Yee and M. R. Hoffmann, Q-sized CdS: synthesis, characterization and efficiency of photoinitiation of polymerization of several vinylic monomers, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 5546-5552
- [115] K. Hiehata, A. Sasahara and H. Onishi, Local work function analysis of Pt/TiO₂ photocatalyst by a Kelvin probe force microscope, *Nanotechnology*, 18 (2007) 1-6
- [116] T. Ioannides and X. E. Verykios, Charge transfer in metal catalysts supported on doped TiO₂: A theoretical approach based on metal-semiconductor contact-theory, *J. Catal.*, 161 (1996) 560-569

- [117] S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann and V. Murugesan, Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst, *Water Res.*, 38 (2004) 3001-3008
- [118] S. Jin and F. Shiraishi, Photocatalytic activities enhanced for decompositions of organic compounds over metal-photodepositing titanium dioxide, *Chem. Eng. J.*, 97 (2004) 203-211
- [119] C.-H. Li, Y.-H. Hsieh, W.-T. Chiu, C.-C. Liu and C.-L. Kao, Study on preparation and photocatalytic performance of Ag/TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts, *Sep. Purif. Technol.*, 58 (2007) 148-151
- [120] A. A. Nada, M. H. Barakat, H. A. Hamed, N. R. Mohamed and T. N. Veziroglu, Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005) 687-691
- [121] A. Patsoura, D. I. Kondarides and X. E. Verykios, Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen, *Catal. Today*, 124 (2007) 94-102
- [122] G. L. Chiarello, L. Forni and E. Selli, Photocatalytic hydrogen production by liquid- and gas-phase reforming of CH₃OH over flame-made TiO₂ and Au/TiO₂, *Catal. Today*, in press
- [123] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Topics in Catal.*, 34 (2005) 49-65
- [124] N. Strataki, V. Bekiari, D. I. Kondarides and X. E. Verykios, Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films, *App. Catal. B: Environ.*, 77 (2007) 184-189
- [125] M. Ashokkumar and P. Maruthamuthu, Photocatalytic hydrogen production with semiconductor particulate systems: an effort to enhance the efficiency, *Int. J. Hydrogen Energy*, 16 (1991) 591-595
- [126] J. C. Tristao, F. Magalhaes, P. Corio and M. T. C. Sansiviero, Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO₂ semiconductor composite, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 181 (2006) 152-157
- [127] M. Matsumura, Y. Saho and H. Tsubomura, Photocatalytic hydrogen production from solutions of sulfite using platinized cadmium sulfide powder, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 3807-3808
- [128] K. B. Dhanalakshmi, S. Latha, S. Amandan and P. Maruthamuthu, Dye sensitized hydrogen evolution from water, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26 (2001) 669-674

- [129] R. Abe, K. Sayama and H. Arakawa, Dye-sensitized photocatalysts for efficient hydrogen production from aqueous I^- solution under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 166 (2004) 115-122
- [130] Z.-C. Bi and H.-T. Tien, Photoproduction of hydrogen by dye-sensitized systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, 9 (1984) 717-722
- [131] H. Osora, W. Li, L. Otero and M. A. Fox, Photosensitization of nanocrystalline TiO_2 thin films by a polyimide bearing pendent substituted- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ groups, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 43 (1998) 232-238
- [132] H. Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, F. Thomas and J. Y. Bottero, Adsorption properties of TiO_2 related to the photocatalytic degradation of organic contaminants in water, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 85 (1995) 179-186
- [133] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka and N. Serpone, Evidence for H_2O_2 generation during the TiO_2 -assisted photodegradation of dyes in aqueous dispersions under visible light illumination, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 4862-4867
- [134] E. A. Malinka, G. L. Kamalov, S. V. Vodzinskii, V. I. Melnik and Z. I. Zhilina, Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 90 (1995) 153-158
- [135] S. Dai, J. Weng, Y. Sui, C. Shi, Y. Huang, S. Chen, X. Pan, X. Fang, L. Hu, F. Kong and K. Wang, Dye-sensitized solar cells, from cell to module, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 84 (2004) 125-133
- [136] E. Stathatos and P. Lianos, A high performance solid-state dye-sensitized photoelectrochemical cell employing a nanocomposite gel electrolyte made by the sol-gel route, *Adv. Mater.*, 14 (2002) 354-357
- [137] E. Stathatos, P. Lianos, A. Laschewsky, O. Ouari and P. V. Cleuvenbergen, Synthesis of a hemicyanine dye bearing two carboxylic groups and its use as a photosensitizer in dye-sensitized photoelectrochemical cells, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 3888-3892
- [138] L. Davydov, E. P. Reddy, P. France and P. G. Smirniotis, Transition-metal-substituted titania-loaded MCM-41 as photocatalysts for the degradation of aqueous organics in visible light, *J. Catal.*, 203 (2001) 157-167
- [139] N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier and J.-M. Herrmann, Spectroscopic, photoconductivity and photocatalytic studies of TiO_2 colloids: naked and with the lattice doped with Cr^{3+} , Fe^{3+} and V^{5+} cations, *Langmuir*, 10 (1994) 643-652

- [140] S. S. Srinivasan, J. Wade, E. K. Stefanakos and Y. Goswami, Synergistic effects of sulfation and co-doping on the visible light photocatalysis of TiO₂, *J. All. Comp.*, 424 (2006) 322-326
- [141] A. Di Paola, E. Garcia-Lopez, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani and L. Palmisano, Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline TiO₂, *Catal. Today*, 75 (2002) 87-93
- [142] Z. Li, W. Shen, W. He and X. Zu, Effect of Fe-doped TiO₂ nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue, *J. Haz. Mater.*, 155 (2008) 590-594
- [143] S. Sato, R. Nakamura and S. Abe, Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts by wet-method N doping, *App. Catal. A: General*, 284 (2005) 131-137
- [144] Y. Zhao, X. Qiu and C. Burda, The effects of sintering on the photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanoparticles, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 2629-2636
- [145] M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo, J. M. Thomas, Photocatalysis for new energy production. Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production, *Catal. Today*, 122 (2007) 51-61
- [146] K. Kobayakawa, Y. Murakami and Y. Sato, Visible-light active N-doped TiO₂ prepared by heating of titanium hydroxide and urea, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 170 (2005) 177-179
- [147] G. R. Torres, T. Lindgren, J. Lu, C.-G. Granqvist and S.-E. Lindquist, Photoelectrochemical study of nitrogen-doped titanium dioxide for water oxidation, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 5995-6003
- [148] X. Chen and C. Burda, Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 15446-15449
- [149] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh and K. Asai, Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 454-456
- [150] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui and M. Matsumura, Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, *Appl. Catal. A: General*, 265 (2004) 115-121
- [151] X. A. Κορδούλης και Α. Σ. Λυκουργιώτης, Καταλυτικές επιφάνειες, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα 2003
- [152] K. Katsumata, A. Nakajima, T. Shiota, N. Yoshida, T. Watanabe, Y. Kameshima and K. Okada, Photoinduced surface roughness variation in polycrystalline TiO₂ thin films, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 180 (2006) 75-79

- [153] K.-R. Wu, J.-J. Wang, W.-C. Liu, Z.-S. Chen and J.-K. Wu, Deposition of graded TiO₂ films featured both hydrophobic and photo-induced hydrophilic properties, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 5829-5838
- [154] P. Falaras and A. P. Xagas, Roughness and fractality of nanostructured TiO₂ films prepared via sol-gel technique, *J. Mater. Sci.*, 37 (2002) 3855-3860
- [155] R. A. Spurr and H. Myers, Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 760-762
- [156] X-ray Diffraction (XRD), available at
<http://www.physics.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>
- [157] X-ray Metallography, G. L. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2976-2976
- [158] C. Guillard, D. Debayle, A. Gagnaire, H. Jaffrezic and J.-M. Herrmann, Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO₂ films prepared by PECVD and sol-gel methods, *Mater. Res. Bul.*, 39 (2004) 1445-1458
- [159] Ξ. Ε. Βερύκιος, Κινητική χημικών αντιδράσεων και σχεδιασμός χημικών αντιδραστήρων, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2002
- [160] J. C. P. Broekhoff and J. H. De Boer, Studies on pore systems in catalysts. IX. Calculation of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores. A. Fundamental equations, *J. Catal.*, 9 (1967) 8-14
- [161] J. C. P. Broekhoff and J. H. De Boer, Studies on pore systems in catalysts. X. Calculations of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores. B. Applications, *J. Catal.*, 9 (1967) 15-27
- [162] D. Briggs and M. P. Seah, Practical Surface Analysis 2nd edit., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (1996)
- [163] Σ. Ζαφειράτος, “Μελέτη υπέρλεπτων υμενίων χρυσού και νικελίου στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (1 0 0) της σταθεροποιημένης με ύττρια ζirkονίας με επιφανειακά ευαίσθητες τεχνικές”, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2000
- [164] C. G. Hatchard and C. A. Parker, A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, *Proc. R. Soc. Ser. A*, 235 (1956) 518-536
- [165] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky and R. Schmidt, Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 76 (2004) 2105-2146

- [166] S. Ahmed, Photo electrochemical study of ferrioxalate actinometry at a glassy carbon electrode, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 161 (2004) 151-154
- [167] Popular configuration GCs, Multiple gas analyzer #1, System Overview, available at www.srigc.com
- [168] Y. Ohko, K. Hashimoto and A. Fujishima, Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low-intensity UV illumination on titanium dioxide thin films, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 8057-8062
- [169] Y. Du and J. Rabani, The measure of TiO₂ photocatalytic efficiency and the comparison of different photocatalytic titania, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 11970-11978
- [170] C.-Y. Wang, J. Rabani, D. W. Bahnemann and J. K. Dohrmann, Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO₂ photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148 (2002) 169-176
- [171] N. Serpone, Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 104 (1997) 1-12
- [172] R. W. Matthews, Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 3328-3333
- [173] C. B. Almquist and P. Biswas, Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity, *J. Catal.*, 212 (2002) 145-156
- [174] D. E. Kritikos, N. P. Xekoukoulotakis, E. Psillakis and D. Mantzavinos, Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation, *Water Res.*, 41 (2007) 2236-2246
- [175] D. Gummy, A. G. Rincon, R. Hajdu and C. Pulgarin, Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study, *Solar Energy*, 80 (2006) 1376-1381
- [176] A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia, R. Ceccato and L. Palmisano, Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 317 (2008) 366-376
- [177] Q. Zhang, L. Gao and J. Guo, Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis, *Appl. Catal. B: Environm.*, 26 (2000) 207-215
- [178] C. Su, B.-Y. Hong and C.-M. Tseng, Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Catal. Today*, 96 (2004) 119-126

- [179] Y.-F. Chen, C.-Y. Lee, M.-Y. Yeng and H.-T. Chiu, The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders, *J. Crystal Growth*, 247 (2003) 363-370
- [180] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh and M. C. Thurnauer, Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 4545-4549
- [181] D. C. Hurum, K. A. Gray, T. Rajh and M. C. Thurnauer, Recombination pathways in the Degussa P25 formulation of TiO₂: surface versus lattice mechanisms, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 977-980
- [182] T. Kawahara, T. Ozawa, M. Iwasaki, H. Tada and S. Ito, Photocatalytic activity of rutile-anatase coupled TiO₂ particles prepared by a dissolution-reprecipitation method, *J. Coll. Interf. Sci.*, 267 (2003) 377-381
- [183] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda and M. Matsumura, Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases, *J. Catal.*, 203 (2001) 82-86
- [184] C. Su, K.-F. Lin, Y.-H. Lin and B.-H. You, Preparation and characterization of high-surface-area titanium dioxide by sol-gel process, *J. Porous Mater.*, 13 (2006) 251-258
- [185] M. E. Simonsen, H. Jensen, Z. Li and E. G. Sogaard, Surface properties and photocatalytic activity of nanocrystalline titania films, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 200 (2008) 192-200
- [186] P. V. Kamat and D. Meisel, Nanoscience opportunities in environmental remediation, *C. R. Chimie*, 6 (2003) 999-1007
- [187] B. L. Abrams and J. P. Wilcoxon, Nanosize semiconductors for photooxidation, *Critic. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 30 (2005) 153-182
- [188] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria and J. Y. Ying, Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 10871-10878
- [189] V. M. Gunko, J. P. Blitz, V. I. Zarko, V. V. Turov, E. M. Pakhlov, O. I. Oranska, E. V. Goncharuk, Y. I. Gornikov, V. S. Sergeev, T. V. Kulik, B. B. Palyanytsya and R. K. Samala, Structural and adsorption characteristics and catalytic activity of titania and titania-containing nanomaterials, *J. Colloid Interf. Sci.*, 330 (2009) 125-137
- [190] X. Chen and S. S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2891-2959

- [191] S. K. Poznyak, A. I. Kokorin and A. I. Kulak, Effect of electron and hole acceptors on the photoelectrochemical behaviour of nanocrystalline microporous TiO₂ electrodes, *J. Electroan. Chem.*, 442 (1998) 99-105
- [192] A. V. Murugan, V. Samuel and V. Ravi, Synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ microwave hydrothermal method, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 479-480
- [193] J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang and M. Anpo, Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water, *J. Mol. Catal. A:Chem.*, 216 (2004) 35-43
- [194] S. Yin, Y. Fujishiro, J. Wu, M. Aki and T. Sato, Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions, *J. Mater. Proc. Tech.*, 137 (2003) 45-48
- [195] C.-S. Kim, B.-K. Moon, J.-H. Park, B.-C. Choi and H.-J. Seo, Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene with surfactant, *J. Crystal Growth*, 257 (2003) 309-315
- [196] B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi and C. R. Martin, Sol-gel template synthesis of semiconductor oxide micro- and nanostructures, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2544-2550
- [197] C. Su, B.-Y. Hong and C.-M. Tseng, Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Catal. Today*, 96 (2004) 119-126
- [198] Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating, *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2002) 744-750
- [199] M. Zhou, J. Yu, B. Cheng and H. Yu, Preparation and photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts, *Mater. Chem. Phys.*, 93 (2005) 159-163
- [200] J. Yu, X. Zhao and Q. Zhao, Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 379 (2000) 7-14
- [201] S. Gelover, P. Mondragon and A. Jimenez, Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 165 (2004) 241-246
- [202] P. A. Venz, J. T. Klopogge and R. L. Frost, Chemically modified titania hydrolysates: physical properties, *Langmuir*, 16 (2000) 4962-4968
- [203] E. Scolan and C. Sanchez, Synthesis and characterization of surface-protected nanocrystalline titania particles, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 3217-3223

- [204] D. D. Dunuwila, C. D. Gagliardi and K. A. Berglund, Application of controlled hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide to produce sol-gel-derived thin films, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1556-1562
- [205] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Crystal. Sol.*, 100 (1988) 65-76
- [206] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid St. Chem.*, 18 (1988) 259-341
- [207] E. Stathatos, P. Lianos, F. Del Monte, D. Levy and D. Tsiourvas, Formation of TiO₂ nanoparticles in reverse micelles and their deposition as thin films on glass substrates, *Langmuir*, 13 (1997) 4294-4300
- [208] E. Stathatos, D. Tsiourvas and P. Lianos, Titanium dioxide films made from reverse micelles and their use for the photocatalytic degradation of adsorbed dyes, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 149 (1999) 49-56
- [209] E. Stathatos, P. Lianos, F. Del Monte and D. Levy, Nanocrystallite titanium dioxide films made by the sol-gel method using reverse micelles, *J. Sol-gel Sci. Tech.*, 10 (1997) 83-89
- [210] D. Papoutsi and P. Lianos, Pyrene in mixed titania-surfactant films made by hydrolysis of titanium isopropoxide in the presence of reverse micelles, *Langmuir*, 11 (1995) 1-4
- [211] D. Papoutsi, P. Lianos, P. Yiannoulis and P. Koutsoukos, Sol-gel derived TiO₂ microemulsions gels and coatings, *Langmuir*, 10 (1994) 1684-1689
- [212] A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I. P. Parkin and S. A. O'Neill, Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 160 (2003) 185-194
- [213] A. Mills, N. Elliott, G. Hill, D. Fallis, J. R. Durrant and R. L. Willis, Preparation and characterization of novel thick sol-gel titania film photocatalysts, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2 (2003) 591-596
- [214] L. Wu, J. C. Yu and X. Fu, Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO₂ nanocrystals under visible light irradiation, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 244 (2006) 25-32
- [215] E. Leontidis, K. Kleitou, T. Kyprianidou-Leodidou, V. Bekiari and P. Lianos, Gold colloids from cationic surfactant solutions. 1. Mechanisms that control particle morphology, *Langmuir*, 18 (2002) 3659-3668

- [216] X. Roquefelte, F. Goubin, Y. Montardi, N. Viadere, A. Demourgues, A. Tressaud, M.-H. Whangbo and S. Jobic, Analysis of the refractive indices of TiO_2 , TiOF_2 and TiF_4 : concept of optical channel as a guide to understand and design optical materials, *Inorganic Chem.*, 44 (2005) 3589-3593
- [217] K. M. Reddy, C. V. G. Reddy and S. V. Manorama, Preparation, characterization and spectral studies on nanocrystalline anatase TiO_2 , *J. Sol. St. Chem.*, 158 (2001) 180-186
- [218] T. M. R. Viseu and M. I. C. Ferreira, Morphological characterization of TiO_2 thin films, *Vacuum*, 52 (1999) 115-120
- [219] K. M. Reddy, S. V. Manorama and A. R. Reddy, Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2002) 239-245
- [220] W. Shangguan, A. Yoshida and M. Chen, Physicochemical properties and photocatalytic hydrogen evolution of TiO_2 prepared by sol-gel processes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cel.*, 80 (2003) 433-441
- [221] J. C. Manifacier, J. Gasiot and J. P. Fillard, A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 9 (1976) 1002-1004
- [222] B. E. Yoldas and D. P. Partlow, Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications, *Thin Sol. Films*, 129 (1985) 1-14
- [223] Y. U. Ahn, E. J. Kim, H. T. Kim and S. H. Hahn, Variation of structural and optical properties of sol-gel TiO_2 thin films with catalyst concentration and calcination temperature, *Mater. Lett.*, 57 (2003) 4660-4666
- [224] M. Sreemany and S. Sen, A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO_2 thin films, *Mater. Chem. Phys.*, 83 (2004) 169-177
- [225] E. Stathatos, P. Lianos and C. Tsakiroglou, Highly efficient nanocrystalline titania films made from organic/inorganic nanocomposite gels, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 75 (2004) 255-260
- [226] P. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos and C. Tsakiroglou, Photodegradation of Basic Blue by highly efficient nanocrystalline titania films, *Appl. Catal. B: Environ.*, 51 (2004) 275-281
- [227] M. J. Alam and D. C. Cameron, Preparation and characterization of TiO_2 thin films by sol-gel method, *J. Sol-gel Sci. Tech.*, 25 (2002) 137-145

- [228] M. S. Lee, G.-D. Lee, C.-S. Ju and S.-S. Hong, Preparations of nanosized TiO₂ in reverse microemulsion and their photocatalytic activity, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cel.*, 88 (2005) 389-401
- [229] T. Sawase, R. Jimbo, A. Wennerberg, N. Suketa, Y. Tanaka and M. Atsuta, A novel characteristic of porous titanium oxide implants, *Clin. Oral Impl. Res.*, 18 (2007) 680-685
- [230] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima and K. Hashimoto, Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass, *Thin Sol. Films*, 351 (1999) 260-263
- [231] A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 1 (2000) 1-21
- [232] M. A. Fox and M. T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.*, 93 (2002) 341-357
- [233] S. Duran, D. Solpan and O. Guven, Synthesis and characterization of acrylamide-acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 151 (1999) 196-199
- [234] V. Bekiari and P. Lianos, Ureasil gels as a highly efficient adsorbent for water purification, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 4142-4146
- [235] T. Vengris, R. Binkiene and A. Sveikauskaite, Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, *Appl. Clay Sci.*, 18 (2001) 183-190
- [236] T. Polubesova, S. Nir, D. Zadaka, O. Rabinovitz, C. Serban, L. Groisman and B. Rubin, Water purification from organic pollutants by optimized micelle-clay systems, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 2343-2348
- [237] N. Strataki, V. Bekiari, E. Stathatos and P. Lianos, Effect of aggregation of dyes adsorbed on nanocrystalline titania films on the efficiency of photodegradation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 191 (2007) 13-18
- [238] K. T. Arun, B. Epe and D. Ramaiah, Aggregation behavior of halogenated squaraine dyes in buffer, electrolytes, organized media and DNA, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 11622-11627
- [239] K. N. Lin, W. J. Liou, T. Y. Yang, H. M. Lin, C. K. Lin, S. H. Chien, W. C. Chen and S. H. Wu, Synthesis of hybrid Pt/TiO₂ (anatase)/MWCNTs nanomaterials by a combined sol-gel and polyol process, *Diam. Rel. Mater.*, 18 (2009) 312-315
- [240] C. He, Y. Xiong, D. Shu, X. Zhu and X. Li, Preparation and photoelectrocatalytic activity of Pt(TiO₂)-TiO₂ hybrid films, *Thin Sol. Films*, 503 (2006) 1-7

- [241] H. A. Andreas, S. K. Y. Kung, E. J. McLeod, J. L. Young and V. I. Birss, Optimization of synthesis parameters employed during Pt nanoparticle formation by in situ reduction, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 13321-13330
- [242] Y. Zhang, J. Li and J. Wang, Substrate-assisted crystallization and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ thin films, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 2917-2923
- [243] JCPDS, International Center for Diffraction Data, 1996
- [244] U. Bardi, K. Tamura and Y. Nihei, Effect of high temperature reduction in hydrogen on Pt deposited on the TiO₂ (100) surface: an angle resolved X-ray photoemission study, *Catal. Lett.*, 3 (1989) 117-128
- [245] M. Zhang, Z. Jin, Z. Zhang and H. Dang, Study of strong interaction between Pt and TiO₂ under oxidizing atmosphere, *Appl. Surf. Sci.*, 250 (2005) 29-34
- [246] S. Zafeiratos, G. Papakonstantinou, M. M. Jacksic and S. G. Neophytides, The effect of Mo oxides and TiO₂ support on the chemisorption features of linearly adsorbed CO on Pt crystallites: an infrared and photoelectron spectroscopy study, *J. Catal.*, 232 (2005) 127-136
- [247] A. Ruiz, J. Arbiol, A. Cirera, A. Cornet and J. R. Morante, Surface activation by Pt-nanoclusters on titania for gas sensing applications, *Mater. Sci. Eng. C*, 19 (2002) 105-109
- [248] V. Karoutsos, P. Papasotiriou, P. Pouloupoulos, V. Kapaklis, C. Politis, M. Angelakaris, T. Kehagias, N. K. Flevaris and E. T. Papaioannou, Growth modes of nanocrystalline Ni/Pt multilayers with deposition temperature, *J. App. Phys.*, 102 (2007) 43525
- [249] N. Strataki, N. Boukos, F. Paloukis, S. G. Neophytides and P. Lianos, Effect of the conditions of platinum deposition on titania nanocrystalline films on the efficiency of photocatalytic oxidation of ethanol and production of hydrogen, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2009, DOI: 10.1039/b817090h
- [250] Y. Mizukoshi, Y. Makise, T. Shuto, J. Hu, A. Tominaga, S. Shironita and S. Tanabe, Immobilization of noble metal nanoparticles on the surface of TiO₂ by the sonochemical method: Photocatalytic production of hydrogen from an aqueous solution of ethanol, *Ultrason. Sonochem.*, 14 (2007) 387-392
- [251] S. Pyrpassopoulos, D. Niarchos, G. Nounesis, N. Boukos, I. Zafiropoulou and V. Tzitzios, Synthesis and self-organization of Au nanoparticles, *Nanotechnology*, 18 (2007) 485604

- [252] M. Anpo and M. Takeuchi, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J. Catal.*, 216 (2003) 505-516
- [253] A. Orlov, M. S. Tikhov and R. M. Lambert, Application of surface science techniques in the study of environmental photocatalysis: nitrogen-doped TiO₂, *C. R. Chimie*, 9 (2006) 794-799
- [254] M. Sadeghi, W. Liu, T.-G. Zhang, P. Stavropoulos and B. Levy, Role of photoinduced charge carrier separation distance in heterogeneous photocatalysis: oxidative degradation of CH₃OH vapor in contact with Pt/TiO₂ and cofumed TiO₂-Fe₂O₃, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 19466-19474
- [255] J. Kiwi and M. Graetzel, Optimization of conditions for photochemical water cleavage. Aqueous Pt/TiO₂ (anatase) dispersions under ultraviolet light, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 1302-1307
- [256] V. M. Daskalaki and D. I. Kondarides, Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions, *Catal. Today*, in press
- [257] S. Wang, F. Shiraishi and K. Nakano, A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 87 (2002) 261-271
- [258] M. C. Blount, J. A. Buchholz and J. L. Falconer, Photocatalytic decomposition of aliphatic alcohols, acids and esters, *J. Catal.*, 197 (2001) 303-314
- [259] Y. Wu, G. Lu and S. Li, The long-term photocatalytic stability of Co²⁺-modified P25-TiO₂ powders for the H₂ production from aqueous ethanol solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 181 (2006) 263-267
- [260] T. Sakata, Photocatalysis of irradiated semiconductor surfaces: its application to water splitting and some organic reactions, *J. Photochem.*, 29 (1985) 205-215
- [261] B. Ohtani, K. Iwai, S. Nishimoto and S. Sato, Role of platinum deposits on titanium (IV) oxide particles: structural and kinetic analyses of photocatalytic reaction in aqueous alcohol and amino acid solutions, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 3349-3359
- [262] M. Kawai, T. Kawai, S. Naito and K. Tamaru, The mechanism of photocatalytic reaction over Pt/TiO₂: production of H₂ and aldehyde from gaseous alcohol and water, *Chem. Phys. Lett.*, 110 (1984) 58-62
- [263] M. Kawai, S. Naito, K. Tamaru and T. Kawai, The mechanism of photocatalytic hydrogen production from gaseous methanol and water: IR spectroscopic approach, *Chem. Phys. Lett.*, 98 (1983) 377-380

- [264] T. Kawai and T. Sakata, Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process, *Nature*, 286 (1980) 474-476
- [265] I. Ntaikou, H. N. Gavala, M. Kornaros and G. Lyberatos, Hydrogen production from sugars and sweet sorghum biomass using *Ruminococcus albus*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1153-1163
- [266] I. Ntaikou, H. N. Gavala and G. Lyberatos, Modeling of fermentative hydrogen production from the bacterium *Ruminococcus albus*: Definition of metabolism and kinetics during growth on glucose, *Int. J. Hydrogen Energy*, (2009), doi:10.1056/j.ijhydene.2009.02.057
- [267] N. Venetsaneas, G. Antonopoulou, K. Stamatelatou, M. Kornaros and G. Lyberatos, Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches, *Biores. Tech.*, 100 (2009) 3713-3717
- [268] P. Kaparaju, M. Serrano, A. B. Thomsen, P. Kongjan and I. Angelidaki, Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept, *Biores. Tech.*, 100 (2009) 2562-2568
- [269] D. Das and T. N. Veziroglu, Advances in biological hydrogen production processes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 6046-6057
- [270] I. K. Kapdan and F. Kargi, Bio-hydrogen production from waste materials, *Enzyme Microb. Tech.*, 38 (2006) 569-582
- [271] Y. Amao, T. Hirakawa and N. Himeshima, Photoinduced biohydrogen production from saccharide mixture with the photosensitization of Mg chlorophyll α from green plant, *Catal. Com.*, 9 (2008) 131-134
- [272] N. Himeshima and Y. Amao, Photoinduced hydrogen production from cellulose derivative with chlorophyll-a and platinum nanoparticles system, *Energy Fuels*, 17 (2003) 1641-1644
- [273] Y. Tomonou and Y. Amao, Visible and near-IR light induced biohydrogen production using the system containing Mg chlorophyll-a from *Spirulina* and colloidal platinum, *Biometals*, 16 (2003) 419-424
- [274] M. R. S. John, A. J. Furgala and A. F. Sammells, Hydrogen generation by photocatalytic oxidation of glucose by platinized n-TiO₂ powder, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 801-805
- [275] Y. Amao, Photoinduced biohydrogen production from biomass, *Int. J. Mol. Sci.*, 9 (2008) 1156-1172

- [276] J. S. Jang, S. H. Choi, H. G. Kim and J. S. Lee, Location and state of Pt in platinized CdS/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production from water under visible light, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 17200-17205
- [277] J. S. Jang, H. G. Kim, U. A. Joshi, J. W. Jang and J. S. Lee, Fabrication of CdS nanowires decorated with TiO₂ nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5975-5980
- [278] S. M. Ji, H. Jun, J. S. Jang, H. C. Son, P. H. Borse and J. S. Lee, Photocatalytic hydrogen production from natural seawater, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 189 (2007) 141-144
- [279] W.-W. So, K.-J. Kim and S.-J. Moon, Photo-production of hydrogen over the CdS-TiO₂ nano-composite particulate films treated with TiCl₄, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 229-234
- [280] S. V. Tambwekar, D. Venugopal and M. Subrahmanyam, H₂ production of (CdS-ZnS)-TiO₂ supported photocatalytic system, *Int. J. Hydrogen Energy*, 24 (1999) 957-963
- [281] C. Xing, D. Jing, M. Liu and L. Guo, Photocatalytic hydrogen production over Na₂Ti₂O₄(OH)₂ nanotube sensitized by CdS nanoparticles, *Mater. Res. Bul.*, 44 (2009) 442-445
- [282] A. Koca and M. Sahin, Photocatalytic hydrogen production by direct sun light from sulfide/sulfite solution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 363-367
- [283] J. S. Jang, H. G. Kim, P. H. Borse and J. S. Lee, Simultaneous hydrogen production and decomposition of H₂S dissolved in alkaline water over CdS-TiO₂ composite photocatalysts under visible light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4786-4791
- [284] M. Sathish and R. P. Viswanath, Photocatalytic generation of hydrogen over mesoporous CdS nanoparticle: Effect of particle size, noble metal and support, *Catal. Today*, 129 (2007) 421-427
- [285] S.-H. Kim, S.-K. Han and H.-S. Shin, Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 1607-1616
- [286] M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung and K. Sumathy, An overview of hydrogen production from biomass, *Fuel Proc. Tech.*, 87 (2006) 461-472
- [287] I. Hussy, F. R. Hawkes, R. Dinsdale and D. L. Hawkes, Continuous fermentative hydrogen production from sucrose and sugarbeet, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005) 471-483