



Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας
Περιβαλλοντική Κατάλυση για Αντιρύπανση και Παραγωγή
Καθαρής Ενέργειας

Πτυχιακή / Διπλωματική Εργασία
Ανάπτυξη Φορέα Φωτοκαταλύτη g-C₃N₄ από Ορυκτή Σμύριδα

Σιδεράς Γεώργιος

Επιβλέπων καθηγητής: Τράπαλης Χρήστος

Πάτρα, Σεπτέμβριος 2022

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του φοιτητή («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίας στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.



Ανάπτυξη Φορέα Φωτοκαταλύτη g-C₃N₄ από Ορυκτή Σμύριδα

Σιδεράς Γεώργιος

Επιτροπή Επίβλεψης Πτυχιακής / Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

Τράπαλης Χρήστος

Διευθυντής Ερευνών, INN, ΕΚΕΦΕ
Δημόκριτος

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:

Βάκρος Ιωάννης

Διδάκτωρ τμήματος Χημείας,
Πανεπιστήμιο Πατρών

Πάτρα, Σεπτέμβριος 2022

«Ευχαριστήριο σημείωμα»

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διευθυντή του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών 'Περιβαλλοντική Κατάλυση για Αντιρύπανση και Καθαρές Πηγές Ενέργειας' του ΕΑΠ, Καθ. Μπουρίκα Κυριάκο, καθώς και τον διευθυντή ερευνών του τμήματος INN ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Δρ. Τράπαλη Χρήστο, για την αποδοχή της πρότασής μου ώστε να εκπονήσω την πτυχιακή μου εργασία με κύριο αντικείμενο την έρευνα καταλυτικών διεργασιών με ορυκτή σμύριδα.

Επίσης εκφράζω τις ευχαριστίες μου για τις πολύτιμες συμβουλές, και την καθοδήγηση αλλά και την παροχή της υποδομής του «Εργαστηρίου Νανοσύνθετων και Νανολειτουργικών Υλικών» του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στον επιβλέποντα Διευθυντή Ερευνών Δρ. Τράπαλη Χρήστο. Επιπλέον θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου για την πολύτιμη βοήθεια στην διεξαγωγή των πειραμάτων στον μεταδιδακτορικό συνεργάτη του εργαστηρίου Δρ. Παπαηλία Ηλία.

Ευχαριστίες εκφράζω στην επιστημονική συνεργάτιδα του εργαστηρίου Δρ. Τοντορόβα Νάντια για τα μικρογραφήματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), στον Ερευνητή Δρ. Καρατάσιο Ιωάννη για την ανάλυση των δειγμάτων με Φθορισμό Ακτίνων Χ (XRF), στον Καθ. Βαϊμάκη Τιβέριο, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), τεχνικές χωρίς τις οποίες η διπλωματική μου εργασία δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους παιδικούς μου φίλους Μανωλά Γεώργιο, για τη διάθεση του ιστορικού αρχείου του, και τον Κουφόπουλο Μιχαήλ, που μου επέτρεψε να πραγματοποιήσω την πρώτη επιτυχημένη δοκιμή κονιοποίησης της σμύριδας στο εργαστήριό του, καθώς επίσης και την εταιρεία *Κορόνδιο Νάζου – Α. Αυγερινός* για την προσφορά του δείγματος κονιοποιημένης σμύριδας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τη σύζυγό μου Κατερίνα και την κόρη μου Μαριάννα, για την υπομονή που έδειξαν όλο αυτό το διάστημα των σπουδών μου.

*‘στους αγαπημένους μου ανθρώπους, που ακόμη και με την απουσία τους
με οδηγούν ώστε να πετυχαίνω του στόχους μου’*

Περίληψη

Σε αυτήν την εργασία, για περιορισμό των οξειδίων του αζώτου (NO_x) της ατμόσφαιρας, αναπτύχθηκαν σύνθετες φωτοκαταλυτικές επιφάνειες με φωτοκαταλύτη το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα (g-C₃N₄) και φορέα την ορυκτή σμύριδα. Το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα, αποτελεί ένα γνωστό φωτοκαταλυτικό υλικό, το οποίο έχει απασχολήσει ευρέως την επιστημονική κοινότητα καθώς παρουσιάζει εξαιρετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα για περιορισμό των οξειδίων του αζώτου (NO_x). Η σμύριδα είναι ένα ορυκτό, το οποίο δεν έχει ερευνηθεί έως τώρα για την φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα ως αυτούσιο υλικό ή και ως φορέας άλλου φωτοκαταλύτη. Προκειμένου να αξιολογηθεί η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα της σμύριδας, προηγήθηκε ο χαρακτηρισμός της με τη χρήση του απαραίτητου εργαστηριακού εξοπλισμού. Για τις πειραματικές διεργασίες χρησιμοποιήθηκαν τρία δείγματα ορυκτής σμύριδας εκ των οποίων το ένα ήταν σε μορφή σκόνης και τα άλλα δύο σε μορφή πέτρας. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν απαραίτητη η κονιορτοποίηση των πετρωμάτων, η οποία λόγω της σκληρότητάς τους επιτεύχθηκε με τη χρήση ειδικού εξοπλισμού.

Για την ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών επιφανειών, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες μελαμίνης, η οποία μέσω θέρμανσης, παρουσία της σμύριδας, πολυμερίστηκε σε g-C₃N₄. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε επεξεργασία της ορυκτής σμύριδας με υδροχλωρίο (HCl). Ακολούθησε η ανάπτυξη φωτοκαταλυτών με τα επεξεργασμένα δείγματα σμύριδας με HCl, σε συνδυασμό με διαφορετικές ποσότητες μελαμίνης που πολυμερίστηκε σε g-C₃N₄. Στη συνέχεια αναπτύχθηκε φωτοκαταλύτης συνδυάζοντας έτοιμο g-C₃N₄ με ορυκτή και επεξεργασμένη με HCl σμύριδα.

Τέλος, αναπτύχθηκαν φωτοκαταλυτικές επιφάνειες χρησιμοποιώντας σμύριδα (ορυκτή και επεξεργασμένη με HCl) και μελαμίνη οι οποίες ενισχύθηκαν με αλκαλική γαία (ασβέστιο). Τα δείγματα σμύριδας, καθώς και οι σύνθετοι φωτοκαταλύτες που αναπτύχθηκαν, υποβλήθηκαν σε αξιολόγηση φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η ορυκτή σμύριδα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες απομάκρυνσης των οξειδίων του αζώτου (NO_x).

Λέξεις – Κλειδιά

Σμύριδα, Φωτοκατάλυση, NO_x, Κορούνδιο, α-Al₂O₃, g-C₃N₄.

Abstract

In this work, to limit nitrogen oxides (NO_x) in the atmosphere, composite photocatalytic surfaces were developed with carbon graphite nitride (g-C₃N₄) photocatalyst and mineral emery as carrier. Carbon graphite nitride is a well-known photocatalytic material, which has widely concerned the scientific community as it exhibits excellent photocatalytic activity for reducing nitrogen oxides (NO_x). Emery is a mineral, which has not been investigated so far for its photocatalytic activity as a pure material or as a carrier of another photocatalyst. In order to evaluate the photocatalytic activity of emery, its characterization was preceded by the use of the necessary laboratory equipment. For the experimental processes, three samples of mineral emery were used, one of which was in the form of powder and the other two in the form of stone. In order to carry out the experiments, it was necessary to pulverize the rocks, which due to their hardness was achieved with the use of special equipment.

To develop photocatalytic surfaces, different amounts of melamine were used, which through heating, in the presence of emery, polymerized into g-C₃N₄. In addition, mineral emery was treated with hydrogen chloride (HCl). This was followed by the development of photocatalysts with the HCl-treated emery samples, combined with different amounts of melamine polymerized into g-C₃N₄. A photocatalyst was then developed by combining prepared g-C₃N₄ with mineral and HCl-treated emery.

Finally, photocatalytic surfaces were developed using emery (mineral and treated with HCl) and melamine reinforced with alkaline earth (calcium). The emery samples, as well as the developed composite photocatalysts, were subjected to photocatalytic activity evaluation in order to determine whether the mineral emery can be used in photocatalytic nitrogen oxide (NO_x) removal processes.

Keywords

Emery, Photocatalysis, NO_x, Corundum, α-Al₂O₃, g-C₃N₄.

Περιεχόμενα

Περίληψη	v
Abstract	vii
Περιεχόμενα.....	ix
Κατάλογος Σχημάτων	xi
Κατάλογος Πινάκων	xiv
Συντομογραφίες & Ακρωνύμια	xv
1. Εισαγωγή	1
1.1 Οξείδια του Αζώτου.....	2
1.2 Σμύριδα	5
1.2.1 Ιστορικά στοιχεία της Σμύριδας	9
1.3 Φωτοκατάλυση	14
2. Τεχνικές Χαρακτηρισμού	19
2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	20
2.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR)	23
2.3 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD).....	25
2.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF)	27
2.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	29
2.6 Οξείδωση NO _x	32
2.7 Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis Spectroscopy).....	34
2.8 Βοηθητικά Όργανα	38
3. Χαρακτηρισμός Σμύριδας	39
3.1 Κονιοποίηση Δειγμάτων	41
3.2 Πλύσιμο Δειγμάτων	43
3.3 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων	46
3.3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	46
3.3.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου με σχηματισμό Fourier (FTIR)	50
3.3.3 Φθορισμετρία Ακτίνων-X (XRF)	51
3.3.4 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	52
3.3.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	54
3.3.6 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα Οξείδωσης των NO _x	56
3.3.7 Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis spectroscopy)	58
4. Παρασκευή και χαρακτηρισμός υλικών Σμύριδας με Γραφιτικό Νιτρίδιο του Άνθρακα (g-C₃N₄)	60
4.1 Παρασκευή Γραφιτικού Νιτριδίου του Άνθρακα (g-C ₃ N ₄).....	60
4.2 Πειραματική διαδικασία ανάμιξης Σμύριδας με Μελαμίνη	64
4.2.1 Ανάμιξη Σμύριδας με Μελαμίνη XS2Mel2:2.....	64
4.2.2 Ανάμιξη Σμύριδας με Μελαμίνη XS2Mel 2:4.....	69
4.2.3 Ανάμιξη Σμύριδας με Μελαμίνη XS2Mel 1:10.....	73
4.3 Ανάμιξη Σμύριδας με g-C ₃ N ₄	78

5. Επεξεργασία Σμύριδας με HCl	83
5.1 Ανάμιξη δειγμάτων ASW με Μελαμίνη.....	88
5.2 Ανάμιξη δειγμάτων ASW με g-C ₃ N ₄	94
6. Ανάμιξη τροποποιημένου g-C₃N₄ με αλκαλικές γαίες	98
6.1 Ανάμιξη σμύριδας με τροποποιημένο g-C ₃ N ₄ με αλκαλικές γαίες.....	100
6.2 Ανάμιξη σμύριδας (W) ενεργοποιημένης με HCl, με τροποποιημένο g-C ₃ N ₄ με αλκαλικές γαίες.....	104
7. Συμπεράσματα	108
8. Προτάσεις	110
9. Βιβλιογραφία	111

Κατάλογος Σχημάτων

Κεφάλαιο 1

Σχήμα 1.1 Χάρτης των εμφανίσεων και εξοφλημένων κοιτασμάτων μεταβωξιτών	7
Σχήμα 1.2 Είσοδος Ορυχείου Σμύριδας	10
Σχήμα 1.3 Πυλώνες εναέριου σιδηρόδρομου	10
Σχήμα 1.4 Στιλβωτικά προϊόντα σμύριδας	12
Σχήμα 1.5 Μυλόπετρα	12
Σχήμα 1.6 Σχηματική Αναπαράσταση Φωτοκατάλυσης	15

Κεφάλαιο 2

Σχήμα 2.1 Βασική αρχή απεικόνισης στο SEM	21
Σχήμα 2.2 Διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου	22
Σχήμα 2.3 Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα	23
Σχήμα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση φασματομέτρου FTIR με συμβολόμετρο.....	24
Σχήμα 2.5 Περίθλαση κατά Bragg.....	26
Σχήμα 2.6 Σχηματική αναπαράσταση φασματομέτρου XRD	27
Σχήμα 2.7 Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμετρου	29
Σχήμα 2.8 Αναπαράσταση οργάνου DSC Αντιστάθμισης Ισχύος.....	31
Σχήμα 2.9 Διεργασία Καταλυτικής Οξειδωσης των NO _x	32
Σχήμα 2.10 Πρότυπη Πειραματική Διάταξη Μέτρησης Φωτοκαταλυτικής Δραστηκότητας Φωτοκαταλυτικών Υλικών για τον Καθαρισμό του Αέρα από τα NO _x	34
Σχήμα 2.11 Σχηματική απεικόνιση των πρότυπων γεωμετρικών φωτισμού και παρατήρησης 0/45 και 45/0 κατά CIE	37
Σχήμα 2.12 Σωληνωτός Φούρνος Thermansys.....	38

Κεφάλαιο 3

Σχήμα 3.1 Δείγμα Σμύριδας A	39
Σχήμα 3.2 Δείγμα Σμύριδας B	40
Σχήμα 3.3 Δείγμα Σμύριδας C	40
Σχήμα 3.4 Κονιοποιημένα δείγματα AS1 και BS1	41
Σχήμα 3.5 Πλυμένο Δείγμα AS2	44
Σχήμα 3.6 Πλυμένο Δείγμα BS2	44
Σχήμα 3.7 Πλυμένο Δείγμα CS2	45
Σχήμα 3.8 Δείγμα AS2 (Φωτογραφία SEM)	47
Σχήμα 3.9 Δείγμα BS2 (Φωτογραφία SEM)	48
Σχήμα 3.10 Δείγμα CS2 (Φωτογραφία SEM)	49
Σχήμα 3.11 Φάσματα FTIR Δειγμάτων AS2, BS2, CS2	50
Σχήμα 3.12 Διαγράμματα XRD Δειγμάτων AS2, BS2, CS2.....	53
Σχήμα 3.13 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) AS2	54
Σχήμα 3.14 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) BS2	55
Σχήμα 3.15 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) CS2	55
Σχήμα 3.16 Φωτοκαταλυτική Δραστηκότητα Δείγματος AS2.....	57

Σχήμα 3.17 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα Δείγματος BS2	57
Σχήμα 3.18 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα Δείγματος CS2	58
Σχήμα 3.19 Φάσμα διάχυτης ανάκλασης φασματοσκοπίας (UV-Vis spectroscopy) δείγματος AS2.....	59

Κεφάλαιο 4

Σχήμα 4.1 Προϊόντα της αντίδρασης κατά τη θερμική πολυσυμπύκνωση της Μελαμίνης61	
Σχήμα 4.2 Θερμική ανάλυση καθαρής Μελαμίνης υπό ατμόσφαιρα N ₂	61
Σχήμα 4.3 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα Δείγματος g-C ₃ N ₄	62
Σχήμα 4.4 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος AS2Mel2:2.....	66
Σχήμα 4.5 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος AS2Mel2:4.....	66
Σχήμα 4.6 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος AS2Mel1:10.....	67
Σχήμα 4.7 Φάσματα FTIR των δειγμάτων του πειράματος XS2Mel2:2.....	68
Σχήμα 4.8 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος AS2Mel (2:4).....	70
Σχήμα 4.9 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος BS2Mel (2:4)	71
Σχήμα 4.10 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος CS2Mel (2:4)	71
Σχήμα 4.11 Φάσματα FTIR των δειγμάτων του πειράματος XS2Mel2:4.....	72
Σχήμα 4.12 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος AS2Mel (1:10).....	74
Σχήμα 4.13 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος BS2Mel (1:10)	75
Σχήμα 4.14 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος CS2Mel (1:10)	75
Σχήμα 4.15 Φάσματα FTIR των δειγμάτων του πειράματος XS2Mel1:10.....	76
Σχήμα 4.16 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος AS/C ₃ N ₄ (1,6:0,4)	79
Σχήμα 4.17 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος AS/C ₃ N ₄ (1,2:0,8)	80
Σχήμα 4.18 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος AS/C ₃ N ₄ (1:1)	80
Σχήμα 4.18 Φάσματα FTIR των δειγμάτων AS/C ₃ N ₄	82

Κεφάλαιο 5

Σχήμα 5.1 Φάσματα FTIR Δειγμάτων ASW και AS2.....	83
Σχήμα 5.2 Διαγράμματα XRD των δειγμάτων ASW και AS2	84
Σχήμα 5.3 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος ASW	86
Σχήμα 5.4 Φάσμα διάχυτης ανάκλασης δειγμάτων AS2-ASW	86
Σχήμα 5.5 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος ASWMel 2:2.....	89
Σχήμα 5.6 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος ASWMel 2:4.....	90
Σχήμα 5.7 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος ASWMel 1:10.....	90
Σχήμα 5.8 Φάσματα FTIR Δειγμάτων ASWMel	92
Σχήμα 5.9 Φάσμα διάχυτης ανάκλασης δειγμάτων ASWMel (2:4, 1:10).....	93
Σχήμα 5.10 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος ASW/C ₃ N ₄ 1,6:0,4.....	95
Σχήμα 5.11 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος ASW/C ₃ N ₄ 1,2:0,8.....	95
Σχήμα 5.12 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δείγματος ASW/C ₃ N ₄ 1,0:1.0	96
Σχήμα 5.13 Απεικόνιση FTIR Δειγμάτων ASW/C ₃ N ₄	97

Κεφάλαιο 6

Σχήμα 6.1 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα NO _x , Δείγματος AS2MelCa (1,7:1,7:0,2) ..	100
Σχήμα 6.2 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα NO _x , Δείγματος AS2MelCa (1,7:1,7:0,4) ..	101
Σχήμα 6.3 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα NO _x , Δείγματος AS2MelCa (1,7:1,7:0,8) ..	101

Σχήμα 6.4 Φάσματα FTIR Δειγμάτων AS2MeI Ca	103
Σχήμα 6.5 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα NO _x , Δείγματος ASWMeI Ca (1,7:1,7:0,2)	104
Σχήμα 6.6 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα NO _x , Δείγματος ASWMeI Ca (1,7:1,7:0,4)	105
Σχήμα 6.7 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα NO _x , Δείγματος ASWMeI Ca (1,7:1,7:0,8)	107
Σχήμα 6.8 Φάσματα FTIR Δειγμάτων ASWMeI Ca	107

Κατάλογος Πινάκων

Κεφάλαιο 1

Πίνακας 1.1 Χημική ανάλυση τριών ποιοτήτων σμύριδας ΙΓΜΕ..... 6

Κεφάλαιο 3

Πίνακας 3.1 Ανάλυση XRF δειγμάτων σμύριδας..... 51

Κεφάλαιο 4

Πίνακας 4.1 Βάρος δειγμάτων πειράματος XS2MeI2:2..... 65

Πίνακας 4.2 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δειγμάτων πειράματος XS2MeI2:2 68

Πίνακας 4.3 Βάρος δειγμάτων πειράματος XS2MeI2:4..... 70

Πίνακας 4.4 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δειγμάτων πειράματος XS2MeI2:4 72

Πίνακας 4.5 Βάρος δειγμάτων πειράματος XS2MeI1:10..... 74

Πίνακας 4.6 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δειγμάτων πειράματος XS2MeI1:10 76

Πίνακας 4.7 Βάρος δειγμάτων ανάμιξης Σμύριδας με g-C₃N₄, AS/C₃N₄..... 79

Πίνακας 4.8 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δειγμάτων ανάμιξης Σμύριδας με g-C₃N₄
AS/C₃N₄..... 81

Κεφάλαιο 5

Πίνακας 5.1 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δειγμάτων πειράματος ASW 85

Πίνακας 5.2 Ανάλυση XRF δείγματος σμύριδας ASW..... 87

Πίνακας 5.3 Βάρος Δειγμάτων πειράματος ASWMeI..... 89

Πίνακας 5.4 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δειγμάτων πειράματος ASWMeI..... 91

Πίνακας 5.5 Βάρος δειγμάτων πειράματος ASW/C₃N₄ 94

Πίνακας 5.6 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δειγμάτων πειράματος ASW/C₃N₄..... 96

Κεφάλαιο 6

Πίνακας 6.1 Βάρος δειγμάτων πειράματος AS2MeI Ca..... 100

Πίνακας 6.2 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δειγμάτων πειράματος AS2MeI Ca..... 102

Πίνακας 6.3 Βάρος δειγμάτων πειράματος ASWMeI Ca..... 104

Πίνακας 6.4 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δειγμάτων πειράματος ASWMeI Ca 106

Συντομογραφίες & Ακρωνύμια

Ακολουθούν κάποια παραδείγματα:

ΔΕ	Διπλωματική Εργασία
ΕΑΠ	Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο
ΘΕ	Θεματική Ενότητα
ΠΕ	Πτυχιακή Εργασία
ΠΣ	Πρόγραμμα Σπουδών
ΣΥΝ	Συντονιστής
SEM	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης
XRD	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτινών - X
DSC	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης
FTIR	Φασματοσκοπία Υπερύθρου
XRF	Φασματοφωτόμετρο Φθορισμού Ακτινών - X
NO _x	Οξείδια του Αζώτου
IGME	Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών

Εισαγωγή

Η πειραματική πτυχιακή εργασία με τίτλο **Ανάπτυξη Φορέα Φωτοκαταλύτη $g\text{-C}_3\text{N}_4$ από Ορυκτή Σμύριδα** προέκυψε στα πλαίσια της παρακολούθησης του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών της σχολής Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου με τίτλο «Περιβαλλοντική Κατάλυση για Αντιρύπανση και Παραγωγή Καθαρής Ενέργειας».

Κατά τη διάρκεια της παρακολούθησης των θεματικών ενοτήτων του προγράμματος σπουδών, παρατηρήθηκε ότι οι σημαντικότεροι καταλυτικοί φορείς ή υποστρώματα (catalytic carrier or support), των καταλυτικών επιφανειών, είναι η $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, το SiO_2 , το TiO_2 , ο ενεργός άνθρακας (activated carbon) και ο ζεόλιθος. Στους καταλυτικούς φορείς γίνεται εναπόθεση της δραστικής φάσης (active phases) σε ποσοστό 0,1 έως 20% κ.β. του τελικού καταλύτη, ώστε να παρεμποδιστεί η συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών της, αλλά και να προσδοθούν στον τελικό καταλύτη οι επιθυμητές μηχανικές και μορφολογικές ιδιότητες [1].

Οι καταλυτικοί φορείς είναι πορώδη υλικά και όπως προαναφέρθηκε, συνήθως οξειδία. Θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από τη μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας (ειδική επιφάνεια m^2g^{-1}), από τον συγκεκριμένο όγκο πόρων ανά μονάδα μάζας (ειδικός όγκος πόρων cm^3g^{-1}), από την υψηλή χημική σταθερότητα, από την υψηλή χημική αντοχή, από την υψηλή θερμική αντοχή και τέλος από τις καλές μηχανικές ιδιότητες για τη δραστική φάση [2].

Γνωρίζοντας την ορυκτή σμύριδα ως υλικό, τις μέχρι σήμερα γνωστές εφαρμογές της και τη χημική της σύνθεση, προέκυψε η ιδέα της διερεύνησης των εφαρμογών του συγκεκριμένου ορυκτού σε επίπεδα καταλυτικής δραστηριότητας. Η σμύριδα, σύμφωνα με τις αναλύσεις που έχουν διεξαχθεί στο Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών [3], είναι πλούσια σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ στη μορφή του κορουνδίου (corundum) [4].

Κατά την αναζήτηση βιβλιογραφίας στα επιστημονικά περιοδικά και ιστοσελίδες, δεν εντοπίστηκε καμία έρευνα η οποία να αναφέρεται σε καταλυτικές ιδιότητες της σμύριδας. Έτσι προτάθηκε η εν λόγω διπλωματική εργασία, και θεωρώντας ως πρόκληση την έρευνα της δράσης της σμύριδας σε περιβαλλοντικές συνθήκες, ξεκίνησε η ερευνητική διαδικασία για την μελέτη της εφαρμογής της σμύριδας στην φωτοκαταλυτική οξείδωση των αέριων ρύπων NO_x .

1.1 Οξειδία του Αζώτου και NO_x

Το άζωτο αποτελεί το 79% της ατμόσφαιρας σε μοριακή μορφή, ωστόσο υπό κανονικές συνθήκες δεν αντιδρά με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, γεγονός που το καθιστά ακίνδυνο για τον άνθρωπο και το φυσικό περιβάλλον. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ιδιαίτερα ισχυρός τριπλός δεσμός, μεταξύ των δύο ατόμων τα οποία συνιστούν το μόριο του αζώτου, καθιστά το μόριο ιδιαίτερα αδρανές.

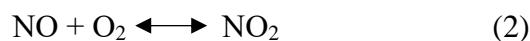
Μεταξύ αζώτου και οξυγόνου μπορούν να δημιουργηθούν επτά οξειδία του αζώτου (NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄ και N₂O₅) εκ των οποίων σπουδαίο ρόλο για την ατμοσφαιρική ρύπανση παίζουν το μονοξείδιο του αζώτου (NO) και το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) τα οποία αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως NO_x, ενώ το υποξείδιο του αζώτου (N₂O) συμβάλει σημαντικά στη δημιουργία του φαινομένου του θερμοκηπίου [5,6].

Η αντίδραση μεταξύ αζώτου και οξυγόνου για τη δημιουργία των οξειδίων του αζώτου είναι δυνατή από φυσικά αίτια είτε από ανθρωπογενή σχηματισμό. Τα φυσικά αίτια που μπορεί να δημιουργήσουν οξειδία του αζώτου είναι λόγω ηλεκτρικών εκκενώσεων στην ατμόσφαιρα από κεραυνούς. Ο ανθρωπογενής παράγοντας δημιουργίας οξειδίων του αζώτου είναι κατά κύριο λόγο υπό συνθήκες όπου αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις (χρήση καυσίμων, βιομηχανία, μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κλπ).

Ως αέριοι ρύποι τα NO και NO₂ παράγονται κατά τη διεργασία της καύσης οποιουδήποτε καυσίμου μέσω της παρακάτω αντίδρασης (1) :



Όπου το παραγόμενο μονοξείδιο του αζώτου οξειδώνεται σταδιακά σε NO₂ όπως φαίνεται στην αντίδραση (2), σε χρονικό διάστημα από μερικά λεπτά έως μερικές ώρες:



Όπως βλέπουμε η αντίδραση (2) είναι αντιστρεπτή, με την ισορροπία να μετατοπίζεται προς τα αριστερά, γεγονός που συμβαίνει υπό συνθήκες θερμοκρασίας μεγαλύτερες των 700°C. Αυτός είναι ο λόγος που κατά τις διεργασίες καύσης, το μονοξείδιο του αζώτου αποτελεί περίπου το 95% των παραγόμενων NO_x.

Ένας άλλος τρόπος παραγωγής οξειδίων του αζώτου, είναι από την καύση των αζωτούχων ενώσεων που βρίσκονται στα καύσιμα. Σε αυτήν την περίπτωση, η προέλευση των NO_x δεν προέρχεται μόνο από το N_2 της ατμόσφαιρας, αλλά και από τη φύση και τη συγκέντρωση των αζωτούχων ενώσεων στο καύσιμο.

Μία ακόμη κατηγορία αποτελούν τα άμεσα (prompt) NO_x , η συνεισφορά των οποίων δεν είναι τόσο σημαντική στην ατμοσφαιρική ρύπανση, λόγω της μικρής έκτασης σχηματισμού τους στις συνήθεις θερμοκρασίες καύσης.

Το NO που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα, κρίνεται επικίνδυνο καθώς σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα οξειδώνεται σε NO_2 το οποίο με τη σειρά του έχει τις ακόλουθες βλαβερές επιπτώσεις. Το NO_2 λόγω του ότι αντιδρά με τις πτητικές οργανικές ενώσεις, συνεισφέρει στο σχηματισμό της φωτοχημικής αιθαλομίχλης. Επίσης το NO_2 αντιδρά με ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου, σχηματίζοντας νιτρικό οξύ το οποίο αποτελεί συστατικό της όξινης βροχής. Συμβάλει στο φαινόμενο του ευτροφισμού του νερού και του εδάφους ενώ είναι υπεύθυνο για διάφορες ασθένειες στο αναπνευστικό και στους πνεύμονες [6-8].

Το N_2O εκπέμπεται στο περιβάλλον, από τον ανθρώπινο παράγοντα, κυρίως από τις μονάδες παραγωγής αδιπικού και νιτρικού οξέος, από τις μονάδες καύσης διαφόρων καυσίμων και βιομάζας και από τη λίπανση για την καλλιέργεια και την εκτροφή ζώων.

Το N_2O αν και εκπέμπεται σε πολύ μικρότερες ποσότητες σε σχέση με το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), είναι ένας από τους κυριότερους ρύπους που ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής του στην ατμόσφαιρα, έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα στις διεργασίες αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη αλλά και λόγω αυτής του της ιδιότητας μπορεί να φτάσει στη στρατόσφαιρα όπου και λειτουργεί καταστροφικά για το όζον [9].

Το γεγονός ότι τα οξείδια του αζώτου αποτελούν απειλή για το φυσικό περιβάλλον και για την ανθρώπινη υγεία, έχει επιβάλει την θέσπιση κανόνων και την αναζήτηση διάφορων τρόπων για τη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων. Σήμερα υπάρχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα ώστε να βρεθούν οι αποδοτικότερες τεχνολογίες για τον περιορισμό τους.

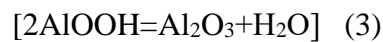
Για τη μείωση των εκπεμπόμενων NO_x στη βιομηχανία και στους κινητήρες εσωτερικής καύσης έχουν γίνει προσπάθειες με στόχο την τροποποίηση της διεργασίας καύσης

(combustion modification for NO_x control) οι οποίες αποσκοπούν στην αλλαγή των συνθηκών λειτουργίας με μείωση της θερμοκρασίας καύσης, μεταβολή της στοιχειομετρίας του καυσίμου μίγματος αλλά και στη μείωση της συγκέντρωσης του αζώτου στα καύσιμα. Ένας άλλος τρόπος ελέγχου των εκπεμπόμενων οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα, είναι οι διάφορες τεχνολογίες επεξεργασίας των καυσαερίων με τη χρήση καταλυτών [9].

Τα τελευταία χρόνια, για τη μείωση των οξειδίων του αζώτου που υφίστανται στο φυσικό περιβάλλον, έχει αναπτυχθεί η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής προσρόφησης NO_x . Οι καταλυτικές επιφάνειες που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι το TiO_2 , το $g-C_3N_4$ κ.α. ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι γίνονται πειραματικά διάφορες τροποποιήσεις των ήδη γνωστών καταλυτικών επιφανειών με στόχο την αποδοτικότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Στα επόμενα κεφάλαια θα περιγραφεί η προσπάθεια ανάπτυξης φορέα φωτοκαταλυτικής επιφάνειας $g-C_3N_4$ σε ορυκτή σύριδα, στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας της εργαστηριακής διπλωματικής εργασίας.

1.2 Η σμύριδα

Η σμύριδα (emery) αποτελεί ορυκτό υλικό, το οποίο συναντάται στη φύση, εντός των μαρμάρων με τη μορφή φλεοειδών Φακών. Από κοιτάσματα καρστικών βωξιτών (προερχόμενοι από τη διάβρωση λατερικού βωξίτη), υπό συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας γίνεται καθολική μεταμόρφωση σε διασπορίτη. Στη συνέχεια, κατά τη θερμική διάσπαση του διάσπορου, με αποδέσμευση νερού, δημιουργείται το κορούνδιο σύμφωνα με την αντίδραση (3).



Το πέτρωμα πλέον που χαρακτηρίζεται από την παρουσία κορούνδιου (Al_2O_3), ορίζεται ως σμύριδα [10,11].

Το μέταλλευμα σμύριδας μπορεί να ταξινομηθεί σε δύο τύπους (Bray JM). Ο πρώτος είναι σμύριδα κορούνδιο-σπινελίου και ο δεύτερος είναι σμύριδα-κορούνδιο χωρίς σπινέλιο. Σύμφωνα με τη μελέτη του Bray JM, περιγράφονται παραγενετικές σχέσεις οξειδίων Fe-Ti και οξειδίων Fe-Al σε μεταλλεύματα σμύριδας από το ορυχείο Shin-Kiura, Matsubase, Peekskill και Νάξου, όπου και εξηγούνται ως προς τις συνθήκες οξειδωσης-αναγωγής κατά τον σχηματισμό του μεταλλεύματος. Στη σμύριδα κορούνδιο-σπινελίου το πιο άφθονο ορυκτό οξειδίου Fe-Ti είναι ο ιλμενίτης, ενώ μερικές φορές υπάρχει και μικρότερη ποσότητα μαγνητίτη. Στη σμύριδα από κορούνδιο χωρίς σπινέλιο, από την άλλη πλευρά, ο τιτανοαιματίτης υπάρχει πάντα είτε ως αιμοϊλμενίτης είτε ως ιλμενοαιματίτης. Ο μαρτιτοποιημένος μαγνητίτης υπάρχει επίσης σε μεταλλεύματα χωρίς σπινέλιο από τα ορυχεία Shin-Kiura και της Νάξου. Τέτοιες παραγενετικές σχέσεις υποδεικνύουν ότι η σμύριδα χωρίς σπινέλιο σχηματίστηκε κάτω από πιο οξειδωτικές συνθήκες σε σύγκριση με τη σμύριδα που φέρει σπινέλιο. Η σμύριδα Νάξου, που χρησιμοποιείται στις παρούσες πειραματικές διεργασίες, χαρακτηρίζεται ως μέταλλευμα χωρίς σπινέλιο. Η παρουσία του αιματίτη εντός της σμύριδας είναι σε μορφή φυσαλίδας όπου το ορυκτό παρουσιάζει ομογενοποιημένη μορφή, ενώ παρουσιάζει μορφή βελόνας όπου το ορυκτό παρουσιάζει πτυχώσεις. Επίσης πρέπει να αναφερθεί το γεγονός ότι ο αιματίτης που βρίσκεται εντός της σμύριδας θεωρείται

πρωτογενές ορυκτό, κάτι το οποίο φαίνεται από την συνεχή παρουσία ιλμενίτη στα όρια των κρυστάλλων [12].

Η περιεκτικότητα της σμύριδας σε κορούνδιο κυμαίνεται μεταξύ 55-65%, περιέχει οξειδία του σιδήρου μεταξύ 18-25%, ενώ στη χημική της σύσταση συμπεριλαμβάνονται σε μικρότερες ποσότητες οξειδία του τιτανίου, οξειδία του πυριτίου και πληθώρα άλλων μεταλλικών οξειδίων. Το ειδικό βάρος της είναι 4g/cm³, η σκληρότητά της είναι 8-9 Mohs και χαρακτηρίζεται ως μη τοξική. Ποιοτικά διαχωρίζεται σε τρεις κατηγορίες, σύμφωνα με την περιεκτικότητά της σε κορούνδιο.

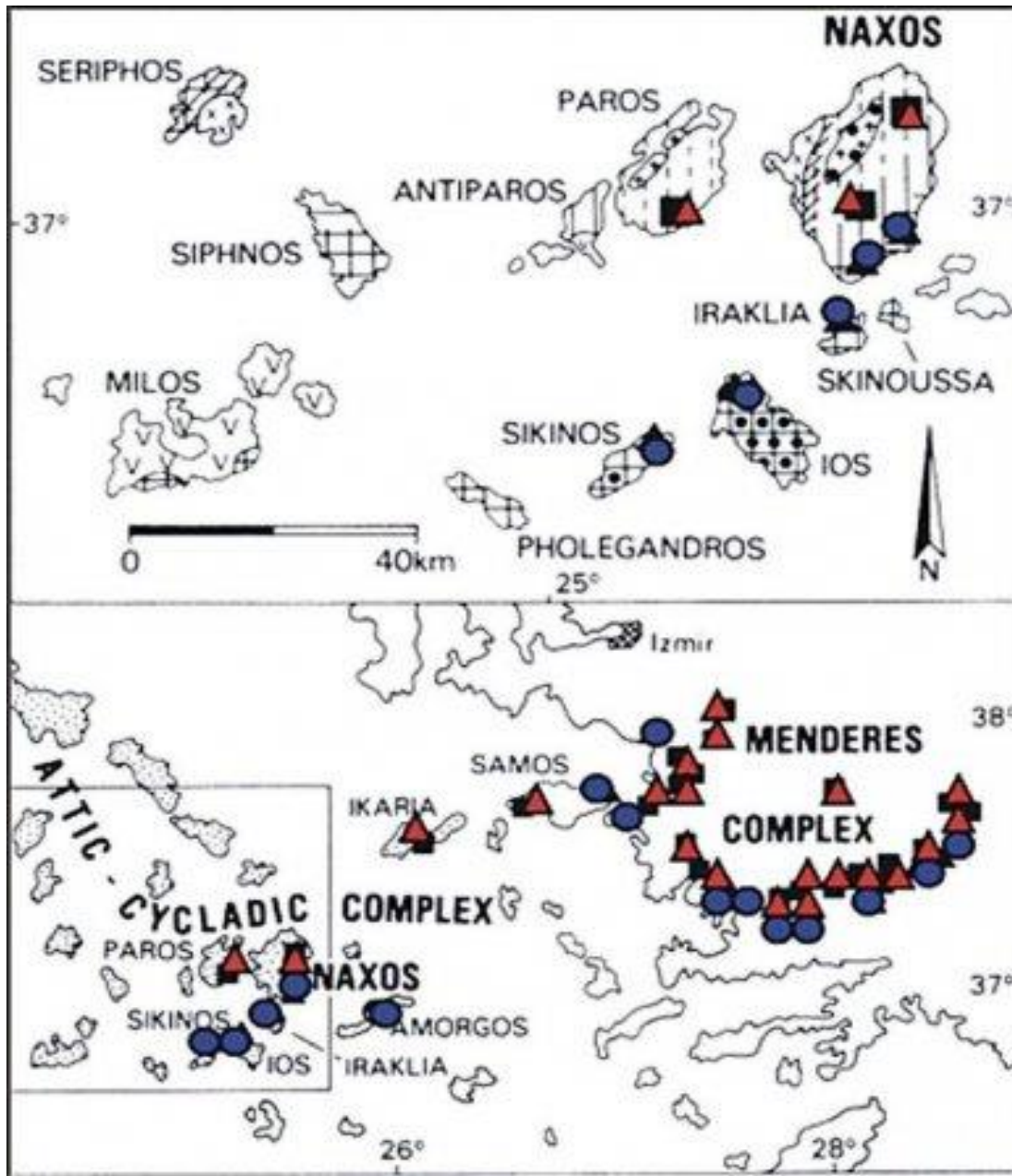
- 62-65% Α' Ποιότητα
- 58-62% Β' Ποιότητα
- 55-58% Γ' Ποιότητα

Από εργαστηριακές δοκιμές που έλαβαν χώρα στο ΙΓΜΕ από τους Λ. Αθανασάκη και Ν. Κακλαμάνη, προέκυψε ότι οι ποιότητες Α και Β έχουν παρόμοια χημική ανάλυση και παραπλήσια συμπεριφορά στη λειοτριβήση και τη θραύση ενώ η διαφορά τους βρίσκεται στο ότι η σμύριδα Β ποιότητας έχει υψηλή περιεκτικότητα σε SiO₂. Η σμύριδα Γ' ποιότητας είναι περισσότερο εύθρυπτη, η περιεκτικότητά της σε κορούνδιο είναι μικρότερη στο συμπύκνωμα και έχει αφθονία σε φυλλοπυριτικών ορυκτών με υψηλότερη περιεκτικότητα σε διάσπορο (AlO(OH)) σε σχέση με τις Α' και Β' ποιότητες και υψηλή περιεκτικότητα σε θείο. Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται γενικές χημικές αναλύσεις τριών δειγμάτων σμύριδας (% wt) που λήφθηκαν από την κεντρική αποθήκη του όρμου Μουτσούνας Νάξου [3].

Πίνακας 1.1 Χημική ανάλυση τριών ποιοτήτων σμύριδας ΙΓΜΕ

	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Απ.Π.	S
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
Σμύριδα Α	63,69	25,90	4,31	3,00	1,04	0,27	2,60	0,15	0,24	1,66	0,03
Σμύριδα Β	58,09	22,19	4,31	8,69	1,18	0,46	2,56	0,15	1,20	2,00	0,12
Σμύριδα Γ	56,04	19,23	3,23	11,20	2,42	0,54	2,60	0,16	0,54	4,20	0,80

Η σύριδα συναντάται στην Νάξο, σε μεγάλη ποσότητα Α ποιότητας, και σε χαμηλότερες ποιότητες στην Πάρο, την Ικαρία, τη Σάμο και στο όρος Μέντερες στα παράλια της Μικράς Ασίας (Σχήμα 1.1). Επίσης σύμφωνα με τον Nobuhico Nakano et al, υπάρχουν ευρήματα πετρώματα τύπου σύριδας, στον Κόκκινο Ποταμό στο Βόρειο Βιετνάμ, με περιεκτικότητα σε κορούνδιο στα 50,13% [13].



Σχήμα 1.1 Χάρτης των εμφανίσεων και εξοφλημένων κοιτασμάτων μεταβωξιτών στο κεντρικό Αιγαίο και την περιοχή Menderes (κόκκινα τρίγωνα: σύριδα, μπλε κύκλοι: διασπορίτης) (Από Feenstra 1985)

Εμπορικά η σμύριδα, έως και σήμερα, έχει αξία λόγω της σκληρότητάς της, η οποία οφείλεται στο κορούνδιο. Προκειμένου να επιτευχθεί μεγαλύτερο ποσοστό κορουνδίου στο ορυκτό, και κατ' επέκταση μεγαλύτερη εμπορική αξία στη σμύριδα, αναπτύχθηκε μέθοδος εμπλουτισμού από το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ). Η μέθοδος αυτή πραγματοποιήθηκε με ξηρό μαγνητισμό και στη συνέχεια κατόπιν εκχύλισης με HCl. Το αρχικό δείγμα το οποίο ήταν Α' ποιότητας, είχε περιεκτικότητα σε κορούνδιο 63,9%. Μετά την ολοκλήρωση του ξηρού μαγνητισμού η περιεκτικότητα σε κορούνδιο ήταν 73,2% και μετά την εκχύλιση με HCl ήταν 81,7% [3].

1.2.1 Ιστορικά στοιχεία της σμύριδας

Ιστορικά η χρήση της σμύριδας, όπως έχει προκύψει κατόπιν αρχαιολογικών ερευνών, εκτιμάται στους προϊστορικούς χρόνους, και συγκεκριμένα στο τέλος της Νεολιθικής περιόδου (5^η χιλιετία π.Χ.) και συνεχίζει σε όλη την εποχή του χαλκού (3200-1100 π.Χ.). Οι τρόποι χρήσης ανάλογα με γεωγραφική θέση και τη χρονική περίοδο, ποικίλουν. Σύμφωνα με αρχαιολογικά δεδομένα διακρίνονται τρεις βασικοί τρόποι χρήσης των μεταβωξιδίων:

1. Πελέκεις, αξίνες, σμίλες (λείανση εργαλείων)
2. Κρουστήρες, λειαντήρες, ακονόπετρες (εργαλεία κρούσης και τριβής) και
3. Διαβρωτική σκόνη με βασικό συστατικό το κορούνδιο.

Σύμφωνα με γραπτές πηγές, η χρήση της σμύριδας κρίνεται ως αδιάκοπη από τους αρχαϊκούς και κλασικούς έως και τους νεότερους χρόνους. Κατά τον Πίνδαρο, πρόκειται για χαλκοδαμάστρα ακόνη (χαλκοδαμαντακόναν), ενώ σύμφωνα με το σχετικό μύθο ο Άρης διωκόμενος από τους Αλωάδες μέσα σε σιδηροβρώτιν πέτρα κατέφυγε στη Νάξο. Σύμφωνα με πηγές της ύστερης Αρχαιότητας (Διοσκουρίδης, Γαληνός, Ορειβάσιος) αναφέρεται η χρήση της από τους λιθογλύφους για τη λείανση των πολύτιμων λίθων, ενώ αποδίδονται στη σμύριδα και φαρμακευτικές ιδιότητες. Σύμφωνα με τον Πλίνιο αναφέρεται, στη Φυσική Ιστορία, η χρήση της για την κοπή και τη λείανση των μαρμάρων [14].

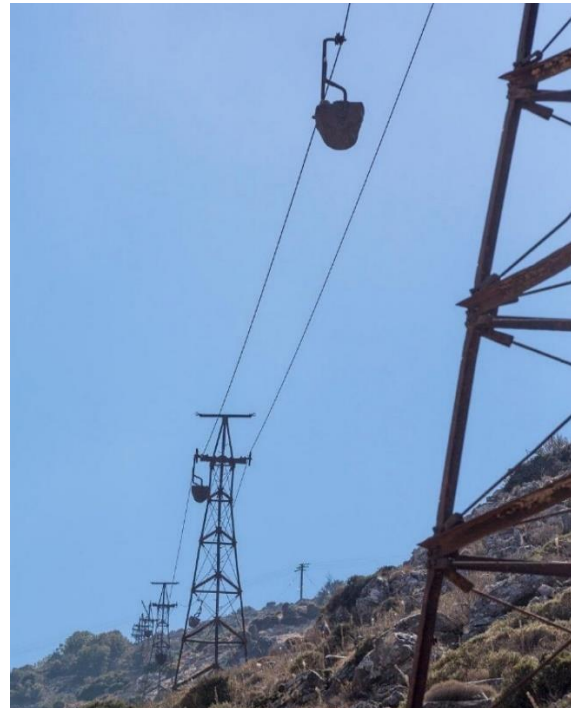
Τα στοιχεία που έχουμε για τη χρήση της σμύριδας κατά το Μεσαίωνα και την Αναγέννηση είναι περιορισμένα, ωστόσο στο περίφημο βιβλίο για την ιστορία της τέχνης την εποχή της Αναγέννησης του Giorgio Vasari του 1550, αναφέρει πάλι τη χρήση της σμύριδας για την λείανση γλυπτών. Το 1685, ο Ολλανδός μαθηματικός, φυσικός και αστρονόμος Christiaan Huygens, σε κείμενο με πολλές λεπτομέρειες, αναφέρει πόσο σημαντική ήταν η χρήση σμύριδας για την κατασκευή οπτικών φακών για το τηλεσκόπιο. Κατά την εποχή των Ναπολεόντειων πολέμων, η ζήτηση σμύριδας όλο και αυξάνονταν καθώς οι κάνες των τουφεκίων, από μπρούτζινες κατασκευάζονταν πλέον ατσάλινες και ήταν απαραίτητη η χρήση της για την κατασκευή και τη συντήρησή τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι το 1831 κατασκευάστηκε το πρώτο σμυριδόπανο στην Αγγλία, το οποίο χρησιμοποιείται έως και σήμερα. Κατά τη βιομηχανική επανάσταση του 19^{ου} αιώνα η ζήτηση της σμύριδας όλο και αυξάνονταν, καθώς υπήρξε μετατροπή των απλών εργαλείων, σε μεγάλες ατσάλινες μηχανές αλλά και αυξημένη ζήτηση όπλων [15].

Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι πολλά εργοστάσια που χρησιμοποιούσαν τη σμύριδα έφεραν το όνομα **Νάξος** όπως για παράδειγμα το NAXOS UNION της Φρανκφούρτης το οποίο ιδρύθηκε το 1871 από τον Julius Pfungst και ήταν πρωτοπόρο στη λείανση στροφαλοφόρων και στη παραγωγή μηχανών λείανσης. Οι εργάτες που έκαναν αυτή τη δουλειά ονομάζονταν στα γερμανικά schmirgler [15].

Από τη σύσταση του ελληνικού κράτους, η εκμετάλλευση της της Ναξίας σμύριδας αποτελεί κρατική επιχείρηση, ενώ η εξόρυξη και η μεταφορά της αποτελεί προνόμιο της εργολαβικής εργασίας των κατοίκων των σμυριδοπαραγωγών περιοχών της Νάξου (Κόρωνος, Απείρανθος, Κεραμωτή, Σκαδό, Μέση και Δανακός). Η εξόρυξη της σμύριδας γίνονταν από στοές (Σχήμα 1.2) τις οποίες δημιουργούσαν οι σμυριδεργάτες και η εξαγωγή της από τα ορυχεία, με τη χρήση βαγονιών, τα οποία κινούνταν σε ράγες (χειράμαξες), και οδηγούνταν στους όρμους Λύωνα και Μουτσούνας. Από το 1926 η μεταφορά από τα ορυχεία στο λιμάνι φόρτωσης (όρμος Μουτσούνας) πραγματοποιούνταν μέσω εναέριου σιδηρόδρομου μήκους 8,5km (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.2 Είσοδος ορυχείου σμύριδας (Νάξος) (πηγή: smiridanaxos.blogspot.com)



Σχήμα 1.3 Πυλώνες εναέριου σιδηρόδρομου (Νάξος) (πηγή: tripadvisor.com.gr)

Στα μέσα του 19^{ου} αιώνα, λόγω του μονοπωλίου, η τιμή της σμύριδας έφτασε σε πολύ υψηλά επίπεδα με αποτέλεσμα να υπάρξει μεγάλη μείωση των πωλήσεων. Οι υψηλές τιμές οδήγησαν στην αναζήτηση νέων κοιτασμάτων και το 1848 βρέθηκαν κοιτάσματα σμύριδας στη Μικρά

Ασία, τα οποία όμως ήταν χαμηλότερης ποιότητας σε σχέση με της Νάξου. Η εκμετάλλευση της ασιατικής σμύριδας παραχωρήθηκε στον Ριχάρδο Abbot, ο οποίος άρχισε να την πουλάει σε πολύ χαμηλή τιμή συναγωνιζόμενος την ναξιακή σμύριδα. Το 1852 η εκμετάλλευσή της ναξιακής σμύριδας δόθηκε στον Ριχάρδο Abbot. Το παράδοξο είναι ότι ο ίδιος άνθρωπος εκμεταλλεύονταν τη ναξιακή και την ασιατική σμύριδα, γεγονός που προκάλεσε δυσμενή σχόλια για την επιπολαιότητα του Ελληνικού Υπουργείου Οικονομικών. Ο Ριχάρδος Abbot πουλούσε την ασιατική σμύριδα για ναξιακή και έτσι κατά τα έτη 1854-59 σταμάτησαν οι εργασίες εξόρυξης στα ορυχεία της Νάξου. Το 1857, ο Υπουργός Οικονομικών της Ελλάδος, Αλέξανδρος Κουμουνδούρος, διέκοψε τη σύμβαση με τον Abbot και έδωσε τέλος στην εκμετάλλευσή του προς το ελληνικό κράτος. Δυστυχώς είχε δημιουργηθεί μεγάλο πλήγμα για το εμπόριο της σμύριδας, καθώς όλα τα αποθέματα που υπήρχαν έως τότε θεωρούνταν νοθευμένα [16]. Ο Χαρίλαος Τρικούπης, το 1890 αποφασίζει να ανοίξει αποθήκες στο Λονδίνο, στο Παρίσι, στο Αμβούργο και στη Τεργέστη ώστε να γίνεται απευθείας διάθεση της σμύριδας [17,18]. Το 1898 τα καθαρά έσοδα από την εμπορία της σμύριδας καθορίστηκαν ως πρόσδοδος υπέγγυος του δημόσιου χρέους. Εγγύηση δηλαδή για τους δανειστές της χώρας τα έσοδα από τις εξαγωγές σμυριγλιού, σύμφωνα με τους όρους του Διεθνούς Οικονομικού Ελέγχου [19]. Από το 1914, στη Σύρο και τον Πειραιά λειτουργούσαν μικρές βιομηχανικές μονάδες επεξεργασίας σμύριδας, οι οποίες καθάριζαν, θρυμματίζαν και κοσκίνιζαν το προϊόν προκειμένου να το παραδώσουν στο εμπόριο εντός σάκων, σε διαφορετικό μέγεθος κόκκων. Η πώληση της σμύριδας γίνονταν απευθείας από το κράτος στους βιομηχανικούς οίκους κατεργασίας ή χρησιμοποίησης, βάσει τιμολογίου το οποίο καθόριζαν το Υπουργείο Εθνικής Οικονομίας και η Διεθνής Οικονομική Επιτροπή [20]. Κατά τη διάρκεια του πρώτου παγκοσμίου πολέμου, το σμυρίγλι θεωρήθηκε απαραίτητο για τις πολεμικές βιομηχανίες των συμμάχων και έτσι όσοι δούλευαν στα σμυριδωρυχεία απαλλάχτηκαν από τη στράτευση. Επιπλέον, τα πλοία που έρχονταν να πάρουν το ορυκτό έφερναν και τρόφιμα για τους σμυριδεργάτες [21].

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι μετά τον πρώτο Παγκόσμιο Πόλεμο και τη δημιουργία της τεχνητής σμύριδας, επήλθε κρίση στην πώληση της ορυκτής σμύριδας η οποία κορυφώθηκε με το πέρας του δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου [20].

Σήμερα η σμύριδα, λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της, έχει αρκετούς τομείς χρήσης. Η φυσική σμύριδα είναι το καταλληλότερο υλικό για αμμοβολή. Οι κόκκοι σμύριδας εκτοξεύονται σε μια επιφάνεια με υψηλές ταχύτητες, από μηχανές υπό πίεση. Το αποτέλεσμα

είναι παρόμοιο με αυτό της χρήσης γυαλόχαρτου, αλλά παρέχει πιο ομοιόμορφο φινίρισμα χωρίς προβλήματα στις γωνίες ή τις ρωγμές. Επίσης, σε αντίθεση με άλλα λειαντικά υλικά, οι κόκκοι σμύριδας έχουν περισσότερες από μία αιχμηρές άκρες σε κάθε σωματίδιο. Με αυτό το χαρακτηριστικό, οι κόκκοι σμύριδας μπορούν να χρησιμοποιηθούν περισσότερες από μία φορές (συνήθως 5-8 φορές) σε μια εργασία αμμοβολής. Επιπλέον, η σμύριδα με μηδενική περιεκτικότητα σε ελεύθερο πυρίτιο, δεν είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία. Η σμύριδα χρησιμοποιείται σε επιφάνειες με έντονη κυκλοφορία όπως σε αυτοκινητόδρομους, ναυπηγεία και αεροδρόμια ώστε να τις κάνει πιο ανθεκτικές και να αυξήσει την πρόσφυσή τους. Η ανώτερη λειαντική δράση των κόκκων σμύριδας, προσδίδει καλύτερη πρόσφυση και αντιστέκεται στη φθορά που προκαλείται από την έντονη κυκλοφορία. Σε συνδυασμό με οξυχλωρίδιο ή με τσιμέντο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αντιολισθητικά δάπεδα. Αυτός ο τύπος δαπέδου είναι πολύ χρήσιμος σε χώρους όπως αποθήκες με βαριά κυκλοφορία, εργαστήρια όπου χύνεται λάδι και πέφτουν βαριά αντικείμενα, ράμπες νοσοκομείων, χώρους υποδοχής με μεγάλη κίνηση, καταστρώματα πλοίων, σκάλες κ.λπ. Η σμύριδα χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή επικαλυμμένων λειαντικών όπως σμυριδόπανο και σμυριδόχαρτο. Η τυπική αυτοακονιστική δράση των κόκκων σμύριδας με βελονοειδείς κόκκους και ομοιόμορφη διαβάθμιση καθιστούν τους κόκκους σμύριδας την πρώτη επιλογή για χρήση σε αυτήν την εφαρμογή (Σχήμα 1.4). Λόγω της ανώτερης σκληρότητας, οι κόκκοι της σμύριδας βοηθούν σε καλύτερης ποιότητας και ανθεκτικές πέτρες μύλου τριβής (Σχήμα 1.5). Οι κόκκοι της σμύριδας αναμιγνύονται με οξειδίο του μαγνησίου και πολτό χλωριούχου μαγνησίου και στη συνέχεια αφήνονται να πήξουν σε καλούπι για να σχηματίσουν μια συμπαγή πέτρα αλευρόμυλου.



Σχήμα 1.4 Στιλβωτικά προϊόντα σμύριδας



Σχήμα 1.5 Μυλόπετρα

Οι κόκκοι της σμύριδας μαζί με το οξείδιο του μαγνησίου και το χλωριούχο μαγνήσιο εφαρμόζονται σε ρυζόμυλους για γυάλισμα ρυζιού. Η χρήση του συνδυασμού αυτών των υλικών έχει ως αποτέλεσμα ελάχιστους σπασμένους κόκκους και ταχύτερη απόδοση. Οι ειδικοί κόκκοι σμύριδας γυαλίσματος ρυζιού σχηματίζουν έναν ανώτερο οξυχλωριούχο δεσμό με αποτέλεσμα η πέτρα να διαρκεί για περισσότερη χρήση. Επίσης οι κόκκοι σμύριδας είναι ιδανικοί ως υλικό πρόσμιξης για την κατασκευή πυρότουβλων λόγω της υψηλής αντοχής τους [22]. Η σμύριδα εφαρμόζεται επίσης ως ενισχυτικό υλικό στο σκυρόδεμα, στη δόμηση, και για την κατασκευή χρηματοκιβωτίων. Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι χρησιμοποιείται στην ιατρική για τη τριβή και αφαίρεση δερματικών εξανθημάτων.

1.3 Φωτοκατάλυση

Τα πρώτα πειραματικά δεδομένα της φωτοκατάλυσης δημιουργήθηκαν όταν οι Fujishima και Honda 1972 παρατήρησαν ότι το νερό μπορεί να διασπαστεί με την παρουσία ενός ηλεκτροδίου TiO_2 όταν σε αυτό προσπίπτει φωτεινή ακτινοβολία. Έτσι η διεργασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα μια χημική αντίδραση υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός παρουσία ενός καταλύτη, αναφέρεται ως φωτοκατάλυση [2].

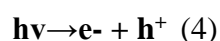
Κατά την φωτοκατάλυση το φως (η ορατή, η υπεριώδης και η υπέρυθρη ακτινοβολία), ενεργοποιεί ένα υλικό, τον φωτοκαταλύτη, μέσω του οποίου επηρεάζεται ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης (φωτοαντίδραση). Έτσι οι φωτοκαταλύτες ενεργοποιούνται με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας [23].

Οι φωτοκαταλυτικές, όπως και οι απλές καταλυτικές αντιδράσεις, χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τις ομογενείς και τις ετερογενείς, με βάση τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος. Στις ομογενείς αντιδράσεις ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα, ενώ όταν βρίσκεται σε διαφορετική φάση από αυτό τότε η αντίδραση είναι ετερογενής [2].

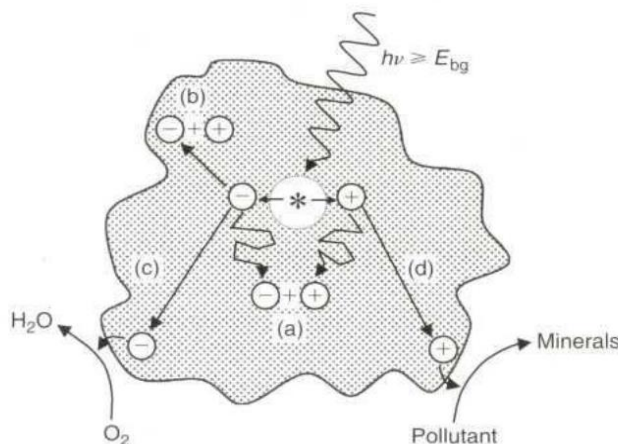
Η ετερογενής όπως και η ομογενής φωτοκατάλυση ανήκουν στην κατηγορία των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (AOPS). Η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση δεν διαφέρει από το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, δηλαδή σε διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβολήση ημιαγωγίων υλικών, με ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ($h\nu > E_g$). Η ενεργοποίηση των καταλυτών αυτών μέσω της ακτινοβολίας, έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία φορέων ηλεκτρικού ρεύματος, τα ηλεκτρόνια (e^-) και τις οπές (h^+), τα οποία δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν στην έναρξη μίας σειράς χημικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, οι οποίες οδηγούν στην πλήρη οξείδωση και καταστροφή των οργανικών ρύπων [24].

Ο μηχανισμός

Κατά τη διέγερση των ηλεκτρονίων δημιουργούνται ζεύγη θετικά φορτισμένων οπών (valance band holes, h^+) στη ζώνη σθένους και αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band electrons , e^-) (εξίσωση 4)



Το ηλεκτρικό πεδίο της διφασικής περιοχής επιδρά στο διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ζευγών οπών – ηλεκτρονίων [25,26]. Η σχηματική αναπαράσταση της φωτοκατάλυσης φαίνεται στο Σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6 Σχηματική αναπαράσταση φωτοκατάλυσης

Το ζεύγος οπής – ηλεκτρονίου εξαφανίζεται κατά τη διάρκεια του φαινομένου της επανασύνδεσης και σύμφωνα με αυτό, όταν ένα ηλεκτρόνιο (e^-) μετακινείται στη ζώνη σθένους από τη ζώνη αγωγιμότητας, καλύπτει μια οπή εκλύοντας θερμότητα στο σύστημα ή εκπέμποντας ένα φωτόνιο

Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση

Ο μηχανισμός μίας φωτοκαταλυτικής διεργασίας μπορεί να επηρεαστεί από διάφορες συνθήκες κάτω από τις οποίες εκτελείται η αντίδραση. Οι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν το μηχανισμό φωτοκατάλυσης είναι η ποσότητα του φωτοκαταλύτη, το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η θερμοκρασία και το pH για τα διαλύματα.

Η αύξηση της ποσότητας του φωτοκαταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας για την προσρόφηση των ρύπων και περισσότερα ενεργά κέντρα για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων [27,28]. Ωστόσο οι πολύ μεγάλες ποσότητες φωτοκαταλύτη, είναι πιθανόν να επιφέρουν μείωση του ρυθμού της αντίδρασης λόγω της παρεμπόδισης της διείσδυσης της ακτινοβολίας του φωτός στο

εσωτερικό του. Η βέλτιστη τιμή εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου αλλά και από τη συγκέντρωσή του [29].

Για την πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι απαραίτητη προϋπόθεση η προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου ευνοεί μέχρι ένα βαθμό το ρυθμό της αντίδρασης, λόγω της αύξησης της πιθανότητας αλληλεπίδρασης των δραστικών ριζών του φωτοκαταλύτη με το ρύπο [29-31]. Εάν αυξηθεί υπερβολικά η συγκέντρωση τότε μειώνονται οι παραγόμενες δραστικές ρίζες, γιατί τα ιόντα του ρύπου καλύπτουν τα ενεργά κέντρα.

Ένας σημαντικός παράγοντας για την αποτελεσματικότητα ενός φωτοκαταλύτη είναι το φάσμα του μήκους κύματος που απορροφά. Οι ιδανικοί ημιαγωγοί για τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι αυτοί που απορροφούν αποδοτικά την ηλιακή ενέργεια. Το βέλτιστο μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα (E_g) του κάθε ημιαγωγού φωτοκαταλύτη. Το $g\text{-C}_3\text{N}_4$ έχει $E_g=2,7\text{eV}$ και το ιδανικό μήκος κύματος για φωτοκατάλυση είναι $\sim 459\text{nm}$. Με την παρασκευή ετεροδομών συνδυάζοντας δύο ημιαγωγούς, επιτρέπεται η δημιουργία σύνθετων φωτοκαταλυτών με ελεγχόμενο E_g καθώς και ζώνες σθένους και αγωγιμότητας, προκειμένου να επιτευχθεί στοχευμένη χρήση και επιλεκτική αποδόμηση ρύπων [32].

Η θερμοκρασία αποτελεί άλλον ένα παράγοντα που μπορεί να επηρεάσει μία φωτοκαταλυτική διεργασία. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 80°C η προσρόφηση του ρύπου δυσχεραίνεται με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης. Ωστόσο στη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 , έχει παρατηρηθεί ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας προκαλείται αύξηση της απόδοσης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο μικρότερο ρυθμό επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών και τη διευκόλυνση της εκρόφησης του ροφημένου H_2 ή/και O_2 [33]. Παρόλα αυτά οι μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας δεν επηρεάζουν τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Η ρόφηση και η εκρόφηση που αποτελούν στάδια τα οποία γενικά εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, δεν είναι καθοριστικά για το ρυθμό της αντίδρασης σε αυτήν την περίπτωση [34].

Σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε υδατικά διαλύματα, το pH επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό τους, αφού μεταβάλλει τις θέσεις ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, την ισορροπία προσρόφησης και την επιφανειακή κατανομή των φορτίων [35]. Η επίδραση αυτή εξαρτάται, γενικά, από το είδος του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο του ημιαγωγού λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο [29].

Μέθοδοι βελτίωσης της δραστηριότητας του φωτοκαταλύτη

Στα πλαίσια της αναζήτησης της μέγιστης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας από έναν φωτοκαταλύτη, έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τρόποι τροποποίησής τους. Ο στόχος είναι να επιτευχθεί βελτίωση των ιδιοτήτων του φωτοκαταλύτη, με την τροποποίηση των τριών βασικών μηχανισμών που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη φωτοκατάλυση. Οι τρεις μηχανισμοί είναι οι εξής:

1. Ο αποτελεσματικός διαχωρισμός των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων – οπών και η μείωση του ρυθμού επανασύνδεσής τους.
2. Η απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού για την ουσιαστική αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας.
3. Η αποτελεσματική προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί έως και σήμερα είναι η εναπόθεση μετάλλου, η ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης ή μη-μεταλλικά στοιχεία, η δημιουργία ετεροδομών και η προσθήκη αλκαλικών γαιών [29].

Με την εναπόθεση ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη επιτυγχάνεται η τροποποίηση των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων προκαλώντας ροή από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Τα μέταλλα μετάπτωσης που χρησιμοποιούνται για αυτή τη διεργασία είναι ο άργυρος (Ag), ο χρυσός (Au), το παλλάδιο (Pd), ο λευκόχρυσος (Pt), το ρόδιο (Rh), και το ρουθίνιο (Ru) [36,37]. Λόγω της μείωσης της πυκνότητας των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του ημιαγωγού, παρατηρείται αύξηση των ομάδων υδροξυλίου που επηρεάζει τη φωτοενεργότητά του. Ανάμεσα στον ημιαγωγό και το μέταλλο δημιουργείται φράγμα Schottky που εμποδίζει την επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων οπών [29]. Σημαντικός παράγοντας για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας είναι η ποσότητα του μετάλλου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Η εναπόθεση μεγάλων ποσοτήτων μπορεί να προκαλέσουν μείωση της ακτινοβολούμενης επιφάνειας του ημιαγωγού με αποτέλεσμα την ελάττωση του ρυθμού της αντίδρασης [38,39].

Ένας άλλος τρόπος βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας ενός φωτοκαταλύτη, είναι με την τροποποίηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του. Ένας τρόπος είναι ενισχύοντας το φωτοκαταλύτη με κατιόντα δημιουργώντας νέες ζώνες μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού που μπορεί να έχουν μικρότερο ή μεγαλύτερο σθένος από αυτό του ημιαγωγού. Έτσι δημιουργούνται στάθμες δέκτη ηλεκτρονίου κοντά στη ζώνη σθένους και δότη

ηλεκτρονίου κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Με την ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης επιτυγχάνεται αύξηση της ‘παγίδευσης’ των ηλεκτρονίων και η παρεμπόδιση της επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων-οπών [29]. Τα κατιόντα μετάλλων που παρεμποδίζουν την επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων-οπών είναι Cu²⁺, Fe³⁺, και V⁴⁺ [40], ενώ το Cr³⁺ δημιουργεί στάθμες δότη και δέκτη με απευθείας επανασύνδεση [41].

Μία άλλη μέθοδος ενίσχυσης των φωτοκαταλυτών αποτελεί η διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την ενσωμάτωση μη μεταλλικών στοιχείων, όπως το άζωτο (N), ο άνθρακας (C), το θείο (S), το φθόριο (F) και ο φώσφορος (P), στην κρυσταλλική δομή των ημιαγωγών. Με τον τρόπο αυτό ενισχύεται η απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού φωτός με τη μετατόπιση της ζώνης σθένους σε περισσότερο αρνητικές τιμές, μειώνοντας ουσιαστικά το εύρος του ενεργειακού χάσματος [29,42,43].

Η δημιουργία ετεροδομών αποτελεί έναν άλλο τρόπο ενίσχυσης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Η ανάπτυξη ετεροδομών γίνεται συνήθως με τη σύζευξη δύο ημιαγωγών. Με τη μέθοδο αυτήν επιτυγχάνεται βελτίωση του διαχωρισμού, του χρόνου ζωής και της διεπιφανειακής μεταφοράς των φωτοπαραγόμενων φορτίων. Επίσης είναι δυνατό να διευρυνθεί το φάσμα απορρόφησης του ημιαγωγού στο φάσμα του ορατού. Οι ετεροδομές μπορούν να αποτελούνται από ημιαγωγούς με διαφορετικό εύρος ενεργειακού φάσματος (CdS/TiO₂) [44] ή με παραπλήσιο εύρος (g-C₃N₄/Bi₂WO₄) [45]. Προκειμένου να υπάρξει ουσιαστική αλληλεπίδραση, θα πρέπει οι ζώνες αγωγιμότητας των δύο ημιαγωγών να βρίσκονται σε διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα.

Μία νέα μέθοδος βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας είναι με την τροποποίηση με αλκαλικές γαίες. Σε αυτή τη μέθοδο γίνεται επεξεργασία των φωτοκαταλυτών με πρόδρομες ενώσεις (συνήθως άλατα) που περιέχουν αλκαλικές γαίες όπως Ca, Ba, Sr κτλ [46,47]. Κατά τη μέθοδο αυτή, σχηματίζονται σταθερά άλατα ή οξείδια των αλκαλικών γαιών, που χρησιμοποιούνται (CaCO₃, BaO), τα οποία ενσωματώνονται στη δομή του φωτοκαταλυτικού υλικού. Αυτοί οι σχηματισμοί έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα σημαντικοί στην απομάκρυνση αερίων ρύπων όπως CO₂, NO_x και SO₂ [48].

2 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Για την ανάλυση καθώς και τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων σμύριδας ακολουθήθηκαν οι κάτωθι μέθοδοι:

- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - SEM
- Φασματοσκοπία Υπέρυθρου - FTIR
- Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτινών -X (XRD)
- Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών-X (XRF)
- Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)
- Φωτοκαταλυτική οξειδωση NO_x
- Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους – ορατού (UV-Vis spectroscopy)

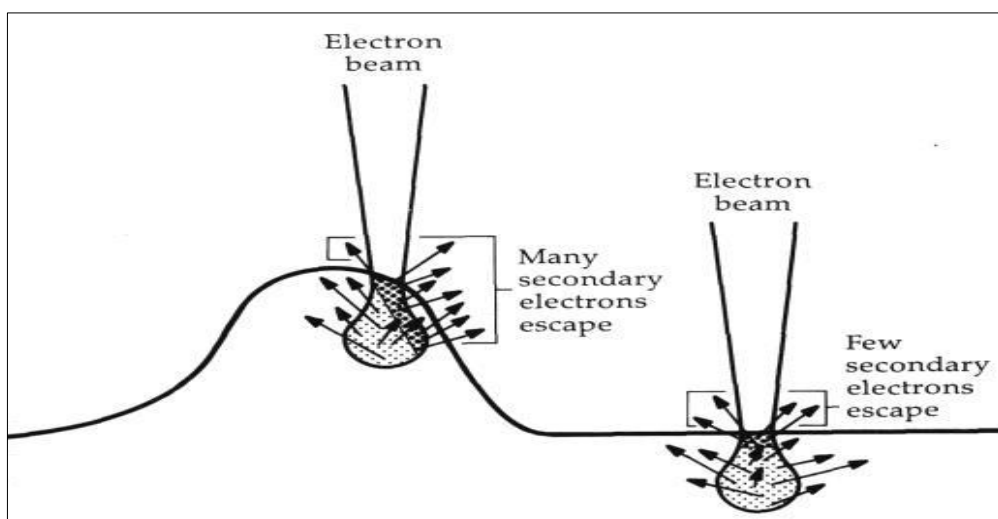
2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM

Για την παρατήρηση της μορφολογίας των επιφανειών και την στοιχειομετρική τους ανάλυση χρησιμοποιείται το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope) το οποίο χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έχει τη δυνατότητα απεικόνισης δειγμάτων σε μεγεθύνσεις οι οποίες είναι αδύνατο να επιτευχθούν με τη χρήση του παραδοσιακού οπτικού μικροσκοπίου (OM). Η μεγέθυνση που μπορούν να επιτύχουν τα σύγχρονα οπτικά μικροσκόπια, είναι του επιπέδου των $\sim 1,000x$. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να υπερβεί μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του επιπέδου των $30,000x$. Ωστόσο λόγω του γεγονότος ότι το SEM δεν χρησιμοποιεί φως για τη δημιουργία εικόνων, έχει σαν αποτέλεσμα οι εικόνες που σχηματίζονται να είναι ασπρόμαυρες [49].

Ιστορικά, ο Louis de Broglie πρότεινε τη θεωρία ότι το ηλεκτρόνιο πέρα των χαρακτηριστικών ως σωματιδίου, είχε χαρακτηριστικά κύματος. Έτσι προέκυψε η πρώτη σημαντική εξέλιξη στην ανάπτυξη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Ο De Broglie πρόβη στη συνένωση κάποιων από τις αρχές της κλασικής φυσικής με την κβαντική θεωρία, προκειμένου να υπολογίσει τα πολύ μικρά μήκη κύματος αυτών των σωματιδίων (ηλεκτρονίων)[49].

Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι συνοπτικά η ακόλουθη: από την θέρμανση ενός μεταλλικού νήματος (συνήθως από βολφράμιο, W) παράγονται ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται υπό την επίδραση μιας διαφοράς δυναμικού. Η θερμοκρασία που αγγίζει όταν πυρακτώνεται για να έχουμε εκπομπή ηλεκτρονίων είναι στους $2500^{\circ}C$. Η επιταχυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται με αυτόν τον τρόπο, περνάει αρχικά μέσα από διαφράγματα που της προσδίδουν ομοιομορφία και στην συνέχεια από διάφορους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς οι οποίοι εστιάζουν την δέσμη στο δείγμα. Μέσω των ηλεκτρομαγνητικών φακών, γίνεται η ρύθμιση της διαμέτρου της δέσμης, σε μέγεθος μερικών νανομέτρων (5-20 nm). Για την αποφυγή των αλληλεπιδράσεων της δέσμης με μόρια αέρα, το όλο σύστημα βρίσκεται σε θάλαμο υπερ-υψηλού κενού το οποίο επιτυγχάνεται με τον συνδυασμό περιστροφικής αντλίας και αντλίας διαχύσεως ή τουρμπο-μοριακής. Η παραγόμενη δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος κατόπιν χρήσης των κατάλληλων πηνίων. Μέσω του φαινομένου παραγωγής δευτερογενών ηλεκτρονίων, γίνεται η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος για το σχηματισμό της εικόνας. Στη συνέχεια τα δευτερογενή ηλεκτρόνια τα οποία βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, συλλέγονται από έναν ανιχνευτή όπου και μετατρέπονται σε φωτόνια για να προβληθούν στην οθόνη κατόπιν ενίσχυσης. Η αντίθεση που παράγεται από περιοχές με λιγότερα ή περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια, είναι η ασπρόμαυρη εικόνα που βλέπουμε.

Φωτεινότερη εμφανίζεται η περιοχή στην επιφάνεια του δείγματος η οποία παράγει περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Έτσι χαρτογραφείται η μορφολογία της επιφάνειας του στερεού και δημιουργείται η τρισδιάστατη εικόνα του. Η μορφολογία καθώς και η χημική σύσταση του κάθε σημείου του δείγματος καθορίζουν την ποσότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων που παράγονται. Τα κάθετα σημεία ως προς την προσπίπτουσα δέσμη φαίνονται λιγότερο φωτεινά καθώς παράγουν λιγότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια, εν αντιθέσει με τα σημεία της επιφάνειας υπό κλίση, τα οποία φαίνονται πιο φωτεινά (Σχήμα 2.1) [49].



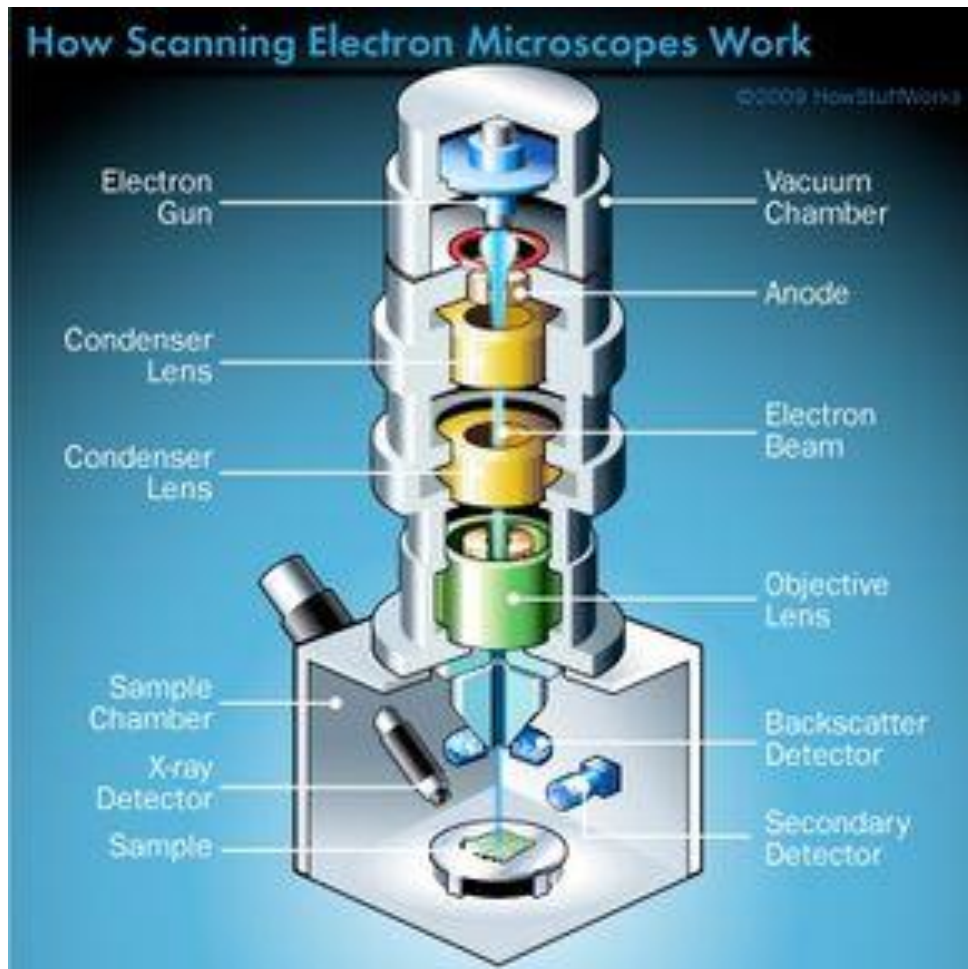
Σχήμα 2.1 Βασική αρχή απεικόνισης στο SEM. Οι ακμές παράγουν περισσότερα SE σε αντίθεση με τις πιο επίπεδες περιοχές του δείγματος. Η διαφορά αυτή στον αριθμό των SE «μεταφράζεται» σε ασπρόμαυρη αντίθεση στην εικόνα SEM [49].

Μια τυπική διάταξη Ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης φαίνεται στο Σχήμα 2.2.

Οι βασικές διατάξεις από τις οποίες αποτελείται ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) είναι:

- α. Η στήλη του μικροσκοπίου
- β. Ο θάλαμος του δοκιμίου
- γ. Το σύστημα δημιουργίας κενού
- δ. Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου
- ε. Το σύστημα εικόνας

Κατά την ακτινοβολήση, στα ηλεκτρόνια επιδρά ελαστική σκέδαση, η οποία γίνεται υπό μεγαλύτερη γωνία και έχει μικρή απώλεια σε ενέργεια. Επίσης επιδρά και μη ελαστική σκέδαση, η οποία γίνεται υπό μικρότερη γωνία αλλά με μεγαλύτερη απώλεια σε ενέργεια.



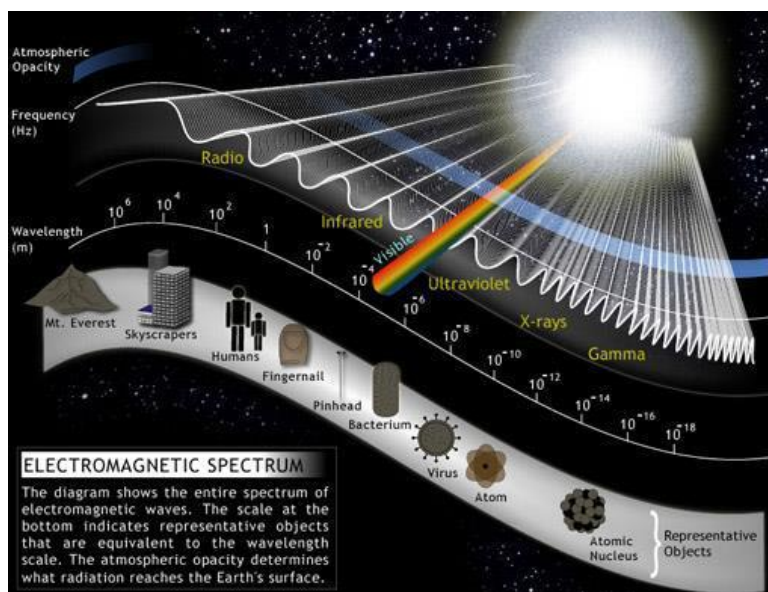
Σχήμα 2.2 Διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου [50]

Έτσι πραγματοποιούνται συγκρούσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων, τα οποία κινούνται προς τυχαίες κατευθύνσεις, με τους πυρήνες του υλικού και σκεδάζονται προς επίσης τυχαία κατεύθυνση διατηρώντας μεγάλο ποσοστό της ενέργειάς τους. Οπισθοσκεδαζόμενα ονομάζονται τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω (180 μοίρες) καθώς εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος και έχουν μεγαλύτερη ενέργεια. Το ποσοστό των ηλεκτρονίων αυτών εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό με αποτέλεσμα να διαφοροποιείται η εικόνα που λαμβάνεται.

Είναι πιθανόν τα ηλεκτρόνια της δέσμης ή και τα οπισθοσκεδαζόμενα να εκδιώξουν κάποια χαλαρά συγκρατημένα ηλεκτρόνια του ατόμου του υλικού, τα οποία αποτελούν τα δευτερογενή, τα οποία εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια, και έχουν χαμηλή ενέργεια [51].

2.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR)

Μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές λόγω των σημαντικών πληροφοριών που αποκομίζουμε για τη δομή των χημικών μορίων είναι η φασματοσκοπία υπέρυθρου (Infrared, IR). Η φασματοσκοπία υπέρυθρου έχει το χαρακτηριστικό της εύκολης καταγραφής φασμάτων και σε συνέχεια τη σύγκρισή τους με τα φάσματα γνωστών οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Ένα χαρακτηριστικό της υπέρυθρης περιοχής του φάσματος είναι ότι παρατηρούνται απορροφήσεις που συμβαίνουν λόγω των εκτάσεων ή των κάμψεων των δεσμών των μορίων για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή. Κατά την παραμόρφωση του μορίου οι ενώσεις αυτές μεταβάλλονται με αποτέλεσμα να απορροφούν σημαντικά στην περιοχή του υπέρυθρου. Το υπέρυθρο φάσμα είναι το τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας το οποίο εκτείνεται πέρα από το ορατό και φτάνει μέχρι την περιοχή των μικροκυμάτων (Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3 Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα

Τρεις είναι οι περιοχές όπου διακρίνεται η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που ανήκει στην περιοχή του υπέρυθρου.

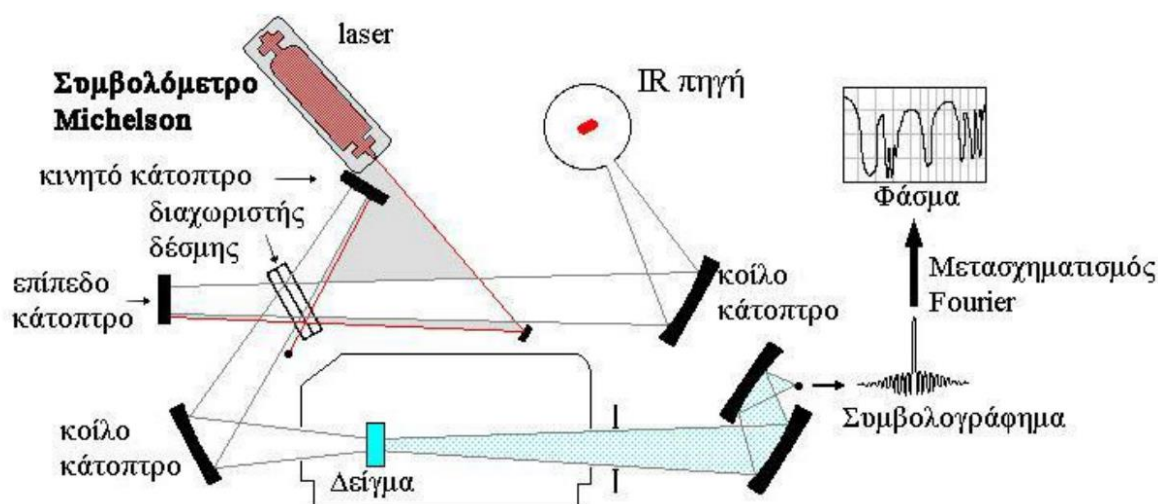
- Το εγγύς υπέρυθρο από 12800 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} ,
- Το κυρίως υπέρυθρο από 4000 cm^{-1} - 200 cm^{-1} και
- Το άπω υπέρυθρο από 200 cm^{-1} - 10 cm^{-1} .

Η υπέρυθη φασματοσκοπία στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως, η οποία προκαλεί δονητικές μεταβάσεις λόγω της αλλαγής στην διπολική ροπή των μορίων.[52]

Στα μόρια στις περισσότερες δονήσεις συμμετέχουν κυρίως δύο άτομα (Α και Β). Η συχνότητα δόνησης εξαρτάται από τις μάζες των δονούμενων ατόμων, (τα άτομα εκτελούν ταλάντωση σαν 2 σφαίρες που συνδέονται με ελατήριο), την ισχύ του δεσμού και σε λιγότερο βαθμό από τα άλλα άτομα που συνδέονται μαζί τους.

Ένα φασματόμετρο FTIR αποτελείται από τρία βασικά μέρη (Σχήμα 2.4):

1. Την πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας
2. Το συμβολόμετρο και
3. Τον ανιχνευτή υπερύθρου.



Σχήμα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση φασματόμετρο FTIR με συμβολόμετρο

Η πηγή laser, που αναφέρεται στο διάγραμμα, χρησιμοποιείται για τη δημιουργία εσωτερικής αναφοράς, τη μέτρηση των κυματαριθμών και τη ρύθμιση της διάρκειας των παλμών. Το συμβολογράφημα καταγράφει τις μεταβολές της απόκρισης του ανιχνευτή (ένταση) συναρτήσει του χρόνου ($f(t)$). Στη συνέχεια γίνεται μαθηματική επεξεργασία με τη χρήση του μετασχηματισμού Fourier, όπου τελικά μετατρέπεται στο φάσμα IR, το οποίο αναπαριστά την ένταση συναρτήσει της συχνότητας (frequency domain spectrum) [53].

2.3 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτινών-X (XRD)

Η Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτινών X αποτελεί μία από τις βασικότερες μεθόδους ανάλυσης όσον αφορά την κρυσταλλική δομή και τον χαρακτηρισμό υλικών, καθώς επιτρέπει την ανίχνευση κρυσταλλογραφικού ιστού και την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων [54].

Το μήκος κύματος των ακτινών X είναι 0,01 – 10 nm (της τάξης των Å), στην ίδια περιοχή με τις αποστάσεις μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων των κρυσταλλικών σωμάτων. Επίσης, οι ακτίνες X έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να διαπερνούν τα στερεά[1].

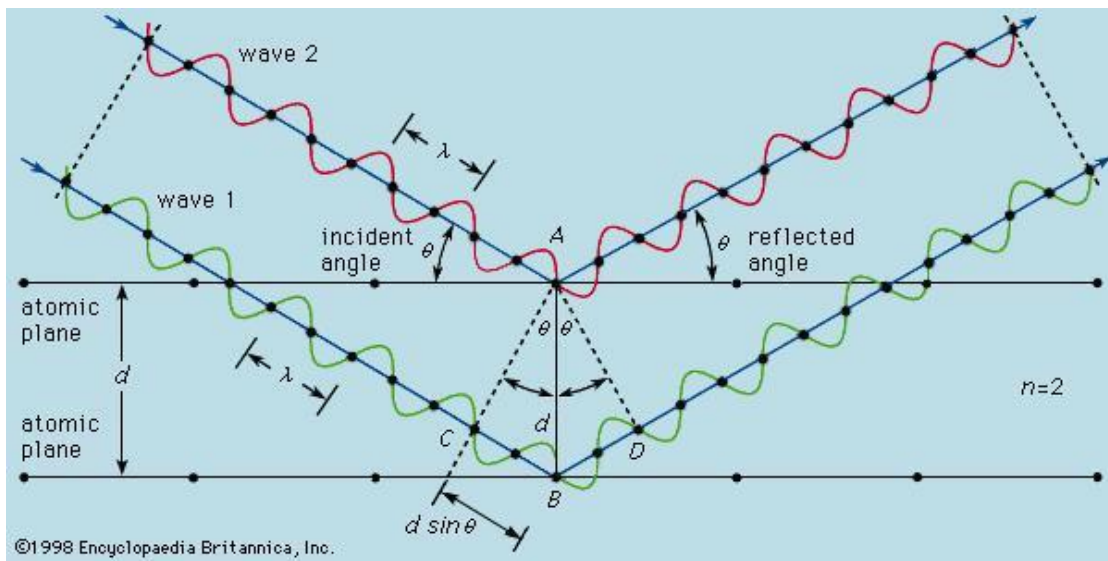
Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X (Σχήμα 2.5), με γνωστό μήκος κύματος λ , επί των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων, και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg (εξίσωση 5) [54] :

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (5)$$

- n : ακέραιος αριθμός,
- λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X,
- d : η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων
- θ : η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

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

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



Σχήμα 2.5 Περίθλαση κατά Bragg [55]

Από το πλάτος των κορυφών που καταγράφονται στα διαγράμματα μπορεί να προσδιοριστεί το μέγεθος των κρυσταλλιτών του στερεού σύμφωνα με τη σχέση του Scherrer (6):

$$d = \frac{k\lambda}{bcos\theta} \quad (6)$$

d: το μέγεθος κρυσταλλιτών (σε Å)

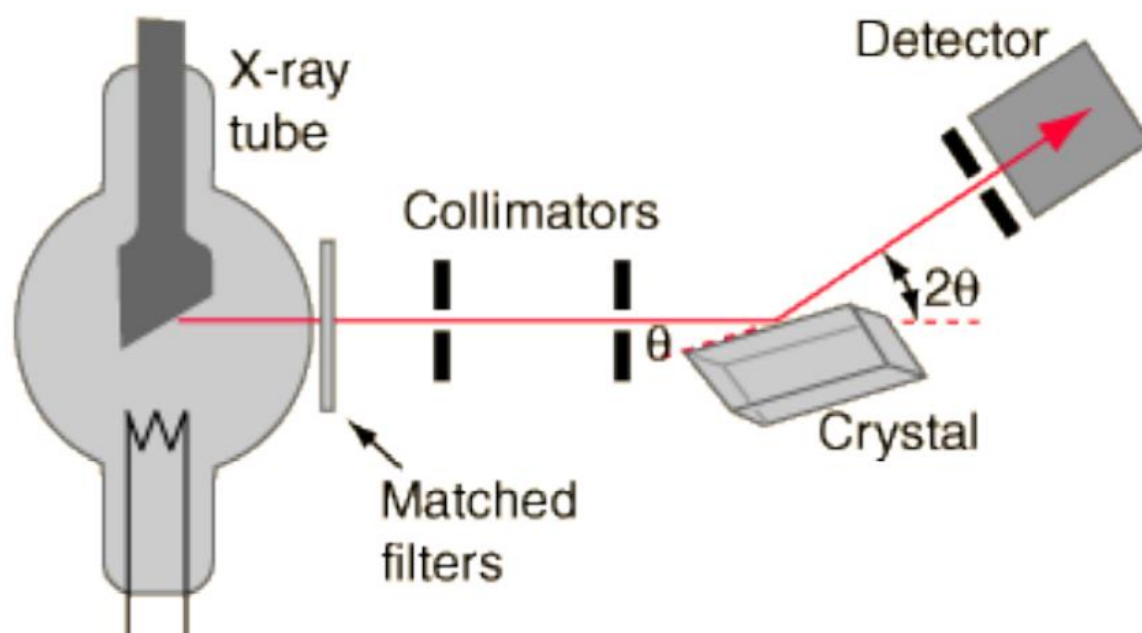
b: το πλάτος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους αυτής (σε deg)

k: η σταθερά σχήματος ~0,9

θ: η γωνία του Bragg (σε deg.)

Τα στερεά τα οποία αποτελούνται από άμορφη μάζα δεν δίνουν κορυφές, ενώ τα στερεά που αποτελούνται από άμορφη και κρυσταλλική μάζα, στο διάγραμμα θα εμφανίζονται μόνο οι κορυφές των κρυσταλλικών ενώσεων. Επίσης, όσο μεγαλύτεροι είναι οι κρύσταλλοι του στερεού, τόσο πιο οξείες είναι οι κορυφές στο διάγραμμα [51].

Στο Σχήμα 2.6, αναπαρίσταται η δομή ενός φασματόμετρου XRD.



Σχήμα 2.6 Σχηματική αναπαράσταση φασματομέτρου XRD

Από το **X-ray tube** παράγονται “σχεδόν” μονοχρωματικές ακτίνες-X οι οποίες φιλτράρονται από τα **Matched filters**, τα οποία αποτελούν φίλτρα που επιτυγχάνουν την εξάλειψη της συνεχούς ακτινοβολίας και της ακτινοβολίας K_β ενώ επιτρέπουν τη διέλευση μόνο της ακτινοβολίας K_α . Στη συνέχεια η δέσμη περνάει από τους ευθυγραμμιστές δέσμης **Collimators**, για να προσκρούσει και να ανακλαστεί στον κρύσταλλο **crystal** όπου βρίσκεται το προς εξέταση υλικό, προκειμένου να καταλήξει στον **detector** όπου κατά τη διάταξη του φασματομέτρου Bragg, συνδυάζει την περιστροφή του κρυστάλλου με αυτή του ανιχνευτή έτσι ώστε η γωνιά περιστροφής του ανιχνευτή να είναι διπλάσια από εκείνη του κρυστάλλου. (Bragg’s law) [56].

2.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών-X (XRF)

Η ανάπτυξη της μεθόδου στηρίχτηκε στην οπτική των ακτινών X, η οποία επιτρέπει την αποτελεσματική διέγερση μιας μικρής περιοχής δείγματος, αποδίδοντας μια σημαντική ένταση φθορισμού. Βασίζεται στη δημιουργία μιας στενής δέσμης ακτινών X, η οποία προσπίπτει επάνω στο δείγμα και προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι τα εξής:

- Είναι μη καταστροφική
- Έχει ελάχιστη προετοιμασία
- Είναι γρήγορη
- Έχει εύκολο χειρισμό
- Είναι οικονομική

Οι αναλυτικές εφαρμογές των ακτινών X ταξινομούνται σε δύο κύριες κατηγορίες:

1. Στην κρυσταλλογραφία ακτινών X \rightarrow όπου μελετάται η δομή κρυσταλλικών υλικών
2. Στην φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X (XRF) \rightarrow για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα.

Οι δύο αναλυτικές εφαρμογές διαφέρουν στο ότι για το διαχωρισμό των ακτινών X η κρυσταλλογραφία τις διαχωρίζει με βάση το μήκος κύματος (WDXRF), ενώ η φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X (XRF) τις διαχωρίζει με βάση την ενέργεια που έχουν (EDXRF).

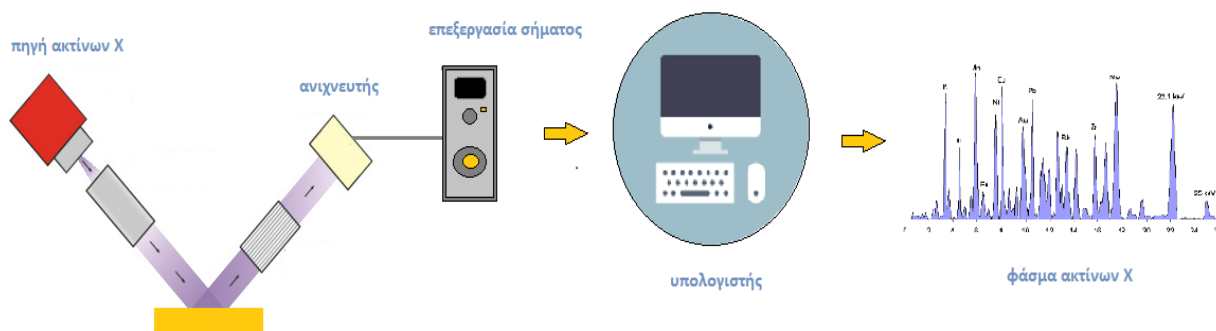
Η μέθοδος φθορισμού ακτινών X αποτελεί μία μη καταστροφική μέθοδο η οποία επιτρέπει την ανάλυση στερεών και υγρών σωμάτων.

Σαν μέθοδος η XRF μπορεί να μετρήσει στοιχεία των οποίων οι ατομικοί αριθμοί ξεπερνούν το 15, ελάχιστοι ανιχνευτές μπορούν να μετρήσουν ελαφρότερα στοιχεία όπως το οξυγόνο, τον άνθρακα και το άζωτο.

Η απορρόφηση των ακτινών X εξαρτάται από τη φύση και το πάχος των υλικών σε διάφορες περιοχές του υπό εξέταση αντικειμένου. Ως εκ τούτου, η εικόνα ακτινών X που καταγράφεται πίσω από το αντικείμενο παρέχει πληροφορίες σχετικά με την εσωτερική δομή του αντικειμένου δεν είναι ορατές στην επιφάνεια.

Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από τρία βασικά μέρη (Σχήμα 2.7)

1. Το τμήμα παραγωγής ακτινών – X (πηγή)
2. Τον ανιχνευτή
3. Το τμήμα ηλεκτρονικών καταγραφής δεδομένων



Σχήμα 2.7 Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμετρου

Το δείγμα ακτινοβολείται με μία δέσμη ακτίνων X, η οποία προκαλεί την εκπομπή «δευτερογενών» ακτίνων X που χαρακτηρίζονται φθορίζουσες (fluorescent). Οι εκπεμπόμενες ακτίνες- X μπορούν να ανιχνευτούν με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (WDS). Η ενέργεια ή τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτίνων X χρησιμοποιούνται για να αναγνωριστούν τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο υπό ανάλυση δείγμα ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων καθορίζονται από την ένταση των ακτίνων X [57,58].

2.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) είναι αυτή που χρησιμοποιείται περισσότερο για τη μελέτη των αντιδράσεων διάσπασης, τη μελέτη και κατασκευή διαγραμμάτων φάσεων, τον προσδιορισμό της κινητικής των αντιδράσεων, τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης κ.ά.

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης παρακολουθεί τις μεταβολές ο οποίες συνοδεύονται από τη μεταβολή της ενθαλπίας. Φυσικές ενδόθερμες διεργασίες αποτελούν η τήξη, η εξάχνωση, η εξάτμιση, η απορρόφηση και η εκρόφηση. Εξώθερμες διεργασίες είναι συνήθως η προσρόφηση και η κρυστάλλωση.

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης βασίζεται στη μέτρηση της θερμότητας που απαιτείται για να διατηρηθούν το δείγμα και η ουσία αναφοράς στην ίδια θερμοκρασία, ενώ θερμαίνονται ή ψύχονται με καθορισμένη ταχύτητα. Η μέτρηση πραγματοποιείται σε μία συγκεκριμένη

ατμόσφαιρα αδρανής ή οξειδωτική. Σαν ουσία αναφοράς χρησιμοποιείται ένα καψίδιο σφραγισμένο με το κάλυμμά του.

Το όργανο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης μετράει τη θερμότητα, η οποία προσφέρεται ή αποδίδεται, από ή προς το δείγμα. Η θερμότητα αυτή είναι ανάλογη του ρυθμού θέρμανσης, του βάρους του δείγματος και της ειδικής του θερμότητας. Με τον όρο μετάβαση ορίζουμε μια ασυνέχεια της πρώτης παραγώγου της ελεύθερης ενέργειας σε σχέση με τη θερμοκρασία, ή μια ασυνέχεια των εκτατικών ιδιοτήτων, όπως η ενθαλπία, η εντροπία ή ο όγκος μιας ουσίας. Η λανθάνουσα θερμότητα μιας μετάβασης πρώτης τάξης, (π.χ. τήξη) προσδιορίζεται με την ολοκλήρωση της προσφοράς θερμότητας σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου, από το εμβαδόν της καμπύλης τήξης.

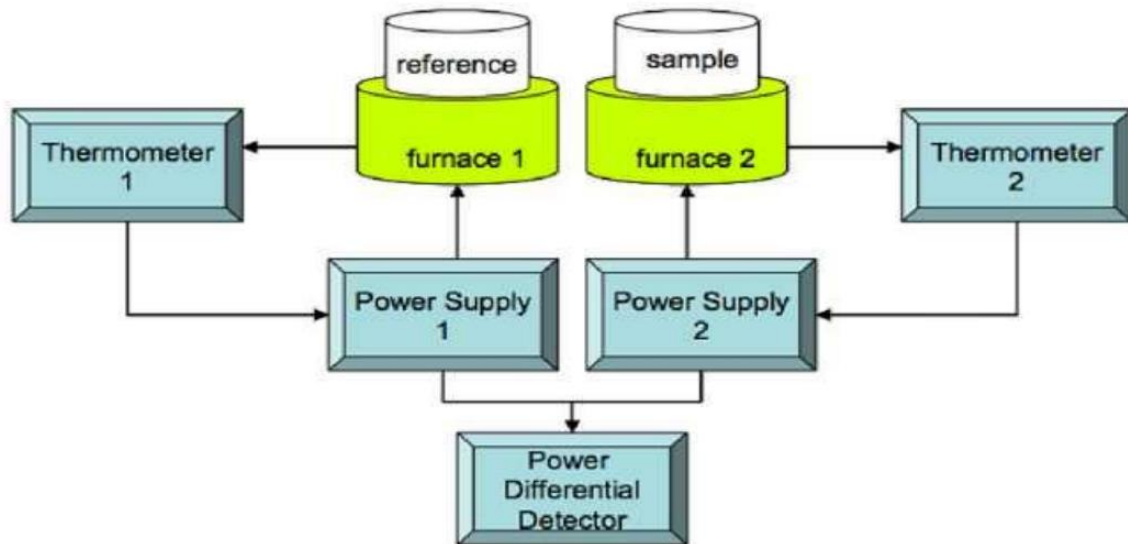
Μια συσκευή DSC, αποτελείται συνήθως από τα εξής μέρη:

- Το κυρίως τμήμα του DSC, στο οποίο εισάγεται το δείγμα. Αυτό περιλαμβάνει τη μονάδα θέρμανσης του δείγματος και το θερμοστοιχείο.
- Τη μονάδα ψύξης.
- Το δοχείο αποθήκευσης της ψυκτικής ουσίας.
- Το ηλεκτρικό τμήμα. Αυτό περιλαμβάνει το αυτόψυκτο κύκλωμα ελέγχου-ρύθμισης της μονάδας θέρμανσης του δείγματος, τον ενισχυτή του λαμβανόμενου σήματος, τον αναλογικό-ψηφιακό μετατροπέα, την κεντρική μονάδα επεξεργασίας και τη μνήμη του ηλεκτρονικού υπολογιστή.
- Το τμήμα ελέγχου. Αυτό περιλαμβάνει την οθόνη και το πληκτρολόγιο του ηλεκτρονικού υπολογιστή και τα κουμπιά ισοστάθμισης του οργάνου (κομβία ισοστάθμισης).

Οι διάφορες συσκευές DSC μπορούν να λειτουργούν κατά δύο τρόπους:

- Με την αρχή της αντιστάθμισης της ισχύος.
- Με την αρχή της ροής θερμότητας.

Στις συσκευές που λειτουργούν με την αρχή της αντιστάθμισης ισχύος, το δείγμα και το υλικό αναφοράς βρίσκονται σε ξεχωριστό ατομικό θάλαμο, με δικό του στοιχείο θέρμανσης το καθένα (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8 Αναπαράσταση Οργάνου DSC Αντιστάθμισης Ισχύος [59]

Με το όργανο αυτό επιτυγχάνεται η μηδενική διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος και υλικού αναφοράς, μέσω παροχής ή απαγωγής της απαιτούμενης θερμότητας, από ή προς το δείγμα. Δηλαδή, εάν στο δείγμα συμβαίνει ένα ενδόθερμο φαινόμενο, για να παραμείνει στην ίδια προγραμματισμένη θερμοκρασία με το υλικό αναφοράς απαιτείται παροχή περισσότερης θερμότητας στο δείγμα. Η ηλεκτρική ισχύς, που απαιτείται για να διατηρηθεί η θερμοκρασιακή ισορροπία μεταξύ των δύο υλικών, είναι απ' ευθείας ανάλογη προς τις μεταβολές του ενεργειακού (θερμικού) περιεχομένου του δείγματος. Η διάταξη καταγράφει άμεσα την θερμότητα που εκλύει ή απορροφά το δείγμα και έτσι δεν απαιτούνται πολύπλοκες και χρονοβόρες διαδικασίες και υπολογισμοί. Καταγράφονται, λοιπόν, οι μεταβολές της παρεχόμενης ισχύος ως προς την μέση θερμοκρασία του δείγματος και της αναφοράς. Στον άξονα των τετημένων εμφανίζεται η θερμοκρασία (ή ο χρόνος), ενώ στον άξονα των τεταγμένων η μεταβολή της παρεχόμενης ισχύος η οποία είναι ανάλογη της μεταβολής του θερμικού περιεχομένου του δείγματος, δηλαδή της ενθαλπίας της συγκεκριμένης μεταβολής. Στα πιο συνηθισμένα DSC ροής θερμότητας, το δείγμα και η ουσία αναφοράς βρίσκονται στον

ίδιο φούρνο. Τα θερμοζεύγη μετρούν τη διαφορά θερμοκρασίας και όχι τη διαφορά ενέργειας μεταξύ του δείγματος και της ουσίας αναφοράς. Η μετατροπή της διαφοράς θερμοκρασίας σε ροή ενέργειας, γίνεται μέσω μαθηματικών εξισώσεων. Έτσι, η προσέγγιση είναι έμμεση, σε σχέση με αυτή των συσκευών αντιστάθμισης ισχύος [60].

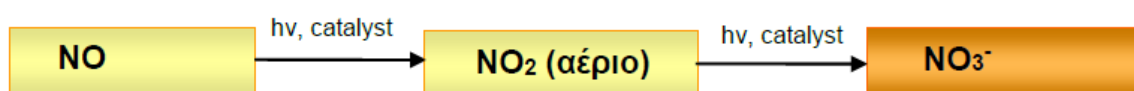
2.6 Οξείδωση NO_x

Τα δύο πιο δραστικά οξείδια του αζώτου NO και NO_2 αναφέρονται ως NO_x . Τα NO_x που συγκεντρώνονται στην ατμόσφαιρα, θεωρούνται από τους σημαντικότερους αέριους ρύπους με αρνητικές επιπτώσεις στον άνθρωπο και στο περιβάλλον.

Οι συγκεντρώσεις του NO στο περιβάλλον κυμαίνονται μεταξύ 0,2 – 8 ppm και για το NO_2 μεταξύ 0,1-12 ppm, ενώ στις μεγαλουπόλεις τα NO_x φτάνουν τα 500 ppm. Έτσι, προκειμένου να πραγματοποιηθεί καθαρισμός του ατμοσφαιρικού αέρα από τα NO_x , χρησιμοποιούνται κάποιες εφαρμογές όπως η προσρόφηση σε άνθρακα, η φωτοκαταλυτική και η καταλυτική οξείδωση.

Κατά τη φωτοκατάλυση, το NO και το NO_2 οξειδώνονται με αποτέλεσμα να δίνουν στερεά προϊόντα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη με την άμεση απορρόφηση ακτινοβολίας σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία, πίεση, υγρασία).

Τα στάδια της φωτοκαταλυτικής μετατροπής του NO και NO_2 είναι τα εξής (Σχήμα 2.9):

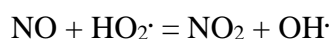
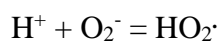
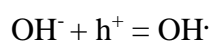
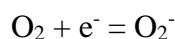


Σχήμα 2.9 Διεργασία καταλυτικής οξείδωσης των NO_x . [51]

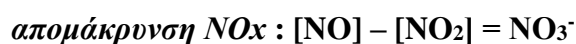
Η διαδικασία αυτή έχει αναπτυχθεί και χρησιμοποιείται ως πρότυπη μέθοδος (*standard method*) ISO/DIS 22197-1 εκτίμησης της δραστηριότητας φωτοκαταλυτικών υλικών.

Το NO προσροφάται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και οξειδώνεται δίνοντας NO₂. Στη συνέχεια το NO₂ με τη σειρά του οξειδώνεται σε NO₃⁻, το οποίο είναι στερεό και παραμένει πάνω στον καταλύτη ή απομακρύνεται από την επιφάνειά του με τη μορφή αραιού νιτρικού οξέος ή νιτρικού άλατος.

Οι οξειδοαναγωγές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη είναι:

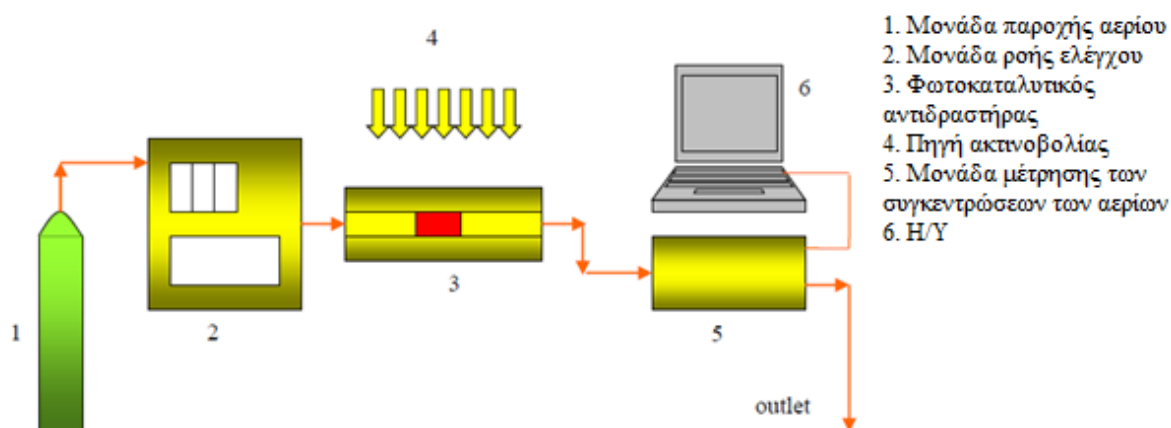


Η αποδοτικότητα του φωτοκαταλύτη ως προς τον καθαρισμό του αέρα από τα NO_x, καθορίζεται από την ποσότητα οξειδίων του αζώτου που απομακρύνονται από τον αέρα και εκφράζεται ως εξής:



Κατά την διάρκεια της πειραματικής διεργασίας, το [NO] μειώνεται, το [NO₂] αυξάνεται και από τη διαφορά βρίσκουμε την ποσότητα NO₃⁻ που παράχθηκε, και τέλος πόσα NO_x απομακρύνθηκαν από το ρεύμα αέρα.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση των συγκεντρώσεων NO, NO₂ και το άθροισμα τους NO_x κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.10.



Σχήμα 2.10 Πρότυπη πειραματική διάταξη για τη μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας φωτοκαταλυτικών υλικών για τον καθαρισμό του αέρα από NO_x . [51]

Τα δείγματα τοποθετούνται στο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα όπου εισάγεται μίγμα αερίων που περιέχει NO συγκέντρωσης 1 ppm ενώ η συγκέντρωση του NO_2 είναι ~ 0 ppm.

Η προσρόφηση και η εκρόφηση των NO_x στον φωτοκαταλύτη αξιολογείται από τις καμπύλες των συγκεντρώσεων τους στο σκοτάδι. Η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας που εφαρμόζεται κατά τη διεργασία είναι 10 mW/cm^2 [51].

2.7 Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους - ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Η οπτική αντίληψη του χρώματος ενός αντικειμένου καθορίζεται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- Την πηγή φωτός (light source), το είδος της οποίας προσδιορίζεται μέσω της σχετικής φασματικής κατανομής της ακτινοβολούμενης ισχύος $S(\lambda)$.
- Το αντικείμενο (object), οι ενδογενείς οπτικές ιδιότητες του οποίου καθορίζουν την ανάκλαση και τη διάδοση των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών του προσπίπτοντος φωτός. Το αντικείμενο ανακλά ένα συγκεκριμένο ποσοστό της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας που χαρακτηρίζεται μέσω της φασματικής ανάκλασης $R(\lambda)$ και εξαρτάται από τις γεωμετρικές συνθήκες φωτισμού και παρατήρησης.

- Την ευαισθησία (ανταπόκριση) του οπτικού συστήματος του παρατηρητή (observer), που για τον άνθρωπο είναι ο συνδυασμός οφθαλμού-εγκεφάλου. Η ένταση του φωτός που εισέρχεται στον ανθρώπινο οφθαλμό και προκαλεί την αίσθηση του χρώματος εκφράζεται από το γινόμενο των δύο παραπάνω όρων.

Προκειμένου να επιτευχθεί ακριβής προσδιορισμός και αριθμητική καταγραφή του χρώματος, απαιτείται ο καθορισμός καθεμίας εκ των τριών παραπάνω παραμέτρων.

Σύμφωνα με την περιγραφή του *Gustav Kortüm* υπάρχουν δύο τύποι ανάκλασης:

- η **κατοπτρική ανάκλαση** (*specular reflectance*), κατά την οποία η προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων ανακλάται στην κατοπτρική της διεύθυνση από μία λεία επιφάνεια που μοιάζει με κάτοπτρο, και
- η **διάχυτη ή διαχεόμενη ανάκλαση** (*diffuse reflectance*), κατά την οποία, όταν μία δέσμη ακτίνων ανακλάται από μία αδρή επιφάνεια, τότε διαχέεται προς όλες τις κατευθύνσεις.

Για τον ακριβή προσδιορισμό του χρώματος ενός αντικειμένου την καταγραφή της εκλεκτικά ανακλώμενης ζώνης του ορατού φάσματος χρησιμοποιούνται τα φασματοφωτόμετρα ανάκλασης. Η βασική αρχή λειτουργίας τους στηρίζεται στην ανάλυση της ανακλώμενης ακτινοβολίας μετά την πλήρη διάχυσή της, όταν δέσμη φωτός συγκεκριμένης πρότυπης πηγής προσπίπτει σε μία επιφάνεια. Με τα όργανα αυτά γίνεται μέτρηση των συντελεστών φασματικής ανάκλασης ή/και διαπερατότητας του αντικειμένου, και εν συνεχεία με τη χρήση των αντίστοιχων συναρτήσεων χρωματικής ταύτισης υπολογίζονται οι τριχρωματικές τιμές X, Y, Z , οι οποίες μπορούν επίσης να μετατραπούν σε συντεταγμένες σε οποιοδήποτε από τα υπόλοιπα χρωματομετρικά συστήματα (*CIELAB, CIELUV*) μέσω των αντίστοιχων μαθηματικών σχέσεων.

Για μία δεδομένη γωνία πρόσπτωσης της φωτεινής ακτινοβολίας και συγκεκριμένη πρότυπη φωτεινή πηγή, το φάσμα της έντασης της διαχεόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος παρέχει πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά μιας έγχρωμης επιφάνειας, επιτρέποντας την ταυτοποίηση των χρωμάτων αλλά και τη διαφοροποίησή τους μέσω σχετικής σύγκρισης των φασματικών καμπύλων διάχυτης ανάκλασης.

Μία τυπική διάταξη φασματοφωτομετρικού συστήματος μέτρησης των συντελεστών φασματικής ανάκλασης ή/και διαπερατότητας έγχρωμων αντικειμένων αποτελείται από τα εξής βασικά τμήματα:

Μία **φωτεινή πηγή** η οποία είναι συνήθως μία λάμπα βολφραμίου-αλογόνου ή λυχνία ξένου (Xe). Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από τη φωτεινή πηγή διέρχεται μέσω ενός οπτικού συζεύκτη προς τη σχισμή εισόδου του μονοχρωμάτορα.

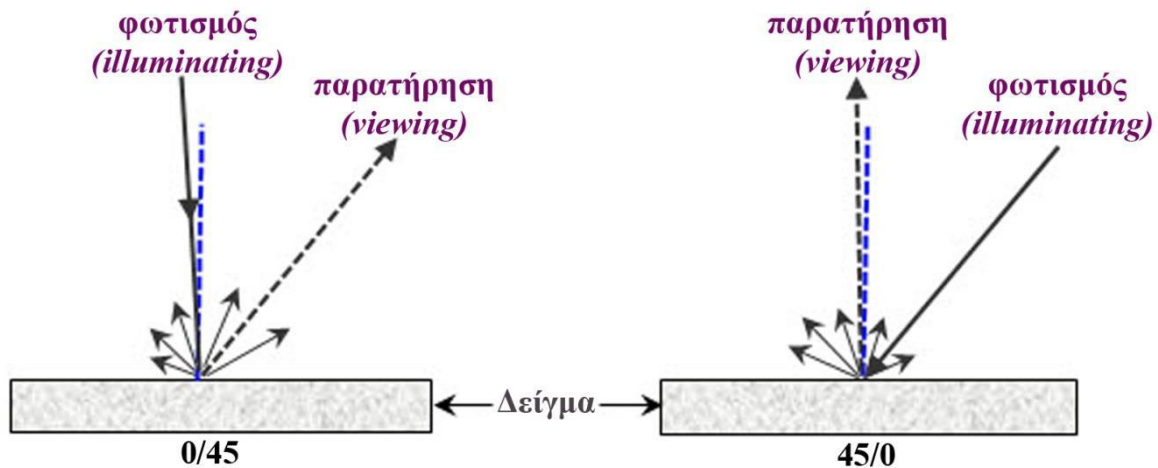
Έναν **μονοχρωμάτορα** του οποίου το στοιχείο διασποράς (*dispersive element*) είναι συνήθως ένα φράγμα περίθλασης. Ο μονοχρωμάτορας σκεδάζει την εισερχόμενη οπτική δέσμη και μεταδίδει μία επιλεγμένη στενή ζώνη μηκών κύματος προς τη σχισμή εξόδου του, η οποία είναι οπτικά συζευγμένη με τον θάλαμο φωτισμού και παρατήρησης που φιλοξενεί το υπό εξέταση αντικείμενο και το πρότυπο λευκό αναφοράς (*perfect reflecting diffuser*).

Έναν **ανιχνευτή**, ο οποίος είναι συνήθως ένας φωτοπολλαπλασιαστής ή μία συστοιχία φωτοδίοδων που λαμβάνει τη φασματική ισχύ ακτινοβολίας που ανακλάται από το αντικείμενο και το πρότυπο αναφοράς.

Έναν **υπολογιστή** που συνδέεται με τον ανιχνευτή και χρησιμοποιείται για την ανάλυση, επεξεργασία και απεικόνιση των δεδομένων.

Επιπλέον, τα φασματοφωτόμετρα ανάκλασης είναι συνήθως εξοπλισμένα με **σφαίρα ολοκλήρωσης** (*integrated sphere*), που αποτελείται από μία σφαιρική κοιλότητα τα εσωτερικά τοιχώματα της οποίας είναι επικαλυμμένα με λευκό υλικό μέγιστης δυνατής ανακλαστικής ικανότητας σε όλα τα μήκη κύματος του ορατού φάσματος (π.χ. λεπτό στρώμα $BaSO_4$, MgO). Η διαχεόμενη ακτινοβολία που ανακλάται από το δείγμα προς όλες τις κατευθύνσεις υπόκειται σε πολλαπλές ανακλάσεις από τα εσωτερικά τοιχώματα της σφαίρας και τελικά καταλήγει στον ανιχνευτή. Η σφαίρα ολοκλήρωσης διαθέτει ανοίγματα για τη θέση του δοκιμίου, την είσοδο της ακτινοβολίας από τη φωτεινή πηγή και τη λήψη της από τον δέκτη, και μπορεί επίσης να περιέχει διαφράγματα που εμποδίζουν την απευθείας διέλευση του φωτός μεταξύ του δοκιμίου και του σημείου παρατήρησης στο *τοιχώμα* της σφαίρας. Πολύ σημαντικό ρόλο στον σχεδιασμό των φασματοφωτόμετρων παίζει η θέση τοποθέτησης της φωτεινής πηγής και του μονοχρωμάτορα ως προς τη θέση του δείγματος. Υπάρχουν δύο είδη διατάξεων, όπου στην πρώτη ο μονοχρωμάτορας είναι τοποθετημένος ανάμεσα στη φωτεινή πηγή και στο δείγμα, με αποτέλεσμα το δείγμα να φωτίζεται από την παραγόμενη μονοχρωματική ακτινοβολία, ενώ στη δεύτερη ο μονοχρωμάτορας τοποθετείται ανάμεσα στο δείγμα και στον ανιχνευτή, με αποτέλεσμα το δείγμα να φωτίζεται από την πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής.

Στο Σχήμα 2.11 απεικονίζεται η διάταξη των πρότυπων γεωμετριών φωτισμού και παρατήρησης.



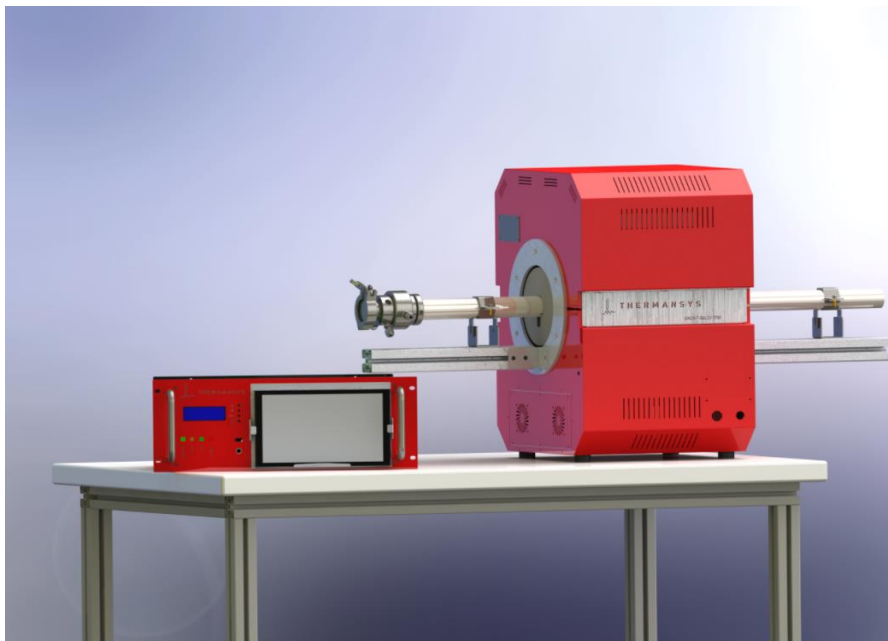
Σχήμα 2.11 Σχηματική απεικόνιση των πρότυπων γεωμετριών φωτισμού και παρατήρησης 0/45 και 45/0 κατά CIE

Μία από τις πιο σημαντικές τεχνολογικές εξελίξεις που έχει σημειωθεί τα τελευταία χρόνια στον τομέα αυτόν είναι η ανάπτυξη φορητών φασματοφωτόμετρων ανάκλασης εξοπλισμένων με οπτικές ίνες (*Fiber Optics Reflectance Spectroscopy, FORS*), τα οποία λόγω της απλότητας και ευελιξίας που παρουσιάζουν ως προς τη χρήση τους χρησιμοποιούνται ευρέως σε μεγάλο πλήθος εφαρμογών. Σε μία τυπική διάταξη φασματοφωτόμετρου ανάκλασης με οπτική ίνα, η φωτεινή πηγή μεταφέρει την ακτινοβολία σε ένα σύστημα οπτικών ινών οι οποίες περιβάλλουν μία κεντρική ίνα που λαμβάνει την ακτινοβολία που διαχέεται από την υπό εξέταση επιφάνεια. Το ανακλώμενο σήμα μεταφέρεται μέσω της κεντρικής αυτής ίνας σε έναν ανιχνευτή ο οποίος σε συνδυασμό με ένα ειδικό λογισμικό καταγράφει το μήκος κύματός της [61].

2.8 Βοηθητικά Όργανα

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό και για την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας είναι τα εξής:

- Χρησιμοποιήθηκε πυραντήριο Binder 9010-0333 της εταιρείας Binder GmbH στο οποίο τοποθετούνταν τα δείγματα μετά την ενεργοποίησή τους, στους 60°C για 24 ώρες.
- Για τη ζύγιση των υλικών, χρησιμοποιήθηκε ζυγός ακριβείας.
- Για την ανάδευση και ενεργοποίηση των υλικών χρησιμοποιήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας M6 CAT
- Λόγω των μαγνητικών ιδιοτήτων της σύριδας, προκειμένου να επιτευχθεί ανάδευση χωρίς απώλεια υλικού, χρησιμοποιήθηκε αναδευτήρας υπερήχων BANDELIN SONOREX DIGITEC
- Για την ανάπτυξη του καταλύτη και τη δημιουργία $g-C_3N_4$, χρησιμοποιήθηκε σωληνωτός φούρνος THERMANSYS AM2H-T-D6L20-1000 με ρυθμιστή THERMANSYS MAIN CONTROLLER V2 FURNACE THO6199512PM V2 (Σχήμα 2.12).



Σχήμα 2.12 Σωληνωτός φούρνος ThermoMansys

3 Χαρακτηρισμός Σμύριδας

Για την πειραματική διαδικασία της διπλωματικής εργασίας, έγινε χρήση τριών δειγμάτων ορυκτής σμύριδας:

- Το πρώτο δείγμα (Σχήμα 3.1) το οποίο χαρακτηρίζεται ως Α, αποτελεί ορυκτό το οποίο συλλέχθηκε από το ορυχείο με ονομασία Σαραντάρα. Λαμβάνοντας υπόψη το βάρος, σε σχέση με το μέγεθος, και την ομοιογένεια του χρώματος, κρίνεται ότι ανήκει στην πρώτη διαλογή.
- Το δεύτερο δείγμα (Σχήμα 3.2) το οποίο χαρακτηρίζεται ως Β, αποτελεί ορυκτό το οποίο συλλέχθηκε από το ορυχείο με ονομασία Παλιομύτατος. Βάσει του ερυθρού χρώματός του και του χαμηλότερου βάρους του σε σχέση με το δείγμα Α, κρίνεται ότι ανήκει στη δεύτερη διαλογή.
- Το τρίτο δείγμα (Σχήμα 3.3) παραλήφθηκε σε μορφή σκόνης, αποτελεί μέρος προσφοράς της εταιρείας *Κορούνδιο Νάξου – Α. Αυγερινός* και χαρακτηρίζεται ως εμπορικό (commercial) και του δίνεται η ονομασία C. Το δείγμα C, αποτελεί δείγμα από τα ορυχεία της νήσου Νάξου και χρησιμοποιείται σε διάφορες τεχνικές εφαρμογές.



Σχήμα 3.1 Φωτογραφία δείγματος Α



Σχήμα 3.2 Φωτογραφία δείγματος Β

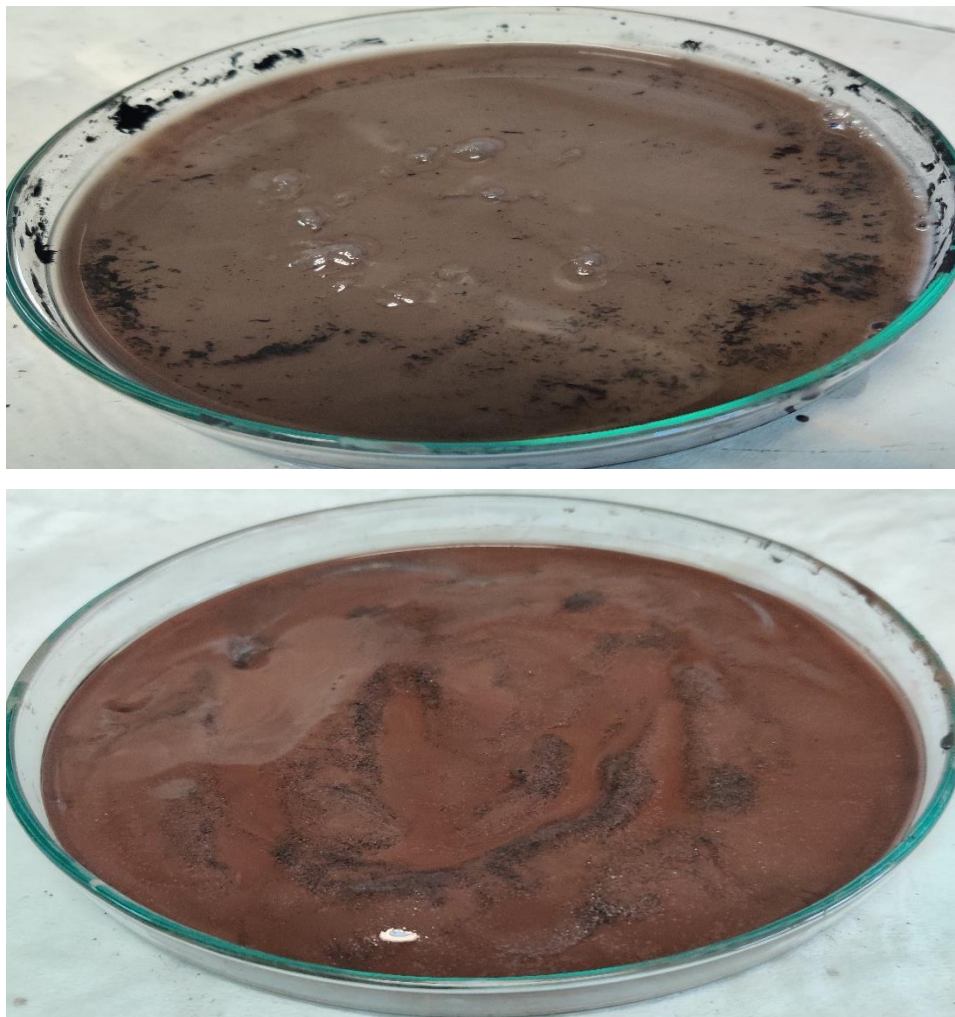


Σχήμα 3.3 Φωτογραφία κονιοποιημένου δείγματος C

3.1 Κονιοποίηση δειγμάτων

Για τη μελέτη των δειγμάτων κρίθηκε ότι είναι απαραίτητη η κονιοποίησή τους. Η κονιοποίηση αποδείχτηκε ιδιαίτερα δύσκολη, καθώς λόγω της σκληρότητας του υλικού δεν ήταν δυνατόν να βρεθεί Ακαδημαϊκή ή ερευνητική ομάδα στην Ελλάδα που να διαθέτει τον κατάλληλο εξοπλισμό.

Για την κονιορτοποίηση των δειγμάτων σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ειδική δομή, με εξοπλισμό που να διατηρεί την καθαρότητα της σμύριδας χωρίς την εναπόθεση υπολειμμάτων από τα υλικά τριβής που χρησιμοποιήθηκαν. Αρχικά έγινε επιμελής καθαρισμός του εξοπλισμού και στη συνέχεια τοποθετήθηκε το δείγμα Α εντός ειδικού σφικτήρα, προκειμένου να διεξαχθεί η διεργασία της κονιοποίησης. Στο Σχήμα 3.4 απεικονίζονται τα δείγματα AS1 και BS1 όπως παραλήφθηκαν μετά την κονιοποίησή τους.



Σχήμα 3.4 Κονιοποιημένα δείγματα AS1 και BS1

Εφόσον κρίθηκε ικανοποιητική η ποσότητα του δείγματος Α που κονιοποιήθηκε, έγινε λήψη του υλικού και απόθεση σε ειδικά δοχεία. Το υλικό που συλλέχθηκε ονομάστηκε **AS1**.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για το δείγμα Β, στο οποίο δόθηκε η ονομασία **BS1**.

Το τρίτο δείγμα (C) δεν χρειάστηκε να κονιοποιηθεί και χρησιμοποιήθηκε όπως παραλήφθηκε μετά από έκλυση.

3.2 Πλύσιμο δειγμάτων Σμύριδας

Μετά την ολοκλήρωση της κονιοποίησης και συλλογής των δειγμάτων Α και Β, παράμειναν εντός του συλλέκτη υγρών για μία ημέρα, προκειμένου να καθιζάνει το ορυκτό, και στη συνέχεια αποβλήθηκε μεγάλη υπερκείμενη ποσότητα νερού. Τα δείγματα Α και Β τοποθετήθηκαν στη φυγόκεντρο για 10 λεπτά στις 3000rpm προκειμένου να απομακρυνθεί το νερό που είχε απομείνει.

Στη συνέχεια τα δείγματα Α, Β και C τοποθετήθηκαν διαδοχικά σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως με αναλογία δείγματος/απιονισμένου νερού 10g/150mL προκειμένου να υποβληθούν σε έκπλυση/ενεργοποίηση με ανάδευση.

Κατά τη διάρκεια της έκπλυσης των δειγμάτων, μετρήθηκε το pH ανά δείγμα και διαπιστώθηκαν οι εξής μετρήσεις.

- Δείγμα Α, pH 6
- Δείγμα Β, pH 5
- Δείγμα C, pH 5

Τα δείγματα παρέμειναν σε διαδικασία ανάδευσης για μία ώρα και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στη φυγόκεντρο για 10min στις 3000rpm προκειμένου να αφαιρεθεί το νερό.

Στη συνέχεια τα δείγματα απλώθηκαν σε τριβλία Petri και τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο, στους 60 °C για 24 h προκειμένου να ξηραθούν.

Μετά την ολοκλήρωση της ξήρανσης, τα δείγματα Α, Β και C τοποθετήθηκαν σε γουδί, όπου έγινε λειοτριβίση προκειμένου να μειωθεί η συσσωμάτωση των υλικών.

Τέλος τα πλυμένα δείγματα (Σχήματα 3.5, 3.6 και 3.7) τοποθετήθηκαν σε δοχεία φύλαξης με τις ακόλουθες ονομασίες:

- Το δείγμα Α ονομάστηκε AS2
- Το δείγμα Β ονομάστηκε BS2
- Το δείγμα C ονομάστηκε CS2



Σχήμα 3.5 Πλυμένο δείγμα AS2 (macro photo)



Σχήμα 3.6 Πλυμένο δείγμα BS2 (macro photo)



Σχήμα 3.7 Πλυμένο δείγμα CS2 (macro photo)

3.3 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

Μετά την ολοκλήρωση της έκπλυσης/κονιοποίησης των τριών δειγμάτων, έγιναν οι απαραίτητες διεργασίες, με τη χρήση του απαραίτητου εξοπλισμού, για τον χαρακτηρισμό τους.

3.3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία, η μορφολογία των δειγμάτων σμύριδας καταγράφηκε μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) όπου οι εικόνες των υλικών ελήφθησαν χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο **FEI**, εξοπλισμένο με δευτερεύοντα ανιχνευτή και νήμα βολφραμίου που λειτουργεί σε 25 kV.

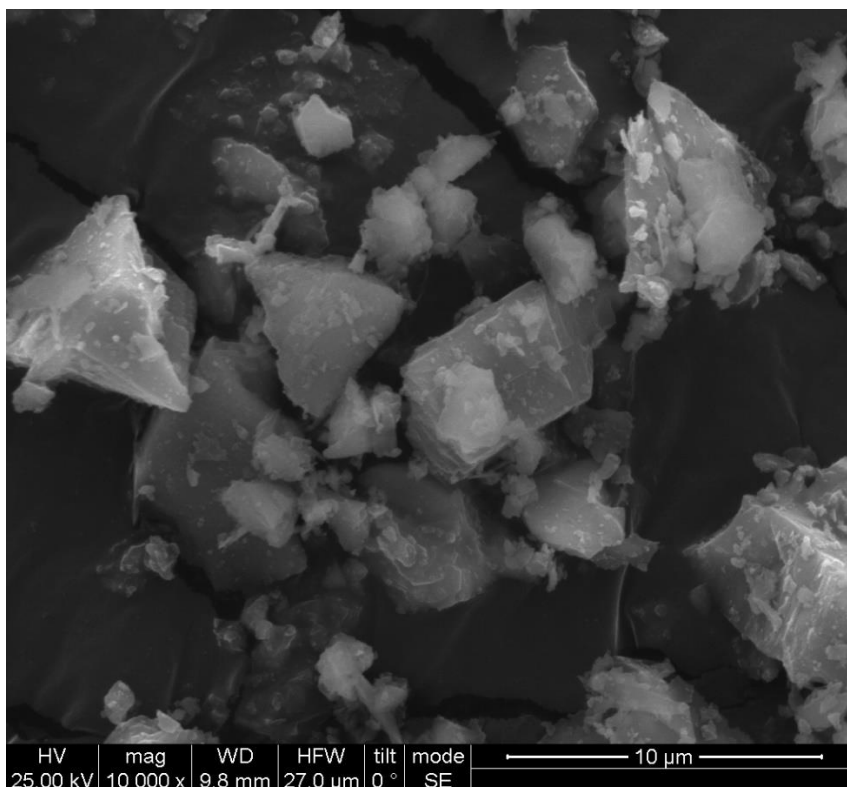
Για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων A, B και C, αρχικά πραγματοποιήθηκε απεικόνιση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο προκειμένου να διαπιστωθεί το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων του δείγματος .

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 3.8α,β, το δείγμα AS2 κονιοποιήθηκε σε μέγεθος 3-10 μ m. Η μορφολογία που παρουσιάζει το δείγμα είναι γωνιώδης με συσσωματώματα μεγάλου μεγέθους χωρίς εμφανείς πτυχώσεις.

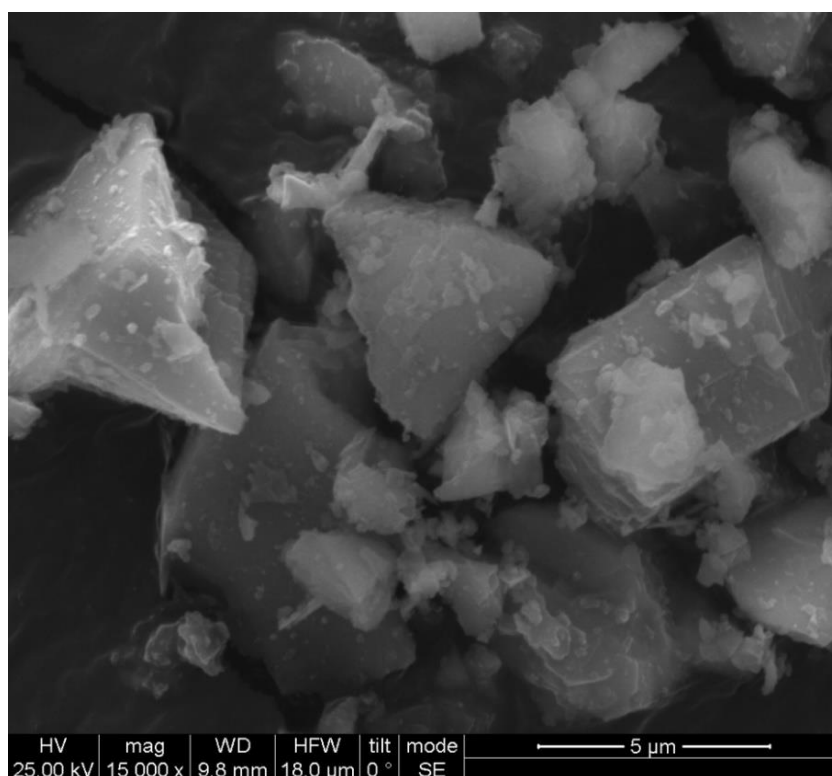
Στο δείγμα BS2, το μέγεθος κονιοποίησης που επιτεύχθηκε είναι 1-5 μ m όπως απεικονίζεται στα Σχήματα 3.9α,β. Η μορφολογία που παρουσιάζει είναι όμοια με του δείγματος AS2, παρουσιάζοντας συσσωματώματα μεγάλου μεγέθους, γωνιώδης και χωρίς την εμφάνιση πτυχώσεων.

Τέλος στα Σχήματα 3.10α,β, απεικονίζεται το δείγμα CS3, το οποίο αποτελεί και το εμπορικό δείγμα, και όπως φαίνεται από τις φωτογραφικές λήψεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, το μέγεθος των κόκκων είναι μεγαλύτερο και κυμαίνεται μεταξύ 50-150 μ m. Όπως και τα άλλα δύο δείγματα, εμφανίζει γωνιώδη μορφολογία με συσσωματώματα, αλλά με μικρές πτυχώσεις στα μεγαλύτερα κομμάτια.

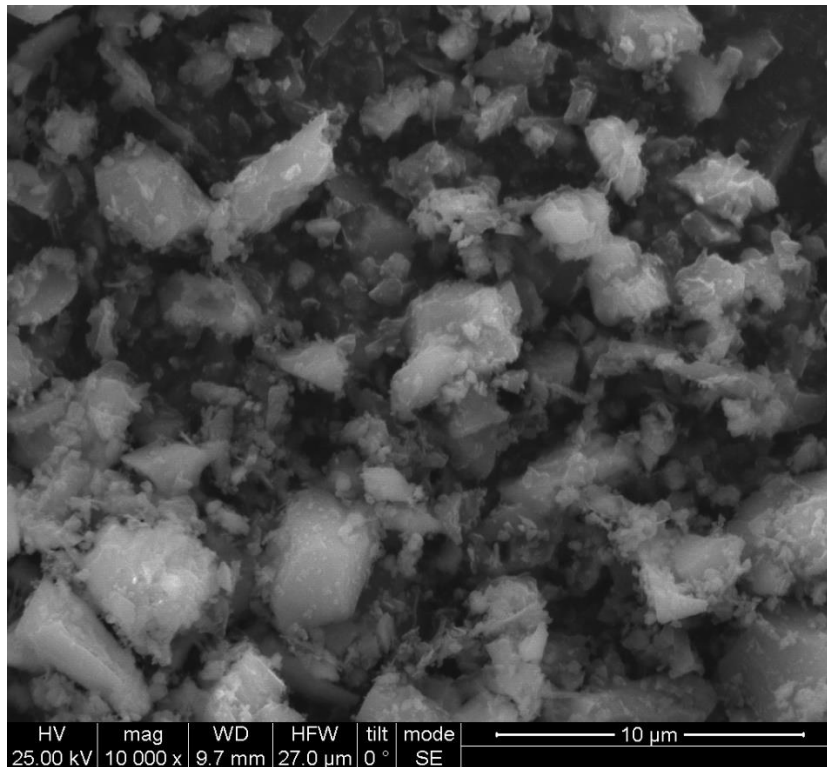
Επίσης και στα τρία δείγματα είναι εμφανής η μη ομοιομορφία τους, γεγονός που οφείλεται στη δυσκολία κονιοποίησης λόγω της υψηλής σκληρότητας των υλικών.



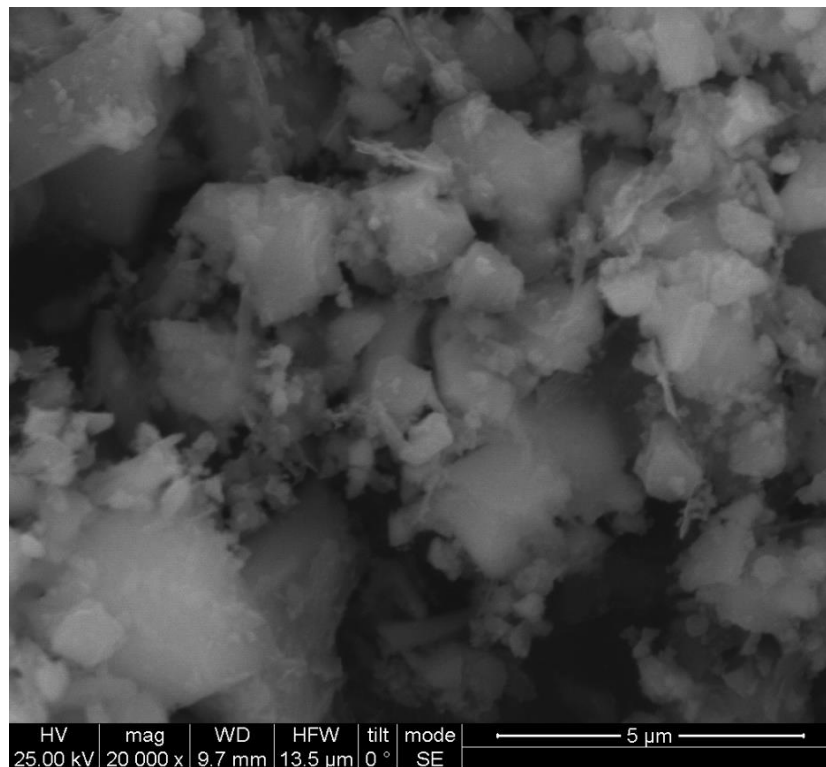
Σχήμα 3.8α Δείγμα AS2 10000x (Φωτογραφία SEM)



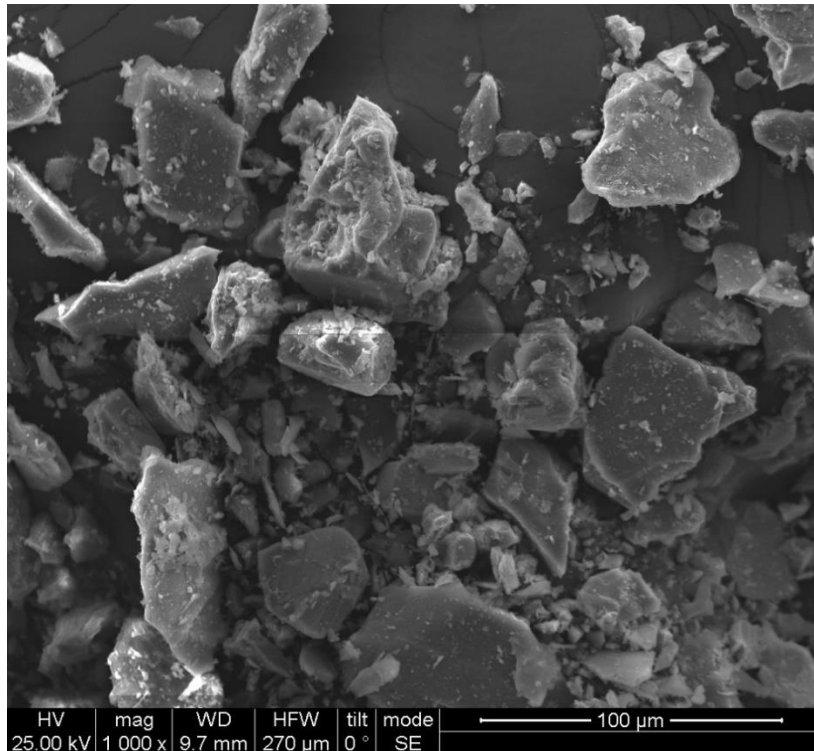
Σχήμα 3.8β Δείγμα AS2 15000x (Φωτογραφία SEM)



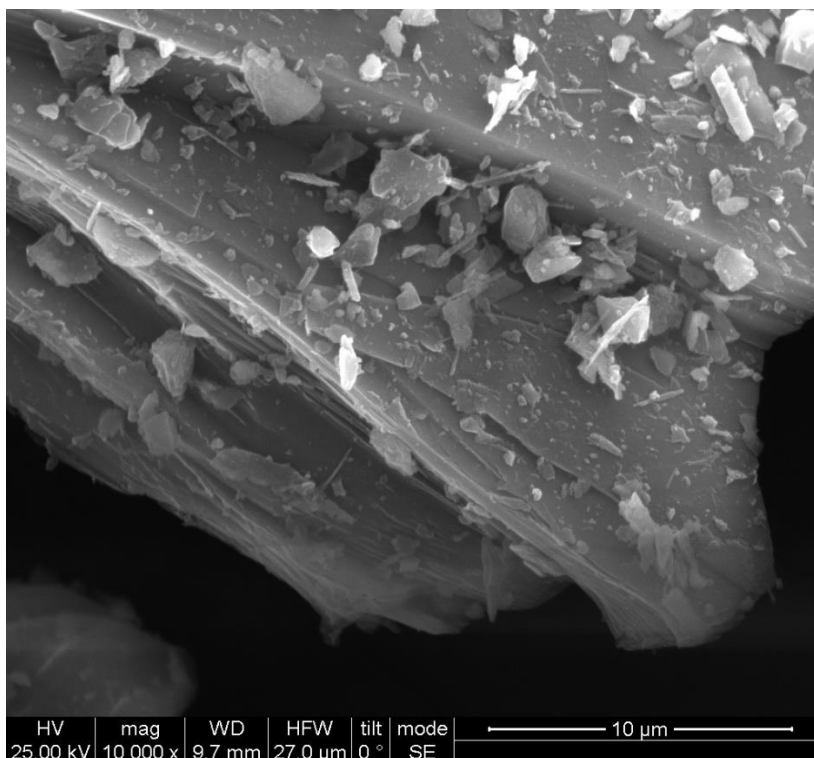
Σχήμα 3.9α Δείγμα BS2 10000x (Φωτογραφία SEM)



Σχήμα 3.9β Δείγμα BS2 20000x (Φωτογραφία SEM)



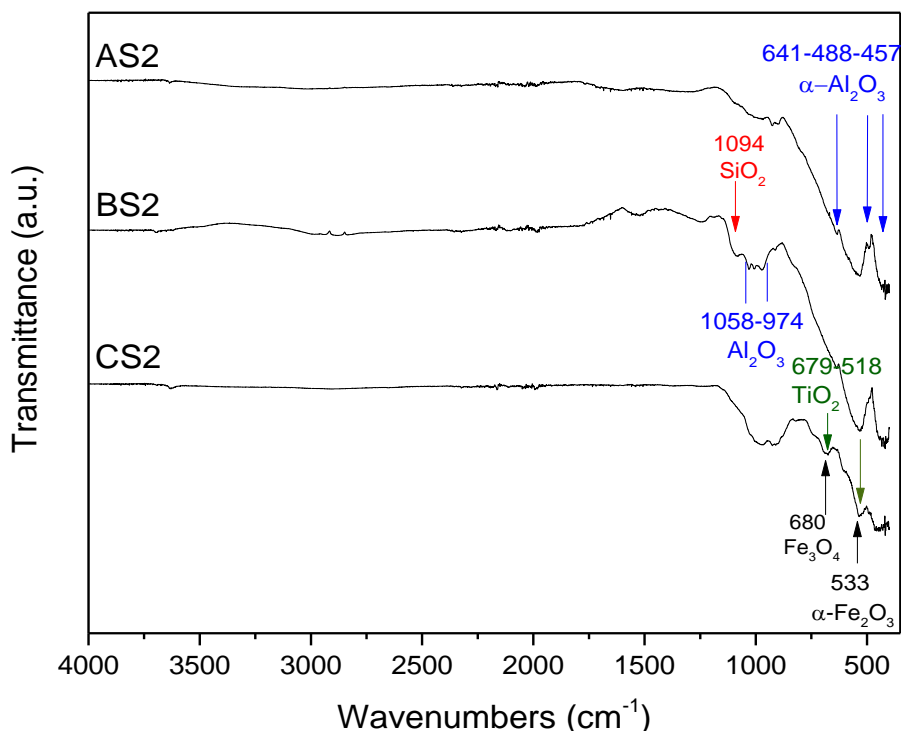
Σχήμα 3.10α Δείγμα CS2 1000x (Φωτογραφία SEM)



Σχήμα 3.10β Δείγμα CS2 10000x (Φωτογραφία SEM)

3.3.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Για τον χαρακτηρισμό των τριών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier. Στο Σχήμα 3.11 δίνονται τα φάσματα υπέρυθρου των δειγμάτων AS2, BS2 και CS2.



Σχήμα 3.11 Φάσματα FTIR δειγμάτων AS2, BS2 και CS2

Από την απεικόνιση που προέκυψε από την φασματοσκοπία FTIR, παρατηρείται ότι οι δονήσεις και από τα τρία δείγματα είναι σε μήκη κύματος μικρότερα των 1779 cm⁻¹.

Οι δονήσεις μεταξύ 550-680 cm⁻¹, είναι ενδείξεις κρυσταλλικής δομής μαγκεμίτη και μαγνητίτη, ενώ οι ταλαντώσεις στα 447-450 cm⁻¹ είναι ένδειξη ύπαρξης οξειδίου του σιδήρου [62] και οι δονήσεις μεταξύ 545 cm⁻¹ και 467 cm⁻¹ είναι αυτές που δίνει ο αιματίτης με υψηλότερης ταλάντωσης κορυφή στα 533 cm⁻¹ [63].

Η αλουμίνα δίνει δονήσεις μεταξύ 400-1058 cm⁻¹, και συγκεκριμένα οι κορυφές στα 459, 488, και 641 cm⁻¹ αντιστοιχούν στη λειτουργία τάνυσης Al–O σε οκταεδρική δομή φάσμα στο οποίο εντοπίζεται η α-αλουμίνα [64]. Επίσης μεταξύ 974 και 1058 cm⁻¹ εμφανίζονται δονήσεις του Al₂O₃.

Η τιτανία εμφανίζει δονήσεις στα 3430, στα 1779, στα 1639, στα 679 και στα 518 cm⁻¹ [65,66]. Στην απεικόνιση του φάσματος FTIR εμφανίζονται δονήσεις μικρής εντάσεως στις προαναφερόμενες τιμές γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη μικρής ποσότητας σε τιτανία. Τέλος η μικρής έντασης δόνηση στα 1094 cm⁻¹ δείχνει την ύπαρξη οξειδίου του πυριτίου εντός της ορυκτής σμύριδας. [67,68].

3.3.3 Φθορισμετρία Ακτινών-X (XRF)

Κατόπιν ανάλυσης των τριών δειγμάτων μέσω της Φθορισμετρίας Ακτινών-X, προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 Ανάλυση XRF δειγμάτων σμύριδας

SAMPLE NAME	AS2 (wt%)	BS2 (wt%)	CS2 (wt%)
BAL	57,720	58,070	55,206
Al	20,832	20,659	14,061
Fe	15,630	15,651	18,925
Si	2,012	2,025	6,011
Ti	1,903	2,357	1,910
Ca	0,869	0,322	1,333
K	0,042	0,110	1,150
P	0,142	0,127	0,103
S	0,017	0,302	0,182
V	0,068	0,084	0,070
Cr	0,059	0,083	0,056
Ni	0,040	0,090	0,029
Sn	0,005	0,030	0,003
Cu	0,034	0,004	0,005
Sr	0,005	0,044	0,004
Bi	0,006	0,006	0,005
Nb	0,008	0,007	0,007
Zn	0,037	0,024	0,060
Ba	<LOD	<LOD	0,011
Rb	<LOD	<LOD	0,003
As	0,002	<LOD	<LOD
Mg	<LOD	<LOD	0,771
Pb	0,004	<LOD	0,003
Mn	0,065	<LOD	0,088

Όπως διακρίνεται στον πίνακα 3.1, στα δείγματα AS2, BS2 και CS2 προκύπτει το BAL στα 57.720, 58.070 και 55.206 αντίστοιχα, το οποίο αποτελεί υπόλοιπο μη ανιχνεύσιμων ατόμων με XRF. Εάν μεταβούμε στον Πίνακα 1.1 αντιλαμβανόμαστε ότι είναι πιθανόν η ποσότητα

BAL να ανταποκρίνεται στο οξυγόνο, το οποίο βρίσκεται στα δείγματα και σε συνδυασμό με τα μέταλλα έχει δημιουργήσει τα οξειδία των μετάλλων.

Όπως παρατηρούμε τα δείγματα AS2 και BS2 περιέχουν περίπου τις ίδιες ποσότητες των χημικών στοιχείων σε αντίθεση με το δείγμα CS2, το οποίο εμφανίζεται να περιέχει μικρότερη ποσότητα Al και μεγαλύτερη Fe σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα. Επίσης παρατηρείται ότι το δείγμα CS2 περιέχει πολλαπλάσια ποσότητα πυριτίου, ασβεστίου και καλίου σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα.

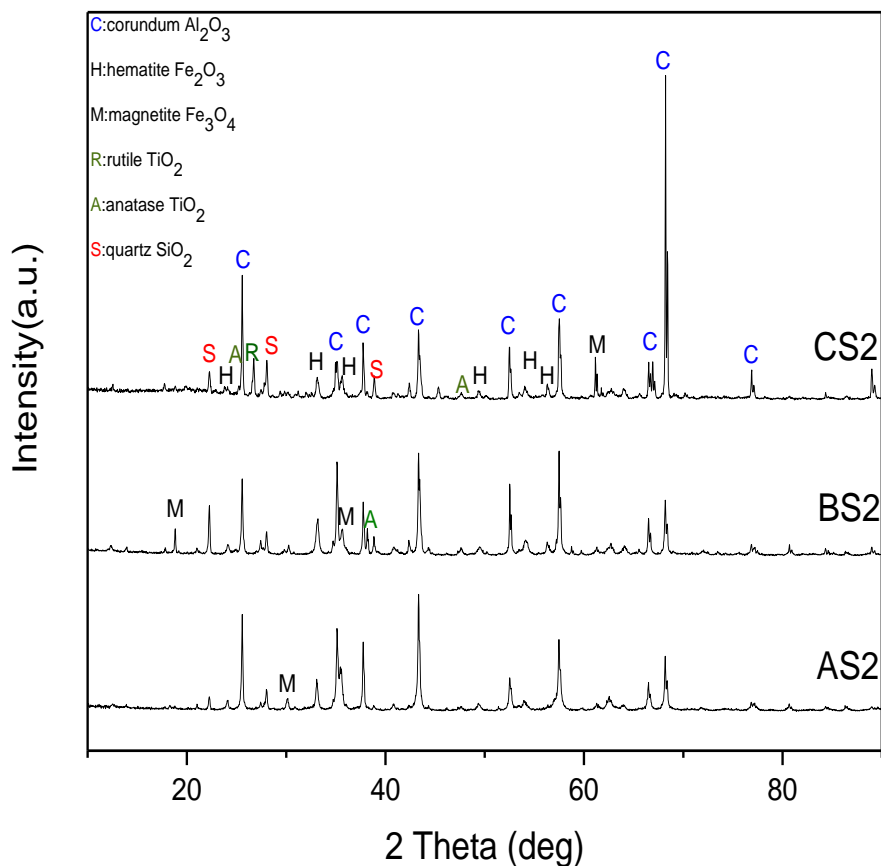
3.3.4 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Σε συνέχεια των εργασιών προκειμένου να ολοκληρωθεί ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε περίθλαση Ακτινών-X.

Στην παρούσα διπλωματική για το χαρακτηρισμό των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου SIEMENS D500 με μονοχρωμάτορα γραφίτη και ακτινοβολία CuK α ($\lambda = 1,54060\text{\AA}$). Οι μετρήσεις έγιναν για γωνίες 2θ από 2° έως 80° με ρυθμό 0.03° ανά 2 s [69]. Κατόπιν ανάλυσης των φασμάτων, παρατηρήθηκε ότι και τα τρία δείγματα περιέχουν οξείδιο του αργιλίου στην μορφή της α -αλουμίνας με την κρυσταλλική δομή του κορουνδίου (pdf 46-1212 / 10-D173 {Al $_3$ O $_2$ } corundum).

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την περιθλασιμετρία ακτινών – X (XRD) έγινε με τη χρήση του προγράμματος JADE6. Η κάθε κορυφή του διαγράμματος XRD αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα κάθε κρυσταλλικής φάσης από την οποία αποτελείται το στερεό. Ο χαρακτηρισμός των κρυσταλλικών στερεών στα εργαστήρια, γίνεται μέσω ταυτοποίησης από γνωστές βάσεις δεδομένων κρυσταλλογραφικών υλικών. Το Διεθνές Κέντρο για Δεδομένα Περίθλασης (International Centre for Diffraction Data, ICDD) παρέχει ένα PDF το οποίο αποτελεί τη βάση δεδομένων με πάνω από 50000 διαγράμματα περίθλασης τα οποία χρησιμοποιούνται για την εύκολη ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ενώσεων.

Στο Σχήμα 3.12, παρουσιάζονται τα διαγράμματα ακτίνων X των δειγμάτων AS2, BS2 και CS2. Όπως παρατηρείται, υπάρχει γενικά ταύτιση των περισσότερων κορυφών μεταξύ των δειγμάτων, καθώς οι κορυφές εμφανίζονται στις ίδιες γωνίες 2θ . Το γεγονός αυτό δείχνει συναφή κρυσταλλική δομή των τριών δειγμάτων. Ωστόσο παρατηρείται διαφορά στην ένταση των κορυφών του δείγματος CS2, γεγονός που οφείλεται στο μεγαλύτερο μέγεθος κρυστάλλων στην συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή.



Σχήμα 3.12 Διαγράμματα XRD Δειγμάτων AS2,BS2,CS2

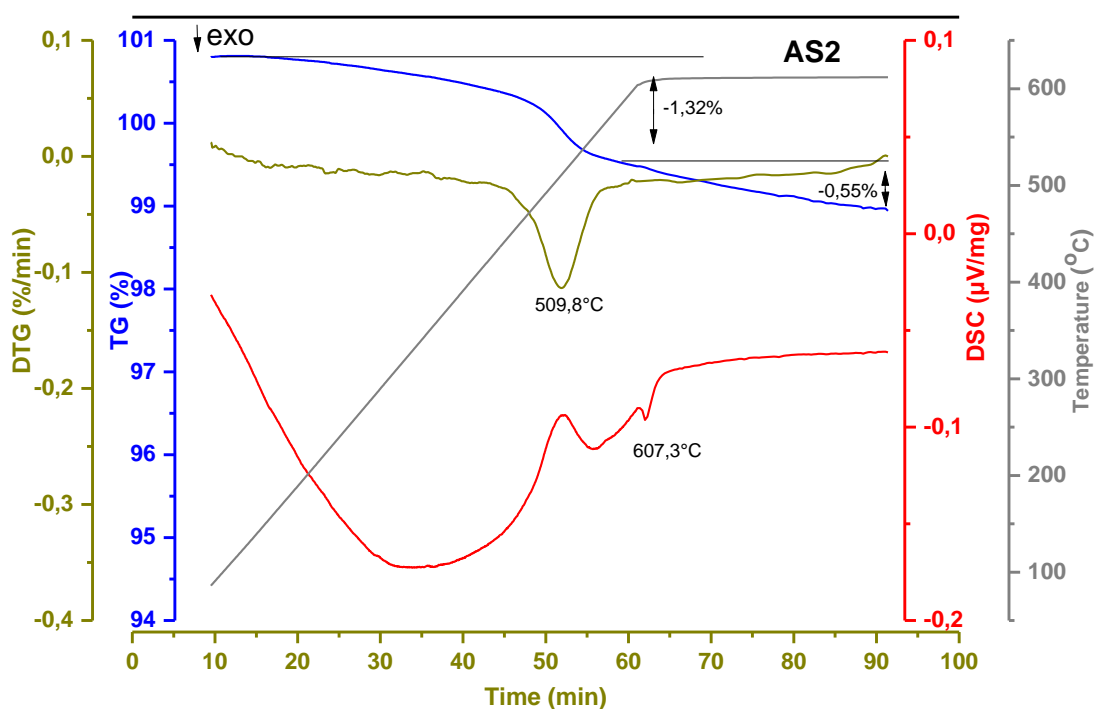
Οι κορυφές που εμφανίζονται λόγω της ύπαρξης του κορουνδίου είναι οι ιδιαίτερα υψηλές στα 25.7°, 35°, 37.8°, 43.5°, 52.5°, 57.5°, 66.5° και 68.2° (2θ) και οι χαμηλότερης έντασης στα 46.1°, 59.8°, 61°, 70.5°, 77°, 77.5°, 80.8°, 84.2°, 86.2° και 89° (2θ). Επίσης είναι εμφανής η ύπαρξη οξειδίου του σιδήρου με κρυσταλλική δομή μαγκεμίτη, μαγνητίτη και αιματίτη (pdf: 65—3107 {Fe₃O₄}, 39-1346 {Fe₂O₃ maghemite}, 33-0664 { Fe₂O₃ hematite, 19-D629 { Fe₃O₄ magnetite}, 39-1088 {FeO.980}). Τα οξείδια του σιδήρου είναι εμφανή από τις υψηλές κορυφές στα 24.2°, 30.2°, 33°, 35.5° και 62.5° (2θ), με τον αιματίτη να εμφανίζει δύο επιπλέον κορυφές υψηλότερης έντασης στα 49.5° και 54° (2 θ), ενώ χαμηλότερης έντασης κορυφές εμφανίζονται στα 18.2°, 24°, 37°, 43°, 57° και 63.9° (2θ). Τέλος, υπάρχουν κορυφές οι οποίες υποδεικνύουν την ύπαρξη ανατάση, ρουτιλίου καθώς και οξειδίου του πυριτίου. Μικρής έντασης κορυφές οξειδίων του τιτανίου (pdf: 21-1272 {TiO₂ Anatase}, 65-0466 {TiO₂ Rutile}) στα 27.5°, 36° και 54.2° (2θ) για τον ανατάση και στα 25.2°, 38°, 48°, 54.3°, 55° και 63° (2θ)

για το ρουτίλιο. Τέλος εμφανίζονται επίσης μικρές έντασης κορυφές ένδειξης οξειδίου του πυριτίου (pdf: 32-d993 / 65-0466 {SiO₂}) στα 21°, 28°, 38.8°, 41°, 45°, 63.9° και 72° (2θ).

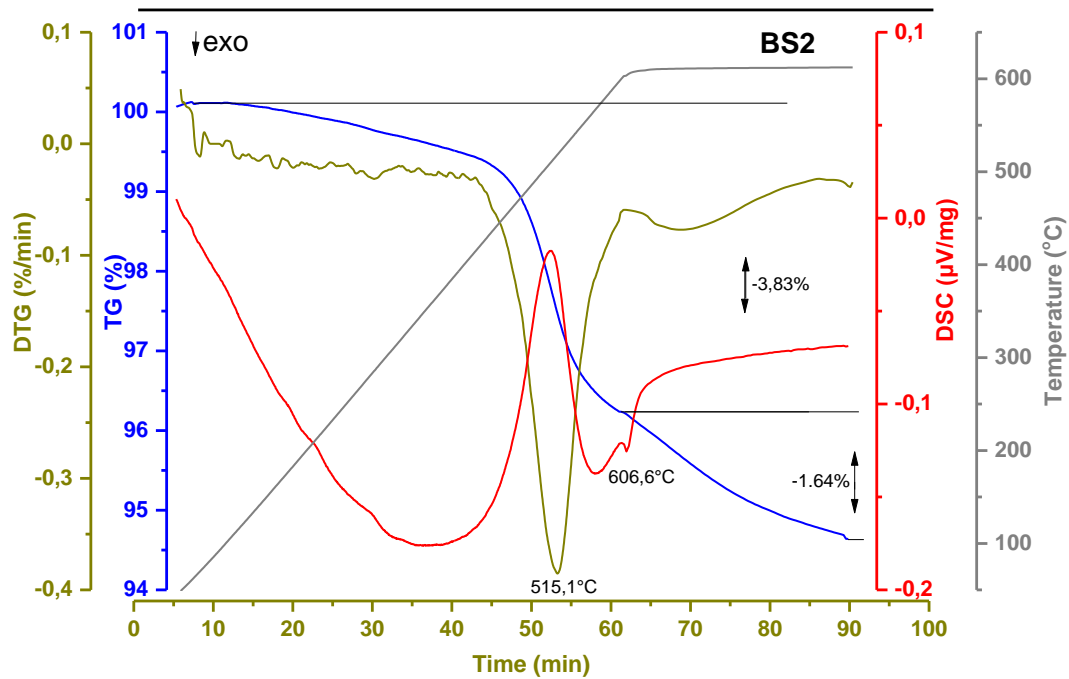
3.3.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Στα πλαίσια του χαρακτηρισμού των δειγμάτων ακολούθησε η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) για τα δείγματα AS2, BS2 και CS2.

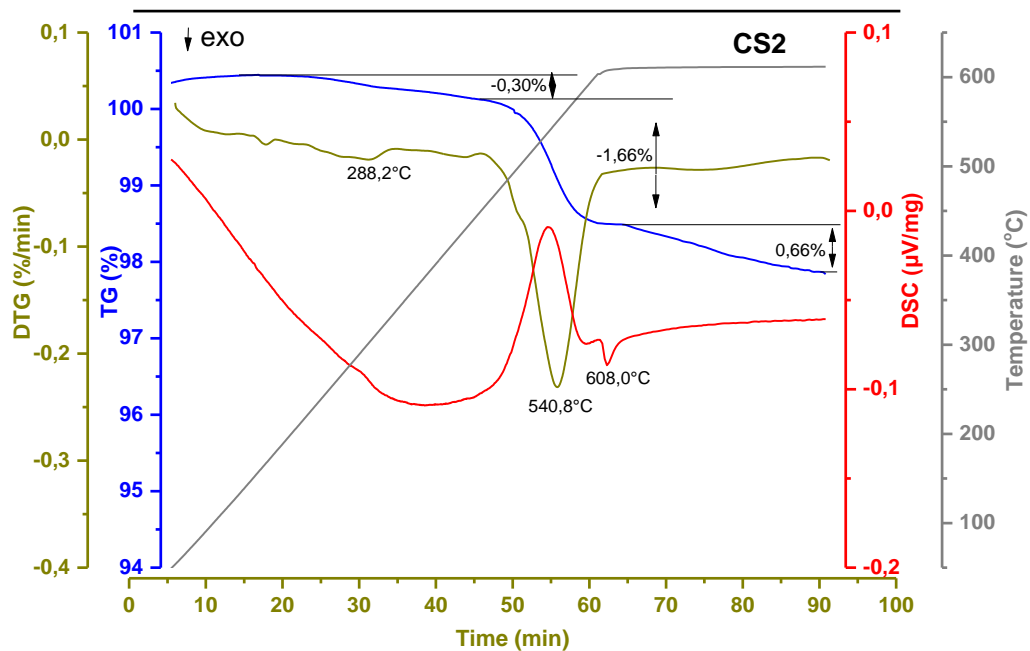
Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στη συσκευή ανάλυσης διαφορικής θερμιδομετρίας για διάστημα 90min. Υποβλήθηκαν σε αυξανόμενη θερμοκρασία με ρυθμό 10 °C/min και όταν η θερμοκρασία έφτασε στους 600°C, σταθεροποιήθηκε για 30 min. Στα Σχήματα 3.13, 3.14 και 3.15, παρατίθενται τα διαγράμματα της διαφορική θερμιδομετρίας σάρωσης των τριών δειγμάτων.



Σχήμα 3.13 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) Δείγματος AS2



Σχήμα 3.14 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) Δείγματος BS2



Σχήμα 3.15 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) Δείγματος CS2

Κατά την ανάλυση των τριών δειγμάτων παρατηρήθηκε μικρή μεταβολή του βάρους των ορυκτών, όπως φαίνεται και από τη διαφορική καμπύλη της μεταβολής του βάρους (πράσινη καμπύλη). Τα τρία δείγματα παρουσίασαν ενδόθερμη αντίδραση και το δείγμα AS2 είχε απώλεια βάρους κατά 1,32% στους 509,8 °C, το δείγμα BS2 είχε απώλεια βάρους κατά 3,83% στους 515,1 °C και τέλος το δείγμα CS2 παρουσίασε μία μικρή απώλεια βάρους κατά 0,30% στους 288,2 °C και μία μεγαλύτερη κατά 1,66% στους 540,8 °C, όπως παρατηρείται από την καμπύλη βάρους (μπλε). Η απώλεια βάρους που παρουσίασε το δείγμα CS2 στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, είναι πιθανόν να οφείλεται στην αφυδάτωσή του. Κατά τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 600 °C και για τα επόμενα 30m, τα τρία δείγματα είχαν εξώθερμη αντίδραση και το δείγμα AS2 παρουσίασε μείωση του βάρους του κατά 0,55%, το δείγμα BS2 είχε απώλεια βάρους κατά 1,64% και τέλος το δείγμα CS2 μειώθηκε κατά 0,66%.

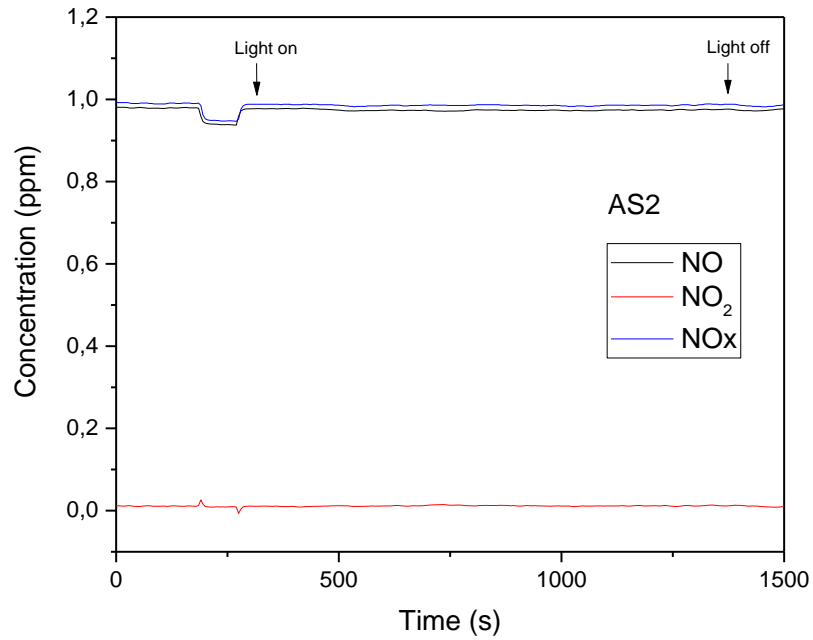
Στην καμπύλη μεταβολής της κρυσταλλικής δομής (πράσινη καμπύλη) παρατηρείται σταδιακή αλλαγή έως και το σημείο της διαφορικής καμπύλης του βάρους.

3.3.6 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα Οξειδωσης των NOx

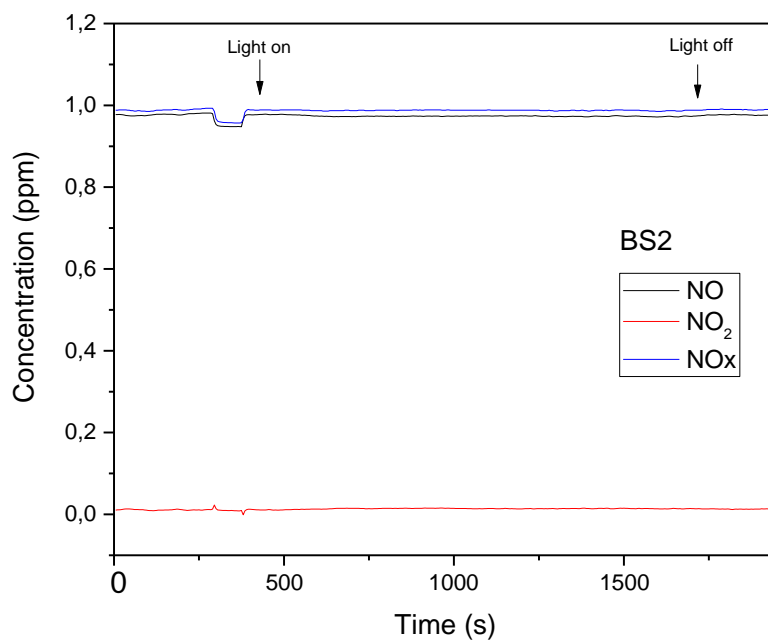
Στο επόμενο στάδιο, στα πλαίσια του χαρακτηρισμού των τριών δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε έλεγχος για την φωτοκαταλυτική τους δραστικότητα όσον αφορά την οξείδωση των NOx υπό την δράση υπεριώδους ακτινοβολίας.

Για τη διαδικασία ελέγχου της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των δειγμάτων, τοποθετήθηκε 1,6 g από κάθε δείγμα εντός δειγματοφορέα και στη συνέχεια σε αντιδραστήρα διέλευσης NO, 1 ppm. Στη συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας και υπό ροή οξειδίου του αζώτου, τα δείγματα τέθηκαν υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας. Το ρεύμα αερίου διέτρεξε το κάθε δείγμα στο σκοτάδι για χρονική περίοδο 10 λεπτών, ώστε να επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ του δείγματος και της φάσης αερίου σε 1ppm. Η φωτοκαταλυτική δράση των υλικών μετρήθηκε με ακτινοβολία UV-A (UV-A irradiation, Philips Cleo Compact 15W lamps) με ένταση 10 W/m², για 30 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

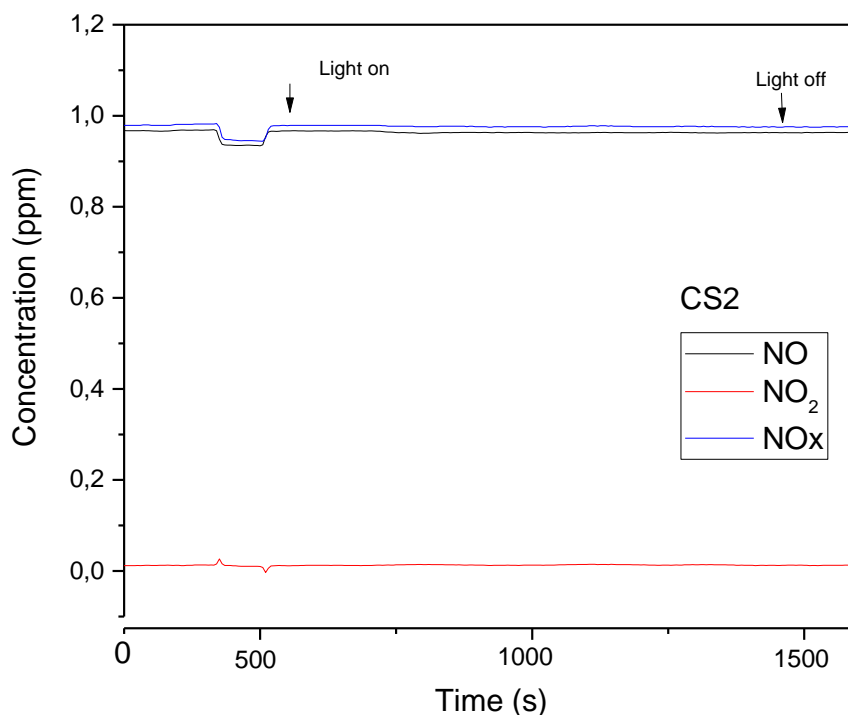
Χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής NOx με βάση χημειοφωταύγεια Horiba APNA-370 (με χαμηλότερο ανιχνεύσιμο όριο 0,0005 ppm) εφοδιασμένο με αισθητήρα φωτοδιόδου και πυριτίου για την παρακολούθηση των συγκεντρώσεων NO, NO₂ και NOx [70]. Η φωτοκαταλυτική δραστικότητα των τριών δειγμάτων απεικονίζεται στα Σχήματα 3.16, 3.17 και 3.18.



Σχήμα 3.16 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος AS2



Σχήμα 3.17 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος BS2



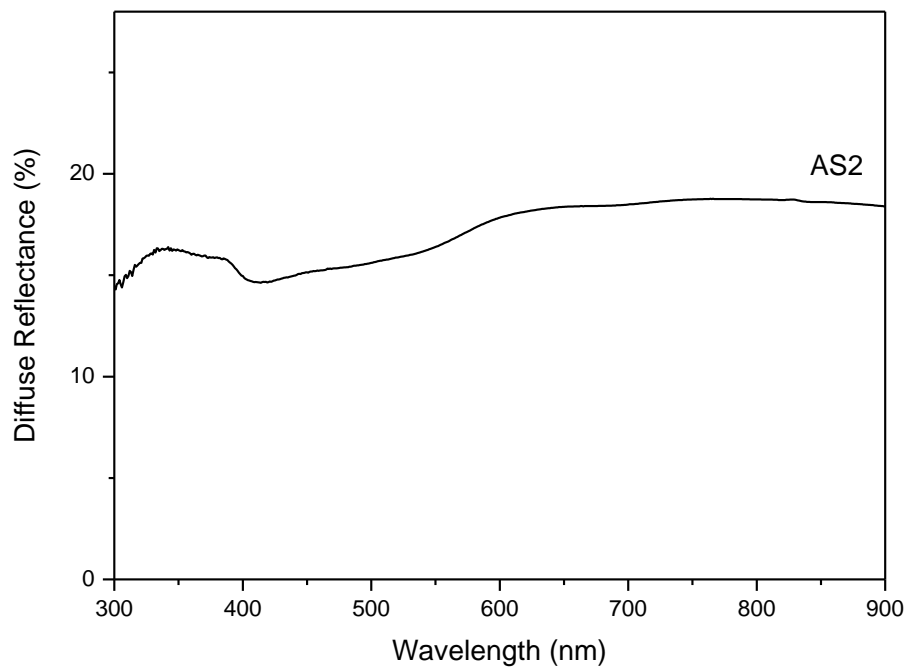
Σχήμα 3.18 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος CS2

Όπως προέκυψε από την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των τριών δειγμάτων, δεν διαπιστώθηκε οξείδωση των NO_x υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας.

3.3.7 Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Σε συνέχεια των διεργασιών χαρακτηρισμού των δειγμάτων σύριδας, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους – ορατού στο δείγμα AS2. Για τον χαρακτηρισμό του δείγματος χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού Analytic Jena SPECORD 210 Plus, εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης και πρότυπη επιφάνεια BaSO₄.

Το φάσμα διάχυτης ανάκλασης φασματοσκοπίας υπεριώδους ορατού, για το δείγμα AS2 απεικονίζεται στο Σχήμα 3.19



Σχήμα 3.19 Φάσμα διάχυτης ανάκλασης φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού δείγματος AS2

Όπως παρατηρείται στο φάσμα διάχυτης ανάκλασης, το δείγμα AS2 παρουσιάζει χαμηλή ανάκλαση στο φάσμα από 300 έως 900 nm.

4 Παρασκευή και χαρακτηρισμός υλικών Σμύριδας με Γραφιτικό Νιτρίδιο του Άνθρακα $g-C_3N_4$

Σε συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας, προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η σμύριδα δύναται να χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές διεργασίες, επιλέχθηκε να γίνει ανάμιξή της με το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα $g-C_3N_4$, σε διαφορετικές ποσότητες.

4.1 Παρασκευή Γραφιτικού Νιτρίδιου του Άνθρακα $g-C_3N_4$

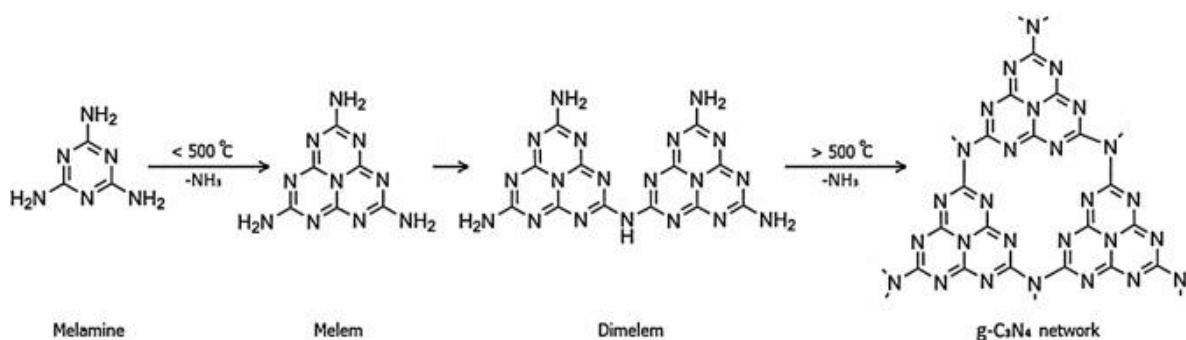
Ο πολυμερικός ημιαγωγός γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα, $g-C_3N_4$, έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον στις έρευνες σύνθεσης φωτοκαταλυτών τα τελευταία χρόνια.

Η πρώτη αναφορά στο $g-C_3N_4$ έγινε το 1834, όταν ο Berzelious σύνθεσε για πρώτη φορά το “melon”, ένα γραμμικό πολυμερές αποτελούμενο από μονάδες επταζίνης και τριαζίνης [69,71,72]. Από την πυρόλυση του NH_4Cl με το $KSCN$ σχηματίστηκε ένα άμορφο κίτρινο υλικό το οποίο ονόμασε melon.

Το 2008 χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα, $g-C_3N_4$, για τη διάσπαση του νερού, ενώ οι αναφορές για φωτοκαταλυτική αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα ξεκινούν από το 2012 [29].

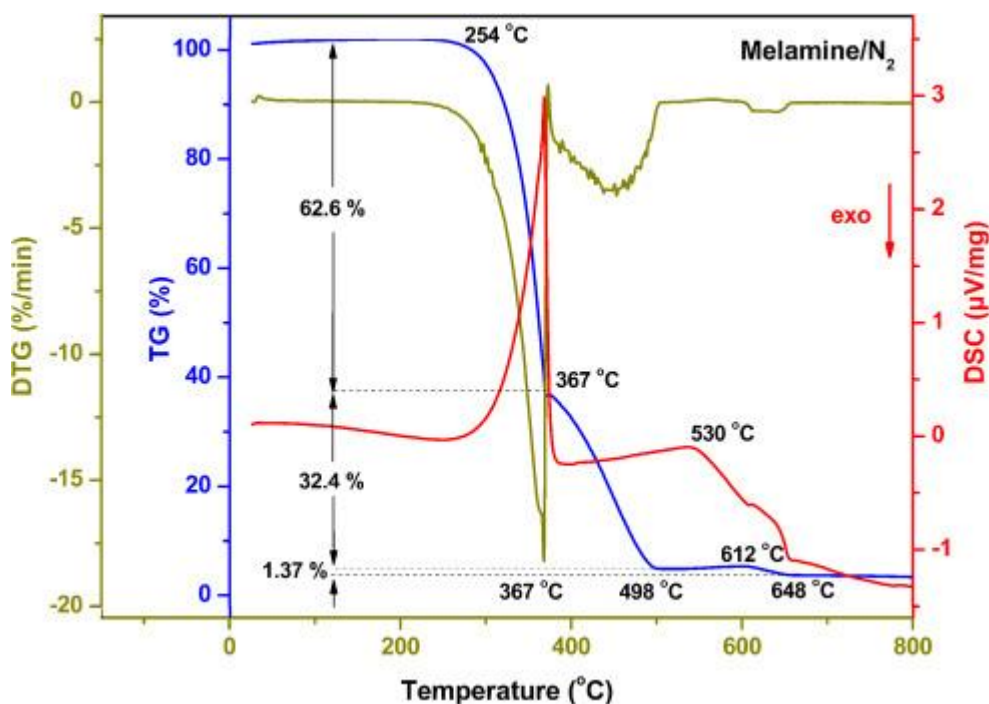
Το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα ($g-C_3N_4$) έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω της μικρής τιμής ενεργειακού χάσματος (2,67 eV) που επιτρέπει την απορρόφηση ακτινοβολίας του ορατού φωτός. Επίσης λόγω της φυσικοχημικής του σταθερότητας και λόγω της εύκολης σύνθεσής του με θερμική πολυσυμπύκνωση πλούσιων σε άζωτο πρόδρομων ενώσεων, όπως μελαμίνη, ουρία, θειουρία, κυαναμίδιο και δικυανοδιαμίδιο [29]. Η παρασκευή του γραφιτικού νιτρίδιου του άνθρακα γίνεται κατόπιν θερμικής πολυσυμπύκνωσης μελαμίνης (melamine 99% $C_3H_6N_6$). Εντός χωνευτηρίου αλουμίνιας, τοποθετείται μελαμίνη. Στη συνέχεια, θερμαίνεται σε σωληνωτό φούρνο, παρουσίας αργού για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας, και αυξάνεται η θερμοκρασία στους $550^\circ C$.

Η οδός της αντίδρασης κατά την θερμική πολυσυμπύκνωση της μελαμίνης απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1 Προϊόντα της αντίδρασης κατά τη θερμική πολυσυμπύκνωση της μελαμίνης [75]

Κατά τη θέρμανση, η μελαμίνη υφίσταται αντιδράσεις συμπύκνωσης με απομάκρυνση της αμμωνίας (απαμίνωση) [73]. Από τη θερμική ανάλυση της μελαμίνης φαίνονται οι αλλαγές στη φυσική και χημική κατάσταση σε σχέση με την άνοδο της θερμοκρασίας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με όργανο Netzsch STA 449C, υπό ροή N₂ προκειμένου να προσομοιωθούν οι πειραματικές συνθήκες και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 4.2.

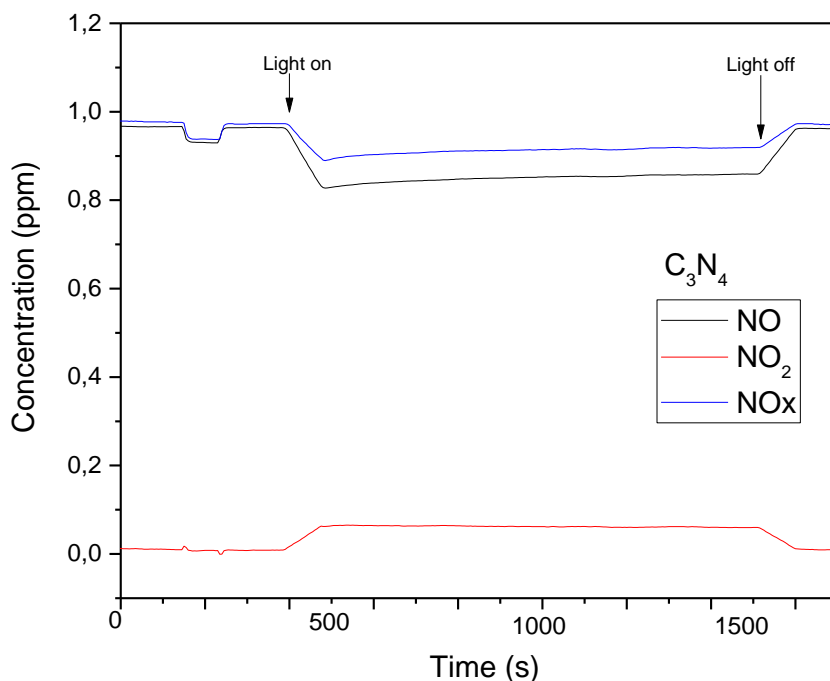


Σχήμα 4.2 Θερμική ανάλυση καθαρής μελαμίνης υπό ατμόσφαιρα N₂ [75]

Η καμπύλη TG δείχνει ένα μεγάλο βήμα από 254 °C έως 367 °C και στη συνέχεια μικρότερο από 367 °C έως 498 °C. Σε αυτά τα βήματα πραγματοποιείται η εξάτμιση της αμμωνίας και κατά συνέπεια την απώλεια συνολικής μάζας. Κατά συνέπεια, η καμπύλη θερμοβαρυσμικής ανάλυσης παραγώγων (DTG) δείχνει δύο διακριτές κορυφές στις ίδιες περιοχές και τις

σχετικές εντάσεις τους. Στην πρώτη και πιο έντονη κορυφή φαίνεται η ταχεία απαμίνωση της μελαμίνης και μεγάλη απώλεια βάρους, ενώ στη δεύτερη και πιο αδύναμη κορυφή παρατηρείται η περαιτέρω διαδικασία συμπύκνωσης όπου η μελαμίνη μετατρέπεται σε melem (2,5,8-τριαμινο-τρι-s-τριαζίνη) και τα παράγωγά της [74]. Ένα τρίτο βήμα ξεκινά μετά τους 498 °C και αποδίδεται στον μετασχηματισμό των παραγώγων melem σε $g-C_3N_4$ το οποίο συνοδεύεται από περαιτέρω απώλεια βάρους. Αυτό το βήμα ακολουθείται από μια πρόσθετη απώλεια βάρους μετά τους 612 °C που σχετίζεται με την αποσύνθεση του $g-C_3N_4$. Η θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (DSC) παρέχει πληροφορίες σχετικά με θερμικές αλλαγές που δεν συνεπάγονται αλλαγή στη μάζα του δείγματος. Έτσι, η έντονη κορυφή στο ~367°C υποδηλώνει ένα ενδόθερμο γεγονός που πιστοποιήθηκε για την τήξη της μελαμίνης. Τέλος, το αργό εξώθερμο γεγονός που λαμβάνει χώρα μετά τους 530 °C μπορεί να αποδοθεί στη δημιουργία και επέκταση των δικτύων $g-C_3N_4$.

Προκειμένου να αποτελέσει μέτρο σύγκρισης, το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα $g-C_3N_4$, τοποθετήθηκαν 1,6g σε δειγματοφορέα και στη συνέχεια ελέγχθηκε η φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα στην οξείδωση των NO_x (Σχήμα 4.3)[75].



Σχήμα 4.3 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος $g-C_3N_4$

Αρχικά καταγράφηκε προσρόφηση του NO στην επιφάνεια του $g-C_3N_4$, με σύντομο κορεσμό της επιφάνειας και επαναφορά της συγκέντρωσης του NO στις αρχικές τιμές. Στη συνέχεια

μετά την αποκατάσταση ισορροπίας το άναμμα της φωτεινής πηγής προξενεί άμεση μείωση της ροής του NO (μαύρη καμπύλη) με παράλληλη δημιουργία NO₂ (κόκκινη καμπύλη). Η διαφορά των δύο καμπυλών δίνει την ποσότητα του NO_x το οποίο μετατρέπεται σε NO₃⁻ και απομακρύνεται από την αέρια κατάσταση μένοντας στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη ή στο περιβάλλον του. Διαπιστώθηκε ότι η δραστηριότητα του $g-C_3N_4$ που παρασκευάστηκε, ακολουθεί τυπική συμπεριφορά συμπαγούς (bulk) φωτοκαταλύτη γνωστή από την βιβλιογραφία [29] .

4.2 Πειραματική διαδικασία ανάμιξης σμύριδας με Μελαμίνη

Για την παρασκευή των σύνθετων υλικών γραφίτικού νιτριδίου του άνθρακα και σμύριδας, επιλέχθηκε μελαμίνη 99% C₃H₆N₆ η οποία υποβλήθηκε σε ανάμιξη με τα τρία δείγματα σμύριδας σε διαφορετικές ποσότητες. Τα υλικά τοποθετήθηκαν σε ειδικό δοχείο με 50 mL απιονιτισμένο νερό. Στη συνέχεια έγινε ανάδευση των υλικών σε αναδευτήρα μικροκυμάτων για 1 h και μετά τοποθετήθηκαν σε τριβλίο Petri προκειμένου να μείνουν για 24 h σε πυραντήριο στους 60 °C.

Τα αναμιγμένα υλικά, τοποθετήθηκαν σε ανοιχτό χωνευτήριο αλουμίνιας και τοποθετήθηκαν σε σωληνωτό φούρνο. Προκειμένου να επιτευχθεί αδρανής ατμόσφαιρα, ρυθμίστηκε ροή αργού 100 mL/min. Ο φούρνος ρυθμίστηκε να αυξάνεται η θερμοκρασία με ρυθμό 20 °C/min στους 520 °C με χρονική διάρκεια τις δύο ώρες. Κατόπιν ολοκλήρωσης της θέρμανσης των δύο υλικών, ακολούθησε η μείωση της θερμοκρασίας, με ρυθμό 20 °C/min.

Στη συνέχεια το μίγμα των υλικών τοποθετήθηκε σε κεραμικό γουδί, προκειμένου μέσω τριβής να διαλυθούν τα όποια συσσωματώματα. Ακολούθως, το υλικό ζυγίστηκε, έγινε έλεγχος φωτοκαταλυτικής οξειδωσης NO_x και χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω FTIR.

Η ονομασία που δόθηκε στα υλικά προς μελέτη, περιέχει το όνομα του δείγματος (πχ. AS2), το υλικό με το οποίο έγινε πρόσμιξη (Mel για τη Μελαμίνη) και στη συνέχεια ο αριθμός γραμμαρίων για το κάθε ένα (πχ για BS2Mel 3:2 αφορά 3 g δείγματος BS2 με 2 g Μελαμίνης)

4.2.1 Ανάμιξη Σμύριδας με Μελαμίνη XS2Mel2:2

Στην πρώτη πειραματική διαδικασία, παρασκευάστηκαν τρία διαφορετικά υλικά, από τα τρία δείγματα (AS2, BS2 και CS2), όπου έγινε ανάμιξη 2 g Σμύριδας με 2 g Μελαμίνης και ακολουθήθηκε η προαναφερόμενη διαδικασία για την παρασκευή των δειγμάτων. Τα τρία δείγματα πήραν τις ονομασίες

- AS2Mel(2:2)
- BS2Mel(2:2)
- CS2Mel(2:2).

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν ζυγίστηκαν μετά την 24ωρη θέρμανσή τους, καθώς και μετά την παραλαβή από τον σωληνωτό φούρνο. Το αρχικό βάρος των τριών δειγμάτων ήταν 4 g το καθένα. Μετά την 24ωρη θέρμανσή τους, το βάρος που προέκυψε ήταν 3,600 g για το AS2Mel(2:2), 3,926 g για το BS2Mel(2:2) και 3,953 g για το CS2Mel(2:2). Η μικρή απώλεια βάρους των τριών υλικών, είναι πιθανόν αποτέλεσμα της αφυδάτωσης των δειγμάτων. Κατόπιν θέρμανσης για δύο ώρες, στον σωληνωτό φούρνο, στους 520°C το AS2Mel(2:2) ζυγίστηκε και είχε βάρος 1,870 g, το BS2Mel(2:2) είχε βάρος 2,062 g και το CS2Mel(2:2) είχε βάρος 1,865 g. Η μεγάλη απώλεια βάρους που προέκυψε μετά τη θέρμανση στους 520°C, μπορεί να κριθεί ως αναμενόμενο αποτέλεσμα, εφόσον λάβουμε υπόψη μας τις καμπύλες DSC της μελαμίνης αλλά και των τριών δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα.

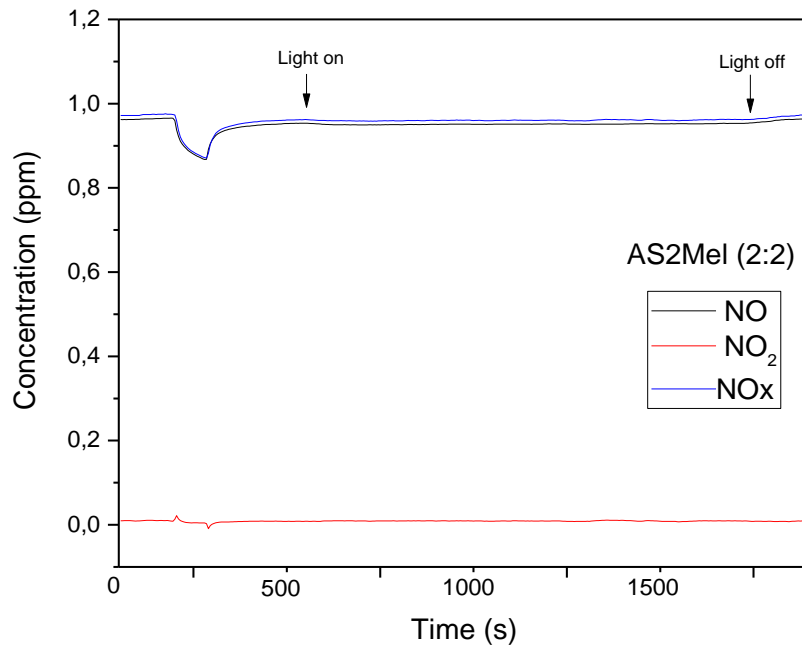
Στον Πίνακα 4.1 δίνονται οι μεταβολές του βάρους των τριών σύνθετων υλικών.

Πίνακας 4.1 Βάρος δειγμάτων πειράματος (XS2Mel2:2)

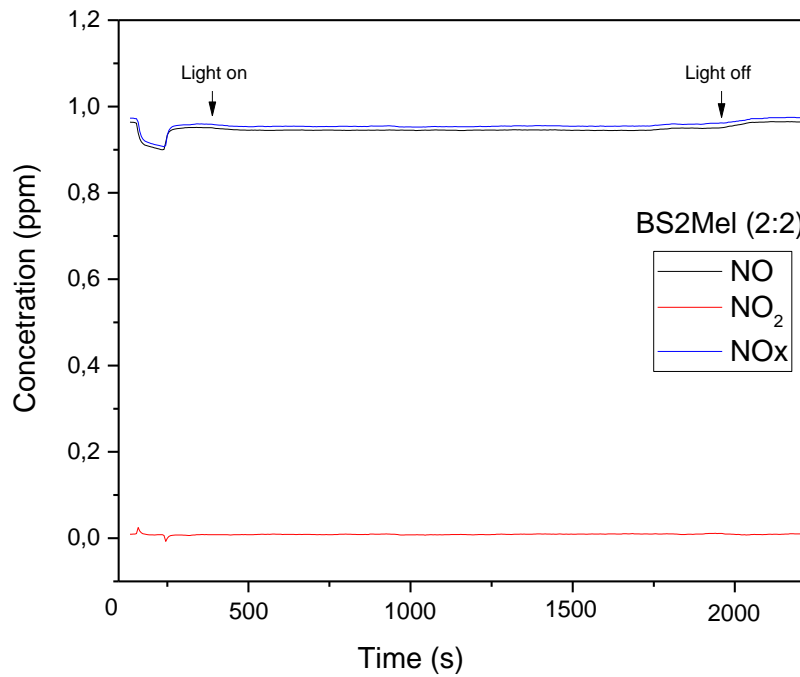
Όνομασία Δείγματος	Αρχικό βάρος	Βάρος 60°C/24h	Βάρος 520°C/2h
AS2Mel 2:2	4,000g	3,600g	1,870g
BS2Mel 2:2	4,000g	3,926g	2,062g
CS2Mel 2:2	4,000g	3,953g	1,865g

Στη συνέχεια τα τρία υλικά τοποθετήθηκαν σε ειδικό δειγματοφορέα (1,6 g από το καθένα) προκειμένου να αξιολογηθεί η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα (Σχήματα 4.4, 4.5 και 4.6). Η πειραματική διαδικασία της αξιολόγησης των τριών υλικών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την προαναφερθείσα διαδικασία (2.5.6 Χαρακτηρισμός δειγμάτων με Φωτοκαταλυτική οξείδωση των NO_x).

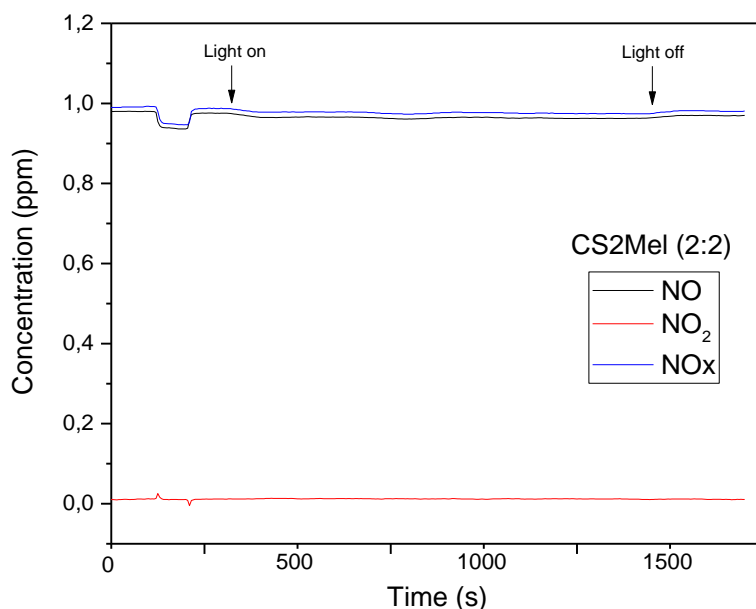
Κατόπιν ολοκλήρωσης της διαδικασίας ελέγχου της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των τριών δειγμάτων με πρόσμιξη Μελαμίνης σε αναλογία 2:2, παρατηρήθηκε ότι δεν υφίσταται οξείδωση των NO_x υπό την ακτινοβολία ακτινών UV.



Σχήμα 4.4 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος AS2Mel (2:2)



Σχήμα 4.5 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος BS2Mel (2:2)



Σχήμα 4.6 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος AS2Mel (2:2)

Αυτό που προκαλεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον, είναι η υπερδιπλάσια προσρόφηση των NOx από το δείγμα AS2Mel (2:2) στο σκοτάδι σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα. Παρατηρείται προσρόφηση έντασης 0,1248 ppm, όπου μετά τον κορεσμό και την έλευση της υπεριώδους ακτινοβολίας σταθεροποιήθηκε στα 0,0144 ppm, χωρίς τη δημιουργία NO₂.

Το δείγμα BS2Mel (2:2) εμφάνισε προσρόφηση 0,065 ppm χωρίς την UV ακτινοβολία, και 0,0186 ppm έλευσή της.

Τέλος το δείγμα CS2Mel (2:2) είχε παρόμοια εικόνα με το BS2Mel (2:2) με προσρόφηση 0,0428 ppm στο σκοτάδι και 0,0148 ppm υπό την ακτινοβολία UV.

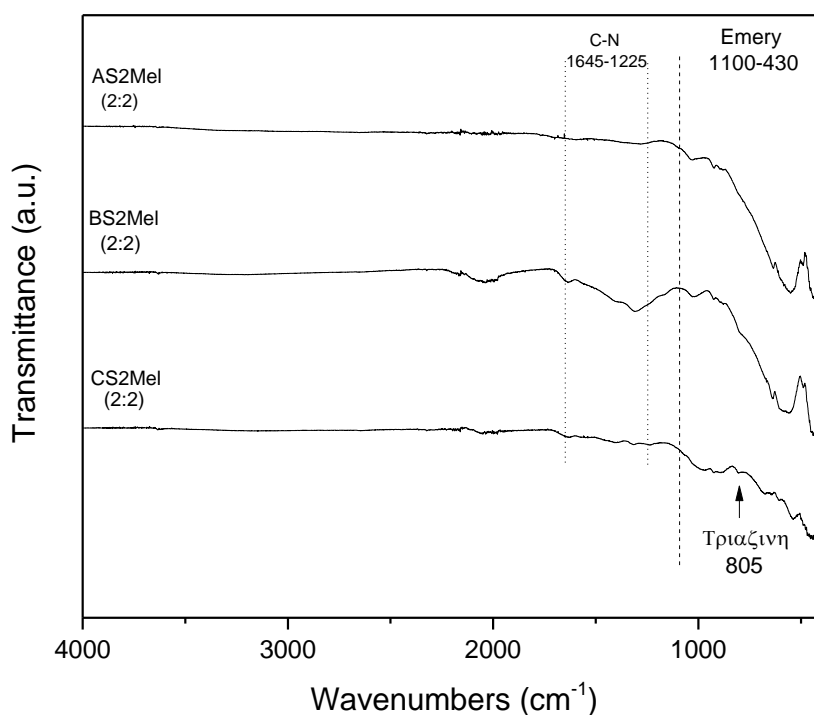
Αναλυτικά οι τιμές προσρόφησης και φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2 Φωτοκαταλυτική δραστικότητα δειγμάτων πειράματος (XS2Mel2:2)

Όνομασία Δείγματος	NO(UV) απομάκρυνση ppm	NO ₂ (UV) εκπομπή ppm	NOx(UV) απομάκρυνση ppm
AS2Mel 2:2	0,0144	0	0,0144
BS2Mel 2:2	0,0186	0	0,0186
CS2Mel 2:2	0,0180	0	0,0180

Ακολούθως πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των τριών δειγμάτων με φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Σχήμα 4.7).

Η ασήμαντη φωτοκαταλυτική οξείδωση ήταν αναμενόμενη, καθώς όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.7, δεν υπάρχουν κορυφές μεγάλης έντασης στην περιοχή εμφάνισης του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα μεταξύ 3540-3020 cm⁻¹, 1645-1225 cm⁻¹ και στα 805 cm⁻¹ [29].



Σχήμα 4.7 Φάσματα FTIR των δειγμάτων του πειράματος XS2Mel2:2

Στο δείγμα CS2Mel (2:2), μεταξύ $530-430\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται ταλάντωση μεγαλύτερης έντασης σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα. Αυτή η τροποποίηση του συγκεκριμένου δείγματος, είναι πιθανόν να οφείλεται στη θέρμανση του υλικού, καθώς όπως διαπιστώθηκε από τη θερμοδομετρία σάρωσης, είχε μεγαλύτερη απώλεια βάρους από το AS2 και το BS2.

Φαίνεται ότι η παρουσία της σμύριδας δεν ευνοεί τον πολυμερισμό της μελαμίνης σε αυτές τις θερμοκρασίες, η οποία πιθανότατα απομακρύνεται μέσω καύσης και ο σχηματισμός του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα είναι αδύνατος ή έστω ελάχιστος.

4.2.2 Ανάμιξη Σμύριδας με Μελαμίνη XS2Mel2:4

Στη δεύτερη πειραματική διαδικασία, παρασκευάστηκαν τρία διαφορετικά υλικά, από τα τρία δείγματα (AS2, BS2 και CS2), όπου έγινε ανάμιξη 2 g Σμύριδας με 4 g Μελαμίνης και ακολουθήθηκε η προαναφερόμενη διαδικασία παρασκευής. Οι ονομασίες που δόθηκαν στα δείγματα είναι:

- AS2Mel(2:4)
- BS2Mel(2:4)
- CS2Mel(2:4).

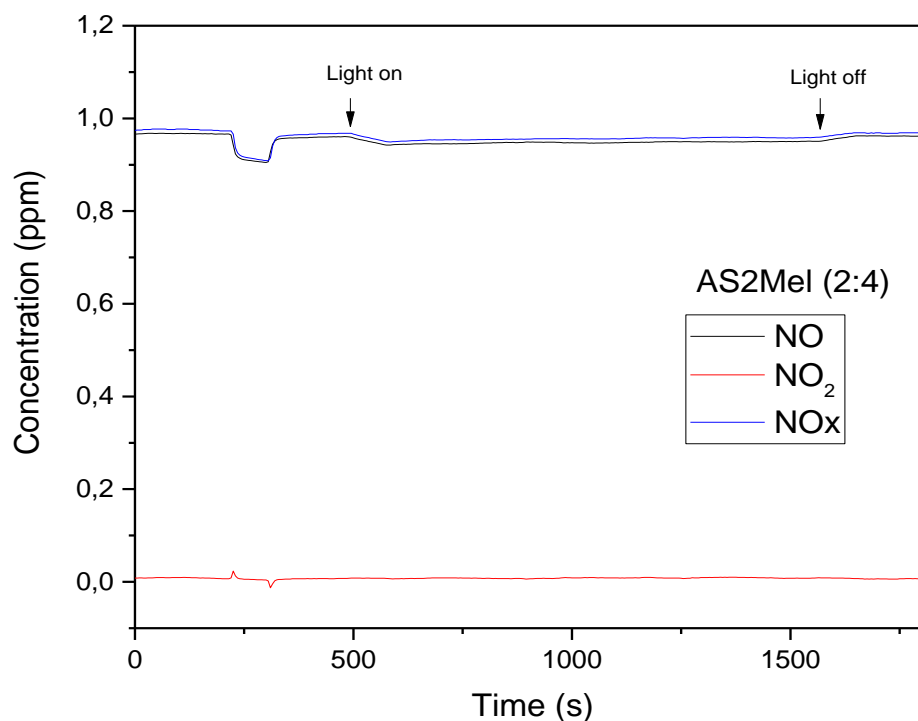
Το αρχικό βάρος των τριών υλικών, κατόπιν ζύγισης, ήταν 6,000 g για το κάθε δείγμα. Τα τρία υλικά που παρασκευάστηκαν ζυγίστηκαν μετά την 24 h θέρμανσή τους και οι τιμές που προέκυψαν ήταν 5,790 g για το δείγμα AS2Mel(2:4), 5,890 g για το δείγμα BS2Mel(2:4) και 5,832 g για το CS2Mel(2:4). Όπως στην πρώτη πειραματική διαδικασία, έτσι και στη δεύτερη, παρατηρήθηκε μικρή μείωση βάρους μετά τη θέρμανση στο πυραντήριο στους 60°C για 24h, ενώ αρκετά μεγαλύτερη μετά τη θέρμανση στο σωληνωτό φούρνο στους 520°C για 2h, καθώς το AS2Mel(2:4) ήταν 2,512 g, το δείγμα BS2Mel(2:4) ήταν 2,464 g και τέλος το CS2Mel(2:4) ήταν 2,390g. Όπως προκύπτει από τη θερμική ανάλυση της μελαμίνης και των τριών δειγμάτων σμύριδας, η απώλεια του βάρους των υλικών που προέκυψαν ήταν αναμενόμενη. Συνοπτικά το βάρος των τριών υλικών που προέκυψε, φαίνεται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3 Βάρος δειγμάτων πειράματος (XS2Mel2:4)

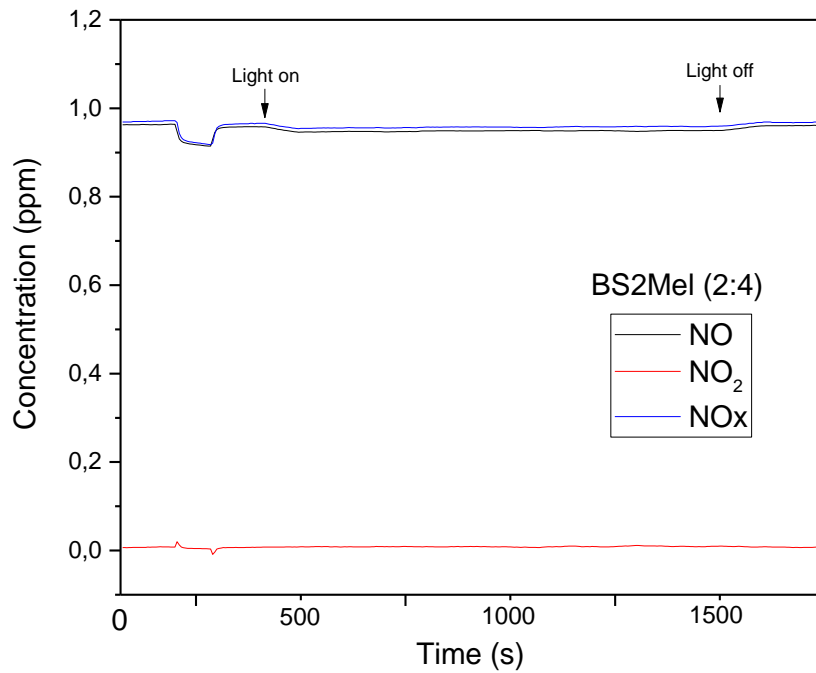
Όνομασία Δείγματος	Αρχικό βάρος	Βάρος 60°C/24h	Βάρος 520°C/2h
AS2Mel 2:4	6,000g	5,970g	2,512g
BS2Mel 2:4	6,000g	5,890g	2,464g
CS2Mel 2:4	6,000g	5,832g	2,390g

Στη συνέχεια τα τρία υλικά τοποθετήθηκαν σε ειδικό δειγματοφορέα (1,6 g από το καθένα) προκειμένου να αξιολογηθεί η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα (Σχήματα 4.8, 4.9 και 4.10).

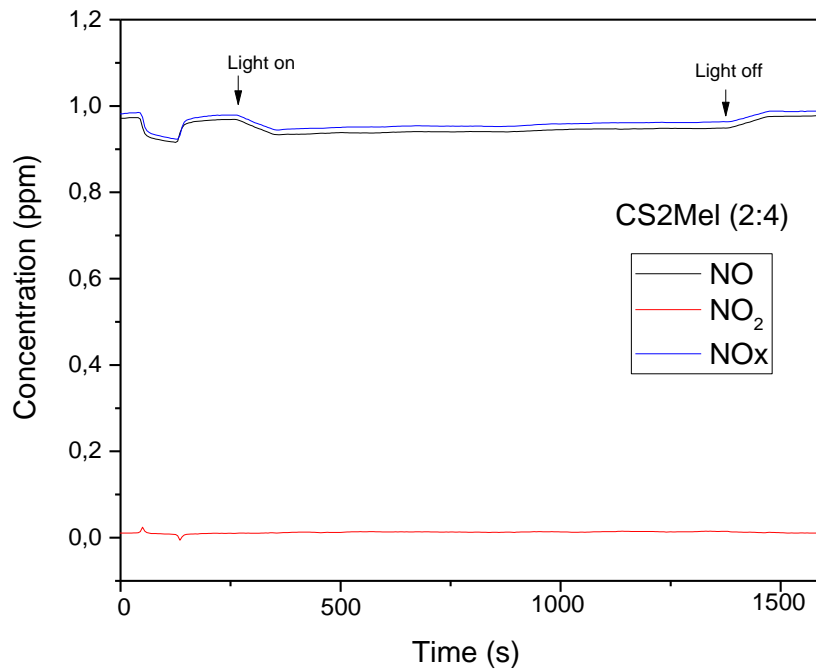
Τα τρία δείγματα έδειξαν όμοια συμπεριφορά κατά τη διέλευση του NO υπό συνθήκες σκότους. Κατόπιν έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία, παρατηρήθηκε μικρή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και στα τρία σύνθετα υλικά.



Σχήμα 4.8 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος AS2Mel (2:4)



Σχήμα 4.9 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος BS2Mel (2:4)



Σχήμα 4.10 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος CS2Mel (2:4)

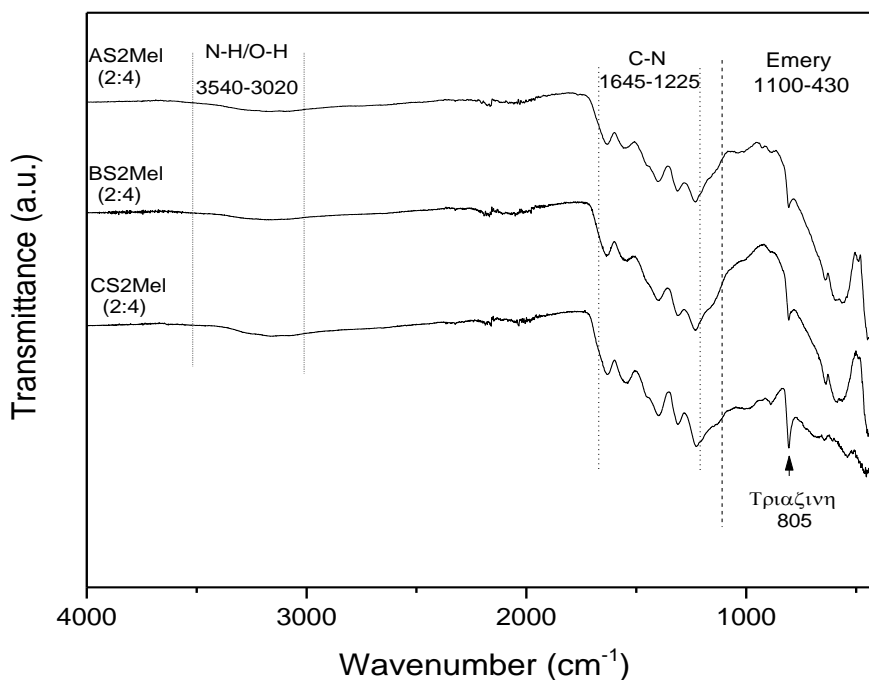
Στο δείγμα AS2Mel(2:4) παρατηρήθηκε μικρή οξείδωση κατά την έλευση της υπεριώδους ακτινοβολίας της τάξης των 0,0188 ppm, ενώ στο δείγμα BS2Mel(2:4) παρατηρήθηκε μικρότερη οξείδωση, 0,0144 ppm. Το δείγμα CS2Mel(2:4) παρουσίασε ελαφρώς αυξημένη οξείδωση, 0,0305 ppm, η οποία όμως κρίνεται ιδιαίτερα χαμηλή.

Αναλυτικά οι τιμές απεικονίζονται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων πειράματος XS2Mel2:4

Όνομασία Δείγματος	NO(UV) απομάκρυνση ppm	NO ₂ (UV) εκπομπή ppm	NOx(UV) απομάκρυνση ppm
AS2Mel 2:4	0,0180	0,0002	0,0180
BS2Mel 2:4	0,0139	0,0012	0,0144
CS2Mel 2:4	0,0324	0,0020	0,0305

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση φασματοσκοπίας υπερίθρου Fourier (FTIR), (Σχήμα 4.11).



Σχήμα 4.11 Φάσματα FTIR των δειγμάτων του πειράματος XS2Mel2:4

Πλέον είναι εμφανής η ύπαρξη του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα καθώς παρατηρούνται μικρής έντασης κορυφές μεταξύ 1645 έως 1225 cm^{-1} που είναι η περιοχή που χαρακτηρίζει την ύπαρξη γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα. Επίσης είναι εμφανής η ταλάντωση του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα στα 805 cm^{-1} καθώς και οι μικρότερες κορυφές μεταξύ 3540 έως 3020 cm^{-1} .

Όπως στην προηγούμενη πειραματική διεργασία, με αναλογία 2:2, έτσι και σε αυτήν, το δείγμα $CS_2MeI_{2:4}$ παρουσίασε διαφοροποίηση μεταξύ $530-430\text{ cm}^{-1}$ γεγονός που είναι πιθανόν να οφείλεται στη θέρμανση του υλικού.

Είναι προφανές ότι η αναλογία σμύριδας : μελαμίνης 2:4 επιτρέπει τον πολυμερισμό της μελαμίνης προς την δημιουργία μικρής έστω ποσότητας γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα στην επιφάνεια της σμύριδας.

4.2.3 Ανάμιξη Σμύριδας με Μελαμίνη $XS_2MeI_{1:10}$

Για την τρίτη πειραματική διαδικασία επιλέχθηκε η ανάμιξη 1 g των τριών δειγμάτων σμύριδας έναντι 10 g μελαμίνης. Η διαδικασία προετοιμασίας των τριών δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε όπως στις δύο προαναφερθείσες διαδικασίες. Οι ονομασίες που δόθηκαν στα τρία νέα δείγματα είναι:

- $AS_2MeI_{1:10}$
- $BS_2MeI_{1:10}$
- $CS_2MeI_{1:10}$.

Τα τρία υλικά με αρχικό βάρος $11,000\text{ g}$ έκαστο, ζυγίστηκαν κατόπιν της θέρμανσης των 24 h και βρέθηκαν να είναι $10,810\text{ g}$ το $AS_2MeI_{1:10}$, $10,880\text{ g}$ το $BS_2MeI_{1:10}$ και $9,780\text{ g}$ το $CS_2MeI_{1:10}$. Μετά τη θέρμανσή τους για 2 h στο σωληνωτό φούρνο το βάρος που προέκυψε είναι για το δείγμα $AS_2MeI_{1:10}$ στα $3,990\text{ g}$, για το δείγμα $BS_2MeI_{1:10}$ στα $3,920\text{ g}$ και για το δείγμα $CS_2MeI_{1:10}$ στα $4,065\text{ g}$.

Αναλυτικά οι τιμές απεικονίζονται στον Πίνακα 4.5.

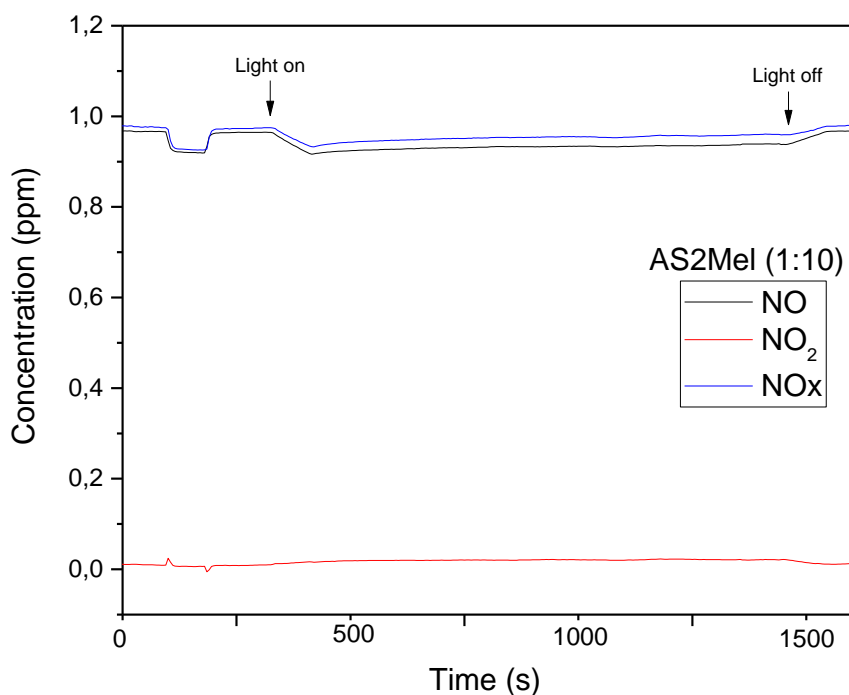
Πίνακας 4.5 Βάρος δειγμάτων πειράματος XS2Mel1:10

Όνομασία Δείγματος	Αρχικό βάρος	Βάρος 60°C/24h	Βάρος 520°C/2h
AS2Mel 1:10	11,000g	10,810g	3,990g
BS2Mel 1:10	11,000g	10,880g	3,920g
CS2Mel 1:10	11,000g	9,780g	4,065g

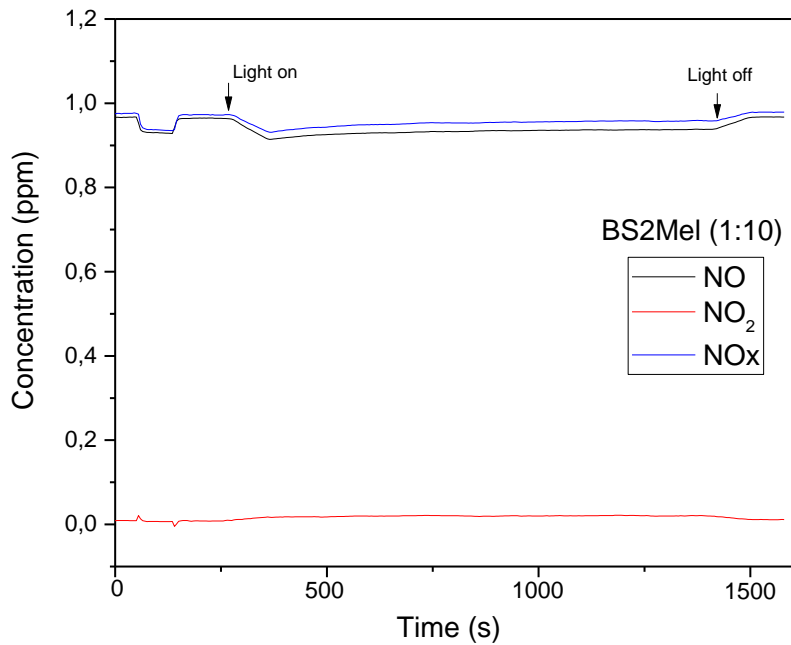
Ακολούθως τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον ειδικό δειγματοφορέα προκειμένου να αξιολογηθεί η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα.

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.12, 4.13 και 4.14, τα τρία δείγματα αυτής της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζουν εμφανώς αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με αυτά των δύο προηγούμενων πειραμάτων.

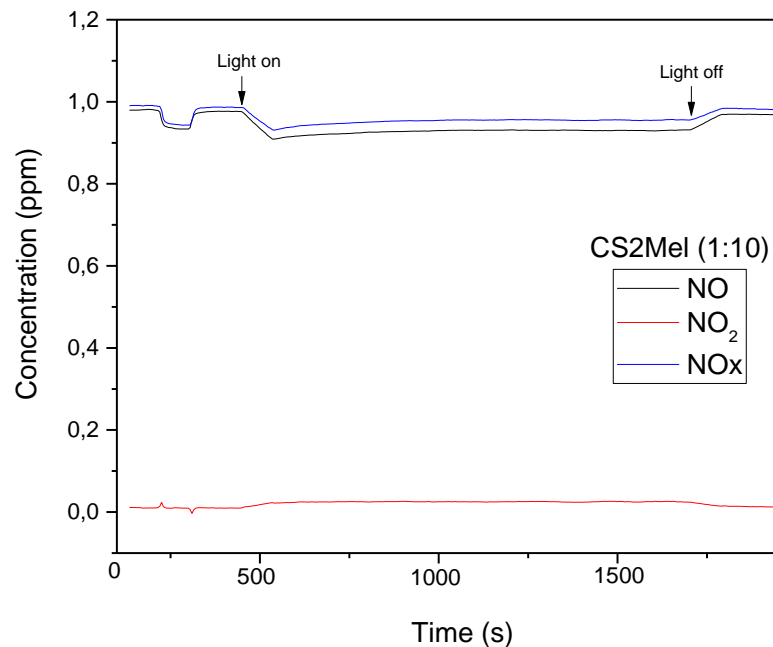
Το δείγμα CS2Mel1:10 παρουσιάζει αυξημένη φωτοκαταλυτική οξείδωση σε σχέση με τα δείγματα AS2Mel1:10 και BS2Mel1:10, γεγονός που είναι πιθανόν να οφείλεται στο μεγαλύτερο μέγεθος των κόκκων του σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα.



Σχήμα 4.12 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος AS2Mel (1:10)



Σχήμα 4.13 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος BS2Mel (1:10)



Σχήμα 4.14 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος CS2Mel (1:10)

Το δείγμα AS2Mel1:10 εμφανίζει μικρή φωτοκαταλυτική οξείδωση της τάξης των 0,0327 ppm, σχεδόν όμοια με αυτή του δείγματος BS2Mel1:10 στα 0,0308 ppm. Το δείγμα

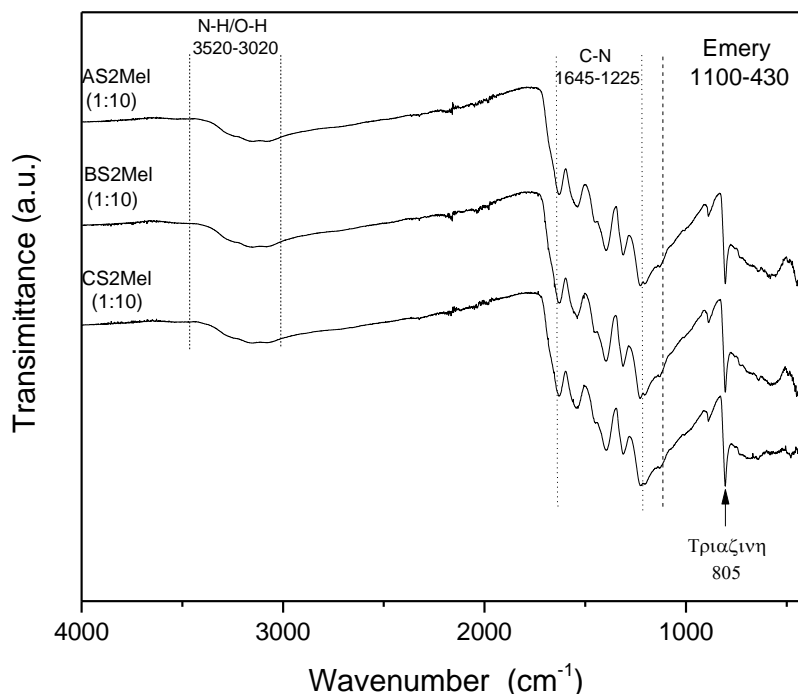
CS2Mel1:10 παρουσίασε μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική οξείδωση, η οποία ανέρχεται στα 0,0517 ppm.

Αναλυτικά οι τιμές απεικονίζονται στον Πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.6 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων πειράματος XS2Mel1:10

Όνομασία Δείγματος	NO(UV) απομάκρυνση ppm	NO ₂ (UV) εκπομπή ppm	NOx(UV) απομάκρυνση ppm
AS2Mel 1:10	0,0327	0,0087	0,0258
BS2Mel 1:10	0,0308	0,0106	0,0258
CS2Mel 1:10	0,0517	0,0156	0,0362

Κατόπιν ανάλυσης των τριών δειγμάτων μέσω φασματοσκοπίας υπέρυθρου Fourier (FTIR), (Σχήμα 4.15) παρατηρούνται κορυφές μεγαλύτερης έντασης κορυφές μεταξύ 1645 έως 1225 cm⁻¹ σε σχέση με τις προηγούμενες πειραματικές διεργασίες.



Σχήμα 4.15 Φάσματα FTIR των δειγμάτων του πειράματος XS2Mel1:10

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μεταξύ των φασμάτων των δειγμάτων AS2Mel1:10, BS2Mel1:10 και CS2Mel1:10, υπάρχει μεγάλη ομοιότητα, γεγονός που υποδεικνύει τον επαρκή

πολυμερισμό της μελαμίνης προς δημιουργία g-C₃N₄ στα δείγματα αυτά και την παρόμοια φωτοκαταλυτική δράση τους.

4.3 Ανάμιξη Σμύριδας με g-C₃N₄

Παρατηρώντας το DSC διάγραμμα θερμικής ανάλυσης (Σχήμα 4.2) από το οποίο προκύπτει ο πολυμερισμός της μελαμίνης και η δημιουργία g-C₃N₄, αλλά και τα διαγράμματα θερμικής ανάλυσης των τριών δειγμάτων σμύριδας (Σχήματα 3.13, 3.14 και 3.15) και λαμβάνοντας υπόψη το βάρος που προέκυψε μετά τη θέρμανση των δειγμάτων στους 520°C των τριών δειγμάτων, βλέπουμε ότι το βάρος που προκύπτει καθ' όλες τις πειραματικές διεργασίες είναι το αναμενόμενο (Πίνακες 4.1, 4.3, και 4.5).

Κατά τη θέρμανση των τριών δειγμάτων σμύριδας σε αυτήν τη θερμοκρασία, το βάρος μειώνεται κατά 1,32% στο δείγμα AS2, κατά 3,83% στο δείγμα BS2 και κατά 1,96% στο δείγμα CS2.

Αντίθετα κατά τη θέρμανση της μελαμίνης για πολυμερισμό και δημιουργία g-C₃N₄, η απώλεια βάρους που προκύπτει είναι της τάξης του 77,2%.

Επιπλέον τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, διαπιστώθηκε ότι είχαν ιδιαίτερα χαμηλές τιμές. Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν ένδειξη ότι πιθανός παράγοντας των χαμηλών τιμών φωτοκαταλυτικής οξειδωσης είναι η καταστροφή της μελαμίνης λόγω της οξειδωσής της παρουσία της σμύριδας. Αποφασίστηκε να γίνει σειρά πειραμάτων ανάμιξης δειγμάτων σμύριδας απευθείας με γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα g-C₃N₄.

Για την πειραματική διεργασία επιλέχθηκε η ανάμιξη τριών διαφορετικών ποσοτήτων σμύριδας, του δείγματος AS2 με g-C₃N₄. Η ονομασία που πήραν τα δείγματα περιείχε την ονομασία του δείγματος σμύριδας AS2, την ένδειξη C₃N₄ για το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα και τέλος την αναλογία των δύο υλικών σύμφωνα με το βάρος τους.

Τα προϊόντα που παρασκευάστηκαν είναι τα εξής:

- AS/C₃N₄ (1,6:0,4)
- AS/C₃N₄ (1,2:0,8)
- AS/C₃N₄ (1,0:1,0)

Για την προετοιμασία των τριών υλικών, αφού προηγήθηκε η ακριβής ζύγισή τους, τοποθετήθηκαν εντός γυάλινου ποτηριού ζέσεων με απιονισμένο νερό ποσότητας 30 mL. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε μικροκυματικό αναδευτήρα για 1 h. Μετά το τέλος της

ανάδευσης, τα τρία δείγματα τοποθετήθηκαν σε τριβλίο Petri και στη συνέχεια σε πυραντήριο για 24 h.

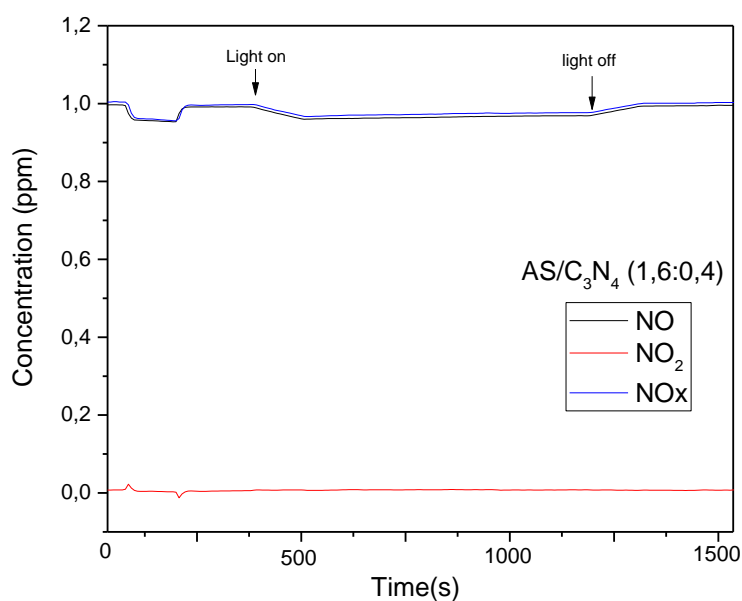
Ακολούθως, τα υλικά που προέκυψαν, τοποθετήθηκαν σε γουδί προκειμένου μέσω τριβής να διαχωριστούν τα όποια συσσωματώματα.

Μετά τη ζύγισή τους, το δείγμα AS/C₃N₄ (1,6:0,4) ήταν 1,908 g, το AS/C₃N₄ (1,2:0,8) ήταν 1,944 g και το AS/C₃N₄ (1,0:1,0) ήταν 1,967 g. (Πίνακας 4.7)

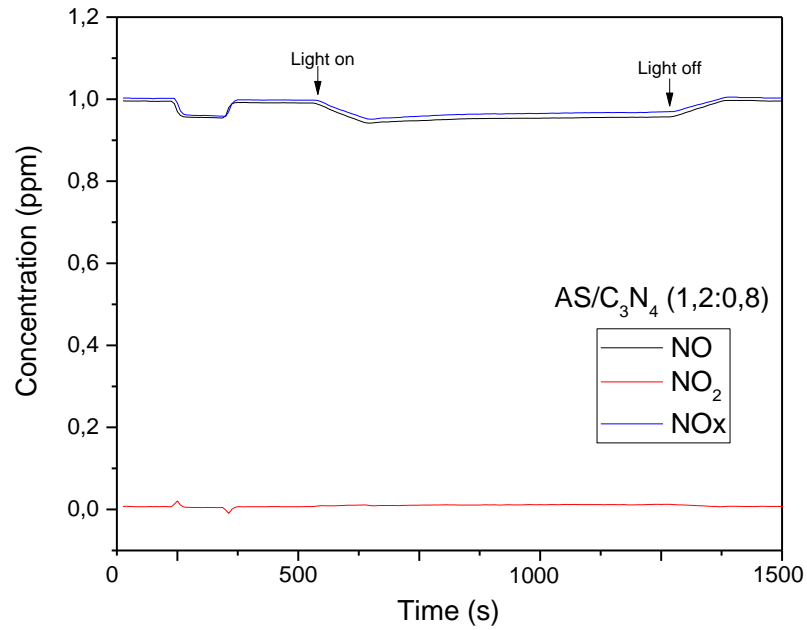
Πίνακας 4.7 Βάρος δειγμάτων ανάμιξης Σμύριδας με g-C₃N₄ AS/C₃N₄

Όνομασία Δείγματος	Αρχικό βάρος	Βάρος 60°C/24h
AS/C ₃ N ₄ (1,6:0,4)	2,000g	1,908g
AS/C ₃ N ₄ (1,2:0,8)	2,000g	1,944g
AS/C ₃ N ₄ (1,0:1,0)	2,000g	1,967g

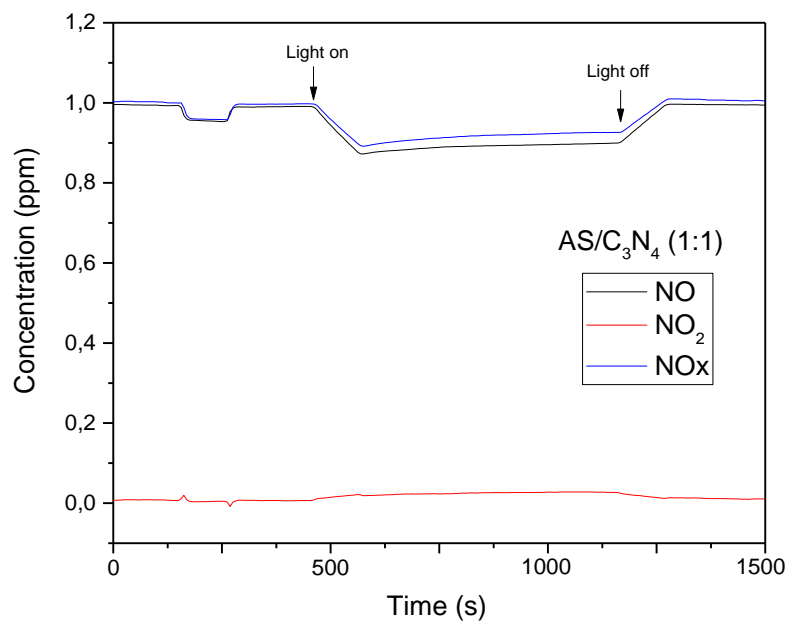
Στη συνέχεια 1,6 g από κάθε προϊόν τοποθετήθηκε εντός δειγματοφορέα προκειμένου να αξιολογηθεί η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των τριών υλικών που προέκυψαν όπως απεικονίζονται στα Σχήματα 4.16, 4.17 και 4.18.



Σχήμα 4.16 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος AS/C₃N₄ (1,6:0,4)



Σχήμα 4.17 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος AS/C₃N₄ (1,2:0,8)



Σχήμα 4.18 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος AS/C₃N₄ (1:1)

Όπως καταγράφεται στα σχήματα 4.16, 4.17 και 4.18 είναι εμφανής η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των προϊόντων που προέκυψαν από αυτήν την πειραματική διεργασία, και ειδικά το δείγμα AS/C₃N₄ (1:1) εμφανίζεται ως το πλέον δραστικό.

Τα τρία δείγματα παρουσίασαν προσρόφιση υπό σκότος σε συνήθη επίπεδα, ενώ με την έλευση της υπεριώδους ακτινοβολίας το AS/C₃N₄ (1,6:0,4) και το AS/C₃N₄ (1,2:0,8) εμφάνισαν μικρή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα με διαφορά μεταξύ τους μόλις 0,0095 ppm, ενώ το AS/C₃N₄ (1:1) είχε ιδιαίτερα υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα με ιδιαίτερα αξιοσημείωτα χαμηλή τιμή του NO₂.

Στον Πίνακα 4.8 παρατίθενται οι τιμές της προσρόφισης, της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των δειγμάτων της πειραματικής διεργασίας.

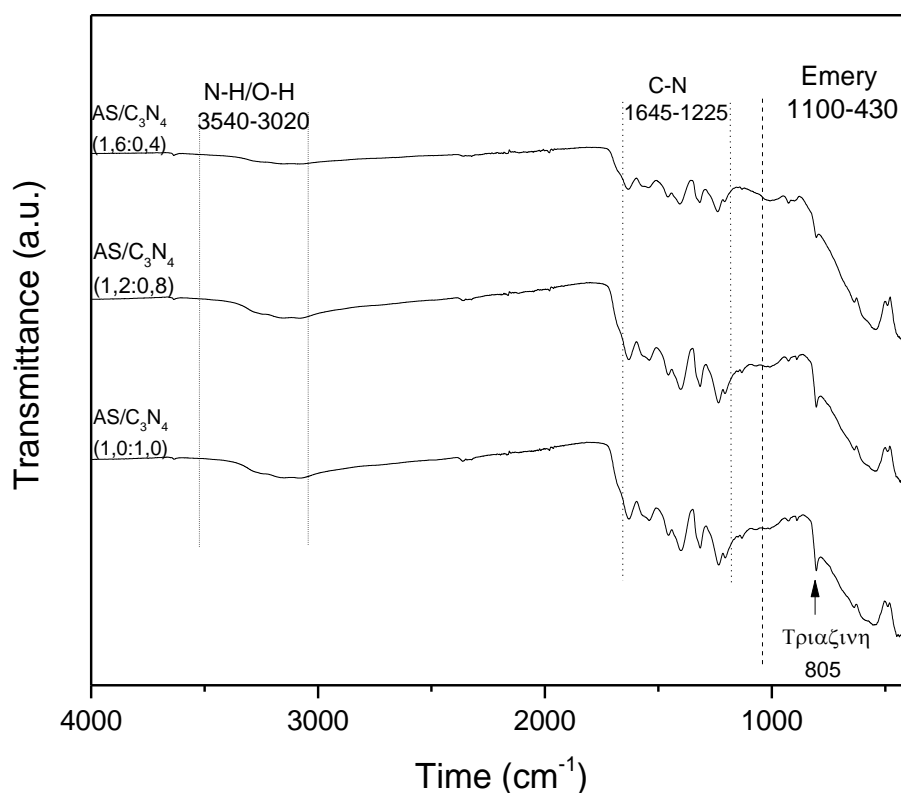
Πίνακας 4.8 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων ανάμιξης Σμύριδας με g-C₃N₄ AS/C₃N₄

Όνομασία Δείγματος	NO(UV) απομάκρυνση ppm	NO ₂ (UV) εκπομπή ppm	NOx(UV) απομάκρυνση ppm
AS/C ₃ N ₄ (1,6:0,4)	0,0336	0,0017	0,0319
AS/C ₃ N ₄ (1,2:0,8)	0,0431	0,0037	0,0374
AS/C ₃ N ₄ (1,0:1,0)	0,1037	0,0161	0,0853

Ακολούθησε χαρακτηρισμός των τριών δειγμάτων με τη μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας Fourier (FTIR).

Όπως προκύπτει από την απεικόνιση των δειγμάτων (Σχήμα 4.18), η περιοχή όπου εμφανίζουν δονήσεις τα μόρια που αποτελούν τη σμύριδα, παρέμεινε όπως ήταν στην αρχική μορφή των πλυμένων δειγμάτων.

Παρατηρείται ότι είναι ιδιαίτερα εμφανής η παρουσία του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα (g-C₃N₄), καθώς εμφανίζονται μεγάλης έντασης κορυφές μεταξύ 3540 – 3020 cm⁻¹, 1645 – 1225 cm⁻¹ και στα 805 cm⁻¹ που είναι η περιοχή που εμφανίζονται οι δονήσεις του.



Σχήμα 4.18 Φάσματα FTIR των δειγμάτων AS/C_3N_4

Επίσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.18, τα δείγματα με την μεγαλύτερη ποσότητα γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα παρουσιάζουν μεγαλύτερης έντασης κορυφές, γεγονός που επιβεβαιώνει την καλύτερη φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα.

Η σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των δειγμάτων (σχήματα 4.16, 4.17 και 4.18) και των FTIR φασμάτων (σχήμα 4.18) υποδεικνύει ότι η φωτοκαταλυτική δράση των σύνθετων υλικών είναι μεγαλύτερη στα δείγματα που εμφανίζονται οι ισχυρότερες δονήσεις, και προφανώς η μεγαλύτερη συγκέντρωση του $g-C_3N_4$.

Από τα παραπάνω γίνεται προφανές ότι η ανάμιξη της Σύμριδας ως φορέα με ήδη έτοιμο φωτοκαταλύτη $g-C_3N_4$, οδηγεί στην σύνθεση σύνθετου υλικού με ικανή φωτοκαταλυτική δράση για οξείδωση του NO.

5 Επεξεργασία σύριδας με HCl

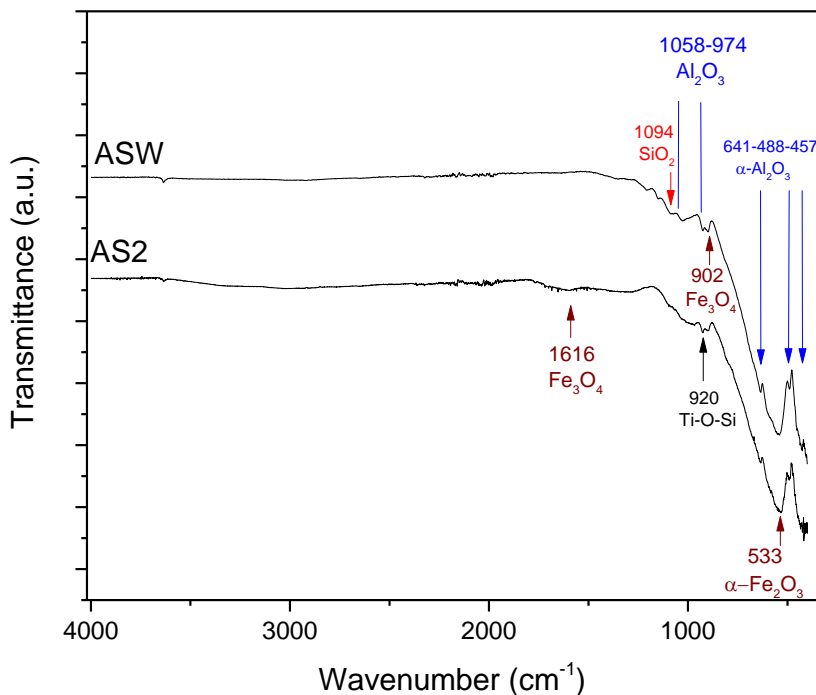
Σε συνέχεια, επιλέχθηκε το δείγμα AS2 προκειμένου να υποστεί επεξεργασία με τη χρήση HCl για απομάκρυνση των οξειδίων στοιχείων μεταπτώσεως που ενδεχομένως δηλητηριάζουν τον καταλύτη κατά την διεργασία της έψησης σε υψηλές θερμοκρασίες.

Για την επεξεργασία του δείγματος AS2 με HCl, χρησιμοποιήθηκε γυάλινο δοχείο ζέσεως, στο οποίο εναποτέθηκαν 10 g δείγματος AS2 εντός 100 mL HCl 5M όπου τέθηκαν υπό ανάδευση για 6 h.

Το υλικό που προέκυψε μετά την έκλουση με απιονισμένο νερό, τοποθετήθηκε σε τριβλίο Petri και στη συνέχεια σε πυραντήριο στους 60 °C για 24 h. Ακολούθως με τη χρήση γουδιού πραγματοποιήθηκε τρίψιμο του υλικού για να επιτευχθεί καλύτερη κατανομή των κόκκων.

Η επεξεργασμένη με HCl σύριδα ονομάστηκε ASW και ακολούθησε ο χαρακτηρισμός της με υπέρυθρη φασματοσκοπία Fourier (FTIR), με περιθλασιμετρία ακτινών-X (XRD), αξιολογήθηκε η φωτοκαταλυτική της δραστηριότητα και τέλος με φασματομετρία διάχυτης ανάκλασης.

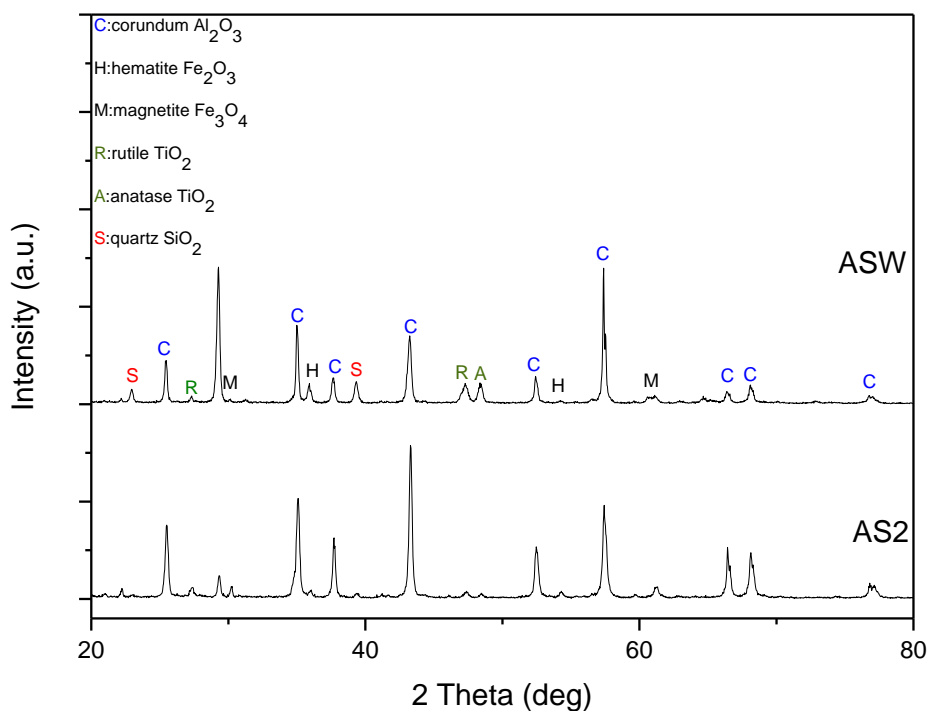
Στον χαρακτηρισμό με FTIR (Σχήμα 5.1) παρατηρείται ότι τα δείγματα ASW και AS2 εμφανίζουν όμοια εικόνα από τα 1100 έως τα 400 cm^{-1} .



Σχήμα 5.1 Φάσματα FTIR Δειγμάτων ASW και AS2

Το ASW εμφανίζει μικρής έντασης δονήσεις μεταξύ 1500 με 1100 cm^{-1} , ενώ δεν εμφανίζεται καμία δόνηση από τα 1500 cm^{-1} και πάνω. Παρατηρούνται δονήσεις μικρής έντασης στα 920 cm^{-1} όπου είναι χαρακτηριστικό σημείο δόνησης Ti-O-Si [76] και στα 902 cm^{-1} λόγω της ύπαρξης μαγνητίτη [77]. Όπως προκύπτει, κατά την τροποποίηση της σμύριδας με HCl, δεν υπήρξε κάποια μεταβολή στην περιοχή που εμφανίζει δονήσεις το κορούνδιο και τα οξείδια του σιδήρου. Ωστόσο εμφανίζονται μικρής έντασης δονήσεις (μεγαλύτερες από το αρχικό δείγμα) μεταξύ 1058 με 974 cm^{-1} , οι οποίες απεικονίζουν την ύπαρξη αλουμίνας (Al_2O_3). Στο αρχικό δείγμα εμφανίζεται δόνηση μικρής έντασης στα 1616 cm^{-1} που αποτελεί σημείο ταλάντωσης του μαγνητίτη, η οποία δεν είναι εμφανής στο τροποποιημένο δείγμα λόγω της αποκόλλησης κάποιων μορίων από την ενεργοποίηση με το HCl.

Στην απεικόνιση περιθλασιμετρίας ακτινών-X (XRD) (Σχήμα 5.2) παρατηρούνται όμοιες κορυφές μεταξύ του δείγματος ASW που ενεργοποιήθηκε με HCl σε σχέση με το αρχικό δείγμα AS2. Ωστόσο αυτό που παρατηρείται είναι ότι κάποιες κορυφές παρουσίασαν αυξημένο ύψος, ενώ κάποιες άλλες χαμηλότερο.



Σχήμα 5.2 Διαγράμματα XRD των δειγμάτων ASW και AS2

Αυξημένη ένταση παρατηρείται στις 28° και 38.8° (2θ) όπου είναι κορυφές που παρουσιάζουν την ύπαρξη του οξειδίου του πυριτίου (pdf:32-d993/65-0466 {SiO₂}) Στις 36° και 46,8° (2θ) παρατηρούνται κορυφές με ένδειξη ύπαρξης ρουτιλίου (pdf: 85-0554 {TiO₉₃₆₀₂ Rutile}) και στις 47.7° (2θ) παρατηρείται μία επίσης αυξημένης έντασης κορυφή με την ένδειξη ύπαρξης ανατάση (pdf: 73-1674 {TiO₂ Anatase}).

Μειωμένης έντασης κορυφές σε σχέση με το αρχικό δείγμα παρουσιάζει το κορούνδιο, αλλά παραμένουν σε υψηλά επίπεδα καθώς αποτελεί το κύριο συστατικό της σμύριδας. Οι κορυφές που παρουσίασαν μειωμένη έντασης είναι στις 25.7°, 35°, 37.8°, 43.5°, 52.5°, 66.5 και 68.2° (2θ).

Επίσης μειωμένης έντασης κορυφές παρατηρήθηκαν για τα οξείδια του σιδήρου στις 30.2° και 54° (2θ).

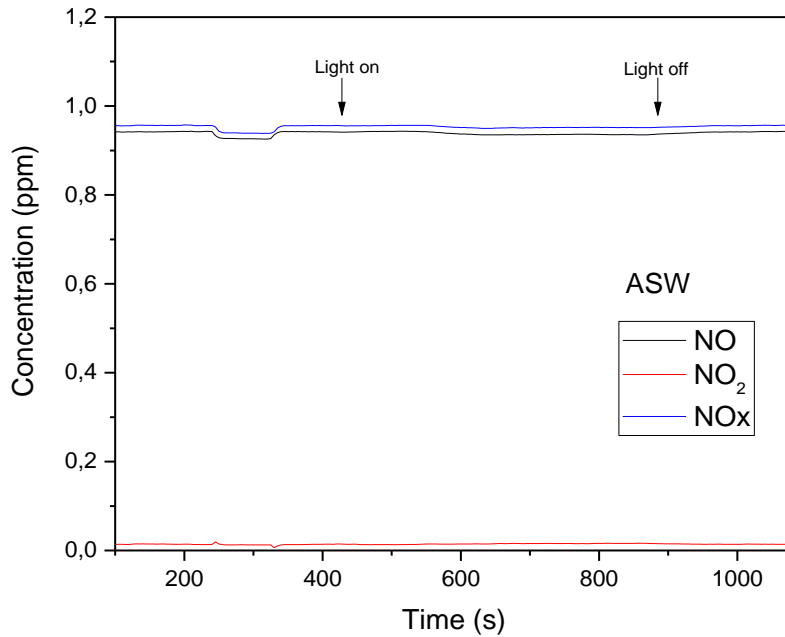
Στη συνέχεια 1,600g δείγματος ASW τοποθετήθηκαν εντός δειγματοφορέα προκειμένου να αξιολογηθεί η φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 5.3, η προσρόφηση NO_x σε σκότος που εμφάνισε το ASW ήταν στα 0,0170 ppm, ενώ με την έλευση της υπεριώδους ακτινοβολίας, η φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα περιορίστηκε στα 0,0061 ppm με μηδενικό NO₂. Αναλυτικά οι τιμές που προέκυψαν από την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του δείγματος ASW, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1

Πίνακας 5.1 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων πειράματος ASW

Όνομασία Δείγματος	NO(UV) απομάκρυνση ppm	NO ₂ (UV) εκπομπή ppm	NO _x (UV) απομάκρυνση ppm
ASW	0,0062	0	0,0061

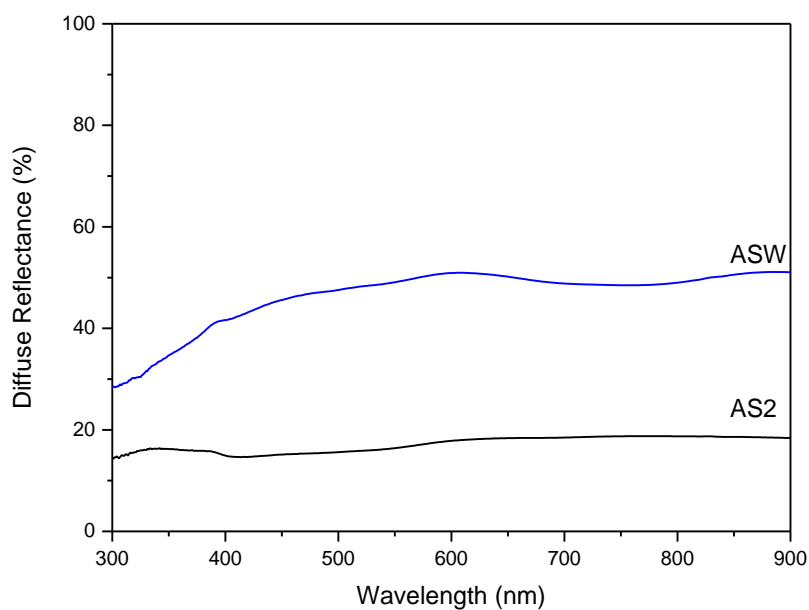
Κατά την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του δείγματος ASW, διαπιστώθηκε πολύ μικρή προσρόφηση υπό συνθήκες σκότους, ενώ με την έλευση της υπεριώδους ακτινοβολίας, το δείγμα δεν παρουσίασε φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.



Σχήμα 5.3 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος ASW

Σε συνέχεια των διεργασιών χαρακτηρισμού του τροποποιημένου δείγματος με HCl, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης ορατού – υπεριώδους (UV-Vis spectroscopy).

Το φάσμα διάχυτης ανάκλασης για το δείγμα ASW απεικονίζεται στο σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.4 Φάσμα διάχυτης ανάκλασης δειγμάτων AS2-ASW

Η επεξεργασία του AS2 με οξύ, η οποία δίνει το δείγμα ASW, οδήγησε στην αύξηση της ανάκλασης σε όλο το φάσμα (300-900 nm), κάτι το οποίο παρατηρήθηκε και με την αλλαγή του χρώματος από καφέ σε ανοιχτό γκρι.

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης, της επεξεργασμένης με HCl σμύριδας, με την τεχνική της Φθορισμετρίας ακτινών-X (XRF) διαπιστώθηκε ότι υπήρξε μεταβολή στην ποσότητα των κύριων ατόμων που αποτελούν τη σύνθεση της σμύριδας (Πίνακας 5.2).

Πίνακας 5.2 Ανάλυση XRF δειγμάτων σμύριδας AS2 και ASW

SAMPLE NAME	AS2 (wt%)	ASW (wt%)
BAL	57,720	65,506
Al	20,832	26,703
Fe	15,630	1,353
Si	2,012	3,013
Ti	1,903	2,249
Ca	0,869	0,348
K	0,042	0,059
P	0,142	0,103
S	0,017	0,031
V	0,068	0,041
Cr	0,059	0,034
Ni	0,040	<LOD
Sn	0,005	<LOD
Cu	0,034	<LOD
Sr	0,005	0,004
Bi	0,006	0,006
Nb	0,008	0,013
Zn	0,037	0,059
As	0,002	0,003
Mg	<LOD	0,467
Pb	0,004	<LOD
Mn	0,065	<LOD
Zr	<LOD	0,002

Μετά την επεξεργασία της σμύριδας με HCl, διαπιστώθηκε μείωση της ποσότητας του σιδήρου (Fe) κατά δεκατέσσερις ποσοστιαίες μονάδες κατά βάρος. Το ποσοστό κατά βάρος του πυριτίου (Si) και του τιτανίου (Ti) παρουσίασαν μικρή αύξηση, ενώ το αργίλιο (Al) αυξήθηκε κατά έξι ποσοστιαίες μονάδες κατά βάρος. Τέλος, η ποσότητα των μη ανιχνεύσιμων ατόμων (BAL) με την ανάλυση XRF, αυξήθηκε κατά οκτώ ποσοστιαίες μονάδες κατά βάρος. Η ποσοστιαία αύξηση των χημικών στοιχείων που προέκυψε, οφείλεται στην απομάκρυνση του σιδήρου που επήλθε από την επεξεργασία με το HCl.

5.1 Ανάμιξη δειγμάτων ASW με Μελαμίνη

Σε συνέχεια των πειραματικών διεργασιών, επιλέχθηκε να γίνει ανάμιξη του δείγματος ASW με μελαμίνη 99% C₃H₆N₆, για την παρασκευή του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα. Τα υλικά τοποθετήθηκαν σε ειδικό δοχείο με 50 mL απιονιτισμένο νερό. Στη συνέχεια έγινε ανάδευση των υλικών σε αναδευτήρα μικροκυμάτων για 1h και μετά τοποθετήθηκαν σε τριβλίο Petri προκειμένου να μείνουν για 24h σε πυραντήριο στους 60 °C.

Τα αναμιγμένα υλικά, τοποθετήθηκαν σε ανοιχτό χωνευτήριο αλουμίνιας και τοποθετήθηκαν σε σωληνωτό φούρνο. Προκειμένου να επιτευχθεί αδρανής ατμόσφαιρα, ρυθμίστηκε ροή αργού 100 mL/min. Ο φούρνος ρυθμίστηκε να αυξάνεται η θερμοκρασία με ρυθμό 20 °C/min στους 520 °C με χρονική διάρκεια τις δύο ώρες παρουσίας αργού 100 mL/min. Κατόπιν ολοκλήρωσης της θέρμανσης των δύο υλικών, ακολούθησε η μείωση της θερμοκρασίας, με ρυθμό 20 °C/min.

Στη συνέχεια το μίγμα των υλικών τοποθετήθηκε σε κεραμικό γουδί, προκειμένου μέσω τριβής να διαλυθούν τα όποια συσσωματώματα. Ακολούθως, το υλικό ζυγίστηκε, έγινε έλεγχος φωτοκαταλυτικής οξειδωσης NO_x και χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω FTIR.

Η ονομασία που δόθηκε στα υλικά προς μελέτη, περιέχει το όνομα του δείγματος (ASW), το υλικό με το οποίο έγινε πρόσμιξη (Mel για τη Μελαμίνη) και στη συνέχεια ο αριθμός γραμμαρίων για το κάθε ένα (πχ για ASWMel 2:2 αφορά 2 g δείγματος ASW με 2 g Μελαμίνης). Τα τρία δείγματα που παρασκευάστηκαν για την πειραματική διεργασία, είχαν τις ακόλουθες ονομασίες:

- ASWMel (2:2)
- ASWMel (2:4)
- ASWMel (1:10)

Οι ποσότητες του ASW και της μελαμίνης, επιλέχθηκαν βάσει των πειραματικών διεργασιών που έγιναν στο Κεφάλαιο 3. Για το πρώτο πείραμα με ενεργοποιημένη σμύριδα με HCl, έγινε ανάμιξη 2 g δείγματος ASW με 2 g Melamine, για το δεύτερο 2 g ASW με 4 g Melamine και για το τρίτο 1 g ASW με 10 g Melamine.

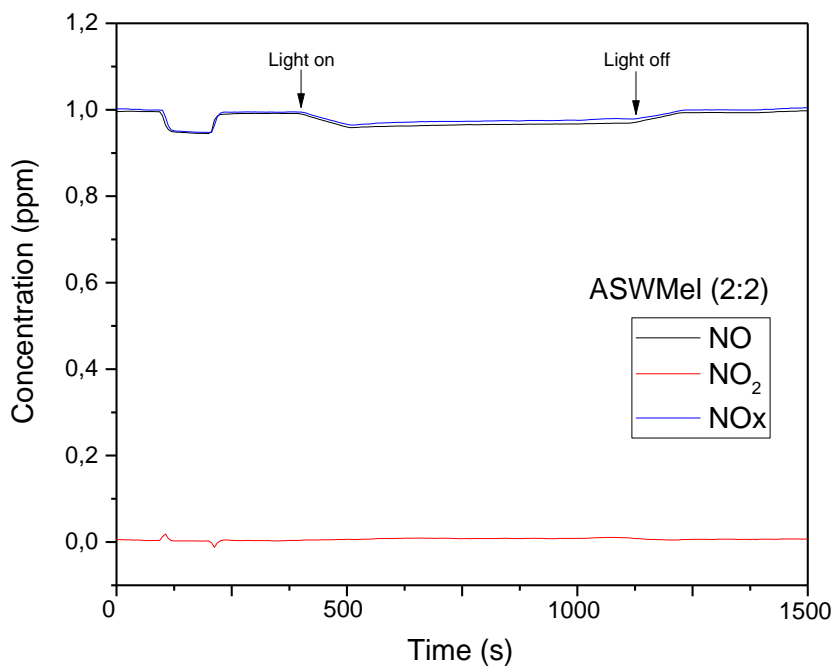
Κατόπιν ολοκλήρωσης της θέρμανσης σε πυραντήριο για 24 h και σε σωληνωτό φούρνο για 2 h, το βάρος των υλικών που προέκυψε παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.3. Όπως στις προηγούμενες πειραματικές διεργασίες, έτσι και σε αυτήν, παρατηρείται μικρή μείωση του

βάρους των τριών δειγμάτων κατά την 24 h θέρμανση στους 60 °C με το ASWMeI(2:2) να φθάνει 3,753 g από τα 4,000 g, το ASWMeI(2:4) να φθάνει τα 5,900 g από τα 6,000 g και το ASWMeI(1:10) να φθάνει τα 10,800 g από τα 11,000 g. Όπως ήταν αναμενόμενο, αρκετά μεγαλύτερη ήταν η μείωση του βάρους τους μετά τη θέρμανση στους 520 °C για 2 h. Το ASWMeI(2:2) ζυγίστηκε 2,260 g, το ASWMeI(2:4) στα 2,641 g και το ASWMeI(1:10) στα 2,297 g.

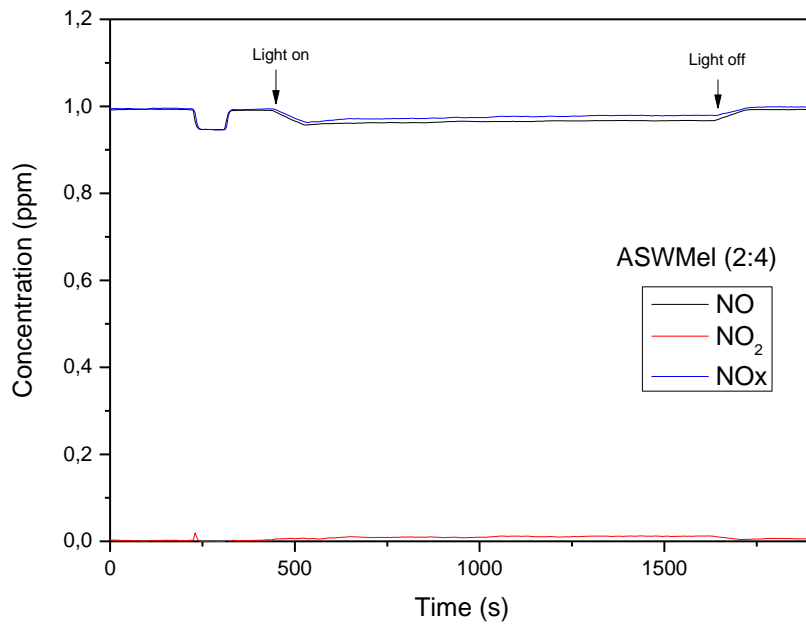
Πίνακας 5.3 Βάρος Δειγμάτων πειράματος ASWMeI

Όνομασία Δείγματος	Αρχικό βάρος	Βάρος 60°C/24h	Βάρος 520°C/2h
ASWMeI 2:2	4,000g	3,753g	2,260g
ASWMeI 2:4	6,000g	5,900g	2,641g
ASWMeI 1:10	11,000g	10,800g	2,297g

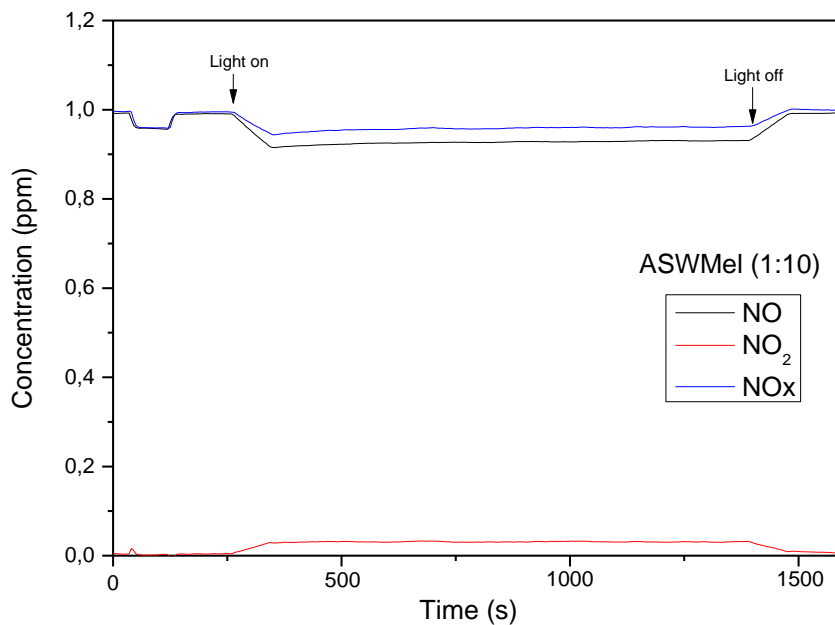
Στη συνέχεια 1,600 g από το κάθε προϊόν που προέκυψε, τοποθετήθηκε σε δειγματοφορέα προκειμένου να αξιολογηθεί η φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα. Η απεικόνιση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των ASWMeI (2:2), ASWMeI (2:4) και ASWMeI (1:10) φαίνεται στα Σχήματα 5.5, 5.6 και 5.7 αντίστοιχα.



Σχήμα 5.5 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος ASWMeI 2:2



Σχήμα 5.6 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος ASWMeI 2:4



Σχήμα 5.7 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος ASWMeI 1:10

Τα τρία δείγματα έδειξαν την αναμενόμενη προσρόφηση υπό συνθήκες σκότους, με τα δείγματα ASWMeI(2:2) και ASWMeI(2:4) να είναι στα 0,0469 ppm ενώ το ASWMeI(1:10) στα 0,0393 ppm. Το δείγμα ASWMeI(2:2) παρουσίασε μικρή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα 0,0336ppm, αλλά υψηλότερη σε σχέση με το δείγμα AS2MeI(2:4) το οποίο είχε 0,0300 ppm. Το τρίτο δείγμα έδειξε καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, η οποία ήταν στα 0,0692 ppm. Τα δύο πρώτα δείγματα παρουσίασαν σχεδόν μηδενικό NO₂ σε αντίθεση με το ASWMeI(1:10) το οποίο ήταν στα 0,0260 ppm.

Αναλυτικά οι τιμές που προέκυψαν από την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας της πειραματικής διεργασίας για τα δείγματα ASWMeI, παρατίθενται στον Πίνακα 5.4.

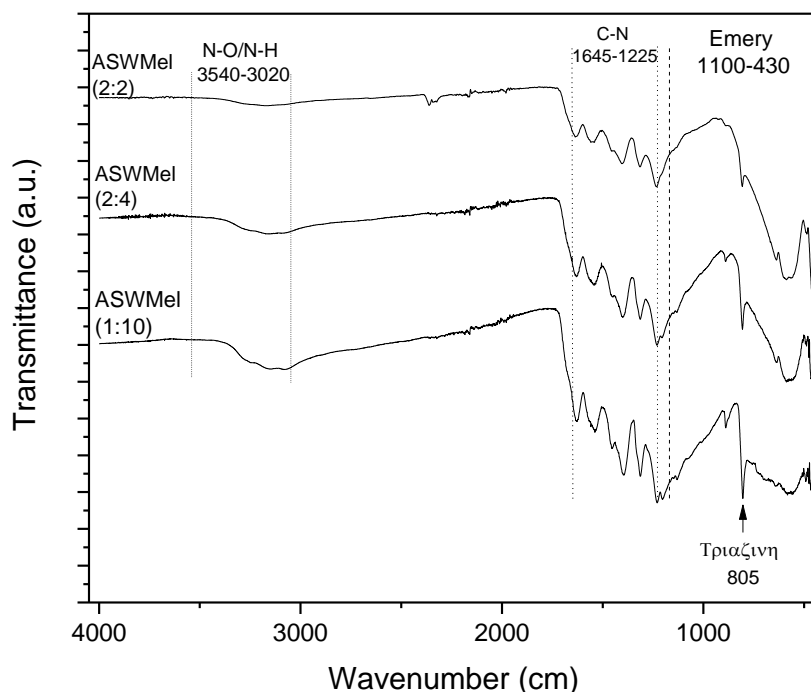
Πίνακας 5.4 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων πειράματος ASWMeI

Όνομασία Δείγματος	NO(UV) απομάκρυνση ppm	NO ₂ (UV) εκπομπή ppm	NO _x (UV) απομάκρυνση ppm
ASWMeI (2:2)	0,0336	0,0017	0,0319
ASWMeI (2:4)	0,0300	0,0006	0,0208
ASWMeI (1:10)	0,0692	0,0260	0,0395

Στη συνέχεια της πειραματικής διεργασίας πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των τριών δειγμάτων με τη μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας Fourier (FTIR).

Όπως προκύπτει από την απεικόνιση των δειγμάτων (Σχήμα 5.8), η περιοχή όπου εμφανίζονται δονήσεις τα μόρια που αποτελούν τη σύριδα, παρέμεινε όπως ήταν στην αρχική του μορφή το επεξεργασμένο δείγμα με οξύ.

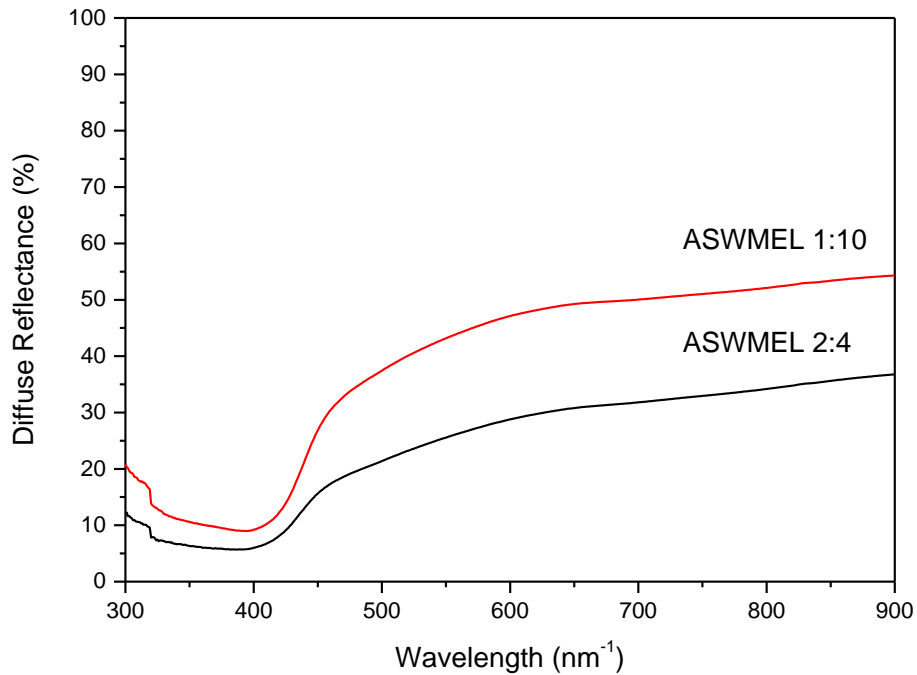
Η παρουσία του γραφίτικού νιτριδίου του άνθρακα (g- C₃N₄) είναι ιδιαίτερα εμφανής, καθώς εμφανίζονται μεγάλης έντασης κορυφές μεταξύ 3540 – 3020 cm⁻¹, 1645 – 1225 cm⁻¹ και στα 805 cm⁻¹ που είναι η περιοχή που χαρακτηρίζει την ύπαρξη του.



Σχήμα 5.8 Φάσματα FTIR Δειγμάτων ASWMel

Το υλικό με την περισσότερη ποσότητα μελαμίνης ASWMel (1:10), παρουσιάζει μεγαλύτερη ένταση κορυφών, γεγονός που δικαιολογεί την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά με μικρότερη περιεκτικότητα σε μελαμίνη.

Τα δείγματα AS2Mel(2:4) και AS2Mel(1:10) υποβλήθηκαν σε φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης προκειμένου να αξιολογηθεί η απορρόφησή στο φάσμα υπέρυθρου ορατού (Σχήμα 5.9). Μετά την επεξεργασία του δείγματος ASW με μελαμίνη (και το σχηματισμό $g-C_3N_4$) η καμπύλη εμφάνισε απότομη απορρόφηση στην περιοχή των 400-450 nm, η οποία οφείλεται στην παρουσία του φωτοκαταλυτικού υλικού $g-C_3N_4$. Όπως παρατηρείται, το φαινόμενο ήταν πιο έντονο για το δείγμα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε $g-C_3N_4$ (δείγμα ASWMEEL 1:10).



Σχήμα 5.9 Φάσμα διάχυτης ανάκλασης δειγμάτων ASWMel (2:4, 1:10)

Συνολικά, τα σύνθετα υλικά αναμένεται να εμφανίσουν φωτοκαταλυτική δραστηριότητα κατά την απομάκρυνση των NO_x , σε αντίθεση με το αρχικό ορυκτό το οποίο συνεισφέρει ως υπόστρωμα εναπόθεσης του $g-C_3N_4$ μειώνοντας έτσι την απαιτούμενη ποσότητα σε φωτοκαταλυτικό υλικό.

5.2 Ανάμιξη δειγμάτων ASW με g-C₃N₄

Η επόμενη πειραματική διεργασία πραγματοποιείται σε αντιστοιχία των πειραμάτων του Κεφαλαίου 4.3, αλλά αυτή τη φορά με τη χρήση επεξεργασμένης σμύριδας με HCl και απευθείας γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα.

Για την πειραματική διεργασία επιλέχθηκε η ανάμιξη τριών διαφορετικών ποσοτήτων σμύριδας, του δείγματος ASW με g-C₃N₄. Η ονομασία που πήραν τα δείγματα περιείχε την ονομασία του δείγματος σμύριδας ASW, την ένδειξη C₃N₄ για το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα και τέλος την αναλογία των δύο υλικών σύμφωνα με το βάρος τους.

Τα προϊόντα που παρασκευάστηκαν είναι τα εξής:

- ASW/C₃N₄ (1,6:0,4)
- ASW/C₃N₄ (1,2:0,8)
- ASW/C₃N₄ (1,0:1,0)

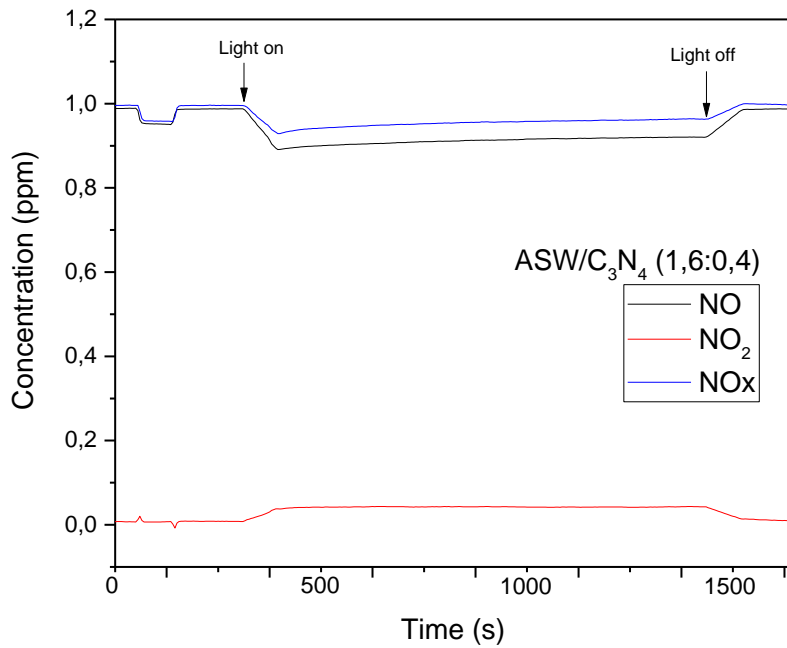
Για την προετοιμασία των τριών υλικών, εφόσον προηγήθηκε η ακριβής ζύγισή τους, τοποθετήθηκαν εντός γυάλινου ποτηριού ζέσεων με απιονισμένο νερό ποσότητας 30 mL. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε μικροκυματικό αναδευτήρα για 1 h. Μετά το τέλος της ανάδευσης, τα τρία δείγματα τοποθετήθηκαν σε τριβλίο Petri και στη συνέχεια σε πυραντήριο για 24 h. Ακολούθως, τα υλικά που προέκυψαν, τοποθετήθηκαν σε γουδί προκειμένου μέσω τριβής να διασπαστούν τα όποια συσσωματώματα.

Μετά τη ζύγισή τους, το δείγμα ASW/C₃N₄ (1,6:0,4) ήταν 1,908 g, το ASW/C₃N₄ (1,2:0,8) ήταν 1,944 g και το ASW/C₃N₄ (1,0:1,0) ήταν 1,967 g. (Πίνακας 5.5)

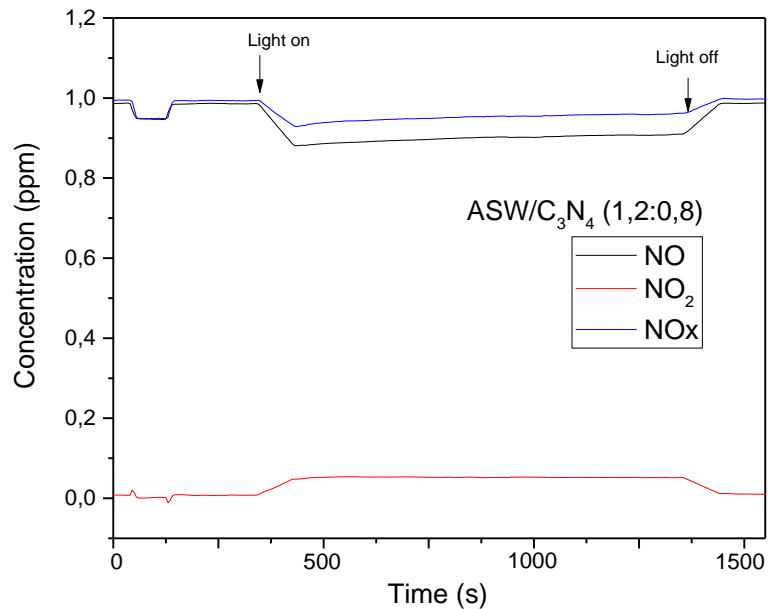
Πίνακας 5.5 Βάρος δειγμάτων πειράματος ASW/C₃N₄

Ονομασία Δείγματος	Αρχικό βάρος	Βάρος 60°C/24h
ASW/C ₃ N ₄ (1,6:0,4)	2,000g	1,996g
ASW/C ₃ N ₄ (1,2:0,8)	2,000g	1,960g
ASW/C ₃ N ₄ (1,0:1,0)	2,000g	1,954g

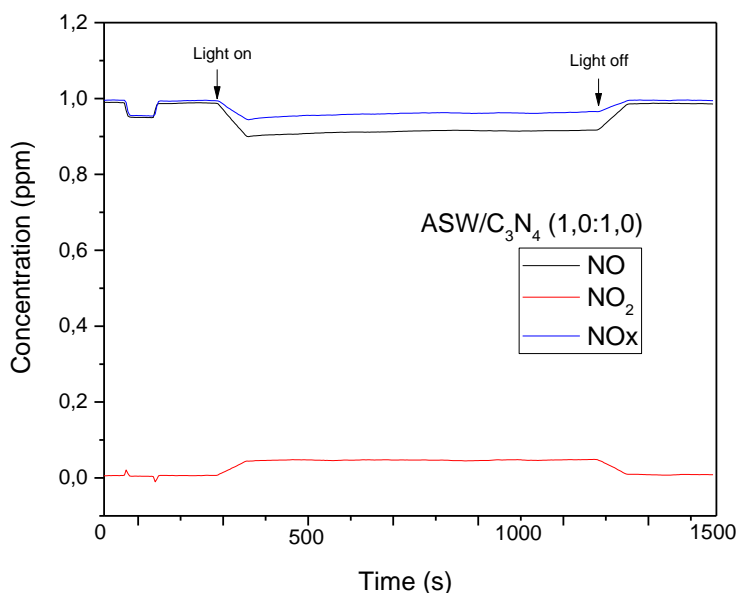
Στη συνέχεια 1,6 g από κάθε προϊόν τοποθετήθηκε εντός δειγματοφορέα προκειμένου να αξιολογηθεί η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των τριών υλικών που προέκυψαν όπως απεικονίζονται στα Σχήματα 5.10, 5.11 και 5.12.



Σχήμα 5.10 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος ASWC₃N₄ 1,6:0,4



Σχήμα 5.11 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος ASWC₃N₄ 1,2:0,8



Σχήμα 5.12 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δείγματος ASWC₃N₄ 1,0:1,0

Όπως προκύπτει από την απεικόνιση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των τριών δειγμάτων, η προσρόφηση σε συνθήκες σκότους ήταν οι αναμενόμενες (Πίνακας 5.6). Τα τρία δείγματα έδειξαν σχετικά υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, με το NO στο δείγμα ASW/C₃N₄(1,2:0,8) να είναι στα 0,0876 ppm, η οποία ήταν και η υψηλότερη, στο δείγμα ASW/C₃N₄(1,6:0,4) μετρήθηκε στα 0,0773 ppm και με μικρότερη στα 0,0732 ppm για το δείγμα ASW/C₃N₄(1,0:1,0).

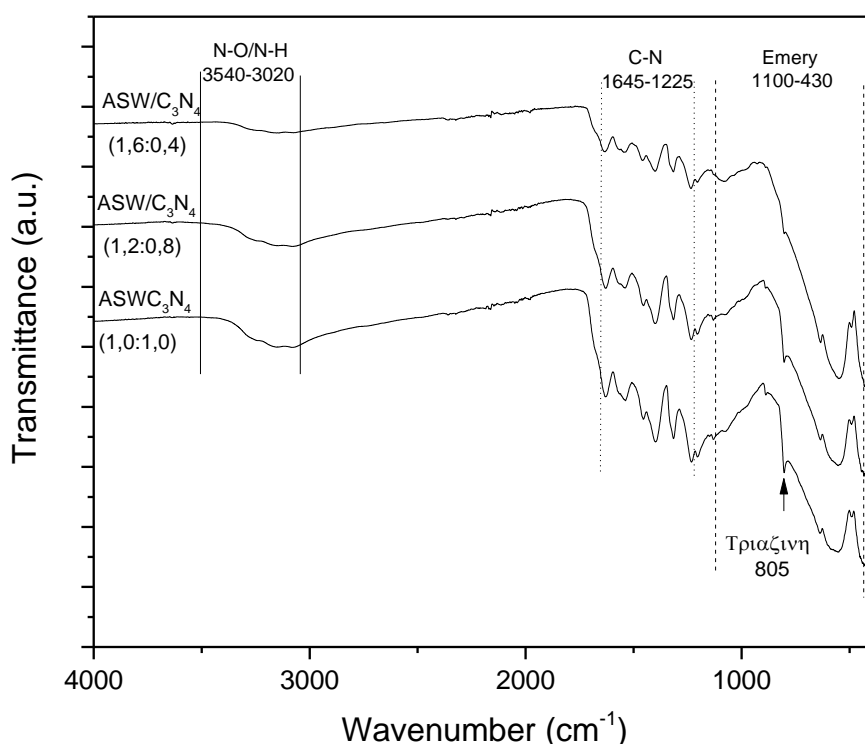
Πίνακας 5.6 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων πειράματος AS/WC₃N₄

Όνομασία Δείγματος	NO(UV) απομάκρυνση ppm	NO ₂ (UV) εκπομπή ppm	NO _x (UV) απομάκρυνση ppm
ASW/C ₃ N ₄ (1,6:0,4)	0,0773	0,0346	0,0386
ASW/C ₃ N ₄ (1,2:0,8)	0,0876	0,0445	0,0427
ASW/C ₃ N ₄ (1,0:1,0)	0,0732	0,0408	0,0327

Όπως παρατηρείται από την μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των τριών υλικών, αυτό με την καλύτερη απολαβή ήταν το δείγμα ASW/C₃N₄(1,2:0,8).

Τα τρία δείγματα υποβλήθηκαν σε υπέρυθη φασματοσκοπία Fourier (FTIR). Όπως προκύπτει από την απεικόνιση των δειγμάτων (Σχήμα 5.13), η περιοχή όπου εμφανίζονται δονήσεις τα μόρια που αποτελούν τη σμύριδα, δεν παρουσίασαν καμία μεταβολή.

Η παρουσία του γραφίτικού νιτριδίου του άνθρακα ($g-C_3N_4$) είναι ιδιαίτερα εμφανής, αφού όπως απεικονίζεται, εμφανίζονται μεγάλης έντασης κορυφές μεταξύ $3540 - 3020\text{ cm}^{-1}$, $1645 - 1225\text{ cm}^{-1}$ και στα 805 cm^{-1} που είναι η περιοχή που χαρακτηρίζει την ύπαρξη του.



Σχήμα 5.13 Απεικόνιση FTIR Δειγμάτων ASW C₃N₄

Το δείγμα ASW/C₃N₄(1,0:1,0) εμφανίζει περισσότερο έντονες κορυφές σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα, αλλά αυτό που δείχνει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι ότι το πρώτο δείγμα ASW/C₃N₄(1,6:0,4) παρόλο που περιέχει πολύ μικρότερη ποσότητα γραφίτικού νιτριδίου του άνθρακα, παρουσιάζει σχετικά υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σύγκριση με τα άλλα δύο υλικά.

6 Ανάμιξη τροποποιημένου $g-C_3N_4$ με αλκαλικές γαίες

Ένας τρόπος βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας είναι με την τροποποίηση με αλκαλικές γαίες. Αυτή η μέθοδος δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη, ωστόσο τα έως τώρα αποτελέσματα κρίνονται ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Στη μέθοδο αυτή γίνεται επεξεργασία των φωτοκαταλυτών με πρόδρομες ενώσεις που περιέχουν αλκαλικές γαίες όπως **Ασβέστιο, Βάριο** [29,78,79]. Έτσι γίνεται σχηματισμός σταθερών αλάτων ή οξειδίων των αλκαλικών γαιών που χρησιμοποιούνται ($CaCO_3$, BaO), τα οποία είναι ενσωματωμένα στη δομή του φωτοκαλυτικού υλικού. Αυτοί οι σχηματισμοί έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα σημαντικοί στην απομάκρυνση των αερίων ρύπων όπως το CO_2 , το NO_x και το SO_2 οι οποίοι συσσωρεύονται σε αστικές περιοχές με αποτέλεσμα να προξενούνται βλάβες σε ζωντανούς οργανισμούς και σε ιστορικά μνημεία και κτίρια. Η κύρια συνεισφορά των αλκαλικών γαιών έγκειται στο γεγονός ότι προσροφούν την “όξινη φύση” των αερίων ρύπων στη “βασικής φύσης” επιφάνεια των τροποποιημένων φωτοκαταλυτών. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται καλύτερη επαφή μεταξύ ρύπου και φωτοκαταλύτη με αποτέλεσμα την αποδοτικότερη διεξαγωγή των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων [29]. Αξίζει να σημειωθεί ότι πρόσφατες μελέτες αποκάλυψαν ότι οι αλκαλικές γαίες, όπως το ασβέστιο και το βάριο, ενισχύουν την προσρόφηση του NO_2 και τελικά βελτιώνουν τη δραστηριότητα των φωτοκαταλυτών, οδηγώντας στην αποτελεσματική απομάκρυνση των NO_x . Μεταξύ των υλικών που χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες για την απομάκρυνση NO_x , το $g-C_3N_4$ και τα σύνθετα υλικά του έχουν δείξει πολλά υποσχόμενη αποτελεσματικότητα λόγω της θερμικής και χημικής του σταθερότητας, του μέτριου κενού ζώνης ($\sim 2,7$ eV) και της εύκολης προετοιμασίας μέσω πολυμερισμού ενός σταδίου υλικών χαμηλού κόστους όπως κυαναμίδιο, δικυανδιαμίδιο, ουρία, θειουρία και μελαμίνη. Το $g-C_3N_4$ έχει δομή 2D, η οποία είναι ευνοϊκή για υβριδισμό με άλλα συστατικά [80].

Πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικές διεργασίες με τα δείγματα AS2 και ASW σε συνδυασμό με μελαμίνη και με διαφορετικές ποσότητες ασβεστίου για την τροποποίηση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας.

Κατά την πρώτη πειραματική διεργασία χρησιμοποιήθηκαν σε σταθερές ποσότητες το δείγμα AS2 με Melamine και σε διαφορετικές ποσότητες το ασβέστιο. Επιλέχθηκε να προστεθούν 0.2, 0.4 και 0.8 g ασβεστίου σε 1.7 g AS2 και 1.7 g Melamine.

Για τη δεύτερη πειραματική διεργασία χρησιμοποιήθηκε το τροποποιημένο δείγμα σμύριδας με HCl (ASW) σε ίδιες ποσότητες με τη μελαμίνη (1,7 g) και σε διαφορετικές ποσότητες το ασβέστιο (0.2, 0.4 και 0.8 g).

Για την προετοιμασία των δειγμάτων, μετά την ανάμιξή τους εντός ποτηριού ζέσεως με 50 mL απιοντισμένου νερού, πραγματοποιήθηκε ανάδευση σε αναδευτήρα μικροκυμάτων για 1 h. Στη συνέχεια το μίγμα τοποθετήθηκε σε τριβλίο Petri προκειμένου τοποθετηθεί σε πυραντήριο στους 60 °C για 24 h. Στη συνέχεια τα μίγματα ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε ανοιχτό χωνευτήρι αλουμίνας και στη συνέχεια σε σωληνωτό φούρνο με ταχύτητα ανόδου θερμοκρασίας 20 °C/min έως τους 520 °C όπου και παρέμεινε για δύο ώρες παρουσίας Αργού (ροής 100 mL/min). Τα υλικά που προέκυψαν τοποθετήθηκαν σε γουδί για την εξάλειψη των συσσωματώσεων μέσω τριβής. Μετά το ζύγιση των προϊόντων, τοποθετήθηκαν σε δειγματοφορέα για τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής τους δραστηρότητας και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση FTIR.

6.1 Ανάμιξη Σμύριδας με τροποποιημένο $g-C_3N_4$ με αλκαλικές γαίες

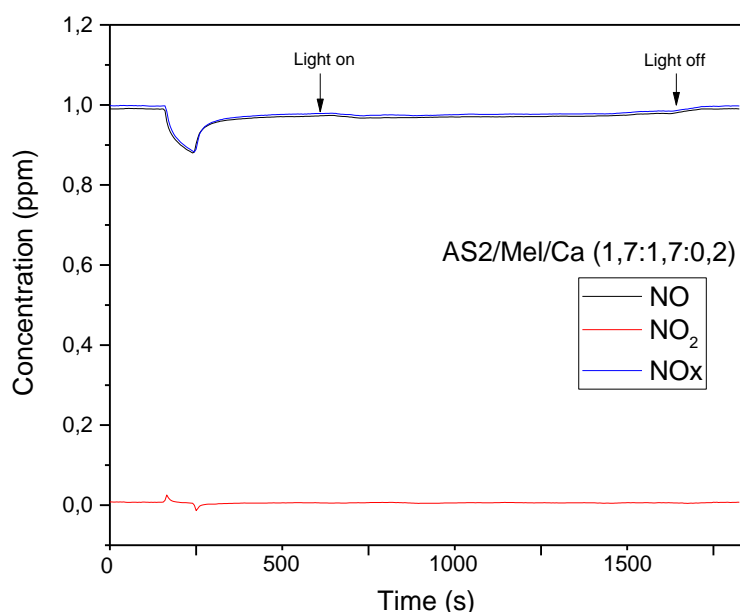
Μετά την ολοκλήρωση της θέρμανσης των δειγμάτων AS2MelCa στους 60 °C για 24 h και στους 520 °C για 2 h, τα προϊόντα ζυγίστηκαν όπου διαπιστώθηκε η αναμενόμενη μείωση του βάρους τους όπως προκύπτει από το DSC διάγραμμα της σμύριδας και της μελαμίνης.

Το βάρος που προέκυψε από τα δείγματα παρατίθεται στον Πίνακα 6.1

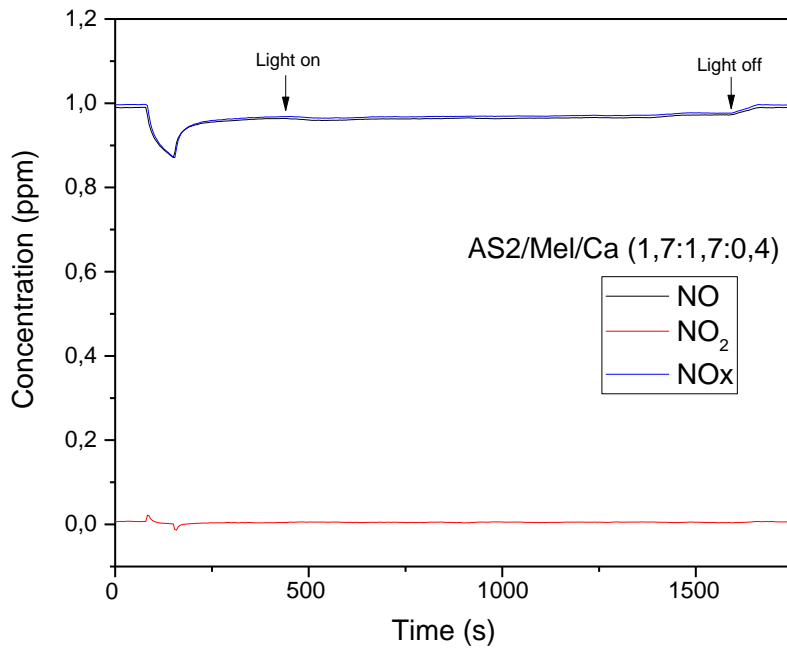
Πίνακας 6.1 Βάρος δειγμάτων πειράματος AS2MelCa

Όνομασία Δείγματος	Αρχικό βάρος	Βάρος 60°C/24h	Βάρος 520°C/2h
AS2MelCa 1,7:1,7:0,2	3,600g	3,510g	1,686g
AS2MelCa 1,7:1,7:0,4	3,800g	3,487g	1,871g
AS2MelCa 1,7:1,7:0,8	4,200g	4,061g	1,980g

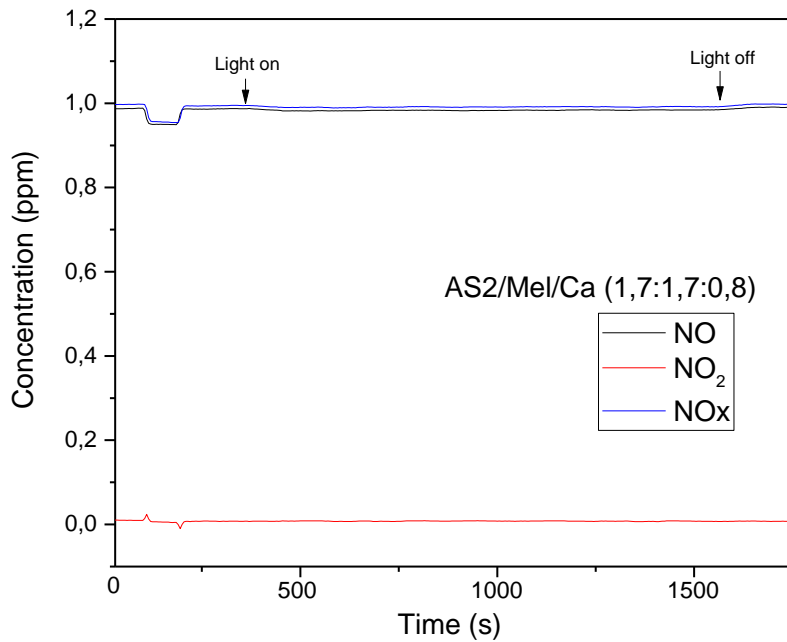
Στη συνέχεια, 1,600 g από το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε εντός δειγματοφορέα προκειμένου να αξιολογηθεί η φωτοκαταλυτική δραστηριότητά τους. Στα Σχήματα 6.1, 6.2 και 6.3 απεικονίζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των δειγμάτων AS2MelCa(1,7:1,7:0,2), AS2MelCa(1,7:1,7:0,4) και AS2MelCa(1,7:1,7:0,8).



Σχήμα 6.1 Φωτοκαταλυτική Δραστηριότητα NOx, Δείγματος AS2MelCa (1,7:1,7:0,2)



Σχήμα 6.2 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα NO_x, Δείγματος AS2MelCa (1,7:1,7:0,4)



Σχήμα 6.3 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα NO_x, Δείγματος AS2MelCa (1,7:1,7:0,8)

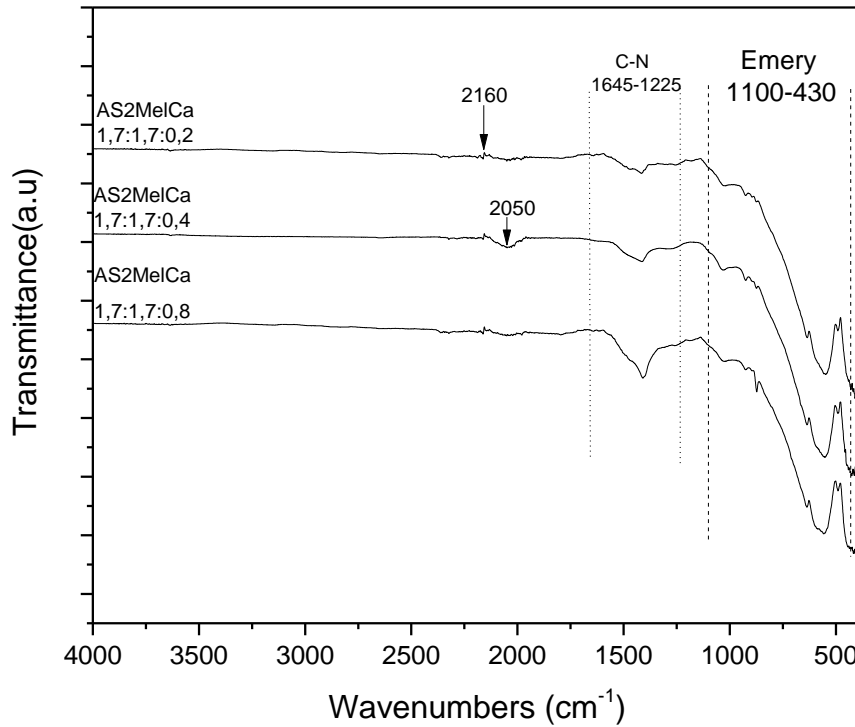
Όπως παρατηρείται στα τρία σχήματα, τα δείγματα AS2MeI Ca(1,7:1,7:0,2) και AS2MeI Ca(1,7:1,7:0,4) παρουσίασαν ιδιαίτερα υψηλή προσρόφηση υπό συνθήκες σκότους. Με την παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας, τα δύο πρώτα δείγματα έδειξαν πολύ μικρή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, ενώ το δείγμα AS2MeI Ca(1,7:1,7:0,8) παρουσίασε μικρή προσρόφηση και σχεδόν μηδενική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, καθώς είναι πιθανόν η μεγάλη ποσότητα ασβεστίου να επικάλυψε την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του δείγματος [29]. Αξίζει να σημειωθεί ότι και τα τρία δείγματα παρουσίασαν επίσης μηδενική περιαγωγή NO_2 .

Στον Πίνακα 6.2 απεικονίζονται οι τιμές που προέκυψαν κατά τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του πειράματος AS2MeI Ca.

Πίνακας 6.2 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων πειράματος AS2MeI Ca

Όνομασία Δείγματος	NO(UV) απομάκρυνση ppm	NO ₂ (UV) εκπομπή ppm	NO _x (UV) απομάκρυνση ppm
AS2MeI Ca(1,7:1,7:0,2)	0,0203	0	0,0221
AS2MeI Ca(1,7:1,7:0,4)	0,0287	0	0,0284
AS2MeI Ca(1,7:1,7:0,8)	0,0059	0	0,0059

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε υπέρυθη φασματοσκοπία Fourier (FTIR) η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 6.4. Οι δονήσεις των υλικών που συνθέτουν τη σύριδα εμφανίζονται μεταξύ 1100 με 430 cm^{-1} , ενώ στη συγκεκριμένη διεργασία δεν είναι εμφανής η δόνηση της τριαζίνης στα 805 cm^{-1} . Μεταξύ 1645 με 1225 cm^{-1} εμφανίζονται μικρής έντασης κορυφές, ενώ μεταξύ 3540 με 3020 cm^{-1} δεν εμφανίζονται καθόλου δονήσεις. Η κορυφή στα 2050 cm^{-1} είναι πιθανόν να οφείλεται σε ενώσεις του αζώτου με πολλαπλούς δεσμούς όπως κυανίδια, δικυαναμίδια ή κυανικά άλατα [29,81]. Επίσης η μικρής έντασης δόνηση που εμφανίζεται στα 2160 cm^{-1} είναι πιθανόν να είναι αποτέλεσμα δονήσεων έκτασης $C\equiv N$ [29,82].



Σχήμα 6.4 Φάσματα FTIR Δειγμάτων AS2MeI Ca

Όπως καταγράφεται στη φασματική απεικόνιση (FTIR), τα δείγματα που ελέγχθηκαν σε αυτήν την πειραματική διεργασία, δεν έχουν θετικά αποτελέσματα καθώς το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα που εμπεριέχεται στο τελικό προϊόν κρίνεται ιδιαίτερα μικρής ποσότητας.

6.2 Ανάμιξη Σμύριδας (W) ενεργοποιημένης με HCl, με τροποποιημένο g-C₃N₄ με αλκαλικές γαίες

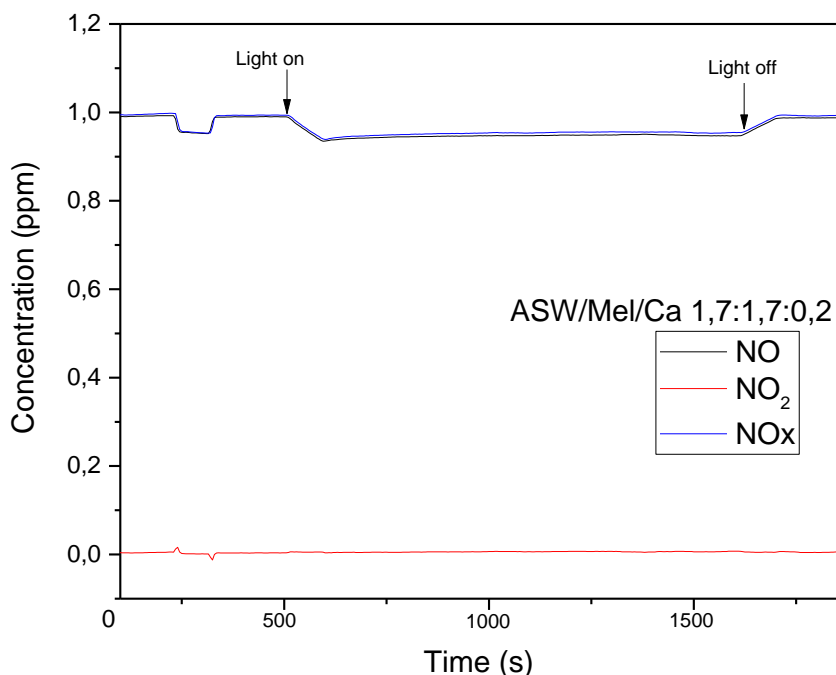
Στην επόμενη πειραματική διεργασία πραγματοποιήθηκε πρόσμιξη ενεργοποιημένης σμύριδας με HCl, μελαμίνης και ασβεστίου. Κατόπιν ολοκλήρωσης της θέρμανσης των υλικών στους 60 °C για 24 h και στους 520 °C για 2 h, έγινε ζύγιση των δειγμάτων όπου διαπιστώθηκε η μικρή απώλεια βάρους κατά την 24 h θέρμανση στους 60 °C ενώ, όπως ήταν αναμενόμενο, κατά τη θέρμανσή τους στους 520 °C για 2 h υπήρξε αρκετά μεγάλη απώλεια βάρους.

Το βάρος που προέκυψε μετά τη θέρμανση των δειγμάτων απεικονίζεται στον Πίνακα 6.3

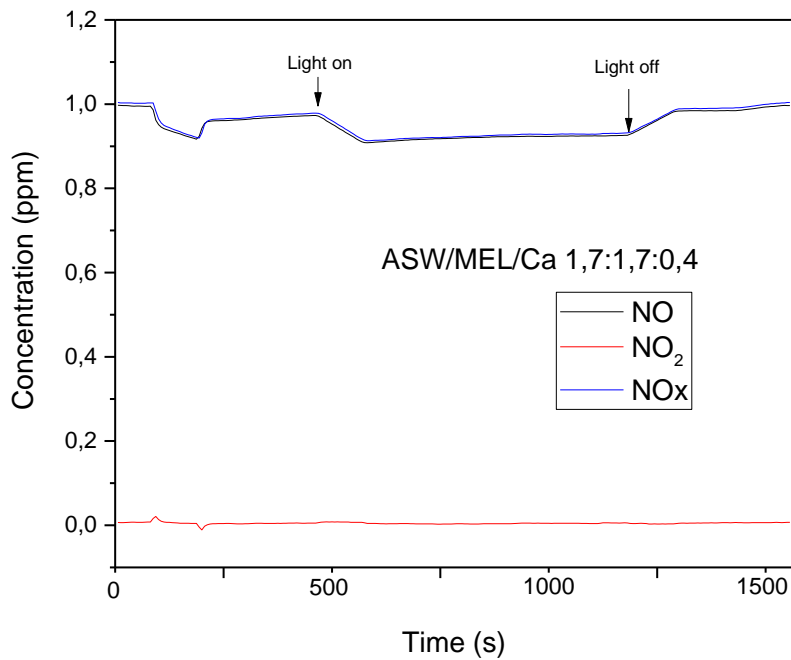
Πίνακας 6.3 Βάρος δειγμάτων πειράματος ASWMeIca

Όνομασία Δείγματος	Αρχικό βάρος	Βάρος 60°C/24h	Βάρος 520°C/2h
ASWMeIca 1,7:1,7:0,2	3,600g	3,480g	1,758g
ASWMeIca 1,7:1,7:0,4	3,800g	3,477g	1,787g
ASWMeIca 1,7:1,7:0,8	4,200g	4,088g	2,168g

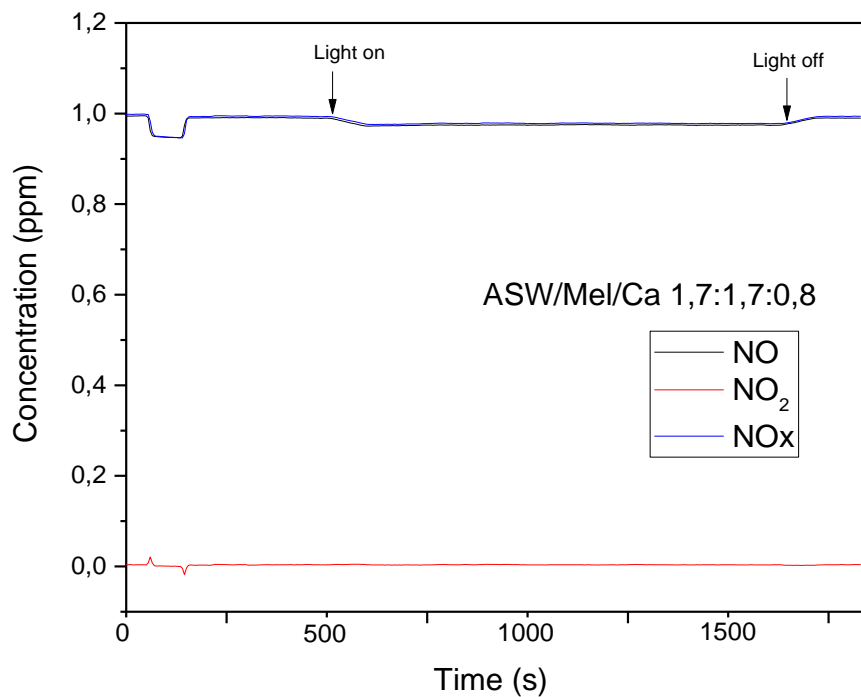
Στη συνέχεια 1,600 g από κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε ειδικό δειγματοφορέα προκειμένου να αξιολογηθεί η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα. (Σχήματα 6.5, 6.6 και 6.7)



Σχήμα 6.5 Φωτοκαταλυτική Δραστηριότητα NO_x, Δείγματος ASWMeIca (1,7:1,7:0,2)



Σχήμα 6.6 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα NO_x, Δείγματος ASWMeIca (1,7:1,7:0,4)



Σχήμα 6.7 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα NO_x, Δείγματος ASWMeIca (1,7:1,7:0,8)

Όπως διαπιστώνεται από τα ανωτέρω σχήματα, το δείγμα ASWMeI Ca(1,7:1,7:0,4) παρουσίασε μεγάλη προσρόφηση σε συνθήκες σκότους 0,0808ppm η οποία είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα.

Το πρώτο δείγμα ASWMeI Ca(1,7:1,7:0,2) παρουσίασε χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αλλά σχεδόν διπλάσια από το ASWMeI Ca(1,7:1,7:0,8). Το δείγμα ASWMeI Ca(1,7:1,7:0,4) παρουσίασε υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα από τα άλλα δύο δείγματα, ενώ ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της πειραματικής διεργασίας αυτής, είναι το γεγονός ότι προσροφάται το NO₂.

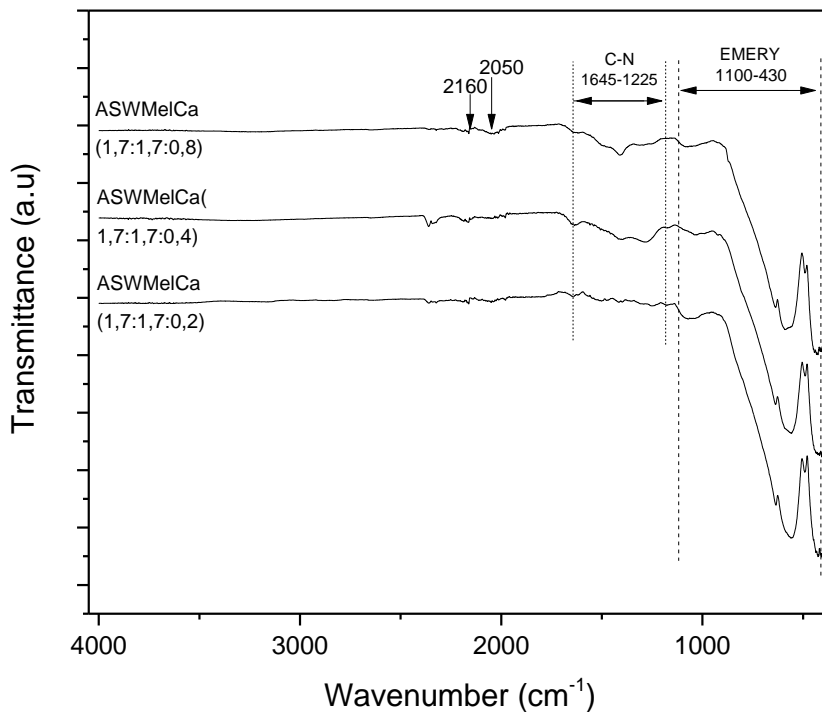
Το δείγμα με την μεγαλύτερη ποσότητα ασβεστίου, είναι πιθανόν να παρουσιάζει χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, λόγω της επικάλυψης των κενών θέσεων από το ασβέστιο [29]. Στον Πίνακα 6.4 απεικονίζονται οι τιμές που προέκυψαν κατά τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των ASWMeI Ca.

Πίνακας 6.4 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δειγμάτων πειράματος ASWMeI Ca

Όνομασία Δείγματος	NO(UV) απομάκρυνση ppm	NO ₂ (UV) εκπομπή ppm	NOx(UV) απομάκρυνση ppm
ASWMeI Ca(1,7:1,7:0,2)	0,0468	0	0,0469
ASWMeI Ca(1,7:1,7:0,4)	0,0778	0	0,0780
ASWMeI Ca(1,7:1,7:0,8)	0,0203	0	0,0202

Στα φάσματα FTIR των δειγμάτων ASWMeI Ca (Σχήμα 6.8), παρατηρείται ότι παραμένουν οι δονήσεις που υποδεικνύουν την ύπαρξη g-C₃N₄ μεταξύ 1645-1225 cm⁻¹. Επίσης όπως και στις προηγούμενες απεικονίσεις FTIR, οι μεγάλης έντασης δονήσεις από 1164 έως 380 cm⁻¹ που υποδεικνύουν την ύπαρξη κορουνδίου και οξειδίων του σιδήρου είναι ιδιαίτερα εμφανείς.

Η δόνηση στα 2050cm⁻¹ είναι πιθανόν να οφείλεται σε υπόλοιπα ενώσεων του αζώτου με πολλαπλούς δεσμούς όπως κυανίδια, δικυαναμίδια ή κυανικά άλατα [29,81]. Επίσης η μικρής έντασης δόνηση που εμφανίζεται στα 2160 cm⁻¹ είναι πιθανόν να είναι αποτέλεσμα δονήσεων έκτασης C≡N [29,86].



Σχήμα 6.8 Φάσματα FTIR Δειγμάτων ASWMeI Ca

Όπως διαπιστώνεται από τα Σχήματα 6.5, 6.6 και 6.7 που εμφανίζεται η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων και από τα φάσματα FTIR των δειγμάτων ASWMeI Ca, το δείγμα με περιεκτικότητα 1,7:1,7:0,4 παρουσίασε ιδιαίτερα ικανοποιητική δραστηριότητα σε συνθήκες σκότους αλλά και υπό την επίδραση της UV ακτινοβολίας.

7 Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία για την μελέτη της ορυκτής σμύριδας ως φορέα φωτοκαταλύτη κατέληξε στα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Η ορυκτή σμύριδα αποτελεί αξιόλογο ορυκτό, το οποίο είναι εξαιρετικά δύσκολο να υποστεί κατεργασία και να κονιορτοποιηθεί με μηχανικά μέσα.
2. Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία κονιορτοποιημένης ορυκτής σμύριδας, γενικά δεν ευνοεί τον θερμικό πολυμερισμό της μελαμίνης προς g-C₃N₄, αλλά ο πολυμερισμός της είναι εφικτός σε μεγάλες συγκεντρώσεις της.
3. Η παρουσία κονιορτοποιημένης ορυκτής σμύριδας σε αναλογίες Σμύριδας : Μελαμίνη < 1:4 επιτρέπει τον θερμικό πολυμερισμό της μελαμίνης προς g-C₃N₄ και την δημιουργία σύνθετου φωτοκαταλύτη όπου η σμύριδα έχει τον ρόλο του καταλυτικού φορέα.
4. Η παραπέρα αύξηση της ποσότητας της μελαμίνης οδηγεί στην αύξηση της δημιουργίας του πολυμερικού φωτοκαταλύτη και την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας.
5. Η απευθείας ανάμιξη σμύριδας με γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα (g-C₃N₄) σε αναλογία 1:1, παρουσίασε εξαιρετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.
6. Η τροποποίηση της σμύριδας με HCl οδήγησε στην απομάκρυνση οξειδίων των στοιχείων μεταπτώσεως, αλλά όπως αναμενόταν δεν επηρέασε την φωτοκαταλυτική συμπεριφορά της σμύριδας.
7. Η επεξεργασία της σμύριδας με HCl, οδήγησε στην ενίσχυση της έντασης των κορυφών της πυριτίας και την εμφάνιση κορυφών της τιτανίας, με παράλληλη μείωση της έντασης των κορυφών οξειδίων του σιδήρου που απομακρύνθηκαν.
8. Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία τροποποιημένης σμύριδας, καθαρής από οξείδια στοιχείων μεταπτώσεως, συντελεί στον θερμικό πολυμερισμό της μελαμίνης και την δημιουργία g-C₃N₄ σε αναλογία σμύριδα:μελαμίνη 2:2 (1:1).

9. Η προσθήκη ενώσεων αλκαλικών γαιών κατά την παρασκευή των σύνθετων υλικών οδήγησε στην δημιουργία αλκαλικών οξειδίων στους σύνθετους φωτοκαταλύτες, που με την σειρά τους μηδένισαν την εκπομπή NO₂ στο περιβάλλον.

8 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Για μελλοντική έρευνα προτείνεται να εξεταστεί αποφλοιωμένο γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα με σμύριδα καθώς επίσης και να εξεταστεί η σμύριδα ως φορέας άλλων φωτοκαταλυτών. Επίσης για τις φωτοκαταλυτικές επιφάνειες που αναπτύχθηκαν, μπορεί να μελετηθεί η τοποθέτησή τους σε δομικά υλικά για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση των αέριων ρύπων από την ατμόσφαιρα.

9 Βιβλιογραφία

Ακολουθούν οι βιβλιογραφικές αναφορές (πηγές) της Εργασίας.

- [1] Κορδούλης Χ.Α. Λυκουργιώτης Α.Σ. (2003) Καταλυτικές Επιφάνειες, εκδόσεις ΕΑΠ.
- [2] Μπουρίκας Κ. (2004), Καταλυτικές Διεργασίες Αντιρύπανσης, εκδόσεις ΕΑΠ.
- [3] Αθανασάκης Λ., Κακλαμάνης Ν. (1986) Μελέτη για τη δυνατότητα εμπλουτισμού της σύριδας Νάξου, ΙΓΜΕ.
- [4] http://195.134.76.37/chemicals/chem_Al2O3.htm
- [5] Μπεργελές Γ. (2010), Πηγές, διασπορά και έλεγχος ατμοσφαιρικής ρύπανσης, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- [6] Αρβανίτη Φ. (2013) Μελέτη επιφάνειας και πορώδους υποστηριγμένων καταλυτών Pt, Pd, Ir σε Al_2O_3 οι οποίοι προορίζονται για την ταυτόχρονη αντιμετώπιση των οξειδίων του αζώτου (NO_x) και του υποξειδίου του αζώτου (N_2O) Τμ. Χημείας, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [7] Λαζαρίδης Μ. (2005) Ατμοσφαιρική ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας. Εκδόσεις Τζιόλα.
- [8] Γεντεκάκης Ι. (2010) Ατμοσφαιρική Ρύπανση, επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες. Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Χανιά.
- [9] Μπουρίκας Κ. (2015) Προσροφητικές Διεργασίες Αντιρύπανσης, εκδόσεις ΕΑΠ.
- [10] Μαργαρίτη Σ (2015), Η ανάδειξη της μεταλλευτικής ιστορίας της Νάξου και η αειφορική αξιοποίηση του ορυκτού πλούτου της στον 21^ο αιώνα, ΕΑΠ.
- [11] Δερμιτζάκη Μ.Δ., Νικολάκη Δ., Ντρινια Χ. (1997), Γεωλογικό τμήμα πανεπιστημίου Αθηνών –από τα πρακτικά του Β΄ Πανελληνίου συνεδρίου με θέμα «Η Νάξος δια μέσου των αιώνων».
- [12] Bray JM, (Bray, JM) (MAR 1939) Ilmenite-hematite-magnetite relations in some emery ores Article American Mineralogist, Volume: 24, Issue: 3, Page: 162-170.
- [13] Nacano N., Osanai Y., Nguyen V.N., Tran Van Tri (2016) Low-temperature eclogite-facies bauxite from the Red River shear zone in Vietnam: Its evolution and significance, Journal of Mineralogical and Petrological Sciences.

- [14] Μπολέτη Α. Αρχαιολόγος (2007) – Πανεπιστήμιο Paris I – Panthéon – Sorbonne/ Maison d'Archéologie et d'Ethnologie René Ginouvès - UMR 7041 Protohistoire Egéenne) Πρακτικά Γ' Πανελλήνιου συνεδρίου, Χρήσεις της σμύριδας στο προϊστορικό Αιγαίο «Η Νάξος δια μέσου των αιώνων» 2007).
- [15] Ben Slot, Το «γνήσιο ναξιακό σμυρίγλι» στη διεθνή οικονομία (14ο-19ο αι.), π.Φλέα τεύχος 19.
- [16] Λουλακάκης Εμμ. (1934) Αρχιμήδης, Η Ναξία σμύρις και ο συναγωνισμός του εξωτερικού.
- [17] Πρωτοπαπαδάκης Π., (1903), Μονογραφία περι Ναξίας Σμύριδος, Έστια, Έν Αθήναις. 7 και 9.
- [18] Γαμβρουλή Ουρ. (2020), ‘Ναξία Σμύρις 1736-1960. Έκδοση κειμένων για την άνθηση και την παρακμή των σμυριδούχων Κοινοτήτων της ορεινής Νάξου’, ΠΜΣ Δημιουργική Γραφή, ΕΑΠ, Πανεπιστήμιο Δυτ. Μακεδονίας.
- [19] Στασινόπουλος, Μιχαήλ, (1934), «Σμύρις», Λήμμα στη Μεγάλη Ελληνική Εγκυκλοπαίδεια, Τόμος 22, Πυρσός, Αθήναι.
- [20] Buell F. Maben, Ζίγδη Ι.Γ. (1947) Ο Ορυκτός Πλούτος της Ελλάδος, Οργανισμός Περιθάλασσεως και Αποκαταστάσεως Ηνωμένων Εθνών, ΟΥΡΝΑ.
- [21] el.wikipedia.org/wiki/Σμύριδα_Νάξου.
- [22] <https://www.naturalemerygrains.com/>
- [23] Kondarides D.I., Tomishige K., Nagasawa Y., Iwasawa Y., (1995) Preparation of catalysis VI, Els. Amsterdam 141.
- [24] Carp O., Huisman C.L., Reller A., (2004) Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progr Sol St Chem., Vol. 32, Iss. 1-2, p. 33-177.
- [25] Serpone N., Emeline A.V., Horikoshi S., Kuznetsov V.N and Ryabchuk V.K., (2012), On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s, Photochem. Photobiol. Sci., 11, 1121.
- [26] Mills A, (1997), S.L., An overview of semiconductor photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108, 1-35.

- [27] Ohno T., Sarukawa K., Matsumura M., (2001) “Photocatalytic activities of pure rutile particles isolated from TiO₂ powder by dissolving the anatase component in HF solution”, *Journal of Physical Chemistry B* 105 2417-2420.
- [28] Reddy M.P., Venugopal A., Subrahmanyam M., (2007 “Hydroxyapatite supported Ag-TiO₂ as E. Coli disinfection photocatalyst”, *Water Research* 41) 379-386.
- [29] Παπαηλίας Η., (2020), Ανάπτυξη νέων φωτοκαταλυτών με τεχνικές πυρόλυσης για περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές, Τμ. Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.
- [30] Carp O., Huisman C.L., Reller A., (2004), “Photoinduced reactivity of titanium dioxide”, *Progress in Solid State Chemistry* 32 33-117.
- [31] Wang K., Hsieh Y., Chen L., (1998), “The heterogeneous photocatalytic degradation, intermediates and mineralization for the aqueous solutions of cresols and nitrophenols”, *Journal of Hazardous Materials* 59 251-260.
- [32] Giannakopoulou T., Papailias I., Todorova N., Boukos N., Liu Y., Yu J.G., Trapalis C., (2017) “Tailoring the energy band gap and edges” potentials of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalysts for NO_x removal”, *Chemical Engineering Journal* 310, 571-580.
- [33] Reutergardh L.B., Iangphasuk M., (1997) “Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: a comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis”, *Chemosphere* 3,5 585-596.
- [34] Fox M.A., Dulay M.T., (1993) “Heterogeneous photocatalysis”, *Chemical Reviews* 93, 341-357.
- [35] Diebold U., (2003) “The surface science of titanium dioxide”, *Surface Science Report* 48, 53-229.
- [36] Brudnik A., Bucko M., Radecka M., Trenczek-Zaja A., Zakrewska K., (2008) “Microstructure and optical properties of photoactive TiO₂:N thin films”, *Vacuum* 82, 936-941.
- [37] Colon G., (2016) “Towards the hydrogen production by photocatalysis”, *Applied Catalysis A: General* 518, 48-59.
- [38] Jaffrezic-Renault N., Pichat P., Foissy A., Mercier R., (1986) “Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption”, *Journal of Physical Chemistry* 90, 2733-2738.

- [39] Sathis M., Viswanathan B., Viswanath R.P., (2006) “Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting”, *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 891-898.
- [40] Howe R.F., (1998) “Recent developments in photocatalysis”, *Asia Pacific Journal of Chemical Engineering* 6, 55-84.
- [41] Herrmann J.M., Disdier J., Pichat P., (1984) “Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination”, *Chemical Physics Letters* 108, 618-622.
- [42] Kormann C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.R., (1988) “Photocatalytic production of hydrogen peroxides and organic peroxides in aqueous suspensions of titanium dioxide, zinc oxide, and desert sand”, *Environmental Science & Technology* 22, 798-806.
- [43] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., (2001) “Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides”, *Science* 293, 269-271.
- [44] Qian S., Wang C., Liu W., Zhu Y., Yao W., Lu X., (2011) “An enhanced CdS/TiO₂ photocatalyst with high stability and activity: Effect of mesoporous substrate and bifunctional linking molecule”, *Journal of Materials Chemistry* 21, 4945-4952.
- [45] Ma D., Wu J., Gao M., Xin Y., Ma T., Sun Y., (2016) “Fabrication of Z-scheme g-C₃N₄/RGO/Bi₂WO₆ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity”, *Chemical Engineering Journal* 290, 136-146.
- [46] Yamamoto A., Mizuno Y., Teramura K., Hosokawa S., Tanaka T., (2016) “Surface Ba species effective for photoassisted NO_x storage over Ba-modified TiO₂ photocatalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* 180, 283-290.
- [47] Pérez-Nicolás M., Balbuena J., Cruz-Yusta M., Sánchez L., Navarro-Blasco I., Fernández J.M., Alvarez J.I., (2015) “Photocatalytic NO_x abatement by calcium aluminate cements modified with TiO₂: Improved NO₂ conversion”, *Cement and Concrete Research* 70, 67-76.
- [48] Proto A., Cucciniello R., Rossi F., Motta O., (2013) “Ca-based adsorbents for NO_x measurement in atmospheric environments surrounding monumental and archeological sites” in: *Built Heritage 2013 - Monitoring Conservation and Management*, Milan, pp.1447-1453.
- [49] Τερζάκης Σ., Τρικαλίτης Π., (2020) Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Στοιχειακή Ανάλυση με Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας. Τμ. Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης.

- [50] <https://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope2.htm>
- [51] Δέλκος Α., (2017), Ανάπτυξη Δισδιάστατων Φωτοκαταλυτών g-C₃N₄/MoS₂ για την Απομάκρυνση των NO_x. ΕΑΠ.
- [52] Αντωνίου Μ., (2003). UV/Vis και FTIR Μελέτη της αιμοσφαιρίνης και της υπεροξειδάσης της λιγνίνης, Λεμεσός 2013.
- [53] Skoog, Holler, Crouch, (2007), Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκη, (Κεφάλαια 15,16)
- [54] Παρδαλάκης Π. (2014) Παρασκευή νανοσύνθετου κεραμικού αλουμίνας με εγκλείσματα ζirkονίας, Τμ. Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, ΕΜΠ.
- [55] Περίθλαση κατά Bragg, The Editors of Encyclopædia Britannica, Encyclopædia Britannica.
- [56] Atkins P.W., (2012), Περίθλαση ακτινών-X, Φυσικοχημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Τόμος II (Κεφάλαιο 23)
- [57] Καλλίθρακας-Κόντος Ν., (2014), Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών-X, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [58] Σταυροπούλου Η. (2020), Ανάλυση Ιστορικών Κονιαμάτων με XRF, Τμ. Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [59] Θεοτόκη Α., (2012), Μελέτη θερμικής σταθερότητας της ζιπρασιδόνης παρουσία και απουσία εκδόχων. Σχολή θετικών επιστημών. Τμ. Φυσικής, ΑΠΘ
- [60] Γεωργαράκης Μ., (2009). Μέθοδοι Ελέγχου φαρμάκων. Πήγασος 2000, Θεσσαλονίκη.
- [61] https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/6174/2/01_chapter_5.pdf
- [62] Σταθάρας Ε.Χ. (2012) Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και προσομοίωση νανοκόνεων φερρίτη, Τμ. Μηχανικών Μεταλλίων Μεταλλουργών, ΕΜΠ.
- [63] Αποστολοπούλου – Καλκαβούρα Β., (2011) ‘Προσθήκη νανόσκκονης αιματίτη σε πολυμερικές μήτρες πολυστυρενίου και πολύ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και χαρακτηρισμός τους, Τμήμα Υλικών, ΕΜΠ.
- [64] Djebaili K., Mekhalif Z., Boumaza A., and Djelloul A. (2015) XPS, FTIR, EDX, and XRD Analysis of Al₂O₃ Scales Grown on PM2000 Alloy. Journal of spectroscopy.

- [65] Rajakumar G., Abdul Rahuman A., Mohana Roopan S., Gopiesh Khanna V., Elango G., Kamaraj C., Abdul Zahir A., Velayutham K. (2012) Fungus-mediated biosynthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles and their activity against pathogenic bacteria, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Elsevier.
- [66] Gohari G., Mohammadi A., Akbari A., Panahirad S., Dadpour M.R., Fotopoulos V., Kimura S., (2020), Titanium dioxide nanoparticles (TiO₂NPs) promote growth and ameliorate salinity stress effects on essential oil profile and biochemical attributes of *Dracocephalum moldavica*, *scientific reports*, vol.10, no. 912
- [67] San Andre's E., del Prado A., Martil I., and Gonza'lez-Diaz G. (2003) Bonding configuration and density of defects of SiO_xHy thin films deposited by the electron cyclotron resonance plasma method. *Journal of applied physics*.
- [68] Saravanan S., Dubey R.S., (2020), Synthesis of SiO₂ Nanoparticles by Sol-Gel Method and Their Optical and Structural Properties, *Romanian journal of information science and technology*, Volume 23, Number 1, 105–112
- [69] Αποστόλου Τ., (2018), Ανάπτυξη Φωτοκαταλυτών g-C₃N₄ /BiVO₄ για οξείδωση εαρίων ρύπων, ΕΑΠ.
- [70] Papailias I., Todorova N., Giannakopoulou T., Yu J., Dimoticali D., Trapalis C., (2017) Photocatalytic activity of modified g-C₃N₄ / TiO₂ nanocomposites for NO_x removal, *Cataysis Today* 280 37-44.
- [71] Shahbaz M., Urano S., LeBreton P.R., Rossman M.A., Hosmane R.S, Leonard N.J, (1984) Tri-s-triazine: synthesis, chemical behavior, and spectroscopic and theoretical probes of valence orbital structure, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 2805.
- [72] Halpern A.M., Rossman M.A., Hosmane R.S, Leonard N.J., (1984) Photophysics of the S₁ .tautm. SO transition in tri-s-triazine, *J. Phys. Chem.*, 88 4324.
- [73] Costa L., Camino G. (1988) Thermal behavior of melamine *J. Therm. Anal.*, 34, p. 423-429.
- [74] F. Dong, M. Ou, Y. Jiang, S. Guo, Z. Wu (2014) Efficient and durable visible light photocatalytic performance of porous carbon nitride nanosheets for air purification, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, pp. 2318-2330.

- [75] Papailias I, Giannakopoulou T, Todorova N, Dimitokali T, Vaimakis T, Trapalis C., (2015), Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄, Elsevier. Volume 358, Part A, Pages 278-286
- [76] Zewde B.W., Raghavan D., Pitliya P., (2016), The role of surface modified TiO₂ nanoparticles on the mechanical and thermal properties of CTBN toughened epoxy nanocomposite, Journal of Materials Science volume 51, pages9314–9329 (2016)
- [77] Nguyen Q.H, Quyen D.H., Hoang T.K.N., (2014), A new route of emulsifier-free emulsion polymerization for the preparation of polymer coated magnetite nanoparticles, Materials Science-Poland, Volume 32, edition 2, page 264-271
- [78] Yamamoto A., Mizuno Y., Teramura K., Hosokawa S., Tanaka T., (2016) “Surface Ba species effective for photoassisted NO_x storage over Ba-modified TiO₂ photocatalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* 180 283-290.
- [79] Pérez-Nicolás M., Balbuena J., Cruz-Yusta M., Sánchez L., Navarro-Blasco I., Fernández J.M., Alvarez J.I., (2015) “Photocatalytic NO_x abatement by calcium aluminate cements modified with TiO₂: Improved NO₂ conversion”, *Cement and Concrete Research* 70, 67-76.
- [80] Papailias I, Giannakopoulou T, Todorova N, Dimitokali T, Karapati S. Boukos N., Trapalis C. (2018) ‘Enhanced NO₂ abatement by alkaline-earth modified g-C₃N₄ nanocomposites for efficient air purification’, Elsevier, *Applied Surface Science* 430 (2018) 225–233.
- [81] Coates J.,(2000) “Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach” in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, pp. 10815-10837
- [82] Schmidt C.L., Jansen M., (2010) “New directions in carbonitride research: synthesis of resin-like dense-packed C₃N₄ using a hydrogen-free precursor”, *Journal of Materials Chemistry* 20, 4183-4192.

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.