

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΟΔΙΩΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΤΙΤΑΝΙΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΥΓΡΩΝ ΡΥΠΩΝ

Αρφάνης Μιχάηλ^{1,2}, Μαρία Αντωνιάδου¹, Αθανάσιος Γ. Κόντος¹, Μιρτάτ
Μπουρουσιάν², Ζαφείρης Λοΐζος² και Πολύκαρπος Φαλάρας^{1*}

¹Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Αγία Παρασκευή
Αττικής, 153 10

²Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Ζωγράφου
157 80, Αθήνα

*e-mail:p.falaras@inn.demokritos.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το διοξείδιο του τιτανίου (τιτανία) είναι το πλέον μελετημένο φωτοκαταλυτικό υλικό για την αποικοδόμηση υγρών και αέριων ρύπων. Η ευρεία χρήση του σε ένα πλήθος εφαρμογών βασίζεται στην θερμική του σταθερότητα, την αντίσταση στη διάβρωση, την αφθονία του στη φύση, το μικρό του κόστος και την μη τοξικότητα του. [1] Οι φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου οφείλονται στην ημιαγώγιμη φύση του υλικού. Συγκεκριμένα ο ημιαγωγός έχει ευρύ ενεργειακό χάσμα (3.0, 3.2 eV), άρα απαιτείται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος μικρότερο των 385 nm για να διεγερθεί. Συνεπώς φωτίζοντας με ακτινοβολία που ανήκει στο υπεριώδες τμήμα του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας ηλεκτρόνια του ημιαγωγού διεγείρονται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους θετικά φορτισμένες οπές. Αυτοί οι φωτοεπαγόμενοι φορείς φορτίου παρουσία νερού ή και ιόντων υδροξυλίου μπορούν να δράσουν ως οξειδοαναγωγικοί παράγοντες σχηματίζοντας ρίζες υδροξυλίου και ρίζες ανιοντικού οξυγόνου και τελικώς να πραγματοποιήσουν την αποικοδόμηση μίας σειράς από ρύπους. [2]

Ένα μεγάλο μειονέκτημα της τιτανίας είναι ότι η οπτική της απορρόφηση περιορίζεται στο υπεριώδες, που αποτελεί μόνο το 5% του συνόλου της ηλιακής ακτινοβολίας. Μεταξύ των μεθόδων ευαισθητοποίησης στο ορατό φως, ξεχωρίζει μία πρόσφατη εναλλακτική μέθοδος που βασίζεται στην ανόπτηση της τιτανίας παρουσία ατμόσφαιρας υδρογόνου υπό υψηλή πίεση [3]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ενισχύεται σημαντικά τόσο το φάσμα απορρόφησης στο ορατό, όσο και οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του ημιαγωγού λόγω εμφάνισης κρυσταλλικών ατελειών στο πλέγμα. Έκτοτε η τροποποίηση του υλικού μέσω υδρογόνωσης δοκιμάζεται είτε θερμικά σε ατμόσφαιρα υδρογόνου είτε ηλεκτροχημικά. [4] Η παρούσα εργασία αφορά την ηλεκτροχημική σύνθεση και τροποποίηση αυτο-οργανωμένων και καλά ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων τιτανίας μέσω ανοδικής οξείδωσης ενός μεταλλικού φύλλου τιτανίου με χρήση ηλεκτρολυτικού διαλύματος που περιέχει αιθυλενογλυκόλη, νερό και ιόντα φθορίου. [5] Οι

μονοδιάστατες οργανωμένες νανοδομές διατηρούν μεγάλη ειδική επιφάνεια, επιτρέποντας αποτελεσματική προσρόφηση του ρύπου, που είναι κρίσιμη παράμετρος για τις φωτοκαλυτικές διεργασίες. [6] Με αυτή τη μέθοδο σύνθεσης ο φωτοκαταλύτης παραμένει ακινητοποιημένος πάνω στο μεταλλικό υπόστρωμα, επιτρέποντας μεγαλύτερη ευελιξία, καθώς κατά τη πειραματική διαδικασία της φωτοκατάλυσης δεν απαιτείται η ύπαρξη σταδίου φιλτραρίσματος για τον διαχωρισμό (ανάκτηση) του φωτοκαταλύτη. [7]

Η ευαισθητοποίηση στο ορατό, πραγματοποιήθηκε μέσω ηλεκτροχημικής τροποποίησης σε υδατικά διαλύματα θεικών αλάτων Na_2SO_4 και υπερχλωρικού οξέως HClO_4 σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων. Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν πειράματα εισαγωγής λιθίου στο πλέγμα των οξειδίων με χρήση οργανικών διαλυμάτων LiClO_4 . Για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δράσης των νανοσωλήνων τιτανίας χρησιμοποιήθηκε ένας χαρακτηριστικός έγχρωμος ρύπος, το αζώχρωμα κυανού του μεθυλενίου (Methylene Blue). Τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες φωτισμού με υπεριώδες φως (UV-A), ηλιακό φως και ορατό φως (λαμβάνοντας υπόψη την προσρόφηση του ρύπου στα δείγματα απουσία φωτός, αλλά και τη φωτόλυση του ίδιου του ρύπου).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, *Appl. Catal.B: Environ.* 125 (2012) 331– 349
2. S. Banerjee, S.C. Pillai, P. Falaras, K.E. O'Shea, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, *Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5 (15), 2543
3. X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, *Science* 331, 746 (2011);
4. Z. Zhang, M.N. Hedhili, H Zhu, P. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 15637
5. N. Vaenas, T. Stergiopoulos, A.G. Kontos, V. Likodimos, P. Falaras, *Electrochim. Acta* 113 (2013) 490– 496
6. A.G. Kontos, A.I. Kontos, D.S. Tsoukleris, V. Likodimos, J. Kunze, P. Schmuki, P. Falaras, *Nanotechnology* 20 (2009) 045603
7. A.G. Kontos, A. Katsanaki, V. Likodimos, T. Maggos, D. Kim, C. Vasilakos, D.D. Dionysiou, P. Schmuki, P. Falaras, *Chem. Eng. J* 179 (2012) 151– 157

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο – ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΘΑΛΗΣ – «AOP - NanoMat» με κωδικό: MIS 379409.

ΘΕΜΑΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ

- Χημικές Διεργασίες/Κατάλυση/Ηλεκτροχημεία
- Περιβάλλον