



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΣΧΗΜΑΤΟΣ – S

Διπλωματική Εργασία

Ανδρέας Μυτιληναίος

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής (Επιβλέπων)

Τυροβολά Κωνσταντίνα, ΕΔΙΠ

Γουρνής Δημήτριος, Καθηγητής

Χανιά, Οκτώβριος 2024

Περίληψη

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία είχε ως στόχο την ανάλυση των περιβαλλοντικών εφαρμογών της φωτοκατάλυσης σχήματος-S. Αρχικά, δόθηκε ένας γενικός ορισμός της έννοιας της φωτοκατάλυσης και των κατηγοριών της, δηλαδή της ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε ανασκόπηση της βιβλιογραφίας των τελευταίων ετών και βρέθηκαν οι απαραίτητες πληροφορίες, για την φωτοκατάλυση σχήματος-S. Έτσι, καταγράφηκαν πληροφορίες που αφορούν τον μηχανισμό, τη σύνθεση των φωτοκαταλυτών και τα κριτήρια επιλογής τους για τη φωτοκατάλυση σχήματος-S. Τέλος, έγινε αναφορά και συγκέντρωση των πληροφοριών που βρέθηκαν σχετικά με τις περιβαλλοντικές εφαρμογές που έχει η φωτοκατάλυση σχήματος-S. Πιο συγκεκριμένα, για την απομάκρυνση ρύπων στην υδατική και στην αέρια φάση, για την αναγωγή του CO₂, για την παραγωγή του H₂ και για την παραγωγή της αμμωνίας (NH₃). Συμπερασματικά, η φωτοκατάλυση σχήματος-S είναι μια τεχνική που απασχολεί αρκετά τον επιστημονικό κλάδο τα τελευταία χρόνια, γιατί είναι μια τεχνική φιλική προς το περιβάλλον, εύκολα προσβάσιμη και μπορεί να δώσει λύση σε πολλά σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα.

Abstract

This thesis aimed to analyse the environmental applications of S-scheme photocatalysis. First, a general definition of the concept of photocatalysis and its categories, namely homogeneous and heterogeneous photocatalysis, was given. Then, a review of the bibliography of recent years was carried out and the necessary information, on S-scheme photocatalysis was found. Thus, information concerning the mechanism, composition of photocatalysts and their selection criteria for S-scheme photocatalysis were recorded. Finally, the information found on the environmental applications of S-scheme photocatalysis was reported and compiled. More specifically, for the removal of pollutants in the aqueous and gas phases, for the reduction of CO₂, for the production of H₂ and for the production of ammonia (NH₃). In conclusion, S-scheme photocatalysis is a technique that has been of great interest to the scientific community in recent years, because it is an environmentally friendly technique, easily accessible and can provide a solution to many important environmental problems.

Πίνακας περιεχομένων

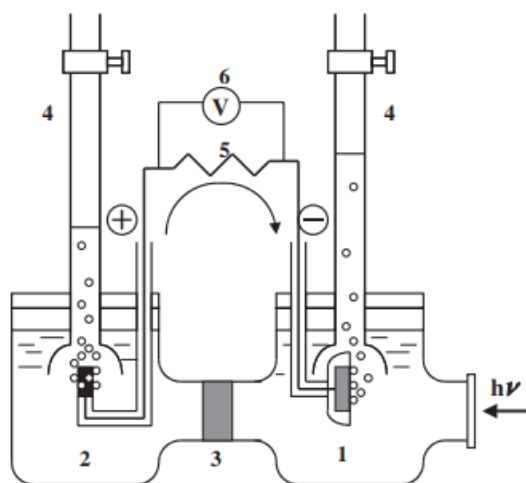
Περίληψη.....	2
Abstract.....	2
Πίνακας περιεχομένων.	3
Κεφάλαιο 1: Φωτοκατάλυση.....	4
1.1 Ομογενής Φωτοκατάλυση.....	7
1.2 Ετερογενής Φωτοκατάλυση	9
1.3 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	12
1.4 Φωτοκαταλυτικοί Αντιδραστήρες.....	18
1.5 Εμπορικές Εφαρμογές.....	23
Κεφάλαιο 2: Φωτοκατάλυση σχήματος-S.....	26
2.1 Σύζευξη φωτοκαταλυτών.....	26
2.2 Φωτοκαταλύτες με ετεροεπαφή σχήματος-S.....	29
2.3 Μέθοδοι σύνθεσης των φωτοκαταλυτών σχήματος-S.....	32
2.4 Κριτήρια επιλογής φωτοκαταλύτη.....	33
Κεφάλαιο 3: Περιβαλλοντικές Εφαρμογές φωτοκαταλυτών σχήματος-S.....	35
3.1 Απομάκρυνση ρύπων από την υδατική φάση.....	36
3.1.1 Αντιβιοτικά.....	36
3.1.2 Φαινόλες.....	39
3.1.3 Χρωστικές.....	39
3.2 Απομάκρυνση ρύπων από την αέρια φάση.....	42
3.3 Αναγωγή CO ₂	50
3.4 Παραγωγή H ₂	56
3.5 Παραγωγή αμμωνίας NH ₃	59
Συμπεράσματα.....	63
Βιβλιογραφία.....	64

Κεφάλαιο 1: Φωτοκατάλυση

Η φωτοκατάλυση είναι μια τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον, η οποία αξιοποιεί την ηλιακή ενέργεια (Ziming et al., 2024, Zhu et al., 2021). Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ικανότητα που έχει ο φωτοκαταλύτης να προσροφά ταυτόχρονα τα αντιδραστήρια και να απορροφά αποτελεσματικά τα φωτόνια (Herrmann, 1999). Η φωτοκατάλυση έχει έως τώρα χρησιμοποιηθεί σε διάφορων ειδών περιβαλλοντικές εφαρμογές που περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, την επεξεργασία αερίων ρύπων, την παραγωγή υδρογόνου και την αναγωγή διοξειδίου το άνθρακα (Yu et al., 2022). Ως φωτοκατάλυση, σύμφωνα με την IUPAC, ορίζεται η μεταβολή της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης ή η έναρξή της υπό την επίδραση υπεριώδους, ορατής ή υπέρυθρης ακτινοβολίας, παρουσία μιας ουσίας που ονομάζεται φωτοκαταλύτης, ο οποίος απορροφά ακτινοβολία και εμπλέκεται στον χημικό μετασχηματισμό των συστατικών της αντίδρασης.

Γενικότερα, υπάρχει η ανάγκη να αντικαταστήσουμε τα ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή ενέργειας, ώστε να ελαττωθούν οι επιπτώσεις που έχουν στον πλανήτη μας. Η ηλιακή ενέργεια είναι μια από της πιο προσβάσιμες, βιώσιμες και οικολογικά φιλικές μορφές ενέργειας, με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον από επιστήμονες στην εύρεση μεθόδων για τη σωστή αξιοποίηση της (Tuba et al., 2024).

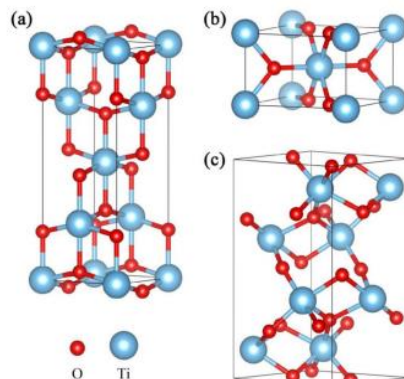
Η πρώτη σπουδαία έρευνα για τη φωτοκατάλυση δημοσιεύτηκε από τους Fujishima και Honda το 1972 και είχε θέμα τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού με τη χρήση TiO_2 (Fujishima and Honda, 1972, Zhu et al., 2021). Η έρευνα βασίστηκε στο πρώτο πείραμα ηλιακής φωτοηλεκτρολίσσης που έγινε το 1969, με το σύστημα που φαίνεται στην Εικόνα 1.1 (Hashimoto et al., 2005).



Εικόνα 1.1 Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτροχημικού φωτοκυττάρου. (1) n-τύπου TiO_2 ηλεκτρόδιο, (2) ηλεκτρόδιο αντιστάθμισης από μαύρη πλατίνα, (3) διαχωριστής ιοντικής αγωγιμότητας, (4) προχοΐδα αερίου, (5) αντιστάτης, (6) βολτόμετρο (Hashimoto et al., 2005).

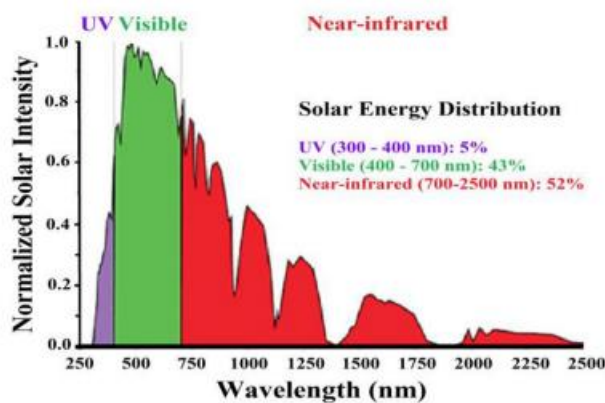
Έκτοτε, πολλοί επιστήμονες στράφηκαν στην αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας, με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγάλη εξέλιξη στον τομέα της φωτοκατάλυσης (Hashimoto et al., 2005). Τη δεκαετία του 1980, ορισμένοι ερευνητές ασχολήθηκαν με τη χρήση του TiO_2 στην παραγωγή H_2 και παρόλο που κατάφεραν να αυξήσουν την αποτελεσματικότητα του, ο επιστημονικός κόσμος στράφηκε στη χρήση του TiO_2 για τη διάσπαση ρύπων. Έτσι, το 1977 ο εκδόθηκαν οι πρώτες αναφορές για την τεχνική αυτή, περιγράφοντας την αποσύνθεση του CN^- με την παρουσία υγρού TiO_2 . Στις αρχές της δεκαετίας του 1990 ο Hashimoto, ο Fujishima και ο Irie, σε συνεργασία με την εταιρία TOTO, κατέληξαν πως η φωτοκατάλυση με TiO_2 δεν είναι μια πρακτική τεχνολογία για την παραγωγή ενέργειας και την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, διότι χρησιμοποιείται μόνο μια μικρή ποσότητα υπεριώδους ακτινοβολίας που περιέχεται στην ηλιακή ακτινοβολία. Βασιζόμενη σε αυτή την ανακάλυψη, δημιούργησαν υλικά τα οποία θα ήταν επικαλυμμένα με καταλύτες φιλμ TiO_2 , ώστε να στοχεύσουν ουσίες που έχουν προσροφηθεί στις επιφάνειες των υλικών και έτσι η υπεριώδης ακτινοβολία είναι πλέον αρκετή για να διατηρήσει την επιφάνεια καθαρή (Hashimoto et al., 2005, Pelaez et al., 2012). Παρόλο που έχουν υπάρξει μελέτες και για πολλούς άλλους φωτοκαταλύτες, αυτός που χρησιμοποιείται περισσότερο είναι το TiO_2 (Zhang et al., 2024). Γενικά, υπάρχουν οκτώ τύποι κρυσταλλικών δομών TiO_2 (ανατάση, ρουτίλιο, βρουκίτης, $\text{TiO}_2\text{-H}$, $\text{TiO}_2\text{-II}$, $\text{TiO}_2\text{-III}$, $\text{TiO}_2\text{-R}$ και $\text{TiO}_2\text{-B}$). Από

αυτές, μόνο 3 έχουν μελετηθεί, διότι μπορούν να σχηματιστούν φυσικά σε ατμοσφαιρική πίεση και η πιο σταθερή είναι το ρουτίλιο (Hanaor and Sorrell, 2010, Du et al., 2022).



Εικόνα 1.2 Κρυσταλλικές διαμορφώσεις α) της ανατάσης, β) του ρουτιλίου και γ) του βρουκίτη TiO_2 . Η κόκκινη σφαίρα συμβολίζει τα άτομα οξυγόνου (O) και η μπλε σφαίρα τα άτομα τιτανίου (Ti) (Du et al., 2022).

Από τα πειράματα που έχουν γίνει με τη χρήση TiO_2 , έχει διαπιστωθεί πως τα κύρια μειονεκτήματα της χρήσης του είναι η αναποτελεσματική εκμετάλλευση της ορατής ακτινοβολίας, η χαμηλή ικανότητα προσρόφησης υδρόφοβων ρύπων και το μεγάλο χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών που υπάρχει στην ηλεκτρονική του δομή. Λόγο αυτού του χάσματος που δημιουργείται στην ηλεκτρονική δομή του, το TiO_2 μπορεί να εκμεταλλευτεί μόνο την υπεριώδη ακτινοβολία (UV), η οποία είναι μόνο το 5% της ηλιακής ακτινοβολίας (Du et al., 2022, Pelaez et al., 2012).

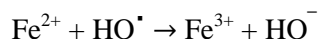


Εικόνα 1.3 Το φάσμα της ηλιακής ενέργειας (Hassaan et al., 2023).

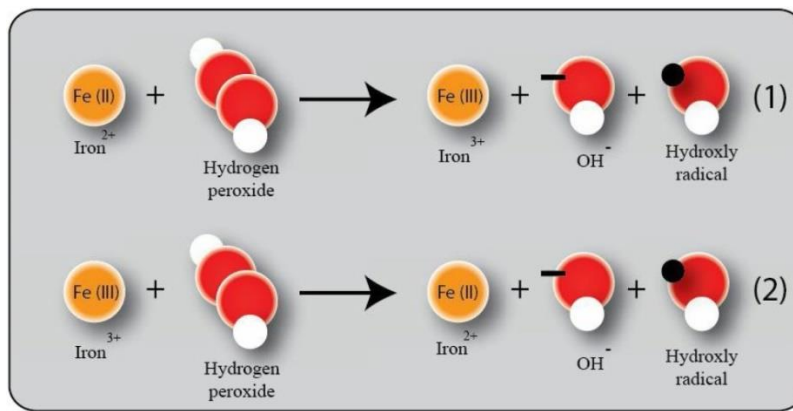
Επομένως, οι έρευνες που πραγματοποιούνται πλέον εστιάζουν στην ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του TiO_2 (Dong et al., 2015). Η ενίσχυση αυτή επιτυγχάνεται με την προσθήκη προσμείξεων στο TiO_2 με μεταλλικά και μη-μεταλλικά στοιχεία (π.χ. σίδηρος, βανάδιο, άνθρακας κ.α.), καθώς και με διάφορες άλλες τεχνικές (Pillai et al., 2017).

1.1 Ομογενής φωτοκατάλυση

Η ομογενής φωτοκατάλυση αποτελείται από ένα σύνολο διαλυτών καταλυτών, συμπεριλαμβανομένου του συστήματος απορρόφησης της ακτινοβολίας (Tahir et al., 2020). Πιο συγκεκριμένα, στην ομογενή φωτοκατάλυση τα αντιδρώντα και οι φωτοκαταλύτες βρίσκονται στην ίδια φάση (Moradi et al., 2021). Οι πιο συνηθισμένοι ομογενείς καταλύτες είναι συμπλέγματα μεταβατικών μετάλλων, γιατί παρουσιάζουν την κατάλληλη σταθερότητα και ηλεκτρονιακή δομή για την πραγματοποίηση ομογενούς φωτοκατάλυσης. Οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται περισσότερο με ομογενείς φωτοκαταλύτες περιέχουν συνήθως υπεροξείδιο του υδρογόνου, για παράδειγμα, η διεργασία φωτο-Fenton, $\text{Fe}^+/\text{H}_2\text{O}_2$ (Tahir et al., 2020). Ο σχηματισμός ριζών υδροξυλίου (HO^\bullet) κατά τη διεργασία φωτο-Fenton γίνεται μέσω των παρακάτω αντιδράσεων (Moradi et al., 2021):



Η διεργασία Fenton ανακαλύφθηκε το 1894 από τον Henry J. Fenton, ο οποίος διαπίστωσε ότι το τρυγικό οξύ μπορούσε να οξειδωθεί σε διυδροξυ-μηνεϊνικό οξύ κατά την παρουσία οξειδωτικών αντιδραστηρίων και σιδήρου. Το κύριο οξειδωτικό μέσο σε αυτή τη διεργασία είναι οι ρίζες υδροξυλίου, που παράγονται λόγω της διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου από τον καταλύτη Fe^{2+} . Παράλληλα, στην διεργασία Fenton, μπορούν να ανακυκλωθούν τα ιόντα Fe^{2+} , όμως αυτή η διεργασία έχει πολύ χαμηλή απόδοση. Η διεργασία φωτο-Fenton, είναι μια βελτίωση της αντίδρασης Fenton, η οποία χρησιμοποιεί ακτινοβολία κοντά στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV) έως την ορατή περιοχή, με μήκος κύματος μέχρι 600 nm, για να βελτιώσει την παραγωγή ριζών υδροξυλίου και να προκαλέσει αναγωγή του Fe^{3+} σε Fe^{2+} (Εικόνα 1.4).



Εικόνα 1.4 Μηχανισμός της διεργασίας φωτο-Fenton (O'Dowd and Pillai, 2020).

Έτσι, καθώς ο σίδηρος ανάγεται συνεχώς κατά τη διάρκεια της διεργασίας, δεν χρειάζεται να προστεθεί περισσότερος σίδηρος, οπότε απαιτούνται μικρότερες ποσότητες σιδήρου για τη διεργασία φωτο-Fenton σε σύγκριση με τη διεργασία Fenton (O'Dowd and Pillai, 2020, Oturan and Aaron, 2014). Τέλος, οι παράμετροι που επηρεάζουν τις διεργασίες φωτο-Fenton και Fenton είναι (Machado et al., 2023):

- Το pH
- Η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων
- Η θερμοκρασία
- Η πηγή και η ισχύς της ακτινοβολίας

1.2 Ετερογενής φωτοκατάλυση

Ετερογενής φωτοκατάλυση υφίσταται όταν ο φωτοκαταλύτης και το σύστημα αντίδρασης βρίσκονται σε διαφορετική φάση. Στην εποχή μας, η ετερογενής φωτοκατάλυση θεωρείται ως μια από τις πιο ελπιδοφόρες προσεγγίσεις για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος, καθώς έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως:

- Πράσινη τεχνολογία
- Ελάχιστη δευτερογενής ρύπανση
- Σχεδόν πλήρης διάσπαση ρύπων
- Προστασία του περιβάλλοντος
- Ο καταλύτης μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί χωρίς σημαντική μείωση της δραστηριότητάς του (Nie et al., 2024, Okab et al., 2023).

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση ο φωτοκαταλύτης συνήθως είναι ημιαγωγός και έχει την δυνατότητα να απορροφά τα εισερχόμενα φωτόνια. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα είτε στη διεπιφάνεια μεταξύ του ημιαγωγού και του αερίου ή του υγρού μέσου, είτε στο εσωτερικό του υγρού (Curti et al., 2016).

Πρακτικά, η χρήση απλών φωτοκαταλυτών (ZnO , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Bi_2WO_6 , Cu_2O , Bi_2S_3 , TiO_2 κλπ) έχει πολλούς περιορισμούς (περιορισμένη φωτοχυμική σταθερότητα, χαμηλή απορρόφηση ορατού φωτός, υψηλός ρυθμός επανασυνδυασμού κλπ) (Nie et al., 2024, Okab et al., 2023). Επομένως, ο ημιαγώγιμος φωτοκαταλύτης πρέπει να τροποποιηθεί με προσθήκη προσμείξεων ή σύζευξη με έναν ή περισσότερους ημιαγωγούς, ώστε να μειωθεί το χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών, να επεκταθεί η χρήση φωτός και να περιοριστεί ο επανασυνδυασμός των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών (Okab et al., 2023).

Για να είναι εφικτή η ετερογενής αντίδραση, απαιτούνται πέντε στάδια:

1. Διάχυση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη
2. Προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη
3. Αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη
4. Εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια του καταλύτη

5. Διάχυση των προϊόντων από την επιφάνεια του καταλύτη προς το εσωτερικό του διαλύματος

Εφόσον η επιφάνεια έχει σπουδαίο ρόλο στην προσρόφηση των αντιδρώντων και την απορρόφηση της ακτινοβολίας, η κατάλληλη επιλογή του καταλύτη θα έχει σημαντική επίδραση στο ρυθμό της αντίδρασης.

Οι διεργασίες στην αέρια φάση, είναι οι πιο διαδεδομένες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες διεργασίες στην υδατική φάση.

Μέχρι πρότινος, ως προσμείξεις στους ετερογενείς καταλύτες χρησιμοποιούνταν διάφορα ευγενή μέταλλα (όπως Ru, Pt, Rh, Ir και Pd) και ορισμένα οξείδια των μετάλλων (όπως του Cu, του Mn, του Co, του Cr, του V, του Ti, του Bi και του Zn). Για βιομηχανική εφαρμογή, τα χαρακτηριστικά που απαιτούνται για τους καταλύτες είναι:

- Υψηλή δραστηριότητα
- Αντοχή στη δηλητηρίαση και σταθερότητα σε παρατεταμένη χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες
- Μηχανική σταθερότητα και αντοχή στη φθορά
- Μη επιλεκτικότητα στις περισσότερες περιπτώσεις
- Φυσική και χημική σταθερότητα σε διάφορες συνθήκες

Μια αντίδραση που θεωρείται ετερογενής μπορεί τελικά να γίνει ομογενής, μέσω της έκπλυσης, διότι πολλοί ετερογενείς καταλύτες δεν είναι σταθεροί κάτω από οξειδωτικές συνθήκες στην υγρή φάση. Για να διαπιστωθεί αν ένας φωτοκαταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ετερογενή φωτοκατάλυση θα πρέπει πρώτα να ελεγχθεί αν υφίσταται έκπλυση στην υδατική φάση. Αυτό είναι ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα της χρήσης των καταλυτών στην υγρή φάση, αφού γίνεται γρήγορα απενεργοποίηση του καταλύτη. Η απενεργοποίηση των ετερογενών φωτοκαταλυτών οφείλεται στη δηλητηρίασή τους ή την έκλυσή τους στο διάλυμα και εξαρτάται τόσο από τον καταλύτη όσο και από το προς επεξεργασία δείγμα νερού ή αποβλήτων. Τα ευγενή μέταλλα είναι ευαίσθητα στην δηλητηρίαση εάν υπάρχουν ενώσεις που περιέχουν αλογόνο, θείο ή φώσφορο στην αντίδραση. Η μείωση της δηλητηρίασης επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλων υποστηρικτικών υλικών.

Τα υποστρώματα με βάση τη χημική τους σύσταση χωρίζονται σε οργανικά και ανόργανα. Η υποστήριξη έχει τρεις λειτουργίες:

1. Αύξηση της επιφάνειας του καταλυτικού υλικού
2. Μείωση της συγκόλλησης και βελτίωση της υδροφοβικότητας και της θερμικής, υδρολυτικής και χημικής σταθερότητας του καταλυτικού υλικού
3. Ρύθμιση της ωφέλιμης ζωής του καταλύτη

Ακόμα ένας τρόπος βελτίωσης της δραστηριότητας του καταλύτη είναι όταν η υποστήριξη λειτουργεί ως συν-καταλύτης, αφού η παρουσία ετερογενούς επιφάνειας βελτιώνει τη μεταφορά αερίου οξειδωτικού στο διάλυμα. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων αυξάνει την επιφάνεια, ενώ το ίδιο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται και με την αύξηση του πορώδους ή την εφαρμογή κατάλληλης υποστήριξης (Pirkanniemi and Sillanpaa, 2002).

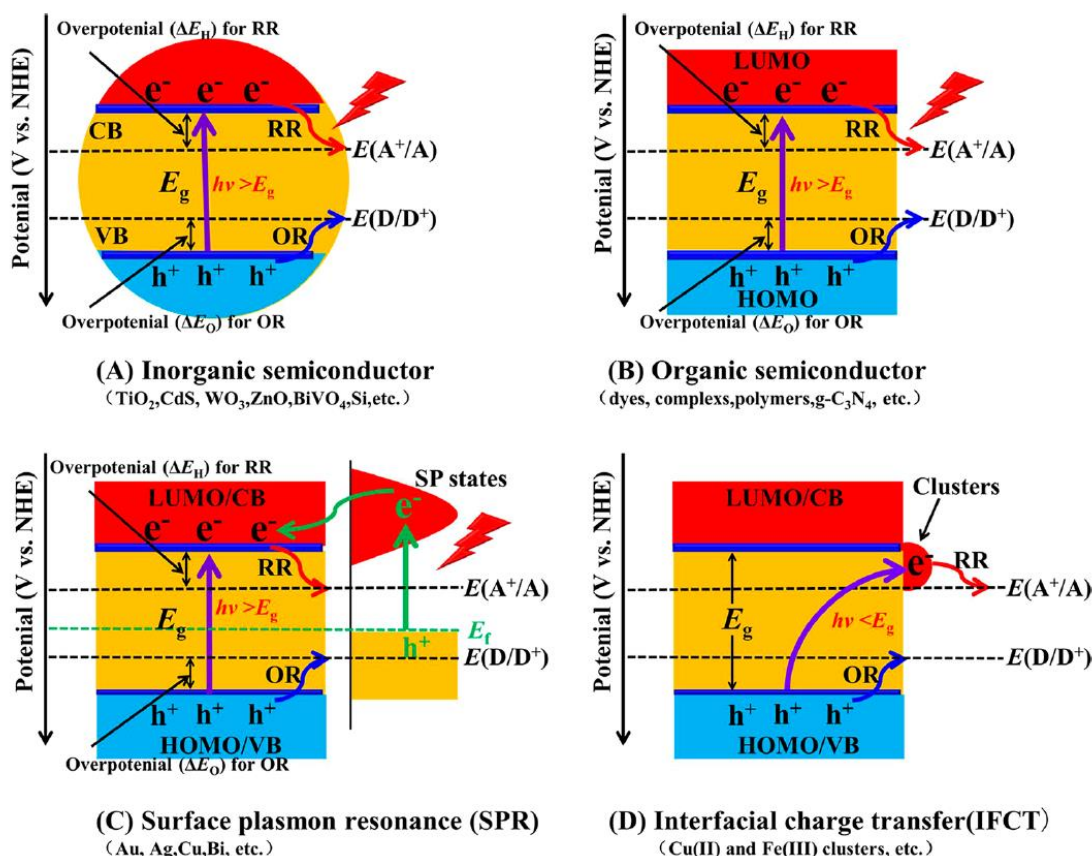
Η ετερογενής φωτοκατάλυση εφαρμόζεται, μεταξύ άλλων, για:

- την παραγωγή υδρογόνου (H_2) μέσω της διάσπασης του νερού
- την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2)
- τη διάσπαση ρύπων στην υδατική και στην αέρια φάση
- την παραγωγή αμμωνίας (NH_3) (Xu et al., 2020, Kumar et al., 2023, Wahyudi et al., 2023)

Οι εφαρμογές αυτές θα αναλυθούν περαιτέρω στο Κεφάλαιο 3.

1.3 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

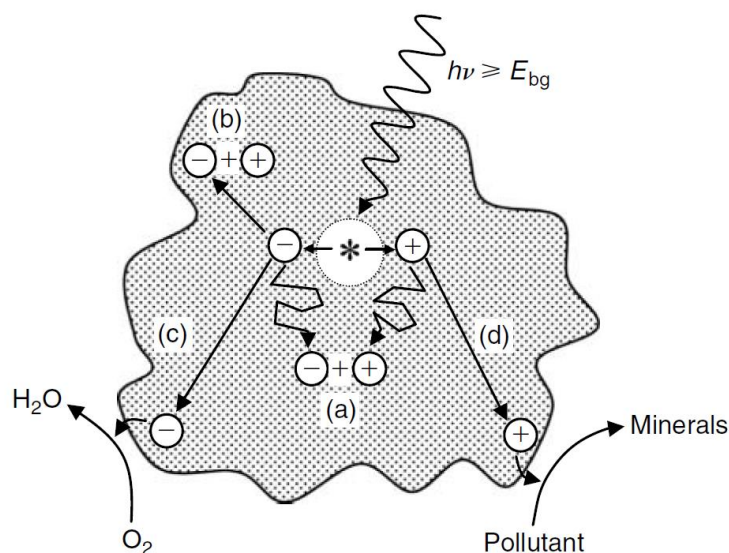
Υπάρχουν τέσσερις γενικές κατηγορίες φωτοκαταλυτικών μηχανισμών, όπως φαίνεται συνοπτικά στην Εικόνα 1.5 (Li et al., 2019, Li et al., 2024). Ο πρώτος μηχανισμός (Εικόνα 1.5A) λαμβάνει χώρα σε διάφορους συμβατικούς ανόργανους ημιαγωγούς, όπως μεταξύ άλλων το TiO_2 , το ZnO , το WO_3 , το CdS , και το BiVO_4 , και έχει μελετηθεί εκτενέστερα από όλους τους άλλους μηχανισμούς (Li et al., 2019, Li et al., 2024).



Εικόνα 1.5 Γενικές κατηγορίες φωτοκαταλυτικών μηχανισμών που περιλαμβάνουν (A) ανόργανους ημιαγωγούς, (B) οργανικούς ημιαγωγούς, (C) καταλύτες που λαμβάνει χώρα συντονισμός επιφανειακών πλασμονίων (surface plasmon resonance, SPR) και (D) καταλύτες που λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίου μεταξύ των επιφανειών (interfacial charge transfer, IFCT) (Li et al., 2019).

Σύμφωνα με τον μηχανισμό της Εικόνας 1.5A, το χημικό είδος που απορροφά την ακτινοβολία είναι ένας ημιαγωγός, ο οποίος περιέχει μια κατειλημμένη με ηλεκτρόνια ενεργειακή ζώνη που ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band, VB), καθώς και μια μη

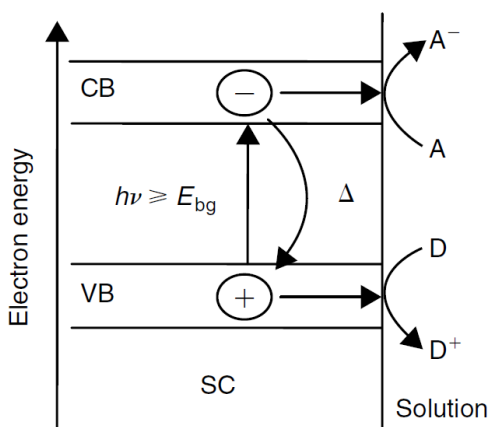
κατειλημμένη με ηλεκτρόνια ενεργειακή ζώνη που ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band, CB). Η διαφορά ενέργειας μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας ονομάζεται χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών (band gap energy, E_{bg}). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.6, όταν οι ημιαγωγοί αυτοί βρίσκονται με τη μορφή υδατικού αιωρήματος και στο αιώρημα προσπίπτει ακτινοβολία με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών του καταλύτη, τότε μέρος των ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους του καταλύτη διεγείρονται ενεργειακά και μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας του καταλύτη, σχηματίζοντας ζεύγη ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (e^-) και οπών στη ζώνη σθένους (h^+) (Parsons, 2004).



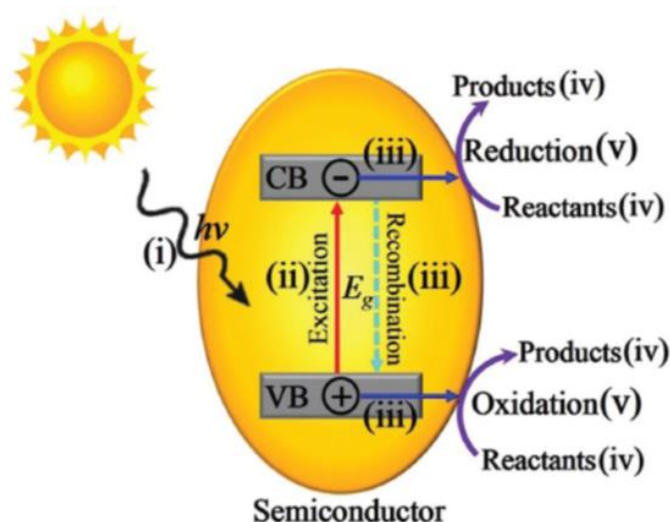
Εικόνα 1.6 Σχηματική απεικόνιση των κύριων διεργασιών που πραγματοποιούνται σε ένα σωματίδιο ενός ημιαγωγού που δρα ως φωτοκαταλύτης το οποίο βρίσκεται σε υδατικό αιώρημα κατά την πρόσπτωση ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών, παρουσία ενός οργανικού ρύπου και διαλυμένου οξυγόνου. Οι διεργασίες περιλαμβάνουν: (a) επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στο εσωτερικό του καταλύτη, (b) επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στην επιφάνεια του καταλύτη, (c) αναγωγή του οξυγόνου ή διαφόρων οξειδωτικών ενδιάμεσων από τα φωτοχημικά σχηματιζόμενα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του καταλύτη, καθώς και (d) οξείδωση του ρύπου, ή διαφόρων οξειδωμένων ενδιάμεσων από τις φωτοχημικά σχηματιζόμενες οπές στην επιφάνεια του καταλύτη, που οδηγεί τελικά σε διαφόρων ειδών οξειδωμένα τελικά προϊόντα, συνήθως CO_2 και H_2O (Parsons, 2004).

Τα ζεύγη αυτά των ηλεκτρονίων-οπών που βρίσκονται στο εσωτερικό του καταλύτη μπορούν είτε να επανασυνδεθούν απελευθερώνοντας θερμότητα, είτε να μετακινηθούν προς την επιφάνεια του καταλύτη ακολουθώντας διαφορετικές διαδρομές (Εικόνα 1.7). Τα ηλεκτρόνια και οι οπές που έχουν καταφθάσει στην επιφάνεια του καταλύτη μπορούν είτε να επανασυνδεθούν στην επιφάνεια είτε να αντιδράσουν με διάφορα χημικά είδη που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη, προκαλώντας οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και των οπών που πραγματοποιείται είτε στο εσωτερικό είτε στην επιφάνεια του καταλύτη είναι η κύρια διεργασία που λαμβάνει χώρα μετά τον σχηματισμό των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών (Parsons, 2004). Ως αποτέλεσμα, η απόδοση μετατροπής των φωτονίων σε χρήσιμες αντιδράσεις είναι σχετικά χαμηλή, συνήθως της τάξης του 1-5%, γεγονός το οποίο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης (Parsons, 2004).

Αν στο διάλυμα υπάρχει ένας δότης ηλεκτρονίων D που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη, όπως για παράδειγμα ένας οργανικός ρύπος (Εικόνα 1.7), τότε οι φωτοχημικά παραγόμενες οπές στη ζώνη σθένους μπορούν να αντιδράσουν μαζί του, σχηματίζοντας προϊόντα οξείδωσης D^+ (Εικόνες 1.7 και 1.8). Ομοίως, αν στο διάλυμα υπάρχει ένας δέκτης ηλεκτρονίων A που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη, όπως για παράδειγμα το διαλυμένο οξυγόνο (Εικόνα 1.7), τότε τα φωτοχημικά παραγόμενα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην ζώνη αγωγιμότητας μπορούν να αντιδράσουν μαζί του, σχηματίζοντας προϊόντα αναγωγής A^- (Εικόνες 1.7 και 1.8).

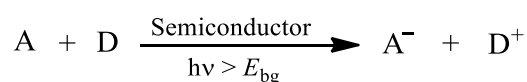


Εικόνα 1.7 Σχηματική απεικόνιση των ενεργειακών μεταβολών που λαμβάνουν χώρα κατά τη φωτοκατάλυση (Parsons, 2004).

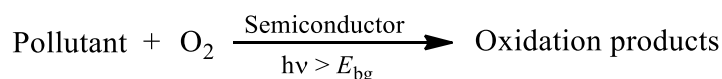


Εικόνα 1.8 Σχηματική απεικόνιση των συνηθισμένων φωτοκαταλυτικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε έναν φωτοκαταλύτη (Low et al., 2017).

Στις περιπτώσεις αυτές, η συνολική αντίδραση που πραγματοποιείται συνοψίζεται ως εξής (Parsons, 2004):



Στην αντίδραση αυτή, ο ημιαγωγός δρα ως φωτοκαταλύτης, δηλαδή μετά την απορρόφηση ακτινοβολίας με ενέργεια μεγαλύτερη από το χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών, μπορεί να προωθήσει θερμοδυναμικά εφικτές αντιδράσεις χωρίς να υποστεί καμία συνολική μεταβολή (Parsons, 2004). Στην εφαρμογή της φωτοκατάλυσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, ο δέκτης ηλεκτρονίων, A, είναι σχεδόν πάντοτε το διαλυμένο οξυγόνο, ενώ ο δότης ηλεκτρονίων, D, είναι συνήθως ένας οργανικός ρύπος. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η συνολική διεργασία είναι η φωτοκαταλυτική οξειδωτική του ρύπου από το διαλυμένο οξυγόνο προς διαφόρων ειδών οξειδωμένα προϊόντα, συνήθως CO₂ και H₂O (Parsons, 2004):

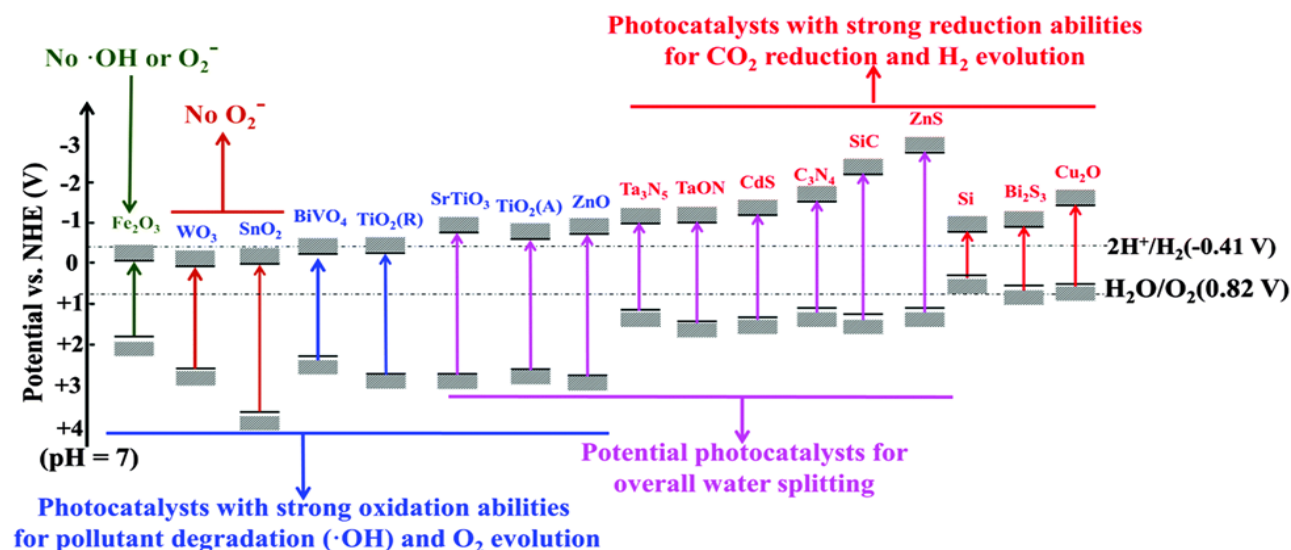


Επιπλέον, η συνολική διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης περιγράφεται στον Πίνακα 1, όπου ως φωτοκαταλύτης για την περιγραφή του μηχανισμού χρησιμοποιείται το TiO₂.

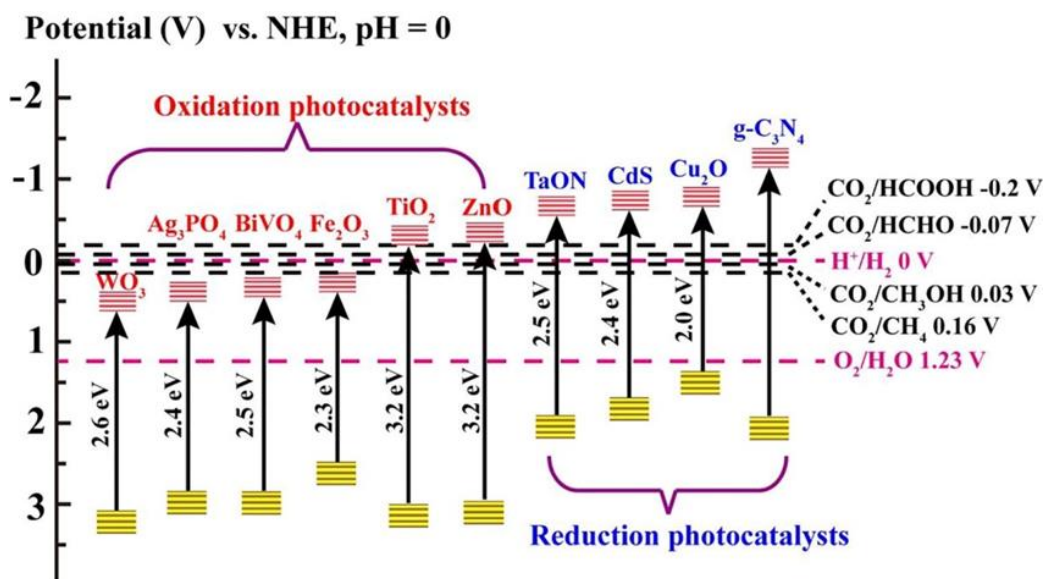
Πίνακας 1. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση (Antonopoulou, 2022).

Heterogeneous Photocatalysis (TiO ₂ Is Used as a Representative Photocatalyst)		
$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+)$	(1)	
$\text{TiO}_2 (h_{\text{VB}}^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{HO}^\cdot$	(2)	
$\text{TiO}_2 (h_{\text{VB}}^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HO}^\cdot$	(3)	
$\text{TiO}_2 (e_{\text{CB}}^-) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{O}_2^{\cdot-}$	(4)	
$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\cdot$	(5)	
$2\text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	(6)	
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{HO}^\cdot + \text{OH}^- + \text{O}_2$	(7)	

Οι σχετικές θέσεις μεταξύ των επιπέδων των ενεργειακών ζωνών (σε υδατικά διαλύματα με pH = 7) για ορισμένους συχνά χρησιμοποιούμενους ημιαγωγούς που δρουν ως φωτοκαταλύτες σε σχέση με τα πρότυπα δυναμικά οξειδοαναγωγής διαφόρων ημιαντιδράσεων, καθώς και οι πιθανές εφαρμογές των φωτοκαταλυτών, δίνονται στις Εικόνες 1.9 και 1.10 (Li et al., 2016, Xu et al., 2018).



Εικόνα 1.9 Σχετικές θέσεις των ενεργειακών ζωνών (σε υδατικά διαλύματα με pH = 7) και πιθανές εφαρμογές διαφόρων συνηθισμένων φωτοκαταλυτών (Li et al., 2016).



Εικόνα 1.10 Σχετικές θέσεις των ενεργειακών ζωνών (σε υδατικά διαλύματα με pH = 7) ορισμένων συνηθισμένων φωτοκαταλυτών σε σχέση με τα πρότυπα δυναμικά οξειδοαναγωγής διαφόρων ημιαντιδράσεων (Xu et al., 2018).

Όπως φαίνεται από τις Εικόνες 1.9 και 1.10, οι σχετικά υψηλές θετικές τιμές των δυναμικών της ζώνης σθένους (VB) των οξειδωτικών ημιαγωγών που βρίσκονται στα αριστερά των παραπάνω εικόνων (για παράδειγμα, WO_3 , SnO_2 , BiVO_4 , SrTiO_3 , TiO_2 και ZnO), τους καθιστούν ικανούς να μπορούν να προκαλέσουν οξείδωση με ενδιάμεσο σχηματισμό ριζών υδροξυλίου. Ως αποτέλεσμα, οι φωτοκαταλύτες αυτοί μπορούν να εφαρμοστούν για τη διάσπαση διαφόρων οργανικών ρύπων στην υδατική φάση (Yu et al., 2022). Από την άλλη, οι πιο αρνητικές τιμές των δυναμικών της ζώνης αγωγιμότητας (CB) των αναγωγικών φωτοκαταλυτών που βρίσκονται στα δεξιά των παραπάνω εικόνων (για παράδειγμα, Ta_3N_5 , TaON , CdS , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, SiC , ZnS , Si , Bi_2S_3 , και Cu_2O), τους καθιστούν ικανούς να μπορούν να προκαλέσουν αναγωγή. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι φωτοκαταλύτες αυτοί να μπορούν να εφαρμοστούν για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου, καθώς και τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα (Yu et al., 2022). Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι αρκετοί ημιαγωγοί (για παράδειγμα, Ta_3N_5 , TaON , CdS , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, SiC , ZnS , BiOCl , SrTiO_3 , ZnO και TiO_2) έχουν κατάλληλες τιμές δυναμικών της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα να μπορούν να εφαρμοστούν τόσο για την παραγωγή υδρογόνου όσο και για την παραγωγή οξυγόνου, επιτυγχάνοντας συνολικά τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς H_2 και O_2 (Yu et al., 2022).

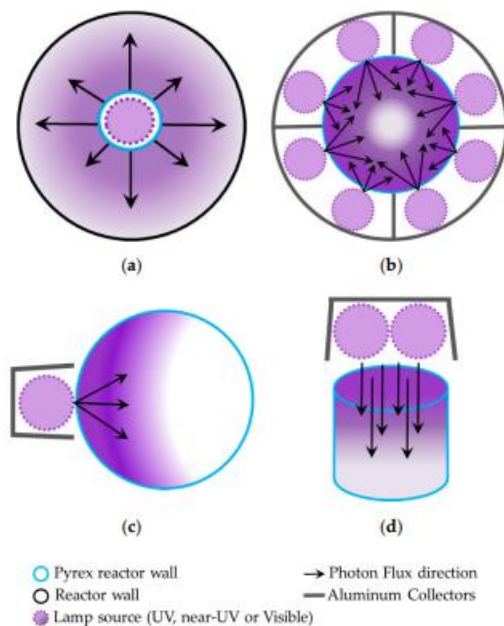
1.4 Φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες

Υπάρχουν διάφορες λειτουργικές παράμετροι από τις οποίες εξαρτάται η αποτελεσματικότητα των φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Απόρροια αυτών των παραμέτρων, είναι είτε η προσθήκη περιορισμών ή η αύξηση της συνολικής απόδοσης των διεργασιών. Μια από αυτές τις παραμέτρους αφορά το είδος του φωτοκαταλύτη που παίρνει μέρος στη διεργασία. Ένας από τους πιο διαδεδομένους καταλύτες για παράδειγμα είναι το TiO_2 (διοξείδιο του τιτανίου), καθώς έχει χαμηλό κόστος, είναι αποτελεσματικός και εξαιρετικά σταθερός φωτοκαταλύτης ημιαγωγών. Μελέτες έχουν δείξει ότι η βέλτιστη συγκέντρωση TiO_2 έχει άμεση σχέση με τον σχεδιασμό και τις διαστάσεις των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ποσότητα του TiO_2 , όταν ξεπεράσει ένα σημείο κορεσμού, επηρεάζει αρνητικά την αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης. Έτσι, η σχεδίαση των αντιδραστήρων θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη την επίδραση των καταλυτών, αλλά και των υδροδυναμικών παραμέτρων (Pillai et al., 2018).

Επιπλέον, έχει επισημανθεί η ανάγκη για τη συνέχιση των ερευνών για τη σύνθεση φωτοκαταλυτών οι οποίοι θα ενεργοποιούνται από το ηλιακό φως, χρησιμοποιώντας τόσο την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) όσο και το ορατό φως. Επίσης, θα πρέπει να επιλυθούν περαιτέρω πρακτικά ζητήματα που αφορούν τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών. Ιδιαίτερη σημασία έχει η γεωμετρία του λαμπτήρα, καθώς το σχήμα και οι διαστάσεις του θα πρέπει να συμβαδίζουν με το σχεδιασμό του αντιδραστήρα (Pillai et al., 2018).

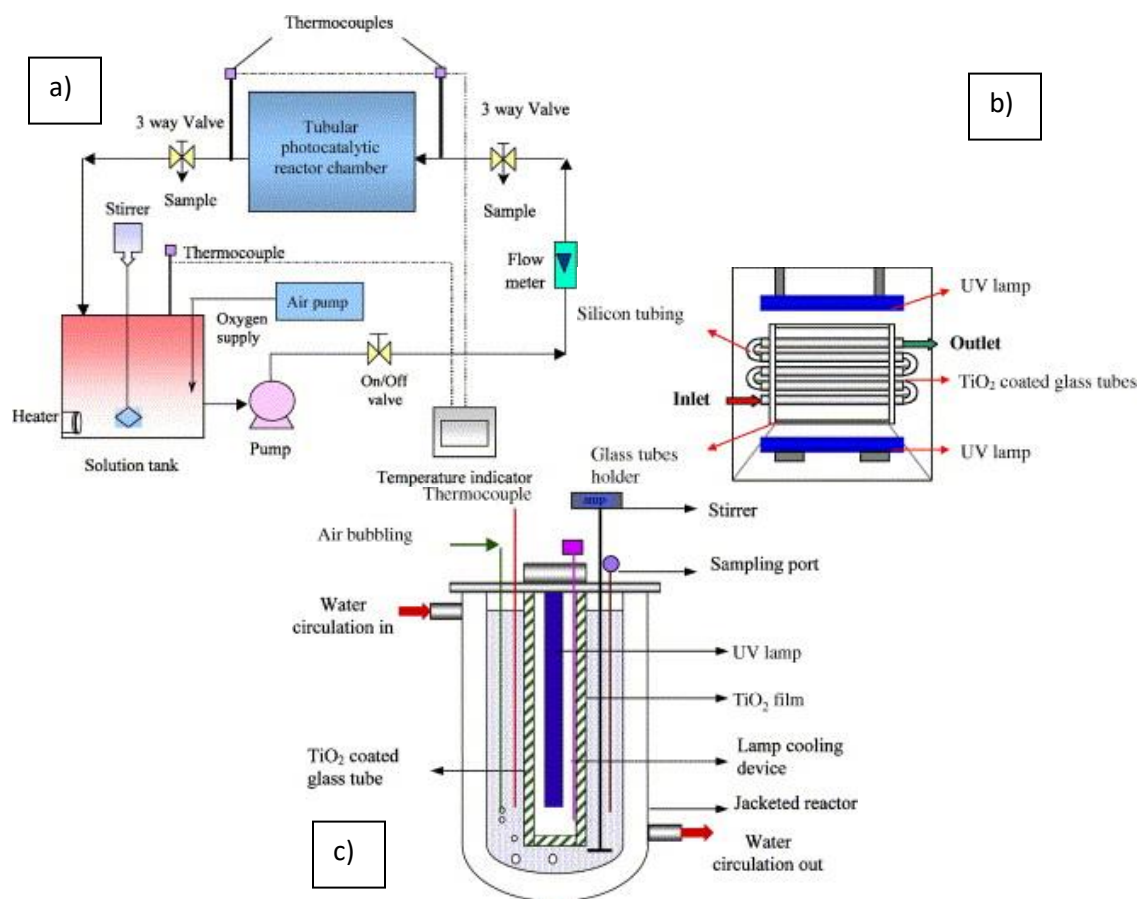
Όσον αφορά την πηγή φωτός σε αντιδραστήρες στην αέρια φάση, πρέπει να εξεταστούν οι περιπτώσεις, της δακτυλιοειδούς μονάδας μονής λυχνίας (Εικόνα 1.11a) και της δακτυλιοειδούς μονάδας πολλαπλών λυχνιών (Εικόνα 1.11b). Αυτές οι διαμορφώσεις παρουσιάζουν βελτιωμένη απορρόφηση φωτονίων και παρέχουν συμμετρική ακτινοβολία, διευκολύνοντας τον υπολογισμό μακροσκοπικών ισοζυγίων ενέργειας ακτινοβολίας. Επίσης, ένας τύπος φωτοαντιδραστήρα με ασύμμετρη γεωμετρία επιτρέπει να τοποθετηθεί το φως του αντιδραστήρα σε διαφορετικές θέσεις (Εικόνα 1.11c, 1.11d). Ωστόσο, αυτός ο τύπος καθιστά την αξιολόγηση της απορροφούμενης ακτινοβολίας πολύ πιο πολύπλοκη. Έτσι, ενώ όπως περιγράφεται στην Εικόνα 1.11 η φωτοκαταλυτική απόδοση δείχνει τη σημασία της ροής των φωτονίων, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η απόδοση του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα εξαρτάται και από τον τρόπο

με τον οποίο οι φωτοκαταλύτες είναι διαθέσιμοι στις ακτινοβολούμενες επιφάνειες (Escobedo and Lasa, 2020).



Εικόνα 1.11 Αναπαράσταση φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων με λαμπτήρες τοποθετημένους σε διαφορετικές θέσεις: a) ακτινική ακτινοβολία εσωτερικού δακτυλίου, b) ακτινική ακτινοβολία εξωτερικού δακτυλίου, c) ακτινική ακτινοβολία εξωτερικής πλευράς ακτινοβολίας και d) αξονική ακτινοβολία κορυφής. Αυτοί οι σωληνοειδείς αντιδραστήρες μπορούν να υλοποιηθούν και με ορθογώνιες γεωμετρίες (Escobedo and Lasa, 2020).

Οι αντιδραστήρες στην υδατική φάση, οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση διαφόρων περιβαλλοντικών ρύπων, φαίνονται στην Εικόνα 1.12. Ο σωληνοειδής φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας με λειτουργία κυκλοφορίας, ο σωληνοειδής φωτοαντιδραστήρας με επικάλυψη ημιαγωγού και ο φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας δέσμης είναι τα κυριότερα παραδείγματα φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων που έχουν αναπτυχθεί για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση των ρύπων. Η αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας ως πηγής για την διαδικασία φωτοκαταλυτικής διάσπασης ενισχύει την απόδοση και επιτρέπει την εξάλειψη της ανάγκης για την πηγή υπεριώδους φωτός που χρησιμοποιείται στους παραδοσιακούς φωτοκαταλυτικούς αντιδραστήρες. Επιπλέον, η τροποποίηση των φωτοκαταλυτών με κατάλληλες προσμίξεις επιτρέπει την ενεργοποίηση με ορατό φως και βελτιώνει τη φωτοκαταλυτική απόδοση (Pillai et al., 2018).



Εικόνα 1.12 α) Σχηματικό διάγραμμα του σωληνοειδούς φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα με λειτουργία κυκλοφορίας β) TiO_2 επικαλυμμένοι γυάλινοι σωλήνες στο θάλαμο του σωληνοειδούς φωτοαντιδραστήρα και γ) φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας δέσμης (Chin et al., 2004).

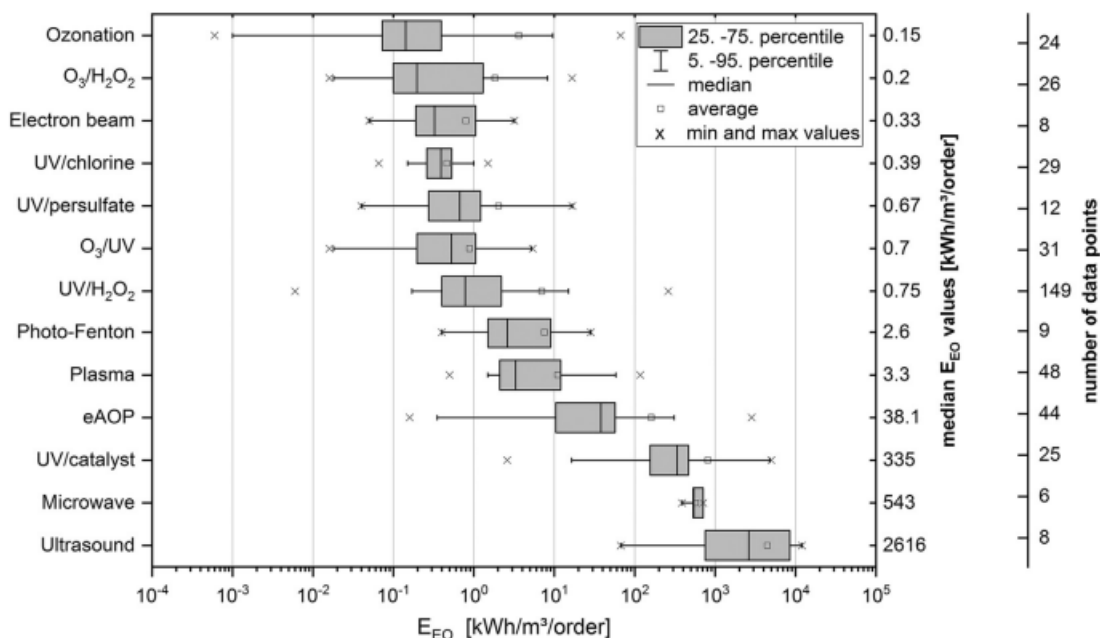
Ο σχεδιασμός των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων παίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση του κόστους που απαιτείται για την εμπορευματοποίηση των τεχνικών. Γενικά, ο σχεδιασμός του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα με χαμηλό κόστος ή η αντικατάσταση ακριβών συστατικών του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα μπορεί να μειώσει το κόστος που απαιτείται για εμπορευματοποίηση (Pillai et al., 2018).

Για να υπολογιστεί το κόστος μίας τεχνικής, πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η ενέργεια ανά τάξη μεγέθους της (E_{EO}). Η E_{EO} είναι ένας αριθμός που χρησιμοποιείται για τη σύγκριση και την αξιολόγηση διαφόρων προηγμένων διεργασιών οξείδωσης (advanced oxidation processes-AOPs). Είναι η ηλεκτρική ενέργεια (σε κιλοβατώρες, kWh) που απαιτείται για την διάσπαση του ρύπου κατά μία τάξη μεγέθους (δηλαδή, διάσπαση κατά 90%) ανά κυβικό μέτρο νερού. Για

διακοπτόμενη λειτουργία του αντιδραστήρα, η E_{EO} ορίζεται ως, εξής σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση (Drossou et al., 2022):

$$E_{EO} = \frac{1000P_t}{V \log \frac{C_i}{C_f}}$$

Στην εξίσωση αυτή το P είναι η ισχύς εξόδου του λαμπτήρα (σε kW), V είναι ο όγκος του φωτοχημικού αντιδραστήρα σε (L), t είναι ο χρόνος επεξεργασίας (σε h), ενώ C_i και C_f είναι οι αρχικές και οι τελικές συγκεντρώσεις του ρύπου μετά από 90% διάσπαση, αντίστοιχα (σε mol·L⁻¹). Η εξίσωση πολλαπλασιάζεται επί 1000, ώστε να μετατραπεί το L⁻¹ σε m⁻³. Στην Εικόνα 1.13 φαίνονται οι τιμές για πολυάριθμες προηγμένες διεργασίες οξείδωσης από βιβλιογραφικά δεδομένα, ως διαγράμματα πλαισίου ταξινομημένα σύμφωνα με τις αντίστοιχες διάμεσες τιμές (Miklos et al., 2018).



Εικόνα 1.13 Επισκόπηση των δημοσιευμένων τιμών E_{EO} των διαφόρων προηγμένων διεργασιών οξείδωσης ταξινομημένων σύμφωνα με τις μέσες τιμές. Οι διάμεσες τιμές και ο αριθμός των σημείων δεδομένων αναφέρονται στον δεύτερο και τρίτο άξονα y, αντίστοιχα (Miklos et al., 2018).

Αφού υπολογιστεί το E_{EO} , μπορεί να υπολογιστεί και το συνολικό κόστος ανά τάξη μεγέθους, $Cost/O_{total}$ (σε $\text{€}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{τάξη μεγέθους}^{-1}$), το οποίο ορίζεται ως το συνολικό κόστος που απαιτείται για την διάσπαση του ρύπου κατά μία τάξη μεγέθους σε 1 m^3 νερού. Το $Cost/O_{total}$ υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$Cost / O_{total} = Cost/O_{UV} + Cost/O_{ox}$$

$$Cost/O_{UV} = 1.45E_{EO} \times \text{electricitycost}$$

$$\frac{Cost}{O_{ox}} = \frac{1000(oxidant) \times price}{\log \frac{C_i}{C_f}}$$

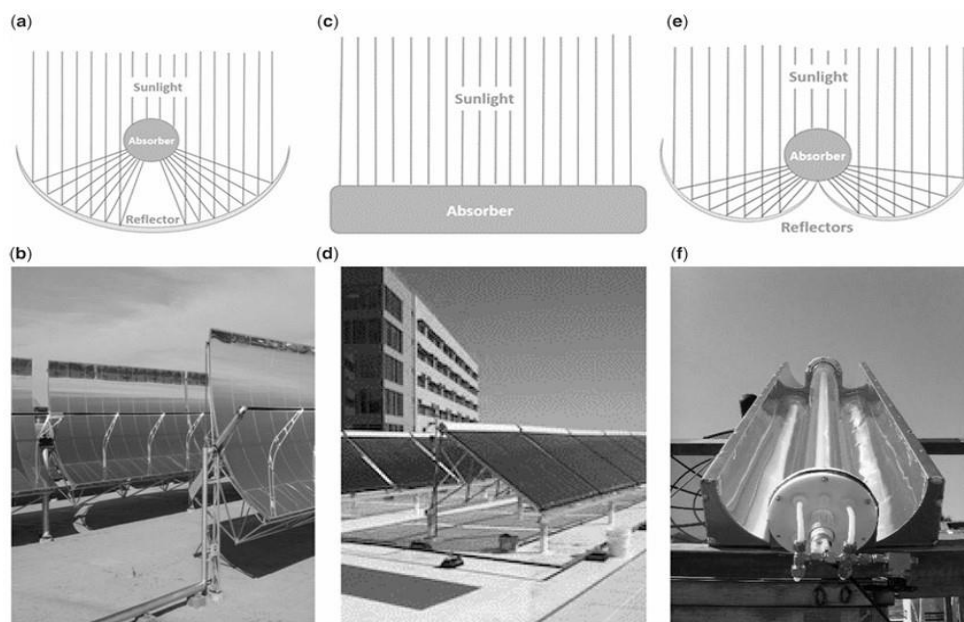
Σε αυτές τις εξισώσεις, το $Cost/O_{UV}$ (σε $\text{€}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{τάξη μεγέθους}^{-1}$) είναι η ηλεκτρική ενέργεια ανά τάξη μεγέθους και κόστος, που υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας την ηλεκτρική ενέργεια ανά τάξη μεγέθους με το κόστος ηλεκτρικής ενέργειας και λαμβάνοντας υπόψη το κόστος 45% του συνολικού κόστους ηλεκτρικής ενέργειας ως κόστος συντήρησης για μια πραγματική εφαρμογή ενός συστήματος UV. Επίσης, $Cost/O_{ox}$ (σε $\text{€}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{τάξη μεγέθους}^{-1}$) είναι το κόστος των οξειδωτικών, το οποίο υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τη συγκέντρωση του οξειδωτικού ([oxidant]), σε $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ με την εμπορική τιμή του οξειδωτικού σε $\text{€}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ο όρος $\log(C_i/C_f)$ εισήχθη για διαστατική συνοχή, προκειμένου να εκφραστούν οι μονάδες $Cost/O_{ox}$ ως ευρώ ανά κυβικό μέτρο ανά τάξη μεγέθους (δηλαδή, $\text{€}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{τάξη μεγέθους}^{-1}$) (Drossou et al., 2022).

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.13 η διεργασία της φωτοκατάλυσης (UV/photocatalyst), φαίνεται να έχει σχετικά αυξημένο κόστος σε σχέση με τις υπόλοιπες διεργασίες. Παρόλα αυτά το κόστος αυτό δεν είναι απαγορευτικό και χρειάζεται περαιτέρω έρευνα για να βελτιστοποιηθεί η εργασία και να γίνει οικονομικά συμφέρουσα σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές.

1.5 Εμπορικές εφαρμογές

Η παγκόσμια αγορά καταλυτών με ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές βρέθηκε να αντιστοιχεί 25.7 δισεκατομμύρια δολάρια ΗΠΑ το 2014. Αυτή η αγορά εκτιμάται ότι θα αυξάνεται με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης (CAGR) 5.6%. Το πιο γρήγορα αναπτυσσόμενο τμήμα της είναι οι περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπου η παγκόσμια αγορά για τους περιβαλλοντικούς καταλύτες θα αυξάνεται με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 4.4%. Επίσης, η παγκόσμια αγορά των ενεργειακών καταλυτών θα αυξάνεται με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 8.6%.

Η φωτοκατάλυση σε εμπορική κλίμακα χρησιμοποιεί έναν μεγάλο φωτοαντιδραστήρα για την επίτευξη αντίδρασης παρουσία φωτός. Ο φωτοαντιδραστήρας πρέπει να σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε όλο το χημικό μείγμα να αλληλεπιδρά με το φως για την παραγωγή του απαραίτητου προϊόντος. Οι διατάξεις των φωτοαντιδραστήρων μπορούν να χωριστούν σε τρεις κύριες κατηγορίες, δηλαδή τον παραβολικό συλλέκτη κοιλοτήτων (PTC), τον μη συγκεντρωμένο συλλέκτη (NCC) και τον σύνθετο παραβολικό συλλέκτη (CPC), όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα(a, b), (c, d) και (e, f), αντίστοιχα (Pillai et al., 2018).



Εικόνα 1.14 a) και b) παραβολικοί συλλέκτες κοιλοτήτας (parabolic trough collectors-PTC), c) και d) μη συγκεντρωτικοί συλλέκτες (non-concentrating collectors-NCC) και e) και f) σύνθετοι παραβολικοί συλλέκτες (compound parabolic collectors-CPC) (Pillai et al., 2018).

Το 1989 έγινε η πρώτη εγκατάσταση παραβολικών συλλεκτών κοιλότητας. Ήταν έξι στον αριθμό και είχαν την ικανότητα να συγκεντρώνουν το ηλιακό φως x 50. Ήταν υπεύθυνα για τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτου που περιείχε τριχλωροαιθυλένιο και ο κάθε αντιδραστήρας είχε μήκος 218m και εμβαδόν κοιλότητας 465m². Οι μη συγκεντρωτικοί συλλέκτες έχουν χρησιμοποιηθεί από εγκαταστάσεις πιλοτικής κλίμακας για τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία των εμπορικών αζωχρωστικών, των οργανικών ρύπων, της 4-χλωροφαινόλης κ.α. Οι συνθετικοί παραβολικοί συλλέκτες έχουν χρησιμοποιηθεί για την διάσπαση των φαινολικών ενώσεων, της βανιλίνης, του πρωτοκατεχουϊκού οξέος κ.α. Για αυτή την επεξεργασία έγινε χρήση της διεργασίας φωτο-Fenton, υπό το φως του ηλίου, για πρώτη φορά στη Plataforma Solar de Almeria και απέδωσε πλήρως ανοργανοποιημένες ενώσεις, αφού κατά την επεξεργασία διασπάστικαν τα ενδιάμεσα προϊόντα. Έπειτα, έγινε μία σύγκριση ανάμεσα στην ηλιακή φωτοκατάλυση με TiO₂, με ηλιακές διεργασίες φωτο-Fenton σε μια μονάδα που χρησιμοποιεί συνθετικούς παραβολικούς συλλέκτες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διεργασία φωτο-Fenton ήταν μια πιο κατάλληλη για την απελευθέρωση χλωριόντων και την ανοργανοποίηση του ολικού οργανικού άνθρακα (total organic carbon-TOC) (Parsons, 2005).

Κάποια από τα πιο σημαντικά φωτοκαταλυτικά προϊόντα εταιριών είναι τα εξής (Parsons, 2005):

- Degussa P-25 (γνωστό ως AEROXIDE® TiO₂ P-25), παράγεται από την Evonik Industries και είναι το πιο ευρεία διαθέσιμο ενεργό υλικό στο εμπόριο.
- Hombifine N, παράγεται από την Sachtleben Chemie GmbH, μια άλλη πολύ κοινή σκόνη TiO₂.
- CristalACTiV™, από την Cristal Chemical Company, εξαιρετικά λεπτό TiO₂ που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του νερού.
- Photo-Cat(R) system, από την Purifics Environmental Technologies Incorporated, αποτελείται από μείγμα TiO₂ μαζί με λαμπτήρες χαμηλής πίεσης υδραργύρου και χρησιμοποιείται για την επεξεργασία μολυσμένων υδάτων και βιομηχανικών αποβλήτων (Parsons, 2005).

Η φωτοκαταλυτική τεχνολογία ημιαγωγών με χρήση ακτινοβολίας UV ή ηλιακής ακτινοβολίας έχει γίνει σημαντική, λόγω των πλεονεκτημάτων της χρήσης πολλών πρόσθετων χημικών ουσιών και των πτυχών ανοργανοποίησης. Σε συνδυασμό με την περιβαλλοντική

λειτουργία της διαδικασίας, η φωτοκαταλυτική τεχνολογία επεξεργασίας νερού θεωρείται μία βιώσιμη εναλλακτική λύση για εμπορική αξιοποίηση στο σύντομο μέλλον (Chong et al., 2010).

Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τους φωτοκαταλύτες, ορισμένα προϊόντα ενεργού με ορατό φως (visible light active-VLA) TiO_2 , έχουν ήδη εμφανιστεί στην αγορά (π.χ. Kronos VLP). Τα κύρια προβλήματα που υπάρχουν κατά την εμπορική αξιοποίηση των φωτοκαταλυτών που είναι ενεργή στο ορατό φως είναι, η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής τους απόδοσης και η απενεργοποίηση των φωτοκαταλυτών TiO_2 . Η απενεργοποίηση γίνεται όταν τα μερικώς οξειδωμένα ενδιάμεσα προϊόντα μπλοκάρουν τις ενεργές καταλυτικές θέσεις του φωτοκαταλύτη. Η αδρανοποίηση του καταλύτη στην αέρια φάση συμβαίνει πιο συχνά από ότι στην υδατική φάση, γιατί στην υδατική το νερό βοηθά στην απομάκρυνση των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Τα ισχυρά προσροφημένα ενδιάμεσα προϊόντα, προκαλούν συνήθως απενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη και για αυτό είναι ένας τομέας που χρειάζεται περαιτέρω βελτίωση πριν το TiO_2 θεωρηθεί ως βιώσιμη επιλογή για συνεχής φωτοκαταλυτικές εφαρμογές (Pelaez et al., 2012).

Για να προωθηθεί περισσότερο η συγκεκριμένη τεχνολογία πρέπει να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω. Αυτό θα συμβεί με τους εξής τρόπους (Chong et al., 2010):

- Με την βελτίωση του καταλύτη για υψηλή φωτοχημική απόδοση, που θα μπορεί να αξιοποιήσει μεγαλύτερο φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας
- Με την στρατηγική ακινητοποίησης του καταλύτη για την παροχή οικονομικώς αποδοτικού διαχωρισμού στερεού-υγρού
- Με την βελτίωση της φωτοκαταλυτικής λειτουργίας για μεγαλύτερο εύρος pH και για την ελαχιστοποίηση της προσθήκης οξειδωτικού
- Με ένα νέο ολοκληρωμένο σύστημα για βελτιωμένη κινητική φωτοχημική απολύμανση
- Με αποτελεσματικό σχεδιασμό του συστήματος φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα για υψηλότερη αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας και για τη μείωση του κόστους ηλεκτρικής ενέργειας.

Κεφάλαιο 2: Φωτοκατάλυση σχήματος-S

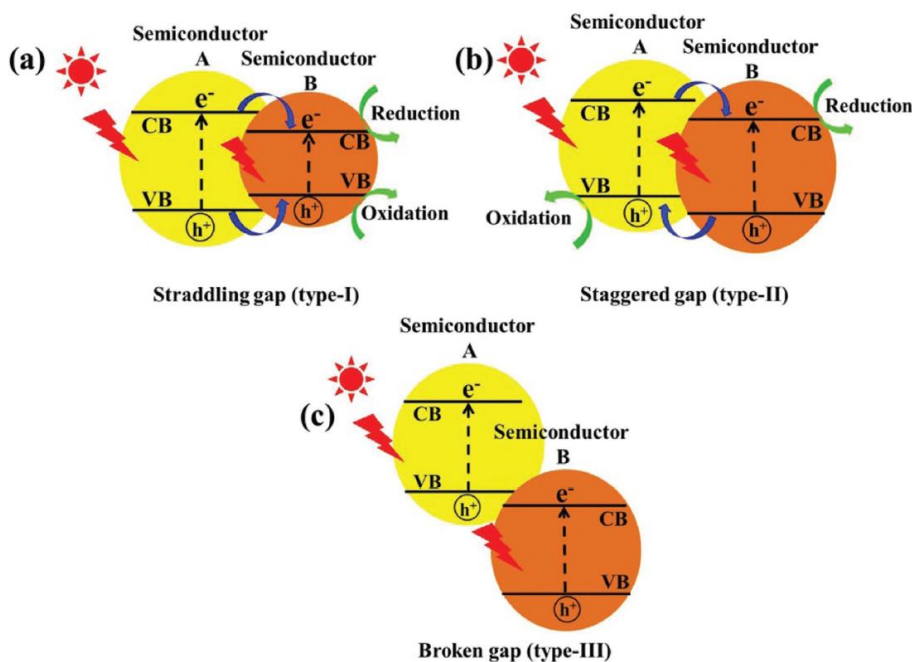
2.1 Σύζευξη φωτοκαταλυτών

Όπως προαναφέρθηκε, ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης είναι η σχετικά γρήγορη επανασύνδεση των φωτοχημικά σχηματιζόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών με αποτέλεσμα η φωτοχημική απόδοση των καταλυτών να είναι σχετικά μικρή. Η αιτία που συμβαίνει η πολύ γρήγορη επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών είναι προφανώς οι πολύ ισχυρές ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb που αναπτύσσονται μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων ηλεκτρονίων και οπών, με αποτέλεσμα η επανασύνδεσή τους να λαμβάνει χώρα σε χρόνους της τάξης μεγέθους των picoseconds έως nanoseconds (Low et al., 2017). Επομένως, ο διαχωρισμός των φωτοχημικά σχηματιζόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στην επιφάνεια του καταλύτη είναι αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, με κατάλληλο σχεδιασμό, έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην μείωση της ταχύτητας επανασύνδεσης των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών διαφόρων φωτοκαταλυτών (Low et al., 2017).

Ένα επιπλέον μειονέκτημα της φωτοκατάλυσης είναι ότι οι συμβατικοί ανόργανοι φωτοκαταλύτες ενεργοποιούνται συνήθως υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να αξιοποιηθεί το μεγαλύτερο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας. Για να αντιμετωπιστούν τα παραπάνω προβλήματα, πραγματοποιείται εκτενής έρευνα που αποσκοπεί στη σύνθεση φωτοκαταλυτών που ενεργοποιούνται με ορατή ακτινοβολία και εμφανίζουν μειωμένους ρυθμούς επανασύνδεσης των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Προς την κατεύθυνση αυτή έχουν συντεθεί καταλύτες που φέρουν προσμείξεις με μέταλλα ή αμέταλλα στοιχεία, καταλύτες που έχουν νησίδες ευγενών μετάλλων στην επιφάνειά τους, καθώς και διαφόρων ειδών συζευγμένοι φωτοκαταλύτες που φέρουν ετεροεπαφές. Ειδικότερα, η σύνθεση συζευγμένων φωτοκαταλυτών εμφανίζει εξαιρετικά μεγάλο ενδιαφέρον και αναλύεται διεξοδικά παρακάτω (Low et al., 2017, Xu et al., 2018, Fu et al., 2019, Li et al., 2019, Xu et al., 2020, Yu et al., 2022, Zhang et al., 2022, Kumar et al., 2023, Li et al., 2024).

Ως ετεροεπαφή (heterojunction) ορίζεται η διεπιφάνεια μεταξύ δύο διαφορετικών ημιαγωγών με διαφορετικά επίπεδα ενεργειακών ζωνών (Low et al., 2017). Υπάρχουν τρεις γενικές κατηγορίες συζευγμένων φωτοκαταλυτών οι οποίοι φέρουν ετεροεπαφές που

διακρίνονται μεταξύ τους από τις σχετικές θέσεις των ενεργειακών τους ζωνών. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1 (a), στους λεγόμενους συζευγμένους φωτοκαταλύτες τύπου-I, η ζώνη σθένους του φωτοκαταλύτη A βρίσκεται κάτω από την αντίστοιχη ζώνη σθένους του φωτοκαταλύτη B, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη A βρίσκεται πάνω από τη ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη B. Επίσης, στους λεγόμενους συζευγμένους φωτοκαταλύτες τύπου-II, η ζώνη σθένους του φωτοκαταλύτη A βρίσκεται πάνω από την αντίστοιχη ζώνη σθένους του φωτοκαταλύτη B, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη A βρίσκεται επίσης πάνω από τη ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη B, εμφανίζοντας μια κλιμακωτή σχέση μεταξύ των ενεργειακών ζωνών (Εικόνα 2.1 (b)). Τέλος, στους λεγόμενους συζευγμένους φωτοκαταλύτες τύπου-III, η ζώνη σθένους του φωτοκαταλύτη A βρίσκεται πάνω από τη ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη B, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1 (c) (Low et al., 2017).



Εικόνα 2.1 Σχηματική απεικόνιση των τριών διαφορετικών κατηγοριών συζευγμένων φωτοκαταλυτών φέρουν ετεροεπαφές: (a) τύπου-I, (b) τύπου-II και (c) τύπου-III (Low et al., 2017).

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1(a), κατά την ακτινοβολή των συζευγμένων φωτοκαταλυτών με ετεροεπαφή τύπου-I, τόσο τα ηλεκτρόνια όσο και οι οπές συσσωρεύονται στη ζώνη αγωγιμότητας και στη ζώνη σθένους, αντίστοιχα, του φωτοκαταλύτη B. Συνεπώς, στην περίπτωση αυτή, επειδή τόσο τα ηλεκτρόνια όσο και οι οπές συσσωρεύονται στον ίδιο

ημιαγωγό, τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών δεν μπορούν να διαχωριστούν αποτελεσματικά. Επιπλέον, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής λαμβάνουν χώρα στον ημιαγωγό με το μικρότερο εύρος μεταξύ των ενεργειακών ζωνών, μειώνοντας έτσι σημαντικά την οξειδοαναγωγική ικανότητα του συστήματος.

Από την άλλη, κατά την ακτινοβολήση των συζευγμένων φωτοκαταλυτών με ετεροεπαφή τύπου-II, τα φωτοχημικά παραγόμενα ηλεκτρόνια θα μεταφερθούν στον ημιαγωγό B, ενώ οι φωτοχημικά σχηματιζόμενες οπές θα μεταφερθούν στον ημιαγωγό A, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Όπως και στην περίπτωση των φωτοκαταλυτών με ετεροεπαφή τύπου-I, η οξειδοαναγωγική ικανότητα των φωτοκαταλυτών με ετεροεπαφή τύπου-II επίσης μειώνεται επειδή η αντίδραση οξείδωσης λαμβάνει χώρα στον ημιαγωγό A που έχει μικρότερη οξειδωτική ικανότητα, ενώ η αντίδραση αναγωγής λαμβάνει χώρα στον ημιαγωγό B που έχει μικρότερη αναγωγική ικανότητα (Εικόνα 2.1(b)).

Τέλος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1 (c), στους φωτοκαταλύτες με ετεροεπαφή τύπου III, η διαφορά των ενεργειακών ζωνών μεταξύ του ημιαγωγού A και του ημιαγωγού B είναι τόσο μεγάλη που δεν υπάρχει επικάλυψη του χάσματος μεταξύ των ενεργειακών ζωνών των δύο ημιαγωγών. Επομένως, στην περίπτωση αυτή, δεν μπορεί να λάβει χώρα μετακίνηση και διαχωρισμός των φωτοχημικά παραγόμενων ηλεκτρονίων και των οπών, καθιστώντας αυτό το είδος ετεροεπαφής ακατάλληλο για την ενίσχυση του διαχωρισμού των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών.

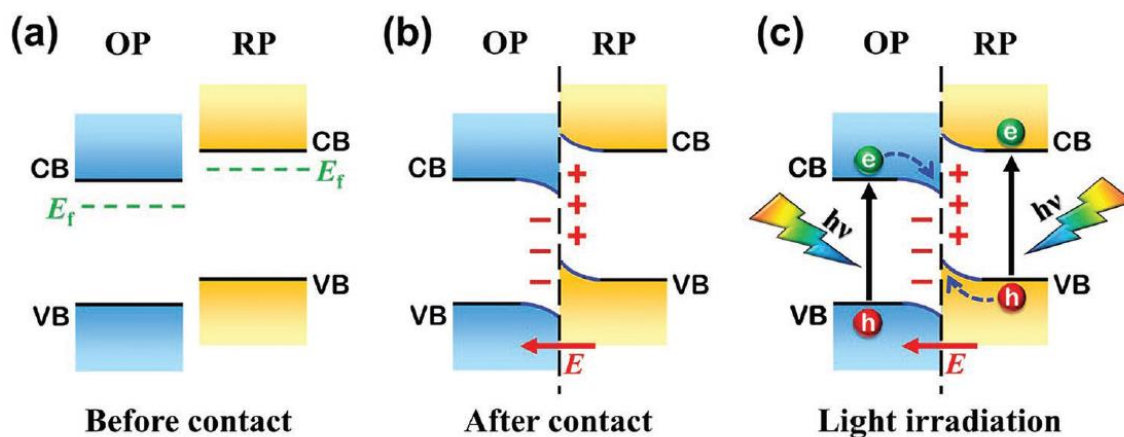
Από τα παραπάνω γίνεται προφανές ότι η ετεροεπαφή τύπου-II είναι η πιο αποτελεσματική για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας λόγω της κατάλληλης σχέσης μεταξύ των ενεργειακών ζωνών ώστε να επιτευχθεί αποδοτικός διαχωρισμός των φωτοχημικά παραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών (Low et al., 2017). Πράγματι, τις τελευταίες δεκαετίες έχει καταβληθεί τεράστια προσπάθεια για τη σύνθεση συζευγμένων φωτοκαταλυτών με ετεροεπαφή τύπου-II που ανήκουν σε διάφορες επιμέρους υποκατηγορίες, για ποικίλες περιβαλλοντικές εφαρμογές (Low et al., 2017, Xu et al., 2018, Yu et al., 2022). Γενικά, οι φωτοκαταλύτες που φέρουν ετεροεπαφή τύπου-II παρουσιάζουν καλή απόδοση ως προς τον διαχωρισμό ηλεκτρονίων-οπών, μεγάλο εύρος απορρόφησης της ακτινοβολίας και σχετικά γρήγορη μεταφορά μάζας από και προς την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη (Low et al., 2017).

2.2 Φωτοκαταλύτες με ετεροεπαφή σχήματος-S

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν συντεθεί διάφορων ειδών συζευγμένοι φωτοκαταλύτες που φέρουν ποικίλες ετεροεπαφές. Αν και σε γενικές γραμμές οι φωτοκαταλύτες αυτοί εμφανίζουν σχετικά βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση, εξακολουθούν να αντιμετωπίζουν μερικά από τα θεμελιώδη μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης (γρήγορη επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών και περιορισμένη οξειδοαναγωγική ικανότητα), ενώ σε κάποιες περιπτώσεις ο ακριβής μηχανισμός δράσης τους δεν είναι πλήρως διευκρινισμένος (Low et al., 2017, Xu et al., 2018, Fu et al., 2019, Li et al., 2019, Xu et al., 2020, Yu et al., 2022, Zhang et al., 2022, Kumar et al., 2023, Li et al., 2024).

Για να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα αυτά, το 2019 ο Jiaguo Yu από τη Σχολή Επιστήμης Υλικών και Χημείας (School of Material Science and Chemistry, <https://chxyen.cug.edu.cn>) του Πανεπιστημίου Γεωεπιστημών της Κίνας που βρίσκεται στην πόλη Wuhan (China University of Geosciences, <https://en.cug.edu.cn>) και οι συνεργάτες του, μετά από χρόνια ερευνών σε διάφορων ειδών συζευγμένους φωτοκαταλύτες, πρότειναν ένα νέο τύπο ετεροεπαφής τον οποίο ονόμασαν ετεροεπαφή τύπου-βήματος (step-scheme heterojunction) ή συντομογραφικά ετεροεπαφή σχήματος-S (S-scheme heterojunction) (Fu et al., 2019, Xu et al., 2020, Zhang et al., 2022).

Αυτό το είδος ετεροεπαφής αποτελείται από έναν οξειδωτικό φωτοκαταλύτη (oxidation photocatalyst, OP) και έναν αναγωγικό φωτοκαταλύτη (reduction photocatalyst, RP). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.2, όταν οι δύο φωτοκαταλύτες έρχονται σε επαφή, τότε στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο ημιαγωγών λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων από τον αναγωγικό φωτοκαταλύτη προς τον οξειδωτικό φωτοκαταλύτη. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα η διεπιφάνεια στην πλευρά του αναγωγικού φωτοκαταλύτη να φορτίζεται θετικά αφού έχει αποβάλει ηλεκτρόνια, ενώ η διεπιφάνεια στην πλευρά του οξειδωτικού φωτοκαταλύτη να φορτίζεται αρνητικά αφού έχει προσλάβει ηλεκτρόνια (Εικόνα 2.2 (b)). Επιπλέον, στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο ημιαγωγών, παρατηρείται κάμψη των ενεργειακών ζωνών (band bending) προς τα πάνω στον αναγωγικό φωτοκαταλύτη ή προς τα κάτω στον οξειδωτικό φωτοκαταλύτη, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζεται ένα ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο το οποίο έχει κατεύθυνση από τον αναγωγικό προς τον οξειδωτικό φωτοκαταλύτη.



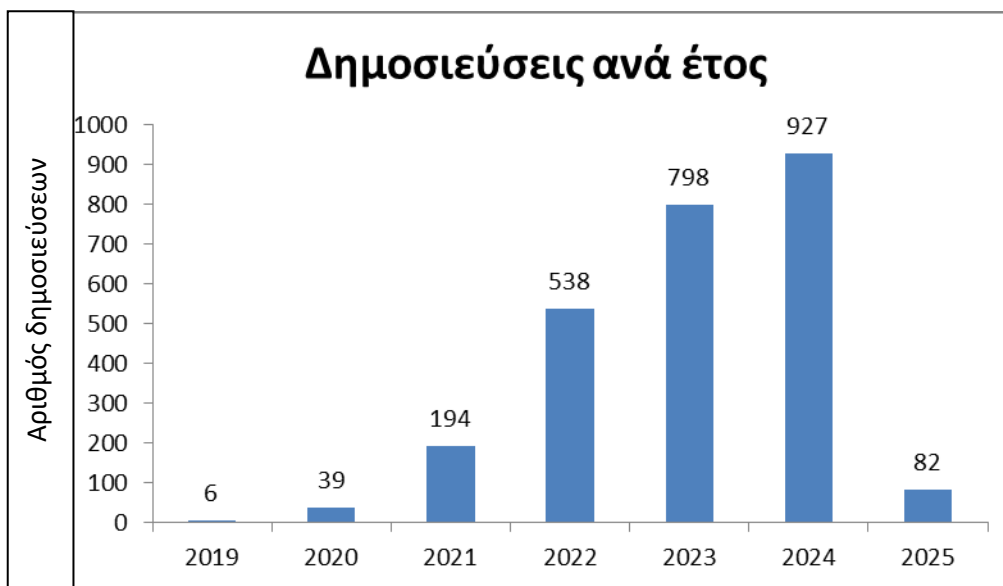
Εικόνα 2.2 Διεργασίες μεταφοράς φορτίων σε μια ετεροεπαφή σχήματος-S: (a) πριν από την επαφή, (b) μετά από την επαφή, και (c) μετά από την ακτινοβολήση του καταλύτη (Zhang et al., 2022).

Κατά την ακτινοβολήση του συζευγμένου καταλύτη, αρχικά τα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν από τις ζώνες σθένους στις ζώνες αγωγιμότητας των επιμέρους καταλυτών. Στη συνέχεια, τα φωτοχημικά παραγόμενα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας του οξειδωτικού φωτοκαταλύτη μεταφέρονται στη ζώνη σθένους του αναγωγικού φωτοκαταλύτη (Εικόνα 2.2 (c)). Η μεταφορά αυτή των ηλεκτρονίων ευνοείται τόσο από την κάμψη των ενεργειακών ζωνών όσο και από τις ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb που αναπτύσσονται μεταξύ των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας του οξειδωτικού φωτοκαταλύτη και των οπών της ζώνης σθένους του αναγωγικού φωτοκαταλύτη. Αντίθετα, η κάμψη των ενεργειακών ζωνών, το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο και οι απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb δεν ευνοούν τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας του αναγωγικού φωτοκαταλύτη προς τη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδωτικού φωτοκαταλύτη, καθώς και την αντίστοιχη μεταφορά των οπών από τη ζώνη σθένους του οξειδωτικού φωτοκαταλύτη προς τη ζώνη σθένους του αναγωγικού φωτοκαταλύτη.

Το τελικό αποτέλεσμα αυτών των διεργασιών μεταφοράς φορτίων είναι ότι τα φωτοχημικά σχηματιζόμενα ηλεκτρόνια βρίσκονται στη σχετικά υψηλής ενέργειας ζώνη αγωγιμότητας του αναγωγικού φωτοκαταλύτη και είναι διαθέσιμα για την πραγματοποίηση αντιδράσεων αναγωγής, ενώ οι φωτοχημικά σχηματιζόμενες οπές βρίσκονται στη σχετικά χαμηλής ενέργειας ζώνη σθένους του οξειδωτικού φωτοκαταλύτη και είναι διαθέσιμες για την

πραγματοποίηση αντιδράσεων οξείδωσης. Ταυτόχρονα, τα σχετικά μικρής οξειδοαναγωγικής ισχύος φορτία (δηλαδή, τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας του οξειδωτικού φωτοκαταλύτη και οι οπές της ζώνης σθένους του αναγωγικού φωτοκαταλύτη) επανασυνδέονται (Εικόνα 2.2 (c)). Αν το σύστημα εξεταστεί μακροσκοπικά, φαίνεται ότι πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων από μια ενεργειακή στάθμη χαμηλότερου επιπέδου προς μια ενεργειακή στάθμη υψηλότερου επιπέδου, παρόμοια με τη μετάβαση από το ένα σκαλοπάτι (step) στο άλλο μια σκάλας. Λόγω του γεγονότος αυτού, οι ερευνητές ονόμασαν την όλη διεργασία φωτοκατάλυση σχήματος-S (S-scheme photocatalysis) (Fu et al., 2019, Xu et al., 2020, Zhang et al., 2022).

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, οι φωτοκαταλύτες που φέρουν ετεροεπαφή σχήματος-S εμφανίζουν ισχυρή οξειδοαναγωγική ικανότητα και αποτελεσματικό διαχωρισμό των φορτίων, με αποτέλεσμα τη σημαντική βελτίωση της απόδοσής τους. Συνεπώς, η φωτοκατάλυση σχήματος-S έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τα τελευταία χρόνια με αποτέλεσμα τη δημοσίευση ενός πολύ μεγάλου αριθμού εργασιών, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3 (Fu et al., 2019, Xu et al., 2020, Zhang et al., 2022, Yu et al., 2022, Kumar et al., 2023, Nie et al., 2024, Li et al., 2024, Wang, C. et al., 2024).



Εικόνα 2.3 Αριθμός επιστημονικών δημοσιεύσεων που αφορούν τη φωτοκατάλυση σχήματος-S από το 2019 έως σήμερα. Τα δεδομένα λήφθηκαν από το Scopus στις 6-10-2024 χρησιμοποιώντας τις λέξεις-κλειδιά “photoca*” AND “S-scheme”.

2.3 Μέθοδοι σύνθεσης των φωτοκαταλυτών σχήματος-S

Οι κυριότεροι μέθοδοι σύνθεσης είναι (Kumar et al.,2023):

- Ετεροεπαφή που δημιουργείται με υδροθερμική μέθοδο:

Στην συγκεκριμένη μέθοδο γίνεται χρήση ενός αυτόκλειστου χάλυβα, ώστε να κρυσταλλωθεί η ουσία σε υψηλές θερμοκρασίες. Μέσω αυτής της μεθόδου έχουν συντεθεί διάφορα οξείδια μετάλλων, όπως Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 κλπ. Κατά την διάρκεια της ανάμιξης δύο ουσιών μέσω αυτής της μεθόδου, παράγεται μια ετεροεπαφή, η οποία παρέχει μεγάλη επιφάνεια για αποτελεσματική καταλυτική αντίδραση.

- Ετεροεπαφή που δημιουργείται με ηλεκτροστατική ινοποίηση sol-gel:

Η συγκεκριμένη μέθοδος, αναπτύχθηκε με σκοπό τη δημιουργία υψηλής καθαρότητας και μεγάλης επιφάνειας για κρυσταλλικές νανοδομές. Ουσιαστικά, ένα κολλοειδές διάλυμα παρασκευάζεται με τη διασπορά στερεών σωματιδίων σε έναν διαλύτη μετά από ξήρανση και θερμική επεξεργασία και έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία σκόνης φιλμ, φαρμάκων και χρωματογραφίας. Τα πλεονεκτήματα αυτής της προσέγγισης είναι η βελτιστοποίηση της διαδρομής της αντίδρασης, η ελεγχόμενη μορφολογία και το ευρύ φάσμα θερμοκρασίας σύνθεσης.

- Ετεροεπαφή που δημιουργείται με την φυσική ανάμειξη:

Η φυσική ανάμειξη είναι μια νέα οικολογική και οικονομική φιλική προσέγγιση για την σύνθεση ενός ευρέος φάσματος νανοσωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα, τα μέταλλα που διασπώνται στο νερό εκχυλίζονται και μεταφέρονται σε ένα στρώμα οργανικού διαλύτη που επιπλέει στο νερό.

- Ετεροεπαφή που δημιουργείται με την μέθοδο συγκαθίζησης:

Αποτελεί μια από τις πιο απλές μεθόδους παρασκευής νανοσωματιδίων. Στην διεργασία αυτή, μειώνεται η θερμοκρασία της αντίδρασης κατακρημνίζοντας ένα ομογενές μείγμα αντιδραστηρίων για να παρασκευάσει νανοσκόνη οξειδίου μετάλλου, η οποία είναι αντιδραστική σε χαμηλή θερμοκρασία.

2.4 Κριτήρια επιλογής φωτοκαταλύτη

Ένας φωτοκαταλύτης σχήματος-S, μπορεί να χαρακτηριστεί πειραματικά από τις παρακάτω προσεγγίσεις:

- Η μέθοδος XPS χρησιμοποιείται για να διερευνήσει τη σύνθεση της επιφάνειας του υλικού και τις χημικές ιδιότητες των στοιχείων. Είναι ευαίσθητη στην αλλαγή της στοιχειακής ενέργειας δέσμευσης και του χημικού περιβάλλοντος, γνωστή ως χημική μετατόπιση (Zhang et al., 2022). Η χημική μετατόπιση προέρχεται από την αλλαγή της κατάστασης σθένους και την αύξηση ή μείωση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων, η οποία μπορεί να επιτευχθεί μέσω μετατροπής των κορυφών XPS, χωρίς ακτινοβολία και υπό φωτεινή ακτινοβολία για τον φωτοκαταλύτη οξείδωσης και αναγνωρίζεται μετρώντας τη διαφορά ενεργειών δέσμευσης του XPS (Xu et al., 2020, Zhang et al., 2022). Η ενέργεια δέσμευσης μειώνεται αν λάβει ηλεκτρόνια και αυξάνεται αν χάσει ηλεκτρόνια.
- Χαρακτηρισμός του EPR. Το δυναμικό αναγωγής του $O_2/\cdot O_2$ είναι $-0.33V$ και το δυναμικό οξείδωσης του $OH/\cdot OH$ είναι $2.8 V$ (NHE σε pH =0). Μέσω της τεχνικής EPR δίνεται η δυνατότητα να ανιχνευθούν οι ρίζες $\cdot O_2$ και $\cdot OH$. Με τη διερεύνηση των παραγόμενων ριζών μπορεί να επιβεβαιωθεί η μεταφορά φόρτισης του συστήματος-S, διότι μόνο η μεταφορά φόρτισης του σχήματος-S μπορεί να διατηρήσει τις ισχυρές ικανότητες οξειδοαναγωγής.
- Χαρακτηρισμός μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (Atomic force microscopy-AFM). Η εξέταση του δυναμικού επιφάνειας επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης με λειτουργία δυναμικού, η οποία έχει την δυνατότητα να αξιολογήσει τη διεργασία μεταφοράς φορτίου. Συγκεκριμένα, εάν τα φωτοχημικά παραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφερθούν από φωτοκαταλύτη οξείδωσης σε φωτοκαταλύτη αναγωγής υπό ακτινοβολία φωτός, το δυναμικό επιφάνειας του φωτοκαταλύτη οξείδωσης αυξάνεται, επιβεβαιώνοντας έτσι τη διαδρομή μεταφοράς φορτίου σχήματος-S (Xu et al., 2020).

Η ικανότητα συλλογής φωτός, αποκαλύπτει τον πληθυσμό των ζευγών ηλεκτρονίων/οπών και προσδιορίζει την έκταση της χρήσης του ηλιακού φωτός. Ορισμένοι φορείς φορτίου, όταν εκτίθενται στο φως, κατά τη διάρκεια της μετάβασης τους από το εσωτερικό στην επιφάνεια του καταλύτη, διαχέονται λόγω του επανασυνδυασμού τους και παράγουν θερμότητα, ενώ οι υπόλοιποι φτάνουν στην επιφάνεια για να συμμετάσχουν στις αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής. Συνεπώς, ο ρυθμός επανασυνδυασμού τους, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα διάσπασης και διάχυσης των διεγερμένων φορτίων. Οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληροί ο ιδανικός φωτοκαταλύτης, για να επιτευχθεί υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση είναι οι εξής:

- Το άκρο της ζώνης αγωγιμότητας (CB) του φωτοκαταλύτη πρέπει να υπάρχει σε χαμηλότερο δυναμικό από το δυναμικό έκλυσης του υδρογόνου (H_2), δηλαδή 0 eV.
- Το δυναμικό της ακμής της ζώνης σθένους (VB) πρέπει να παραμένει θετικό σε σύγκριση με το δυναμικό έκλυσης οξυγόνου (O_2), δηλαδή 1.23 eV.

Επομένως, το 1.23 eV είναι το χαμηλότερο όριο διακοπής του διαχωρισμού ζώνης που πρέπει να διαθέτει ένας φωτοκαταλύτης για να καταδειχθεί η φωτοκαταλυτική διεργασία. Επιπλέον, ένας φωτοκαταλύτης πρέπει να έχει την ικανότητα να απορροφά το ηλιακό φάσμα σε ένα εκτεταμένο φάσμα μηκών κύματος για να παράγει μια μέγιστη ροή φορτίων. Το χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών του εξεταζόμενου φωτοκαταλύτη καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το όριο της απορρόφησης φωτός. Ως εκ τούτου, τα φωτοκαταλυτικά υλικά με μεγάλα ανοίγματα ζωνών, δεν είναι κατάλληλα για την αποτελεσματική απορρόφηση του φωτός και δεν μπορούν να επιδείξουν αποτελεσματικά φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα. Επίσης, ο αποτελεσματικός διαχωρισμός και η διέλευση των φωτοχημικά παραγόμενων ηλεκτρονίων/οπών σε έναν φωτοκαταλύτη ελέγχει έντονα τη φωτοκαταλυτική απόδοση. Η ταχεία μεταφορά των φορέων φορτίου μειώνει αποτελεσματικά τον ανασυνδυασμό φορτίων, για να βοηθήσει τη φωτοκαταλυτική διεργασία. Συμπερασματικά, το φωτοκαταλυτικό υλικό που επιλέγεται για τη φωτοκαταλυτική διεργασία πρέπει να είναι οικονομικά αποδοτικό και φωτοχημικά σταθερό κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης (Ahmad et al., 2023).

Κεφάλαιο 3: Περιβαλλοντικές εφαρμογές φωτοκαταλυτών σχήματος-S

Οι ενεργειακές απαιτήσεις αυξάνονται συνεχώς, μαζί με την αύξηση του πληθυσμού του κόσμου. Πιο συγκεκριμένα, οι ενεργειακές απαιτήσεις θα είναι διπλάσιες το 2050 και τριπλάσιες στο τέλος του αιώνα. Ως τώρα η παραγωγή ενέργειας γινόταν από ορυκτά καύσιμα, όμως λόγω της εκτενής εκμετάλλευσης τους έχουν προκύψει προβλήματα όπως η ενεργειακή σπανιότητα και η υπερθέρμανση του πλανήτη (Kumar et al., 2023).

Η ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι εξαιρετικά σημαντική για την επίτευξη μιας βιώσιμης κοινωνίας. Η ηλιακή ενέργεια βρίσκεται σε αφθονία, επομένως πρέπει να σχεδιαστούν στρατηγικές, ώστε αυτή να αξιοποιηθεί στο έπακρο (Xu et al., 2020).

Η ετεροεπαφή σχήματος-S είναι μια βιώσιμη φωτοκαταλυτική μέθοδος μετατροπής ενέργειας με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλη για την ανάπτυξη των εφαρμογών που θα αναλυθούν σε αυτό το Κεφάλαιο (Li et al., 2024). Στην φωτοκατάλυση σχήματος-S οι φωτοκαταλύτες κατηγοριοποιούνται με βάση τη δομή της ζώνης, όμως η επιφανειακή ευαισθητοποίηση, οι προσμείξεις, η μηχανική ελαττωμάτων και η απολέπιση μπορεί να ενισχύσουν την κβαντική απόδοση και τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Έχει σημειωθεί σημαντική βελτίωση στη μορφή σχεδίασης και ανάπτυξης συνδέσεων σχήματος-S, χάρη στον μετασχηματισμό της αντίστοιχης ζώνης, παρόλα αυτά για πρακτικές και πραγματικές εφαρμογές πρέπει να υπάρξει μεγαλύτερη βελτίωση στις συνθετικές στρατηγικές, που σχετίζονται με την αποτελεσματικότητα και την απλότητα. Οι ετεροεπαφή σχήματος-S έχουν κυρίως χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου και την επεξεργασία νερού, όμως είναι καιρός το πεδίο εφαρμογής τους να επεκταθεί και να καλύψει θέματα όπως η δέσμευση του αζώτου, καταλυτικές μετατροπές, απολύμανση του νερού κτλ. Παρακάτω, θα αναλυθούν οι κυριότερες εφαρμογές των ετεροεπαφών σχήματος-S (Kumar et al., 2023).

3.1 Απομάκρυνση ρύπων από την υδατική φάση

Η ταχεία αύξηση της εκβιομηχάνισης έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση ρύπων στο νερό, το έδαφος και τον αέρα. Οι ρύποι αυτοί επιφέρουν επιβλαβείς επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους ζώντες οργανισμούς που υπάρχουν σε αυτό. Η φυσική διάσπαση των ρύπων αυτών αποτελεί μια αργή και χρονοβόρα διεργασία, με αποτέλεσμα να καθίστανται επείγον να βρεθεί μια αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση αυτών των τοξικών ρύπων. Κατάλληλη μέθοδος για αυτή την περίπτωση θεωρείται η ετεροεπαφή σχήματος-S, διότι οι δυνατότητες της μπορούν να είναι ωφέλιμες στη φωτοκαταλυτική διάσπαση ρύπων, επωφελούμενοι από τα πλεονεκτήματά τους, τα οποία αναφέρονται στο Κεφάλαιο 1.3.1 (Zhang et al., 2022).

Σε αυτό το Κεφάλαιο, θα γίνει εστίαση στους υδάτινους οργανικούς ρύπους, με κυριότερους φαρμακευτικά προϊόντα, οργανικές χρωστικές ουσίες, φαινόλες, διφαινύλια, λιπάσματα, φυτοφάρμακα, υδατάνθρακες κ.α., οι οποίοι περιέχονται σε λύματα και καταστρέφουν την υδάτινη οικολογία (Okab et al., 2023). Εκτός από τις χρωστικές, η κατάχρηση αντιβιοτικών ευρέως φάσματος, όπως η υδροχλωρική τετρακυκλίνη (TCH), η σιπροφλοξασίνη (CIP) κλπ., καταστρέφει το οικοσύστημα και θέτει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία (Zhang et al., 2022).

3.1.1 Αντιβιοτικά

Η χρήση αντιβιοτικών αυξάνεται συνεχώς, με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται όλο και περισσότερο στο περιβάλλον. Τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται για την πρόληψη και τη θεραπεία βακτηριακών λοιμώξεων και απεκκρίνονται από τον οργανισμό. Οι ρύποι τους εμφανίζονται στο περιβάλλον, μέσω των λυμάτων που προέρχονται από νοσοκομεία και φαρμακοβιομηχανίες και από χρήση τους στην υδατοκαλλιέργεια και την κτηνοτροφία. Τα αντιβιοτικά θεωρούνται επικίνδυνα, διότι μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφικής αλυσίδας ή του πόσιμου νερού. Η παρουσία αντιβιοτικών προκαλεί γενετικές αλλοιώσεις στα βακτήρια, τα οποία μεταλλάσσονται και γίνονται πιο ανθεκτικά στα αντιβιοτικά, με αποτέλεσμα να απειλούν τους ζωντανούς οργανισμούς.

Πίνακας 2. Κύριες κατηγορίες αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται για την εξάλειψη των βακτηριακών λοιμώξεων (Okab et al., 2023).

Antibiotic class	Most prescribed	Target bacteria	Action mechanism
Penicillins	Penicillin-VK and Penicillin G	<i>C. perfringens</i> , <i>Strep. Agalactiae</i> , <i>Strep. Pyogenes</i> , <i>E. faecalis</i> , and <i>E. Coli</i>	Inhibition the synthesis of cell wall
Macrolides	Clindamycin, Erythromycin, Dirithromycin, Clarithromycin, and Azithromycin	<i>Streptococcus mycoplasma</i> , <i>Mycoplasma pneumonia</i> , and <i>H. influenza</i>	Inhibition the synthesis of protein
Cephalosporins	Cephalexin, Cefazolin, Cefaclor, Cefoxitin, Ceftazidime, and Ceftriaxone	<i>Klebsiella</i> , <i>E. Coli</i> , <i>epidermidis</i> , <i>Staph. aureus</i> , <i>Flavobacterium</i> , and <i>Salmonella</i> ,	Inhibition the synthesis of cell wall
Aminoglycosides	Tobramycin, Neomycin, Kanamycin, and Gentamicin,	<i>Pseudomonas</i> and <i>Enterobacteriaceae</i>	Inhibition the synthesis of protein
Fluoroquinolones	Norfloxacin, Moxifloxacin, Levofloxacin, and Ciprofloxacin	<i>Anaerobes</i> , <i>Streptococcus mycoplasma</i> , and <i>Pseudomonas</i>	Inhibition the synthesis of DNA

Η αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος είναι εξαιρετικά επείγουσα, έτσι έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι αντιμετώπισης, όμως η φωτοκατάλυση θεωρείται πιο αποτελεσματική για αντιβιοτικούς ρύπους. Οι φωτοακαταλύτες σχήματος-S που έχουν αναπτυχθεί για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος είναι, νανοϋλικά μηδενικών διαστάσεων (0D), όπου θεωρούνται ιδανικά λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας τους, των πλούσιων ενεργών θέσεων και του μικρού μήκους διάχυσης φορτίου. Για να αποφευχθεί η συσσώρευση και να βελτιωθεί η διασπορά των υλικών 0D, κατάλληλοι ημιαγωγοί με μονοδιάστατους (1D) νανοϊνες, 2D νανοφύλλα και τρισδιάστατες (3D) μορφολογίες σφαιρών έχουν χρησιμοποιηθεί ως φορείς για να σχηματίσουν σύνθετα υλικά του σχήματος-S. Κύρια παραδείγματα για την απομάκρυνση των αντιβιοτικών με φωτοκαταλύτες σχήματος-S είναι της

ομάδας του Zhou και της ομάδας του Xia. Η ομάδα του Zhou συνέθεσε μια φωτοάνοδο σχήματος-S που αποτελείται από συστοιχίες νανοσωλήνων $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (QDs)/ TiO_2 για φωτοηλεκτροκαταλυτική διάσπαση σουλφαμεθαζίνης (SMT) υπό φωτισμό LED. Η ομοιόμορφη διασπορά των $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ QDs επέκτεινε την απορρόφηση φωτός του TiO_2 , ενώ η καθιέρωση του ενσωματωμένου ηλεκτρικού πεδίου στην ετεροεπαφή προώθησε τον διαχωρισμό και τη μετανάστευση των φορέων φορτίου. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα, οι φωτοχημικά παραγόμενες οπές και τα ηλεκτρόνια με υψηλότερη ικανότητα οξειδοαναγωγής να μπορούν να παράγουν πιο αποτελεσματικές δραστικές ρίζες οξυγόνου. Η ομάδα του Xia κατασκεύασε μια ετεροεπαφή 0D/2D $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiOCl}$ σχήματος-S μέσω μιας εύκολης υδροθερμικής οδού για τη φωτοδιάσπαση της τετρακυκλίνης (TC). Το $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiOCl}$ με βελτιστοποιημένη περιεκτικότητα σε Cu_2O παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση διάσπασης TC. Στον Πίνακα 3 που ακολουθεί εμφανίζονται αναλυτικά όλοι οι φωτοκαταλύτες σχήματος-S που χρησιμοποιούνται για διάσπαση των αντιβιοτικών και τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει (Nie et al., 2024).

Πίνακας 3. Ετεροεπαφές σχήματος-S για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση διαφόρων αντιβιοτικών (Nie et al., 2024).

Photocatalyst (dosage, mg mL ⁻¹)	Pollutants	Conc. (mg L ⁻¹)	Light source	Active species	Efficiency (%)
$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$	SMT	10	LED lamp (380< λ <840 nm)	$\bullet\text{O}_2^-$, h^+ , $^1\text{O}_2$	90.3 (120 min)
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiOCl}$ (0.2)	TC	20	Xenon lamp (300 W, $\lambda \geq 400$ nm)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+	90.3 (80 min)
$\text{Cu}_3\text{P}/\text{BiOCl}$ (0.4)	TC	20	Xenon lamp (300 W)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+	86 (6 min)
BPQDs/ Bi_2WO_6 (0.25)	AMX	20	Xenon lamp (300 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{OH}$, h^+	88.5 (60 min)
$\text{Cu}_3\text{SnS}_4/\text{BiOBr}$ (0.5)	CIP	20	Xenon lamp (300 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$	93 (180 min)
WO_3/BiOBr (0.5)	TC	40	Xenon lamp (300 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{O}_2^-$, h^+	95.8 (60 min)
$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{BiOCl}$ (0.2)	Norfloxacin	10	Xenon lamp (300 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+	77.47 (20 min)
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiOF}_2$ (0.3)	TC	10	Xenon lamp (500 W)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+	85.5 (150 min)
$\text{CdS}/\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ (0.5)	AMX	20	Xenon lamp (500 W, $\lambda \geq 290$ nm)	$\bullet\text{O}_2^-$, h^+	99.4 (120 min)
$\text{MoSe}_2/\text{AgBr}$ (0.5)	TC	20	Xenon lamp ($\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{O}_2^-$, h^+	81.4 (90 min)
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{P-C}_3\text{N}_4$ (1.0)	LVFX	10	Xenon lamp (500 W)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+	89.2 (75 min)
$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CoIn}_2\text{S}_4$ (0.5)	TC	20	Xenon lamp (300 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$	90 (180 min)
$\text{BiOCl-In}_2\text{O}_3$ (1.0)	CIP	20	Xenon lamp (300 W)	$\bullet\text{O}_2^-$, h^+	91 (35 min)
$\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CoV}_2\text{O}_6$ (0.33)	TC	20	Xenon lamp (300 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{O}_2^-$, h^+	77 (60 min)
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (0.2)	LVFX	10	Xenon lamp (300 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+	86.1 (90 min)
$\text{N-ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (0.2)	Norfloxacin	10	Xenon lamp (300 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+ , $^1\text{O}_2$	90 (90 min)
$\text{PDI}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ (0.2)	TC	20	Xenon lamp (250 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+	66.67 (60 min)
$\text{SnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ (0.3)	TC	10	–	$\bullet\text{O}_2^-$, h^+	93.2 (120 min)
$\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (1.0)	TC	20	Xenon lamp ($\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{O}_2^-$, h^+	77 (100 min)
$\text{WO}_3\text{-CeO}_2$ (0.5)	Sulfamerazine	100	Xenon lamp (200 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$	100 (180 min)
$\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (1.0)	TC	20	Xenon lamp (300 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{O}_2^-$, h^+	90.54 (60 min)
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (0.2)	TC	20	Xenon lamp (300 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+	82.1 (60 min)
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (0.1)	TC	20	Xenon lamp (300 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{O}_2^-$, h^+	96.36 (90 min)

3.1.2 Φαινόλες

Οι φαινολικές ενώσεις είναι οργανικοί ρύποι που διαθέτουν τον δακτύλιο του βενζολίου είναι δομικά σταθερές και είναι επιβλαβείς για οικοσυστήματα ακόμη και σε πολύ χαμηλές περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις. Οι φωτοκαταλύτες του σχήματος-S για την εξάλειψη τοξικών φαινολικών ρύπων από υδατικά περιβάλλοντα που έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση φαινολικών ρύπων, φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα (Πίνακας 4) που ακολουθεί (Nie et al., 2024).

Πίνακας 4. Ετεροεπαφές σχήματος-S για διάσπαση φαινολικών ρύπων (Nie et al., 2024).

Photocatalyst (dosage, mg mL ⁻¹)	Pollutants	Conc. (mg L ⁻¹)	Light source	Active species	Efficiency (%)
BiFeO ₃ /Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (2)	2-CP	20	LED lamp (150 W, white light)	h^+	70 (60 min)
BiVO ₄ /WO ₃ (1)	4-CP	50	LED lamp (50 W, 420–700 nm)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+	97.08 (60 min)
g-C ₃ N ₄ /Bi ₈ (CrO ₄)O ₁₁ (1)	BPA	20	Mercury lamp (500 W)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+	78 (45 min)
Bi ₄ O ₅ Br ₂ /g-C ₃ N ₄ (0.67)	BPA	20	Xe lamp (500 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{O}_2^-$, h^+	92 (80 min)
Bi ₇ O ₉ I ₃ /AgI (0.5)	phenol	10	Xe lamp (300 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+	80 (100 min)
Bi ₂ Se ₃ /g-C ₃ N ₄ (3.33)	phenol	100	LED lamp ($\lambda \geq 400$ nm)	$\bullet\text{O}_2^-$, h^+	70 (120 min)
Bi ₂ O ₃ /TiO ₂ (3.33)	phenol	100	Xe lamp ($\lambda \geq 310$ nm)	h^+	45 (120 min)
Bi ₇ O ₉ I ₃ /g-C ₃ N ₄ /Bi ₃ O ₄ Cl (0.5)	phenol	10	Xe lamp (300 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$	100 (100 min)
Bi ₇ O ₉ I ₃ /Cd _{0.5} Zn _{0.5} S/WO _{3-x} (0.5)	phenol	10	Xe lamp (300 W, $\lambda \geq 420$ nm)	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+	88 (60 min)
Bi ₂ WO ₆ /Fe ₂ O ₃ /WO ₃ (1)	BPA	20	Xe lamp	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+	99 (30 min)

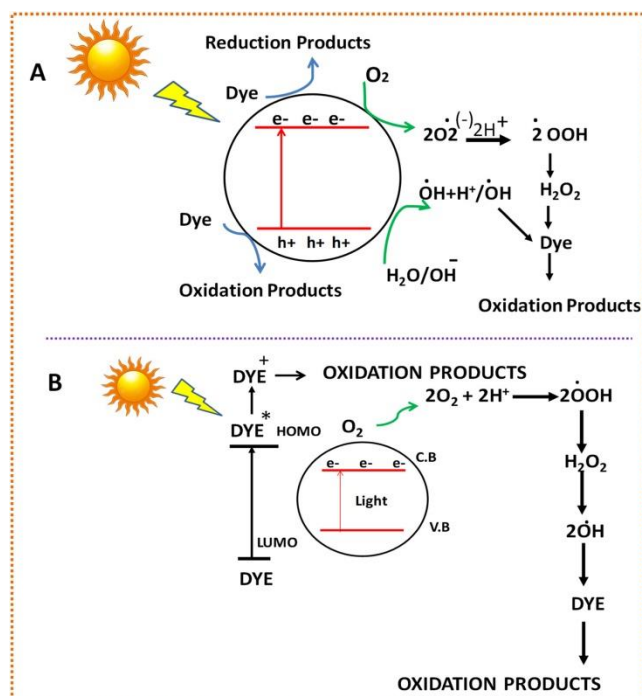
3.1.3 Χρωστικές

Οι οργανικές χρωστικές είναι επιβλαβείς για την υγεία, αφού είναι τοξικές για τους ζωντανούς οργανισμούς. Μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στην φυσιολογία του αίματος, καρκίνο, βλάβη στο DNA, βλάβες στα νευρολογικά συστήματα κτλ. Οι κυριότερες χρωστικές είναι το κόκκινο του μεθυλίου, το μπλε της ροδαμίνης, το μπλε του μεθυλενίου, το κόκκινο του Κονγκό κ.α. Εκτός από τις επιπτώσεις που έχουν στους ζώντες οργανισμούς, μπορούν να προκαλέσουν πρόβλημα και σε υδάτινα σώματα (λίμνες, ποτάμια). Μπορούν για παράδειγμα να εμποδίσουν το ηλιακό φως να περάσει μέσα από τους υδάτινους όγκους, επομένως δεν θα υπάρχει φως στο βαθύτερο μέρος του υδάτινου όγκου και θα περιοριστεί η φωτοσύνθεση του φυτοπλαγκτόν (Okab et al., 2023).

Η διάσπαση χρωστικών, εξηγείται είτε με άμεσο, είτε με έμμεσο μηχανισμό. Η άμεση διάσπαση χρωστικών αποτελείται από τα εξής στάδια:

1. Φωτοδιέγερση: Τα ηλεκτρόνια διεγείρονται από τη ζώνη σθένους (VB) στη κενή ζώνη αγωγιμότητας (CB), όταν το φως πέφτει στο υλικό. Το φωτόνιο που έχει απορροφηθεί πρέπει να έχει ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών του καταλύτη.
2. Παραγωγή ριζών υδροξυλίου:
 - Ιονισμός μορίου νερού: Τα μόρια του νερού αντιδρούν με τις οπές στη ζώνη σθένους για να παράγουν ρίζες υδροξυλίου. Το OH που παράγεται, μπορεί να λειτουργήσει ως ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας, ο οποίος θα οξειδώσει τους οργανικούς ρύπους που προσροφώνται στην καταλυτική επιφάνεια.
 - Πρωτονίωση ριζών υπεροξειδίου: Τα φωτοχημικά παραγόμενα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του καταλύτη προσλαμβάνονται από τα μόρια οξυγόνου και σχηματίζουν μια ρίζα υπεροξειδίου, δηλαδή ένα $\text{O}_2^{\cdot -}$ ιόν. Το ιόν αυτό πρωτονιώνεται και σχηματίζει υδροϋπεροξυ- ρίζες, οι οποίες στη συνέχεια σχηματίζουν H_2O_2 , το οποίο έπειτα διασπάται για να σχηματίσει ρίζες υδροξυλίου.
3. Διάσπαση μορίων χρωστικών: Οι ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται αντιδρούν με τις χρωστικές και τις διασπούν σε μη επικίνδυνα προϊόντα.

Η έμμεση διάσπαση των χρωστικών περιλαμβάνει τη διέγερση των μορίων των χρωστικών στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση, για μήκος κύματος $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$. Η διεγερμένη χρωστική μετατρέπεται σε ημι-οξειδωμένο κατιόν με την είσοδο ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας. Η ρίζα του υπεροξειδίου και τα ιόντα παράγονται από την αλληλεπίδραση που έχουν τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια και το διαλυμένο οξυγόνο στο σύστημα, παράγοντας ρίζες υδροξυλίου. Η οξείδωση των οργανικών μορίων προκαλείται κατά κύριο λόγο από τις ρίζες υδροξυλίου (Krishnan et al., 2024).



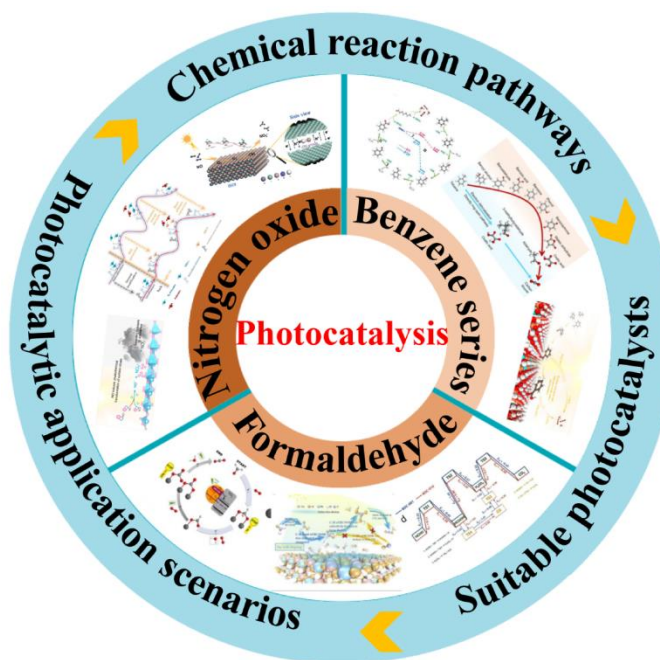
Εικόνα 3.1 A) άμεσος μηχανισμός B) έμμεσος μηχανισμός (Krishnan et al., 2024).

Γενικότερα, ο άμεσος μηχανισμός είναι πιο κυρίαρχος σε σχέση με τον έμμεσο (Krishnan et al., 2024).

3.2 Απομάκρυνση ρύπων από την αέρια φάση

Η ατμοσφαιρική ρύπανση επηρεάζει άμεσα το εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον και προέρχεται κυρίως από καυσαέρια αυτοκινήτων και βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες. Οι πιο γνωστοί ατμοσφαιρικοί ρύποι είναι τα οξείδια του αζώτου (NO_x), η αμμωνία (NH_3), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), οι πτητικές ενώσεις (VOC_s) και τα οξείδια του θείου (SO_x), οι οποίοι προκαλούν σημαντικούς κινδύνους στο περιβάλλον και την δημόσια υγεία (Nie et al., 2024, Geng et al., 2022). Πιο συγκεκριμένα, η άμεση εισπνοή αυτών των τοξικών ρύπων επηρεάζει το αναπνευστικό σύστημα και συμβάλλει στην παραγωγή δευτερογενών επιβλαβών ρύπων όπως τα σωματίδια και το όζον (Nie et al., 2024). Επίσης, μπορούν να οδηγήσουν σε σχηματισμό δευτερογενών ρύπων (π.χ. τροποποιημένο όζον, νιτρικό υπεροξυακετύλιο) ή δευτερογενή οργανικά αερολύματα ή φωτοχημική αιθαλομίχλη, τα οποία είναι τα κύρια αίτια της απότομης μείωσης της ποιότητας του αέρα (Geng, et al., 2022).

Με το πέρασμα του χρόνου υπάρχει συνεχής αύξηση στην ποσότητα ρύπων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να είναι ανάγκη να αναπτυχθούν αποτελεσματικές τεχνολογίες καθαρισμού του αέρα. Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για τον καθαρισμό του αέρα είναι η προσρόφηση, η διήθηση, η καύση, η καταλυτική μετατροπή, η οξειδωση και η αναγωγή. Αυτές οι μέθοδοι θεωρούνται ως οι παραδοσιακές τεχνολογίες ελέγχου και συχνά είναι ενεργοβόρες ή αναποτελεσματικές για την εξάλειψη των ρύπων χαμηλής συγκέντρωσης (Nie et al., 2024). Ενδεικτικά, η προσρόφηση εκτός από το γεγονός ότι δεν είναι αποτελεσματική σε χαμηλές συγκεντρώσεις, δεν είναι εύκολη και η διαχείριση των προσροφητικών υλικών, αφού η διαχείρισή τους είναι δαπανηρή και μπορεί να προκαλέσει δευτερογενή ρύπανση. Ένα επιπλέον παράδειγμα είναι η θερμική αποτέφρωση, κατά την οποία απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες, καταναλώνεται πολύ υψηλή ενέργεια και σε περίπτωση ατελούς αντίδρασης, παράγονται επιβλαβή υποπροϊόντα (Geng et al., 2022). Έτσι, υπάρχει μεγάλη ανάγκη να αναπτυχθούν φιλικές προς το περιβάλλον και οικονομικά αποδοτικές τεχνολογίες για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, ιδιαίτερα σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων (Nie et al., 2024).



Εικόνα 3.2 Σχηματική απεικόνιση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης ατμοσφαιρικών ρύπων (Geng et al., 2022)

Η τεχνολογία φωτοκαταλυτικής οξείδωσης που βασίζεται σε ημιαγωγούς, θεωρείται ως μια εξαιρετικά ανερχόμενη και ενδιαφέρουσα προσέγγιση για τον καθαρισμό του αέρα λόγω των ανανεώσιμων, οικονομικών και ασφαλών χαρακτηριστικών της. Μια από τις πιο ανερχόμενες προσεγγίσεις είναι οι ετεροεπαφές του σχήματος-S, μέσω των οποίων επιτυγχάνεται ευρεία απόκριση στο ορατό φως, αποτελεσματικός διαχωρισμός φορτίου και διατήρηση της υψηλής ικανότητας οξειδοαναγωγής. Η μέθοδος αυτή επικεντρώνεται στην απομάκρυνση NO_x , που παράγονται κυρίως από οχήματα και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες. Λόγω της επικινδυνότητας των NO_x είναι απαραίτητο να συμβάλλουμε στην μείωση της συγκέντρωσής τους, για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα. Κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, το NO μετατρέπεται αφού οξειδωθεί από το O_2 το οποίο βρίσκεται στον αέρα σε NO_2 , που είναι περίπου 4 με 5 φορές περισσότερο τοξικό από το NO και μπορεί να προκαλέσει βλάβη στα κύτταρα και να επηρεάσει άμεσα την αναπνευστική λειτουργία. Επιπρόσθετα, εάν το NO αντιδράσει με άλλους υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα, μπορεί να προκαλέσει σοβαρή βλάβη στην ανθρώπινη υγεία και να σχηματιστεί φωτοχημική αιθαλομίχλη (Geng et al., 2022, Nie et al., 2024).

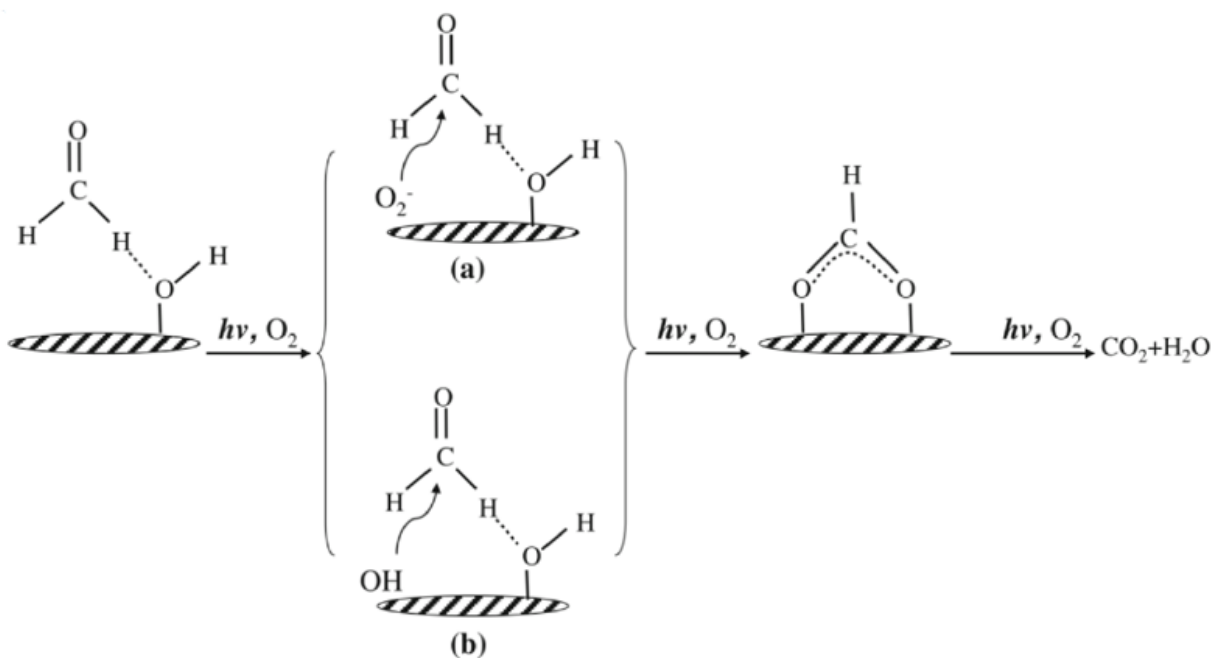
Οι φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες κατανέμονται με βάση τα χαρακτηριστικά τους, δηλαδή το είδος της ακτινοβολίας, την θέση των πηγών φωτός και την φωτοκαταλυτική μέθοδο. Προτιμότερη πηγή ακτινοβολίας είναι το ορατό φως, πράγμα που καθιστά την φωτοκατάλυση σχήματος-S ως την κατάλληλη φωτοκαταλυτική μέθοδο. Επιπλέον, η απομάκρυνση των ατμοσφαιρικών ρύπων εξαρτάται από το χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών των ημιαγωγών, τη ροή φωτονίων και από την εκτεθειμένη επιφάνεια του ημιαγωγού (Escobedo and Lasa 2020).

Έτσι, οι ιδανικοί φωτοκαταλύτες για την απομάκρυνση των NO_x πρέπει να διαθέτουν ισχυρή οξειδωτική ικανότητα για να γίνει οξείδωση των NO_x σε NO_3 με όσο το δυνατόν λιγότερη παραγωγή NO_2 γίνεται. Το πολυμερικό νιτρίδιο του άνθρακα ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) είναι ένας αναδυόμενος ανόργανος φωτοκαταλύτης χωρίς μέταλλα που έχει κερδίσει ευρεία προσοχή λόγω των μοναδικών φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών του. Παρόλα αυτά, η κακή ικανότητα οξείδωσης του $\text{g-C}_3\text{N}_4$ οδηγεί σε υψηλή απόδοση μετατροπής του NO σε NO_2 , επομένως δεν είναι εύκολη η εφαρμογή σε πρακτικές συνθήκες. Για να μειωθεί αποτελεσματικά η μετατροπή του NO σε NO_2 και να βελτιωθεί η απόδοση απομάκρυνσης NO_x , δημιουργήθηκαν κατασκευές ετεροεπαφών σχήματος-S με άλλους ημιαγωγούς που έχουν κατάλληλη ευθυγράμμιση ζώνης, οι ετεροεπαφές αυτές βασίζονται κυρίως σε $\text{g-C}_3\text{N}_4$, (π.χ. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-x/g-C}_3\text{N}_4\text{-x}$, $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$, και $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$) (Nie et al., 2024).

Πίνακας 5. Φωτοκαταλύτες για τον καθαρισμό NO (Geng et al., 2022).

Typical species	Photocatalyst	Light source (light absorption range)	Reaction system	Purification rate (%)	Stability (min)
Bi-based	Ba/BiOBr	150 W, visible light (≥ 420 nm)	Continuous flow reaction system	42.0	≥ 150
	BiOI/Bi ₂ O ₂ SO ₄	150 W, visible light (≥ 420 nm)	Continuous flow reaction system	49.6	≥ 150
	Ov/Bi ₂ WO ₆	150 W, visible light (≥ 420 nm)	Continuous flow reaction system	47.0	≥ 150
	Bi ₂ O ₃	150 W, visible light (≥ 420 nm)	Continuous flow reaction system	52.0	≥ 150
	Au@g-C ₃ N ₄	150 W, visible light (≥ 420 nm)	Continuous flow reaction system	41.0	≥ 30
g-C ₃ N ₄ -based	MnO _x /g-C ₃ N ₄	150 W, visible light (≥ 420 nm)	Continuous flow reaction system	44.0	≥ 60
	Ca/g-C ₃ N ₄	150 W, visible light (≥ 420 nm)	Continuous flow reaction system	54.8	≥ 180
	B-doped g-C ₃ N ₄	150 W, visible light (≥ 420 nm)	Continuous flow reaction system	41.4	≥ 30
	C self-doped g-C ₃ N ₄	150 W, visible light (≥ 420 nm)	Continuous flow reaction system	56.8	≥ 150
TiO ₂ -based	TiO ₂ -Ov	visible light (≥ 420 nm)	Continuous flow reaction system	60.0	≥ 170
	Ag@TiO ₂	300 W, visible light (≥ 420 nm)	Continuous flow reaction system	63.0	≥ 250
	CaCO ₃ /g-C ₃ N ₄	150 W, visible light (≥ 420 nm)	Continuous flow reaction system	45.0	≥ 300
Insulator-based	CaSO ₄ /BiOI	150 W, visible light (≥ 420 nm)	Continuous flow reaction system	54.4	≥ 155
	Ba-vacancy BaSO ₄	8 W, UV light (≥ 254 nm)	Continuous flow reaction system	42.0	≥ 30
	BaCO ₃ /BiOI	150 W, visible light (≥ 420 nm)	Continuous flow reaction system	47.5	≥ 30

Ακόμη ένας ρύπος που εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα είναι η φορμαλδεΰδη (HCHO), η οποία θεωρείται ως μια από τις κυρίαρχες πτητικές ενώσεις (VOC) που εκπέμπονται από βιομηχανικές δραστηριότητες, καταναλωτικά προϊόντα και υλικά επίπλωσης. Γενικά, σε εξωτερικούς χώρους η φορμαλδεΰδη εμφανίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από ότι σε εσωτερικούς χώρους. Ο πιο συνηθισμένος φωτοκαταλύτης για την διάσπαση της φορμαλδεΰδης είναι το TiO₂. Η αντίδραση αυτή είναι πιο αποτελεσματική σε συνθήκες υγρασίας. Υπό αυτές τις συνθήκες, εισάγονται υδρατμοί για την ενίσχυση της παραγωγής ριζών υδροξυλίου, με αποτέλεσμα να οξειδώνεται η φορμαλδεΰδη στο ενδιάμεσο (φορμικό οξύ) και έπειτα σε τελικά προϊόντα (CO₂ και H₂O). Σε υγρό περιβάλλον επιτυγχάνεται υψηλός ρυθμός διάσπασης της φορμαλδεΰδης, όμως η υγρασία μπορεί να μετατραπεί σε αρνητικό παράγοντα εάν το επίπεδό της ξεπεράσει τα 2000 ppmv (Geng et al., 2022).



Εικόνα 3.3 Σχηματική απεικόνιση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της φορμαλδεΐδης στο καθαρό TiO_2 (Geng et al., 2022).

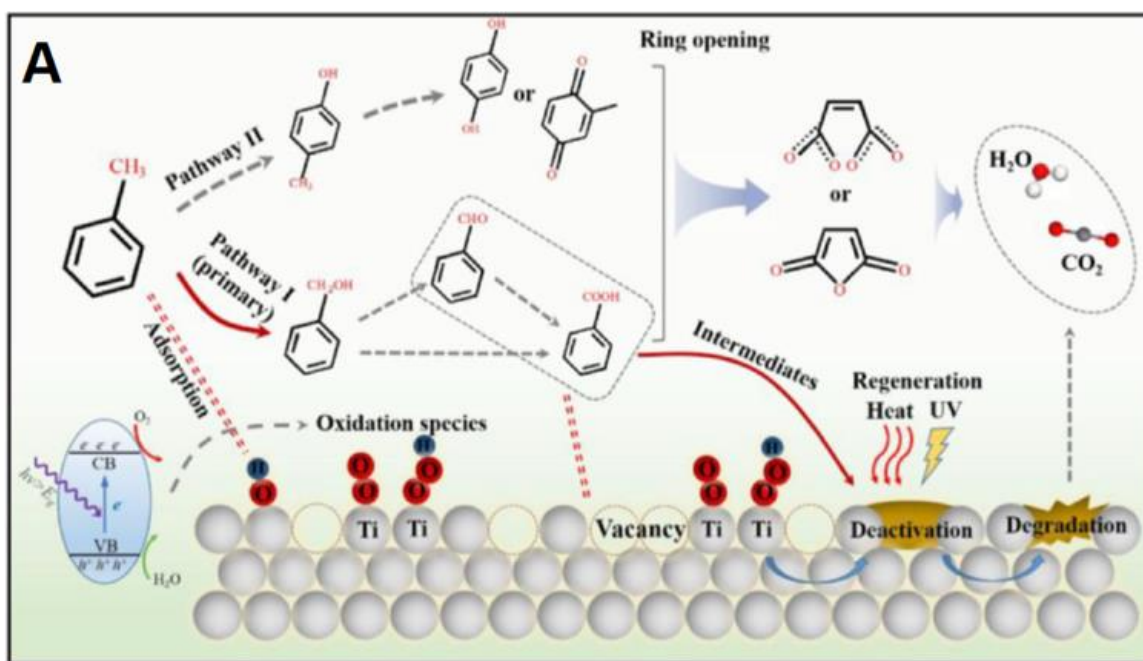
Τα συμπεράσματα από το πείραμα αυτό ήταν, ότι τα στάδια 1 και 2 ήταν ταχύτερα από τα 3 και 4, ο προσδιορισμός του ρυθμού της συνολικής αντίδρασης γίνεται στα στάδια 3 και 4 και η υγρασία επιταχύνει την οξείδωση του τριοξυμεθυλενίου σε φορμικό και είναι απαραίτητη για την αποσύνθεση των ανθρακικών. Συμπερασματικά, το ορατό φως ενισχύει τα στάδια καθαρισμού και ο ρυθμός σχηματισμού προϊόντων αυξάνεται.

Γενικά, στην διάσπαση της φορμαλδεΐδης επικρατούν μέθοδοι που εδραιώνονται υπό τις συνθήκες UV, οπότε είναι σημαντικό να συνεχιστούν οι έρευνες που επιτυγχάνουν την διάσπαση της φορμαλδεΐδης στο ορατό φως. Στον παρακάτω Πίνακα (Πίνακας 6) φαίνονται διάφοροι φωτοκαταλύτες που έχουν μελετηθεί για την φωτοκαταλυτική διάσπαση της φορμαλδεΐδης (Geng et al., 2022).

Πίνακας 6. Διάφοροι φωτοκαταλύτες για την οξείδωση της HCHO (Geng et al.,2022).

Photocatalyst	Light source (light absorption range)	Reaction system	Degradation efficiency (%)	Stability (min)
BiOCl-010	125 W, UV light (≥ 350 nm)	Continuous flow reaction system	45.0	≥ 180
Sn-CaSn(OH) ₆	300 W, UV lamp (≥ 330 nm)	Continuous flow reaction system	79.3	≥ 60
Monoclinic BiPO ₄	300 W, UV lamp (≥ 275 nm)	Continuous flow reaction system	79.8	≥ 245
TiO ₂ @NH ₂ -MIL-125	125 W, UV irradiation (≥ 500 nm)	Continuous flow reaction system	90.0	≥ 45
Na/g-C ₃ N ₄	250 W, metal halide lamp (≥ 410 nm)		75.0	≥ 400
H-TiO ₂ @graphene	300 W, Xe lamp, UV irradiation (≥ 440 nm)	Static reactor	92.0	≥ 840
BiSbO ₄ -200	300 W, mercury lamp (≥ 400 nm)	Continuous flow reaction system	92.0	≥ 200

Επίσης θα αναφερθεί η απομάκρυνση βενζολικών ενώσεων, οι οποίες είναι από τις κυριότερες πτητικές οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται στον αέρα. Δεν διασπώνται εύκολα, διότι ο δακτύλιος του βενζολίου είναι πολύ σταθερός. Για να ανοργανοποιηθούν πλήρως οι πτητικές ενώσεις με δακτυλίους, λαμβάνεται κυρίως υπόψη η αντίδραση διάνοιξης του δακτυλίου. Κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του τολουολίου, υπάρχουν δύο κύριες οδοί αντίδρασης, η αφαίρεση υδρογόνου (Διαδρομή 1) και η προσθήκη ριζών υδροξιλίου (Διαδρομή 2) (Εικόνα 3.4). Στην διαδρομή 1, η οξείδωση γίνεται στην πλευρική αλυσίδα της μεθυλικής ομάδας και το σχήμα του μηχανισμού είναι, τολουόλιο \rightarrow βενζυλική αλκοόλη \rightarrow βενζαλδεΐδη \rightarrow βενζοϊκό οξύ. Στην διαδρομή 2 οι ρίζες υδροξιλίου θα μπορούσε να προσβάλει στον αρωματικό δακτύλιο για να αντικαταστήσει το αρωματικό υδρογόνο και το σχήμα μηχανισμού είναι, τολουόλιο \rightarrow κρεσόλη \rightarrow υδροκινόνη ή μεθυλο-*p*-βενζοκινόνη. Έπειτα, τα ενδιάμεσα των δύο διαδρομών θα μπορούσαν να μετατραπούν σε βενζοκινόνη. Με περαιτέρω οξείδωση ο αρωματικός δακτύλιος διασπάται και τα ενδιάμεσα προϊόντα οξειδώνονται σε CO₂ και H₂O με αρκετές οξειδωτικές ρίζες. Στις δύο διαδρομές δεν είναι ίδια τα ενδιάμεσα προϊόντα και η 1^η διαδρομή θεωρείται ότι είναι η κύρια οδός της αντίδρασης, διότι ο πιο αδύναμος δεσμός στο μόριο του τολουολίου είναι ο δεσμός CH της μεθυλικής ομάδας.



Εικόνα 3.4 Πιθανοί μηχανισμοί αντίδρασης της διάσπασης του τολουολίου και της αναγέννησης του καταλύτη (Geng et al., 2022).

Η εκρόφιση CO_2 και η επαναενεργοποίηση του πλέγματος οξυγόνου μέσω του H_2O αποφεύγουν την προσρόφιση μεταξύ τελικών και ενδιάμεσων προϊόντων. Επίσης, τα άτομα υδρογόνου στις ομάδες υδροξυλίου στο LDH προσελκύουν επιλεκτικά τα άτομα οξυγόνου στον δεσμό $\text{C}=\text{O}$ της βενζαλδεΐδης και του βενζοϊκού οξέος, με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η επιλεκτικότητα της φωτοκατάλυσης και να μειώνεται η παραγωγή τοξικών προϊόντων. Παρόλο που η οξείδωση της ομάδας του μεθυλίου σε βενζοϊκό οξύ είναι αρκετά αποτελεσματική για την διάσπαση του τολουολίου, ορισμένα ενδιάμεσα από την διεργασία 1 μπορούν να προκαλέσουν απενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη. Ο λόγος που αυτό συμβαίνει, διατυπώθηκε από τον Chen και τους συνεργάτες του. και είναι το γεγονός ότι υπάρχει συσσώρευση βενζαλδεΐδης και βενζοϊκού οξέος στην επιφάνεια του καταλύτη, οι οποία μπλοκάρει τις ενεργές θέσεις και προκαλεί μείωση της απόδοσης της αντίδρασης. Ένας τρόπος αποφυγής του παραπάνω προβλήματος, είναι η τροποποίηση της οδού αντίδρασης, ώστε να μην δημιουργηθεί βενζοϊκό οξύ στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Αυτό μπορεί να συμβεί εφόσον ανοίξει απευθείας ο αρωματικός δακτύλιος, αυτό συμβαίνει στον φωτοκαταλύτη του ανθρακικού βορίου (BCN-C). Με αυτόν τον τρόπο παράγονται λιγότερα ενδιάμεσα ανθρακούχα. Η ικανότητα οξείδωσης του OH που δημιουργήθηκε πάνω από το BCN-N και ενίσχυσε την αλληλεπίδραση μεταξύ των

αντιδρώντων και του καταλύτη, το βοήθησε να προσβάλλει απευθείας τον αρωματικό δακτύλιο του τολουολίου.

Για την βελτίωση της απόδοσης ανοίγματος του βενζολικού δακτυλίου, εκτός από όσα έχουν ήδη αναφερθεί, παίζουν ρόλο και οι αλλαγές στις ομάδες στον δακτύλιο βενζολίου για το άνοιγμα του. Η εισαγωγή ομάδων μεθυλίου επηρεάζει άμεσα την κατανομή ηλεκτρονίων στον δακτύλιο φαινυλίου, με αποτέλεσμα να ενισχύει τη μεταφορά φορτίου και να μειώνεται η σταθερότητα του συζευγμένου π δεσμού. Άρα, η εισαγωγή ομάδων με άνθρακα στον δακτύλιο βενζολίου ενεργοποιεί αποτελεσματικά τον δακτύλιο και μειώνει το ενεργειακό φράγμα ανοίγματος του δακτυλίου της αντίδρασης. Από τα πειράματα που έχουν γίνει, οι κυριότεροι φωτοκαταλύτες φαίνονται στον Πίνακα 7 (Geng et al., 2022):

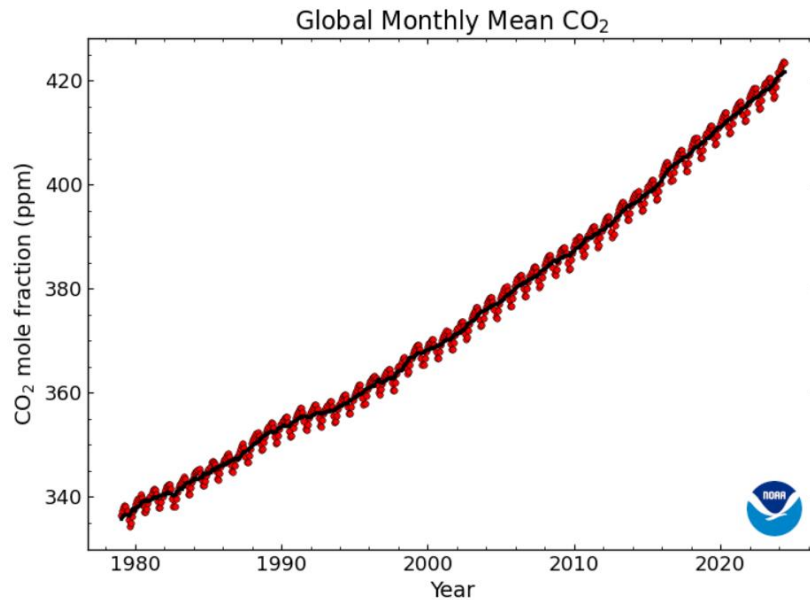
Πίνακας 7. Φωτοκαταλύτη για οξείδωση του τολουολίου (Geng et al., 2022).

Photocatalyst	Light source (light absorption range)	Reaction system	Degradation efficiency (%)	Stability (min)
Cu ₂ O NWs/Cu mesh	300 W, xenon lamp	Static reactor	99.9	≥1200
β-Ga ₂ O ₃	300 W, mercury lamp (≥280 nm)	Continuous flow reaction system	77.3	≥300
BiOCl-010	300 W, UV light (≥350 nm)	Continuous flow reaction system	61.0	≥30
Sr _{1-x} Ba _x TiO ₃	300 W, high-pressure mercury lamp (≥340 nm)	Continuous flow reaction system	73.94	≥180
SrTiO ₃	300 W, mercury lamp (≥390 nm)	Continuous flow reaction system	80.0	≥70
Sr ₂ Sb ₂ O ₇	300 W, high-pressure Hg lamp (≥300 nm)	Continuous flow reaction system	73.3	≥420
Zn-Ti-LDHs	300 W, mercury lamp (≥340 nm)	Continuous flow reaction system	75.2	≥180
In(OH) ₃	300 W, UV mercury lamp (≥245 nm)	Continuous flow reaction system	57.7	≥180
SnO ₂	125 W, mercury lamp (≥360 nm)	Continuous stream reaction system	62.4	≥150
LDH/Zn ₂ SnO ₄	UV light, high-pressure mercury lamp (≥240 nm)	Continuous flow reaction system	89.8	≥300

Η φωτοκαταλύτες διασπούν το τολουόλιο σε CO₂ και H₂O σε θερμοκρασία δωματίου, όμως σχηματίζονται ορισμένα τοξικά παραπροϊόντα. Άρα πρέπει να βρεθούν και άλλοι πιο αποτελεσματικοί φωτοκαταλύτες (Geng et al., 2022).

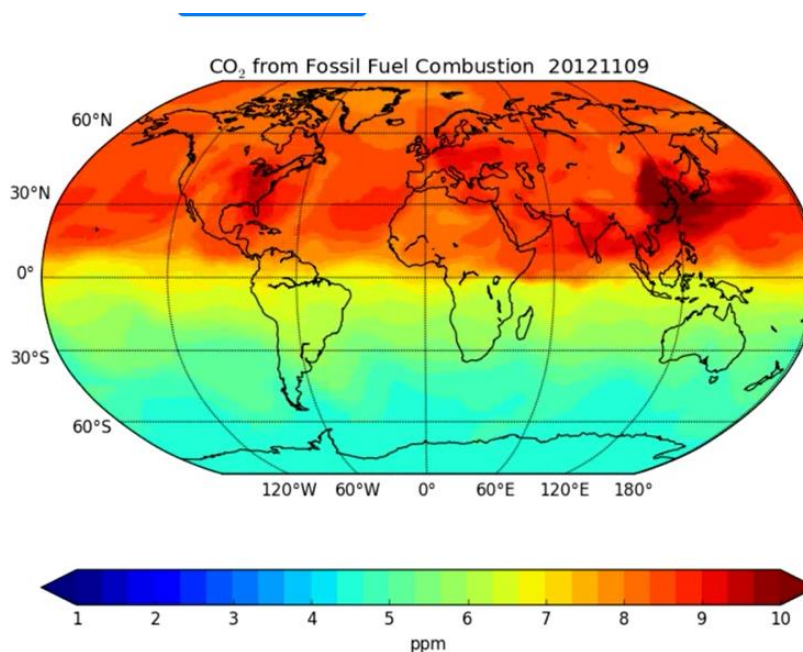
3.3 Αναγωγή CO₂

Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες με κυριότερη την καύση ορυκτών καυσίμων, έχουν προκαλέσει αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα τις τελευταίες δεκαετίες.



Εικόνα 3.5 Ετήσια αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ (Global Monitoring Laboratory).

Ειδικότερα, οι παγκόσμιες εκπομπές του CO₂ στις μέρες μας έχουν φτάσει τους 36.3 Gigatonnes (Gt) ετησίως και αυξάνονται συνεχώς (Fang et al., 2020). Το γεγονός αυτό έχει προκαλέσει μεγάλη ανησυχία, όσον αφορά την υπερθέρμανση του πλανήτη, η οποία με την σειρά της προκαλεί άνοδο της στάθμης της θάλασσας, οξίνιση των ωκεανών, ακραίες καιρικές συνθήκες, εξαφάνιση ειδών και έλλειψεις τροφίμων. Οι λύσεις που έχουν προκύψει είναι να μειωθούν οι εκπομπές CO₂ ή να καταναλωθεί το CO₂ που ήδη υπάρχει στην ατμόσφαιρα.



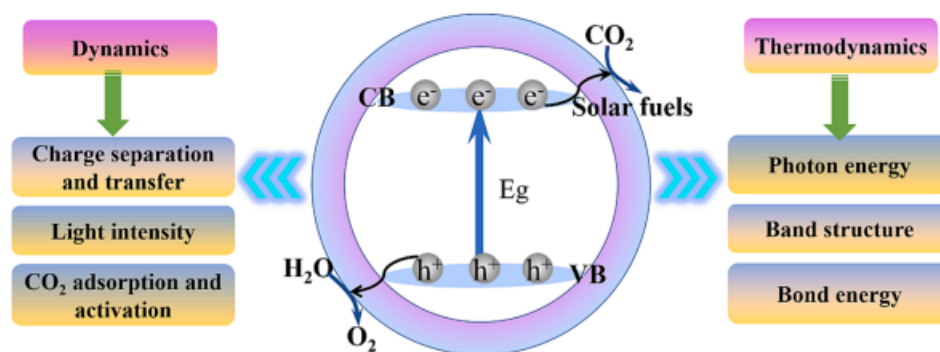
Εικόνα 3.6 Παγκόσμιος χάρτης του 2012, στον οποίο απεικονίζονται οι εκπομπές CO₂ (35.2 Gt τόνοι) (Global monitoring Laboratory).

Η μετατροπή αυτή στην αξιοποίηση του άνθρακα, μπορεί να μετατοπίσει σταδιακά την ενεργειακή εξάρτηση που έχουν οι άνθρωποι από τα ορυκτά καύσιμα και να τα αντικαταστήσει με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Πολλές προσεγγίσεις έχουν μελετηθεί για την μετατροπή του CO₂, όπως η θερμική κατάλυση και η φωτοκατάλυση. Η θερμική κατάλυση όμως απαιτεί συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και υψηλές πιέσεις προκαλώντας ζητήματα ενεργειακού κόστους και ασφάλειας. Αντίθετα, η φωτοκατάλυση βασίζεται στην ηλιακή ενέργεια για τη αναγωγή του CO₂ και έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως έχει αναφερθεί και στο προηγούμενο κεφάλαιο. Μέσω της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂ που υπάρχει στην ατμόσφαιρα, λαμβάνουμε χημικές πρώτες ύλες υψηλής αξίας, οι οποίες συμβάλουν στην αποθήκευση ηλιακής ενέργειας και στην αποφυγή της έλλειψης ενέργειας (Fang et al., 2020, Xu et al., 2020, Sharma et al., 2024, Chen et al., 2024). Ωστόσο, η αναγωγή του CO₂ απαιτεί την προσφορά ενέργειας, έχει μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης και πολλά στάδια αντίδρασης. Έτσι, οι φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται για αυτή την εφαρμογή πρέπει να έχουν ισχυρή ικανότητα οξειδοαναγωγής (Xu et al., 2020). Επίσης, για ετερογενής φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ χρησιμοποιούνται κυρίως στερεοί φωτοκαταλύτες ημιαγωγών ή πλασμονικών μετάλλων (Fang et al., 2020). Οι φωτοκαταλύτες που φέρουν ετεροεπαφή σχήματος-S έχει

βρεθεί ότι εμφανίζουν πολύ μεγάλη αποτελεσματικότητα στην αναγωγή του CO₂ (Xu et al., 2020).

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε υδρογονάνθρακες προστιθέμενης αξίας ερευνήθηκε αρχικά το 1979 από τον Fujishima και του συνεργάτες του (Inoue et al., 1979). Με το πέρασμα του χρόνου, μελετήθηκε ένα ευρύ φάσμα ημιαγωγών και μεταλλικών συμπλεγμάτων ως φωτοκαταλύτες για την αναγωγή του CO₂ όταν εκτίθεται σε ορατό φως (Sharma et al., 2024). Είναι σημαντικό οι φωτοκαταλύτες που φέρουν ετεροεπαφές να κατασκευάζονται με ευνοϊκή ευθυγράμμιση ζώνης, ώστε να επιτρέπονται ευρείες φασματικές αποκρίσεις και αποτελεσματικός διαχωρισμός του φορτίου (Fang et al., 2020). Τα αποτελέσματα έδειξαν, πως οι φωτοκαταλύτες που περιέχουν βολφράμιο, όπως Bi₂WO₆, ZnWO₄, CdWO₄ και NiWO₄ χρησιμοποιούνται περισσότερο, λόγω της χημικής σταθερότητάς τους, του χαμηλού κόστους, της μη τοξικότητας και της διαθεσιμότητάς τους. Ουσιαστικά, σκοπός των φωτοκαταλυτών που φέρουν ετεροεπαφές σχήματος-S που έχουν συντεθεί είναι να μετατρέψουν το CO₂ σε διάφορες χημικές ουσίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα ή ως πρώτες ύλες για περαιτέρω αντιδράσεις, όπως μεταξύ άλλων, CO, CH₃OH, CH₄, HCHO και HCOOH (Sharma et al., 2024). Η διεργασία αυτή είναι όμοια με την φωτοσύνθεση των φυτών, με κύριο κοινό χαρακτηριστικό ότι και οι δύο προκαλούνται από την ηλιακή ακτινοβολία. Ειδικότερα, οι διεργασίες που ακολουθούνται, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.7, είναι (Chen et al., 2024):

1. Ο καταλύτης απορροφά φωτόνια για να δημιουργήσει φωτοχημικά παραγόμενους φορείς και προσροφά το μόριο CO₂ στην επιφάνεια του καταλύτη.
2. Φωτοχημική παραγωγή ηλεκτρονίων και οπών στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.
3. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές που φτάνουν στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη για αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.



Εικόνα 3.7 Μηχανισμός και παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ (Chen et al., 2024).

Ιδανικά, η αναγωγή του CO₂ συνοδεύεται από οξείδωση του νερού ή από κάποια άλλη μέθοδο οξείδωσης προστιθέμενης αξίας (Fang et al., 2020). Όπως είναι λογικό, η διεργασία της αναγωγής του CO₂ εμφανίζει ορισμένα ελαττώματα, τα οποία είναι δύσκολο να αντιμετωπιστούν. Αρχικά, το CO₂ πρέπει να απορροφήσει αρκετή ενέργεια για να διασπάσει τον δεσμό C – O. Επίσης, οι ημιαγωγοί χρειάζεται να έχουν υψηλή ικανότητα αναγωγής, ώστε να αναγάγουν το CO₂ σε άλλες ουσίες. Έτσι, η ενέργεια της ζώνης αγωγιμότητας του καταλύτη θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το δυναμικό αναγωγής του CO₂. Παράλληλα, ο ρυθμός φωτοαναγωγής του CO₂ επηρεάζεται από την απόδοση διαχωρισμού των φωτοχημικά παραγόμενων φορέων και η συλλογή φωτός επηρεάζει τον ρυθμό φωτοαναγωγής (Chen et al., 2024). Επιπρόσθετα, είναι εξαιρετικά σημαντικό, κατά την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ να γίνει εξακρίβωση της πηγής άνθρακα στο τελικό προϊόν. Τα πρωτογενή προϊόντα που παράγονται κατά την φωτοαναγωγή του CO₂ ενδέχεται να περιλαμβάνουν υπολείμματα άνθρακα από άλλες οδούς, με αποτέλεσμα να επηρεάσουν την τελική απόδοση του προϊόντος. Επομένως, πρέπει να αποδειχθεί πειραματικά, ότι τα προϊόντα που έχουν παραχθεί σχηματίζονται αποκλειστικά από το CO₂ ως πηγή άνθρακα. Για να επιβεβαιωθεί η πηγή άνθρακα, πρέπει να πραγματοποιηθούν πειράματα επισήμανσης με ισότοπα, τα οποία επιβεβαιώνουν την ακρίβεια της πειραματικής εργασίας και οδηγούν στην κατανόηση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού (Sharma et al., 2024).

Το φωτοκαταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιείται για την αναγωγή του CO₂ αποτελείται από έναν απορροφητή φωτός και έναν συγκαταλύτη. Τα δύο αυτά συστατικά συντίθεται ανεξάρτητα και στη συνέχεια συνδυάζονται για να δώσουν ένα λειτουργικό συγκρότημα. Σε

ετερογενή συστήματα φωτοκατάλυσης οι απορροφητές φωτός περιέχουν κυρίως μέταλλα και κράματα, όπως μεταλλικά οργανικά πλαίσια (metal organic frameworks, MOFs) και ομοιοπολικά πλαίσια (covalent organic frameworks COFs) ή ανόργανοι ημιαγωγοί (οξείδια μετάλλων, σουλφίδια μετάλλων, οξυαλογονίδια μετάλλων, διπλά υδροξείδια με στρώματα και υλικά 2D που μοιάζουν με γραφένιο). Οι περισσότεροι ανόργανοι ημιαγωγοί διατίθενται στο εμπόριο, όμως μπορούν και να συντεθούν με διάφορες μεθόδους, ενώ τα μέταλλα και τα κράματα παρασκευάζονται με αναγωγή των αντίστοιχων μεταλλικών ιόντων ή οξειδίων των μετάλλων. Η σύνθεση των οργανικών ομοιοπολικών πλαισίων (COF) γίνεται με ποικίλους τρόπους όπως έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Fang et al., 2020).

Οι συγκαταλύτες σε ετερογενείς διεργασία αναγωγής CO_2 , συνεισφέρουν ως εξής:

- Βελτιώνουν τον διαχωρισμό και τη μετανάστευση ηλεκτρονίων και οπών που δημιουργούνται από φως και ενισχύουν τη δραστηριότητα.
- Βοηθούν στη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της διεργασίας μετατροπής CO_2 για τη βελτίωση της κινητικής της αντίδρασης και κατευθύνουν την εκλεκτικότητα της αναγωγής του CO_2 προς το επιθυμητό προϊόν.
- Καταστέλλουν παράπλευρες αντιδράσεις (π.χ. έκλυση H_2) και ενισχύουν την ευρωστία των φωτοκαταλυτών για μακροχρόνιες διεργασίες καταναλώνοντας τα φωτοχημικά παραγόμενα ηλεκτρόνια και τις οπές.

Οι κύριοι συγκαταλύτες που εφαρμόζονται για την ετερογενή φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 είναι μέταλλα, κράματα, μεταλλικές ενώσεις (όπως οξείδια μετάλλων, υδροξείδια μετάλλων, θειούχα σουλφίδια, καρβίδια μετάλλων και νιτρίδια μετάλλων), υλικά με βάση το γραφένιο, ένζυμα, βακτήρια και σύμπλοκα μετάλλων. Η συναρμολόγηση του απορροφητή φωτός και του συνκαταλύτη γίνεται είτε μετά τη σύνθεση τους, είτε κατά τη διάρκεια της σύνθεσης οποιουδήποτε συστατικού. Μετά τις συνθέσεις, η συναρμολόγηση πραγματοποιείται μέσω υγρής ανάμειξης. Η ταυτόχρονη σύνθεση και συναρμολόγηση είναι ωφέλιμη για τη βελτίωση της διεπαφής και έτσι επιτρέπει την αποτελεσματική μεταφορά φορτίου σε όλη τη διεπαφή. Οι μεταλλικοί συγκαταλύτες συντίθενται ταυτόχρονα και συναρμολογούνται με τον απορροφητή φωτός για να εξασφαλίσουν μια στενή επαφή.

Ένας ιδανικός φωτοκαταλύτης για την αναγωγή του CO₂ πρέπει να μπορεί να:

- Διατηρεί την εξαιρετική απόδοση για μεγάλο χρονικό διάστημα από πλευράς δραστηρότητας και εκλεκτικότητας.
- Παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα σε μακροχρόνια λειτουργία που διαρκεί δεκάδες έως εκατοντάδες ώρες.
- Χαρακτηριστεί ο καταλύτης, για να βοηθήσει στην κατανόηση των λόγων απενεργοποίησης του αν υπάρχουν (Fang et al., 2020).

Στο παρακάτω Πίνακα 8 φαίνονται διάφοροι καταλύτες που φέρουν ετεροεπαφές σχήματος-S που έχουν χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή του CO₂.

Πίνακας 8. Φωτοκαταλύτες που φέρουν ετεροεπαφές σχήματος-S για την αναγωγή του CO₂ (Kumar et al., 2023).

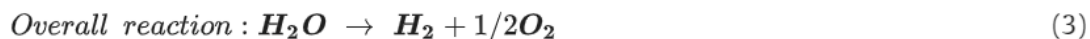
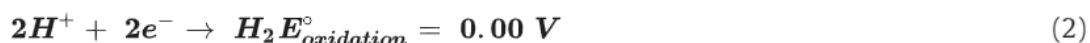
Photocatalyst/Dosage	Synthesis Method	Light/Intensity (W)	Photocatalytic Activity
AgBr/BiOBr (10 mg)	Facile Chemical Method	Xe lamp, 300	CO = 212.6 $\mu\text{mol/g/h}$ CH ₄ = 5.7 $\mu\text{mol/g/h}$
BiOBr/CdS- diethylenetriamine (50 mg)	Microwave Solvothermal Method	Xe lamp, 300	CO = 19.4 $\mu\text{mol/g/h}$
BiVO ₄ /CsPbBr ₃ (10 mg)	In-situ colloidal growth approach	Xe lamp, 300	CO = 103.5 $\mu\text{mol/g/h}$
Bi ₂ MoO ₆ /In ₂ S ₃ (30 mg)	Hydrothermal Method	Xe lamp, 300	CO = 28.54 $\mu\text{mol/g/h}$
TiO ₂ /polydopamine (100 mg)	In-situ self-polymerization of dopamine	Xe lamp, 350	CH ₄ = 1.14 $\mu\text{mol/g/h}$
ZnMn ₂ O ₄ /ZnO	electrospinning and calcination	Xe lamp, 300	CO = 3.2 $\mu\text{mol/g/h}$ CH ₄ = 0.6 $\mu\text{mol/g/h}$ O ₂ = 1.2 $\mu\text{mol/g/h}$
CsPbBr ₃ @mesoporous TiO ₂ beads (8 mg)	Facile self-assembly approach	Xe lamp, 300	CO = 145.28 $\mu\text{mol/g/h}$ CH ₄ = 19.24 $\mu\text{mol/g/h}$ H ₂ = 9.2 $\mu\text{mol/g/h}$
WO ₃ /CsPbBr ₃ (10 mg)	Anti-solvent and electrostatic self-assembly	Xe lamp, 300	R(electron) 1720.60 $\mu\text{mol/g/hR}$ (CO) = 514.06 $\mu\text{mol/g/hR}$ (CH ₄) = 86.56 $\mu\text{mol/g/h}$
Fe@TiO ₂ /Boron (0.1 g)	Hydrothermal method	Xe lamp, 300	CO = 2.4 $\mu\text{mol/g/h}$ CH ₄ = 24.7 $\mu\text{mol/g/h}$
g-CNR/CoAlLa-LDH (10 mg)	Hydrothermal method	Xe lamp, 350	CO = 17.85 $\mu\text{mol/g/h}$ CH ₄ = 14.66 $\mu\text{mol/g/h}$
CdSe _{0.8} Sn _{0.2} -diethylenetriamine (DETA)/SnNb ₂ O ₆ (50 mg)	Solvothermal method	Xe lamp, 300	CO = 17.31 $\mu\text{mol/g/h}$

3.4 Παραγωγή H₂

Η παραγωγή υδρογόνου είναι εμπνευσμένη από την φωτοσύνθεση. Το υδρογόνο παράγεται από τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού και ενώ θεωρείται ως μια πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή της φωτοκατάλυσης, η σχετικά χαμηλή απόδοση, περιορίζει την πρακτική εφαρμογή της (Liu et al., 2023). Το υδρογόνο χρησιμοποιείται ως καύσιμο, διότι έχει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα κατά μάζα (122 kJ/g) και έχει 2.75 φορές μεγαλύτερη παραγωγή ενέργειας από καύσιμα υδρογονανθράκων. Παράλληλα, είναι μια καθαρή πηγή ενέργειας, επειδή δημιουργεί μόνο νερό και όχι αέρια του θερμοκηπίου που συμβάλλουν στην υπερθέρμανση του πλανήτη, όπως το CO₂ (Kumar et al., 2023). Η παραγωγή υδρογόνου γίνεται είτε με την ημιαντίδραση διάσπασης του νερού, είτε με την ολική αντίδραση διάσπασης του νερού (Liu et al., 2023). Στη διάσπαση του νερού, γίνεται η μετατροπή του σε H₂ και O₂, με τη χρήση των κατάλληλων φωτοκαταλυτών. Η διεργασία αυτή είναι οικονομική και απλή στην εφαρμογή της (Kumar et al., 2023). Η διεργασία διάσπασης αποτελείται από 4 στάδια (Xu et al., 2020):

1. Δημιουργία φορέων φορτίου σε ημιαγωγούς μετά από διέγερση από προσπίπτοντα φωτόνια.
2. Διαχωρισμός και διάχυση των φωτοχημικά παραγόμενων φορέων.
3. Επιφανειακές φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.
4. Επανασυνδυασμός των φωτοχημικά παραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών στο εσωτερικό και στην επιφάνεια του καταλύτη.

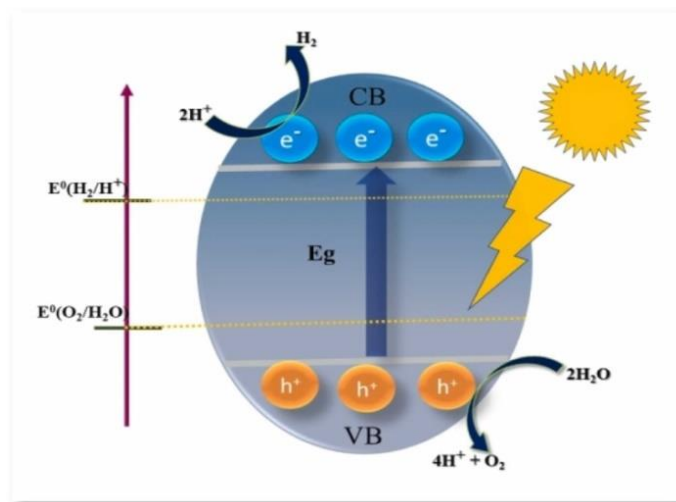
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για την γενική αντίδραση διάσπασης του νερού είναι οι εξής:



Εικόνα 3.8 Αντιδράσεις για τη γενική αντίδραση διάσπασης του νερού (Kumar et al., 2023).

Η φωτοχημική (photochemical-PC) και η φωτοηλεκτροχημική (photoelectrochemical-PEC) διάσπαση του νερού θεωρούνται οι κύριες μέθοδοι για την παραγωγή καθαρού και οικονομικά αποδοτικού υδρογόνου. Παρόλα αυτά, υπάρχουν προβλήματα, όπως η περιορισμένη απορρόφηση φωτός, η αποτελεσματική μετατροπή των φωτοχημικά παραγόμενων φορέων κατά τη διεργασία διάσπασης του νερού, ενώ οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας πρέπει να έχουν κατάλληλες τιμές ενέργειας ώστε να μπορούν να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Για να αυξηθεί η απόδοση της παραγωγής υδρογόνου, χρησιμοποιούνται θυσιαστικοί παράγοντες για τη διεργασία οξείδωσης (Enesca and Andronic, 2021).

Η φωτοκαταλυτική έκλυση υδρογόνου σε ημιαγωγούς φαίνεται συνοπτικά στην Εικόνα 3.9, ενώ στον Πίνακα 9 δίνονται διάφοροι φωτοκαταλύτες που φέρουν ετεροεπαφές σχήματος-S που έχουν χρησιμοποιηθεί τα τελευταία χρόνια για την παραγωγή υδρογόνου (Kumar et al., 2023).



Εικόνα 3.9 Μηχανισμός έκλυσης H_2 σε ημιαγωγίμους φωτοκαταλύτες (Kumar et al., 2024)

Πίνακας 9. Φωτοκαταλύτες που φέρουν ετεροεπαφές σχήματος-S που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου (Kumar et al., 2023).

Photocatalyst/Dosage	Synthesis Method	Sacrificial reagent	Light Source/ Intensity	Photocatalytic Activity
ZnCdS/NiAl (10 mg)	Ultrasonic-assisted Hydrothermal Method	Na ₂ SO ₃ and Na ₂ S	LED (3 W)	75.60 μmol in 5 h
Co ₉ S ₈ /In ₂ O ₃ (10 mg)	in-situ grown Method	Triethanolamine (TEOA)	White light source (5 W)	277.77 μmol in 5 h
Mo-S/CeO ₂ (0.01 g)	Calcination and hydrothermal Method	TEOA	LED (3 W)	4.3 mmol/h/g in 5 h
CdS/NiCo (10 mg)	Electrostatic self-assembly Method	Na ₂ SO ₃ and Na ₂ S	LED (5 W)	344.98 μmol in 5 h
CoS _x /NiAl-LDH (0.02 g)	Hydrothermal Method	TEOA	White light source (5 W)	3678.59 mmol/h/g in 5 h
MnWO ₄ /g-C ₃ N ₄ (0.05 g)	Calcination and hydrothermal Method	Methanol	Xe Lamp (200 W)	2820.2 μmol/g in 3 h
Ti ₃ C ₂ MXene@TiO ₂ /CuInS ₂ (10 mg)	Hydrothermal Method	Methanol	Xe Lamp (300 W)	356.27 μmol/g/h in 5 h
N-Sn ₃ O ₄ /g-C ₃ N ₄ (30 mg)	Hydrothermal Method	Triethanolamine	Xe Lamp (300 W)	1788 μmol/g/h in 4 h
Cu ₂ O/ZnO (0.01 g)	Hydrothermal Method	Lactic Acid	Xe Lamp (150 W)	2090 μmol in 10 h
ZnO/CdS/MoS ₂ (15 mg)	Solvothermal Method	Na ₂ SO ₃ and Na ₂ S	Xe Lamp (300 W)	10247.4 μmol/g/h in 5 h
ZnO/SrTiO ₃ (0.005 g)	Hydrothermal Method	TEOA	Xe Lamp (300 W)	16006.12 μmol/g/h in 5 h
S-doped g-C ₃ N ₄ and N-doped MoS ₂ (50 mg)	Thermal polycondensation Method	TEOA	Xe Lamp (300 W)	658.5 μmol/g/h in 4 h
Ti ₃ C ₂ /ZnIn ₂ S ₄ /CdS (5 mg)	Solvothermal Method	TEOA	Xe Lamp (300 W)	8.93 μmol/g/h in 4 h
Co ₉ S ₈ /Bi ₂ S ₃ (10 mg)	Hydrothermal Method	TEOA	LED (5 W)	147.17 μmol in 5 h
g-C ₃ N ₄ modified with Bi ₃ TaO ₇ quantum dots (25 mg)	Solvothermal Method	TEOA	Xe Lamp (300 W)	4891 μmol/g in 2 h
NiTe ₂ /g-C ₃ N ₄ (10 mg)	In-situ deposition	TEOA	Xe Lamp (300 W)	2540.4 μmol/g/h in 4 h

3.5 Παραγωγή NH_3

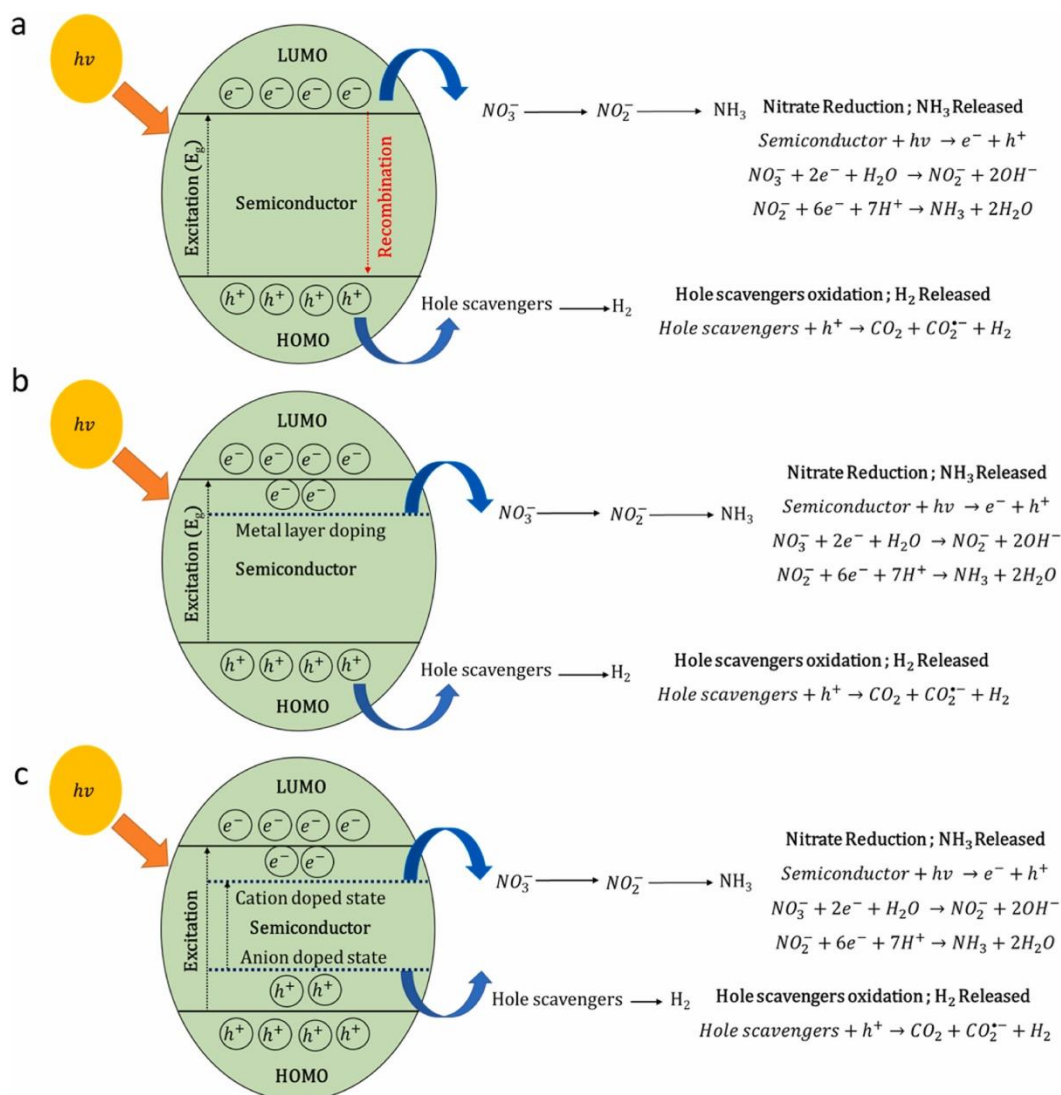
Τα νιτρικά άλατα αποτελούν μια από τις πιο επικίνδυνες χημικές ενώσεις που βρίσκονται στο καθαρό νερό. Παράγονται κυρίως από τη χρήση λιπασμάτων με βάση το άζωτο στη γεωργία και την ακατάλληλη επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων. Η κατανάλωση νερού που περιέχει νιτρικά άλατα, μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα υγείας και στον σχηματισμό καρκινογόνων ενώσεων. Ταυτόχρονα, τα νιτρικά έχουν αρνητικές επιπτώσεις και στο περιβάλλον, προκαλώντας ευτροφισμό που οδηγεί σε μείωση των επιπέδων οξυγόνου που είναι απαραίτητα για τους υδρόβιους οργανισμούς. Τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης νιτρικών και νιτρωδών στο πόσιμο νερό σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ) είναι 10 ppm NO_3^- και 0.03 ppm NO_2^- (Wahyudi et al., 2023).

Η αμμωνία χρησιμοποιείται για διάφορων ειδών βιομηχανικές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, είναι απαραίτητη για την παραγωγή λιπασμάτων και τη σύνθεση διαφόρων ενώσεων (π.χ. ουρία, πλαστικά κ.α.) (Xi et al., 2024, Wahyudi et al., 2023). Η χρήση της αμμωνίας γίνεται κατά κύριο λόγο άμεσα. Γενικά, η αμμωνία είναι ένα άχρωμο αέριο που έχει έντονη μυρωδιά. Συγκριτικά με τα συμβατικά υδροποιημένα συμπιεσμένα καύσιμα (π.χ. φυσικό αέριο), η αμμωνία έχει πιο αποτελεσματικές συνθήκες αποθήκευσης. Στην αέρια φάση, η αμμωνία είναι εύφλεκτη και αντιδρά εύκολα με το οξυγόνο σχηματίζοντας άζωτο, οξείδιο του αζώτου και νερό, ενώ στην υγρή φάση, υφίσταται ως διαλύματα υδροξειδίου του αμμωνίου με περιεκτικότητα συνήθως 30% w/w. Η χημική βιομηχανία βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στην αμμωνία, αλλά για να παραχθεί χρειάζεται υψηλή κατανάλωση ενέργειας και έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή CO_2 (Wahyudi et al., 2023).

Η ζήτηση για αμμωνία έχει οδηγήσει σε αύξηση της παραγωγής της, η οποία βασίζεται κατά κύριο λόγο στη μέθοδο Haber-Bosch που είναι αναποτελεσματική όσον αφορά τις συνθήκες λειτουργίας και έχει ως αποτέλεσμα εκπομπές CO_2 (Xi et al., 2024, Wahyudi et al., 2023). Αυτή η μέθοδος είναι γνωστό ότι καταναλώνει το 1–2% της παγκόσμιας ετήσιας ενέργειας και συμβάλλει περίπου στο 1.8% των παγκόσμιων εκπομπών CO_2 . Αυτή η διεργασία αποτελεί σημαντική απειλή για το περιβάλλον, αφού η συνεχής παραγωγή αμμωνίας ετησίως, έχει ως αποτέλεσμα τη ρύπανση με CO_2 . Επομένως, είναι άμεση ανάγκη η ανανέωση της τεχνολογίας για την παραγωγή αμμωνίας με ελάχιστες ενεργειακές απαιτήσεις και η μετάβαση

σε φιλικές προς το περιβάλλον διεργασίες για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Wahyudi et al., 2023).

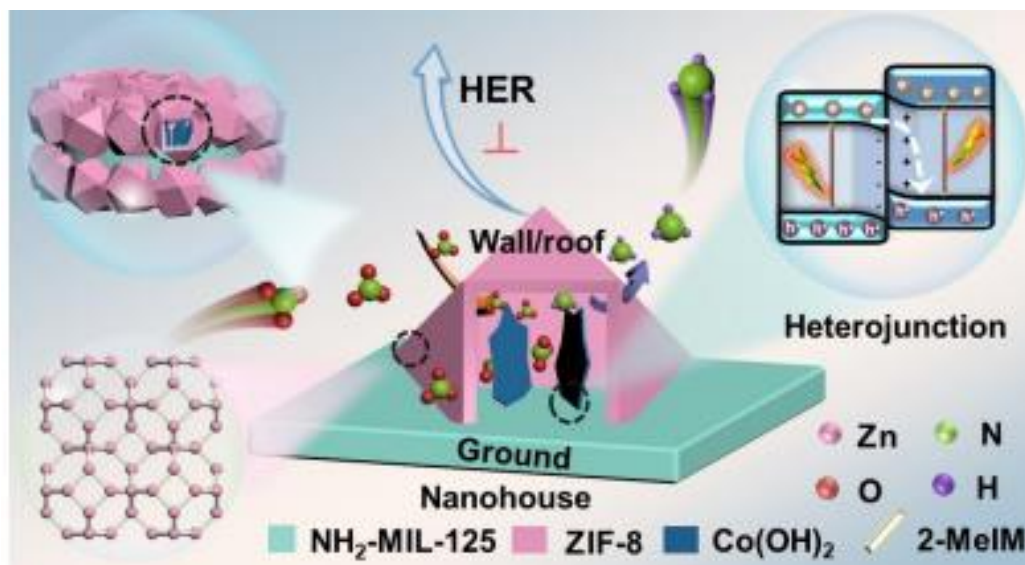
Η παραγωγή αμμωνίας με τη μέθοδο Haber-Bosch απαιτεί συνήθως υψηλές συνθήκες λειτουργίας, δηλαδή 400-500 °C και πιέσεις 150-300 atm. Λόγω των υψηλών εκπομπών του CO₂, η διεργασία θεωρείται μη φιλική προς το περιβάλλον. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα έχουν αναπτυχθεί νέες διεργασίες για την παραγωγή αμμωνίας, οι οποίες είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Μια από αυτές είναι η φωτοκατάλυση σχήματος-S, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.10.



Εικόνα 3.10 Γενικός μηχανισμός που απεικονίζει τη φωτοκαταλυτική αναγωγή των νιτρικών αλάτων σε αμμωνία (Wahyudi et al., 2023).

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση αναγωγής του αζώτου (photocatalytic nitrogen reduction reaction-PNRR) προσφέρει μια βιώσιμη εναλλακτική λύση για την παραγωγή αμμωνίας, χρησιμοποιώντας το ηλιακό φως για ενέργεια και το N_2 και το H_2O ως πρώτες ύλες. Παρόλα αυτά, η απόδοση της τεχνικής αυτής περιορίζεται, λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του N_2 και της υψηλής ενέργειας διάσπασης του δεσμού N-N. Συγκριτικά με το N_2 , τα νιτρικά ιόντα, ως άλλη πηγή αζώτου παρουσιάζουν πλεονεκτήματα. Επομένως, η φωτοκαταλυτική μετατροπή των NO_3^- σε αμμωνία θα μπορούσε την ίδια στιγμή να επιτύχει περιβαλλοντική αποκατάσταση και σύνθεση αμμωνίας (Xi et al., 2024).

Για να βελτιωθεί η μέθοδος αυτή, έχουν χρησιμοποιηθεί εκτός των άλλων, και φωτοκαταλύτες που φέρουν ετεροεπαφές σχήματος-S, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.11 (Xi et al., 2024).



Εικόνα 3.11 Σχηματική απεικόνιση της φωτοκαταλυτικής αναγωγής NO_3^- σε αμμωνία (Xi et al., 2024).

Στον παρακάτω Πίνακα 10 φαίνονται διάφοροι φωτοκαταλύτες που φέρουν ετεροεπαφές σχήματος-S που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αμμωνίας.

Πίνακας 10. Φωτοκαταλύτες που φέρουν ετεροεπαφές σχήματος-S που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αμμωνίας (Khatamian et al., 2024).

Photocatalyst	Light source	Sacrificant agent	NH ₃ production rate (μmol L ⁻¹ g ⁻¹ h ⁻¹)
MIL-101(Fe)	300 W Xenon lamp	None	1007
TPA@CoFe ₂ O ₄	500 W Solar Simulator	Na ₂ SO ₃	7200
g-C ₃ N ₄ / CoFe ₂ O ₄	250 W Xenon lamp	CH ₃ OH	146,600
TiO ₂ /ZnFe ₂ O ₄	250 W Xenon lamp	CH ₃ OH	1776
NH ₂ -MIL-101(Fe,Co)	300 W Xenon lamp	None	3357
MIL-53 (Fe ^{II} /Fe ^{III})	300 W Xenon lamp	K ₂ SO ₃	3060
PANI@ ZnIn ₂ S ₄	300 W Xenon lamp	CH ₃ OH	5800
ZnO/CuCo ₂ O ₄	500 W Xenon lamp	Ethanol	3460
Co ₃ O ₄ /GQDs	50 W LED lamp	CH ₃ OH	30,408
CoFe ₂ O ₄ 50%/FS	50 W LED lamp	CH ₃ OH	9694

Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, τα περιβαλλοντικά προβλήματα πληθαίνουν συνεχώς με την πάροδο του χρόνου, με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η εύρεση μεθόδων για την αντιμετώπιση τους. Παρόλο που η φωτοκατάλυση είχε θεωρηθεί ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνική, πέρασαν πολλά χρόνια στα οποία δεν υπήρξε κάποια πολύ σημαντική εξέλιξη, η οποία θα την καθιέρωνε ως μια από τις κυριότερες τεχνικές επίλυσης περιβαλλοντικών προβλημάτων. Αυτό όμως άλλαξε το 2019 με την ανακάλυψη της φωτοκατάλυσης σχήματος-S. Η τεχνική αυτή είναι φιλική προς το περιβάλλον, αφού εκμεταλλεύεται το ορατό φως και μπορεί να εφαρμοστεί και να δώσει λύση σε πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα. Οι περιβαλλοντικές εφαρμογές της διεργασίας καταφέρνουν να αντιμετωπίσουν κάποια από τα κύρια προβλήματα του πλανήτη, όπως η ρύπανση των υδάτων και του αέρα και οι υψηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου του άνθρακα, ενώ η τεχνική μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου και αμμωνίας. Επομένως, είναι σημαντικό να συνεχίσουν να διεξάγονται έρευνες που θα αναπτύξουν περαιτέρω την φωτοκατάλυση σχήματος-S και θα διευρύνουν τις περιβαλλοντικές εφαρμογές της.

Βιβλιογραφία

- Ahmad, I., Zou, Y., Yan, J., Liu, Y., Skukrullah, S., Naz, M. Y., Hussain, H., Khan, W. Q., Khalid, N. R. 2023. Semiconductor photocatalysts: a critical review highlighting the various strategies to boost photocatalytic performances for diverse applications. *Advances in colloid and interface science* 311, 102830. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102830>
- Antonopoulou, M. 2022. Homogeneous and heterogeneous photocatalysis for the treatment of pharmaceutical industry wastewaters: A review. *Toxics* 10, 539. <https://doi.org/10.3390/toxics10090539>
- Chen, Z., Xiong, J., Cheng, G. 2024. Recent advances in brookite phase TiO₂-based photocatalysts toward CO₂ reduction. *Fuel* 357, 129806. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129806>
- Chin, M. L., Mohamed, A. R., Bhatia, S. 2004. Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. *Chemosphere* 57, 547-554. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.011>
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C. 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Science direct* 44, 2997-3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- Curti, M., Bahnemann, D. W., Mendive, C. B. 2016. Mechanisms in heterogeneous photocatalysis: titania under UV and visible light illumination. *Material science and materials engineering* 2273, 1-5. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03800-5>
- Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., He, Y. 2015. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research* 79, 128-146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
- Drossou, C., Petrakis, Y., Tyrovola, K., Xekoukoulotakis N. P. 2022. Photochemical degradation of the antidepressant sertraline in aqueous solutions by UVC, UVC/H₂O₂, and UVC/S₂O₈²⁻. *Water research* 217, 118442. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118442>
- Du, S., Lian, J., Zhang, F. 2022. Visible Light-Responsive N-Doped TiO₂ Photocatalysis: Synthesis, Characterizations, and Applications. *Transactions of Tianjin University* 28,33-52. <https://doi.org/10.1007/s12209-021-00303-w>

- Enesca, A. and Andronic, L. 2021. Photocatalytic activity of S-scheme heterostructure for hydrogen production and organic pollutant removal: a mini-review. *Nanomaterials* 11, 871. <https://doi.org/10.3390/nano11040871>
- Escobedo, S. and Lasa, H. 2020. Photocatalysis for air treatment processes: Current technologies and future applications for the removal of organic pollutants and viruses. *Catalysts* 10, 966. <https://doi.org/10.3390/catal10090966>
- Fang, S., Rahaman, M., Bharti, J., Reisner, E., Robert, M., Ozin, G. A., Hu, Y. H. 2020. Photocatalytic CO₂ reduction. *Nature reviews methods primers* 3, 61. <https://doi.org/10.1038/s43586-023-00243-w>
- Fu, J., Xu, Q., Low, J., Jiang, C., Yu, J. 2019. Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst. *Applied catalysis B: environmental* 243, 556-565. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.011>
- Fujishima, A., Honda, K. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Geng, Q., Wang, H., Chen, R., Chen, L., Li, K., Dong, F. 2022. Advances and challenges of photocatalytic technology for air purification. *National Science Open* 1, 20220025. <https://doi.org/10.1360/nso/20220025>
- Global Monitoring Laboratory (τελευταία επίσκεψη 14/09/2024) <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html>
- Hanaor, D., Sorrell, C. C. 2010. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science* 46, 855-874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. 2005. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese journal of applied physics* 44, 8269-8285. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>
- Hassaan, M. A., El-Nemr, M. A., Elkatory, M. R., Ragab, S., Niculescu, V. C., El Nemr, A. 2023. Principles of Photocatalysts and their different applications: a review. *Topics in current chemistry* 381, 31. <https://doi.org/10.1007/s41061-023-00444-7>
- Herrmann, J-M. 1999. Heterogenous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53, 115-129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)

- Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S., Honda, K. 1979. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature* 277, 637-638. <https://www.nature.com/articles/277637a0>
- Jia, X., Han, Q., Zheng, M., Bi, H. 2019. One pot milling route to fabricate Step-scheme AgI/BiOAc photocatalyst: Energy band structure optimized by the formation of solid solution. *Applied surface science* 489, 409-419. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.361>
- Khatamian, M., Malekani, M., Fazayeli, M., Yaveri, A. 2024. Improvement of photocatalytic ammonia production of cobalt ferrite nanoparticles utilizing microporous ZSM-5 type ferrisilicate zeolite. *Scientific reports* 14, 20301. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-71016-y>
- Krishnan, A., Swarnalal, A., Das, D., Krishnan, M., Saji, V. S., Shibli, S. M. A. 2024. A review on transition metal oxides based photocatalysts for degradation of synthetic organic pollutants. *Journal of environmental sciences* 139, 389-417. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.02.051>
- Kumar, A., Khosla, A., Sharma, S. K., Dhiman, P., Sharma, G., Gnanasekaran, L., Naushad, M., Stadler F. J. 2023. A review on S-scheme and dual S-scheme heterojunctions for photocatalytic hydrogen evolution, water detoxification and CO₂ reduction. *Fuel* 333, 126267. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126267>
- Kumar, A., Sharma, P., Sharma, G., Dhiman, P., Shekh, M., Sillanpaa, M., Stadler, F. J. 2024. Recent progress in advanced strategies to enhance the photocatalytic performance of metal molybdates for H₂ production and CO₂ reduction. *Journal of alloys and compounds* 971, 172665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172665>
- Li, X., Yu, J., Jaroniec, M. 2016. Hierarchical photocatalysts. *Chemical society reviews* 45, 2603-2636. <https://doi.org/10.1039/C5CS00838G>
- Li, X., Yu, J., Chen, X. 2019. Cocatalysts for selective photoreduction of CO₂ into solar fuels. *Chemical reviews* 119, 3962-4179. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00400>
- Li, F., Zhu, G., Jiang, J., Yang, L., Deng, F., Arramel., Li, X. 2024. A review of updated S-scheme heterojunction photocatalysts. *Journal of material science & technology* 177, 142-180. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.08.038>
- Liu, C., Zhang, Q., Zou, Z. 2023. Recent advances in designing ZnIn₂S₄- based heterostructured photocatalysts for hydrogen evolution. *Journal of materials science and technology* 139, 167-188. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.08.030>

- Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A. 2017. Heterojunction photocatalysts. *Advanced materials* 29, 1601694. <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>
- Machado, F., Texeira, A. C. S. C., Ruotolo, L. A. M. 2023. Critical review of Fenton and photo-Fenton wastewater treatment processes over the last two decades. *International Journal of Environmental Science and Technology* 20, 13995-14032. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05015-3>
- Mei, F., Dai, K., Zhang, J., Li, W., Liang, C. 2019. Construction of Ag SPR-promoted Step-scheme porous g-C₃N₄/Ag₃VO₄ heterojunction for improving photocatalytic activity. *Applied surface science* 488, 151 – 160. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.257>
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., Huebner, U. 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – a critical review. *Water research* 139, 118-131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- Moradi, Z., Jahromi, S. Z., Ghaedi, M. 2021. Design of active photocatalysts and visible light photocatalysis. *Interface Science and Technology* 32, 557-623. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818806-4.00012-7>
- Nie, C., Wang, X., Lu, P., Zhu, Y., Li, X., Tang, H. 2024. Advancements in S-scheme heterojunction materials for photocatalytic environmental remediation. *Journal of Materials Science & Technology* 169, 182-198. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.06.011>
- O'Dowd, K., Pillai, S. C. 2020. Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances. *Journal of environmental chemical engineering* 8, 104063. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104063>
- Okab, A. A., Jabbar, Z. H., Graimed, B. H., Alwared, A. I., Ammar, S. H., Hussein, M A. 2023. A comprehensive review highlights the photocatalytic heterojunctions and their superiority in the photo-destruction of organic pollutants in industrial wastewater. *Inorganic Chemistry Communications* 158, 111503. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111503>
- Oturan, M. A., Aaron, J-J. 2014. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical reviews in Environmental Science and Technology* 44, 2577-2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D. 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental

- applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, 331-349.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
- Parsons, S. 2004. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. ISBN 1 84339017 5
- Parsons, S. 2005. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *IWA*. 6, 137-166. <https://doi.org/10.2166/9781780403076>
- Pillai, S.C., McGuinness, N. B., Byrne, C., Han, C., Lalley, J., Nadagouda, M., Falaras, P., Kontos, A. G., Gracia-Pinilla, M. A., O'Shea, K., Mangalaraja, R. V., Christophoridis, C., Triantis, T., Hiskia, A., Dionysiou, D. D. 2018. Photocatalysis as an effective advanced oxidation process. *Advanced oxidation process for water treatment* 8, 333-381.
https://doi.org/10.2166/9781780407197_0333
- Pirkanniemi, K., Sillanpaa, M. 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere* 48, 1047-1060. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00168-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00168-6)
- Sharma, P., Kumar, A., Dhiman, P., Sharma, G., Mola, G. T., Stadler, F. J. 2024. Recent progress in photocatalytic applications of metal tungstates based Z-scheme and S-scheme heterojunctions. *Journal of industrial and engineering chemistry* 132, 1-21.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.11.004>
- Tahir, M. B., Iqbal, T., Rafique, M., Rafique, M. S., Nawaz, T., Sagir, M. 2020. Nanomaterials for photocatalysis. *Micro and Nano Technologies* 8, 65-76. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821192-2.00005-X>
- Tuba, A., Bakhat, A., Shaqaf, A., Muhammad, I., Muhammad, T. F., Javed, I. 2024. Recent advancement in MXene based heterojunctions toward CO₂ photo-reduction and H₂ production applications: a review. *FlatChem* 44, 100620.
<https://doi.org/10.1016/j.flatc.2024.100620>
- Wang, J., Zhang, Q., Deng, F., Luo, X., Dionysiou, D. D. 2020. Rapid toxicity elimination of organic pollutants by photocatalysis of environment-friendly and magnetically recoverable Step-scheme SnFe₂O₄/ZnFe₂O₄ nano-heterojunctions. *Chemical engineering journal* 379, 122264. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122264>
- Wang, Z., Yue, X., Xiang, Q. 2024. MOFs-based S-scheme heterojunction photocatalysts. *Coordination Chemistry Reviews* 504, 215674. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215674>

- Wang, C., Zhao, Y., Cheng, C., Li, Q., Guo, C., Hu, Y. 2024. S-scheme heterojunction photocatalysts: mechanism, challenges and opportunities. *Coordination chemistry reviews* 521, 216177. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216177>
- Wahyudi, F., Saputera, W. H., Sasongko, D., Devianto, H. 2023. Recent advances in the development of photocatalytic technology for nitrate reduction to ammonia. *Case studies in chemical and environmental engineering* 8, 100478. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100478>
- Wu, X., Chen, G., Wang, J., Li, J., Wang, G. 2023. Review on S-scheme heterojunctions for photocatalytic hydrogen evolution. *Acta Phys.* 39, 2212016. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202212016>
- Wu, X., Tan, L., Chen, G., Kang, J., Wang, G. 2024. g-C₃N₄-based S-scheme heterojunction photocatalysts. *Science China Materials* 67, 444-472. <https://doi.org/10.1007/s40843-023-2755-2>
- Xi, Y., Xiang, Y., Bao, T., Li, Z., Zhang, C., Yuan, L., Li, J., Bi, Y., Yu, C., Liu, C. 2024. Nanoarchitectonics of S-scheme heterojunction photocatalysts: a nanohouse design improves photocatalytic nitrate reduction to ammonia performance. *Angewandte chemie international edition* 63. <https://doi.org/10.1002/anie.202409163>
- Xu, Q., Zhang, L., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., Jaroniec, M. 2018. Direct Z-scheme photocatalysts: principles, synthesis, and applications. *Materials today* 21(10), 1042-1063. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.04.008>
- Xu, Q., Ma, D., Yang, S., Tian, Z., Cheng, B., Fan, J. 2019. Novel g-C₃N₄/g-C₃N₄ S-scheme isotype heterojunction for improved photocatalytic hydrogen generation. *Applied surface science* 495, 143555. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143555>
- Xu, Q., Zhang, L., Cheng, B., Fan, J., Yu, J. 2020. S-scheme heterojunction photocatalyst. *Chem* 6, 1543-1559. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.010>
- Yu, J., Li, X., Low, J. 2022. *Semiconductor solar photocatalysts: fundamentals and applications*. Wiley-VCH. ISBN 9783527349593
- Zhang, L., Zhang, J., Yu, H., Yu, J. 2022. Emerging S-scheme photocatalyst. *Advanced Materials* 34, 2107668. <https://doi.org/10.1002/adma.2021.07668>
- Zhang, B., Sun, B., Liu, F., Gao, T., Zhou, G. 2024. TiO₂-based S-scheme photocatalysts for solar energy conversion and environmental remediation. *Science China materials* 67, 424-443. <https://doi.org/10.1007/s40843-023-2754-8>

- Zhu, S., Wang, D. 2017. Photocatalysis: Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. *Advanced Energy Materials* 7, 1700841. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>
- Zhu, H., Yuan, X., Yao, Q., Xie, J. 2021. Shining Photocatalysis by gold-based nanomaterials. *Nano Energy* 88, 106306. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106306>