

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Μεταπτυχιακή διατριβή

ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO_2)
ΣΤΗ ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Μιχαήλ Αντωνίου

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Πέτρος Σάββα

Λεμεσός 2016

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO_2)
ΣΤΗ ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

του

Μιχαήλ Αντωνίου

Λεμεσός 2016

ΕΝΤΥΠΟ ΕΓΚΡΙΣΗΣ

Μεταπτυχιακή διατριβή

**ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO₂)
ΣΤΗ ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ**

Παρουσιάστηκε από

Μιχαήλ Αντωνίου

Επιβλέπων καθηγητής _____

Ειδικό Εκπαιδευτικό Προσωπικό Πέτρος Σάββα

Μέλος επιτροπής _____

Καθηγητής Κώστας Κώστα

Μέλος επιτροπής _____

Επίκουρος Καθηγητής Αλέξανδρος Χαραλαμπίδης

Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου

Μάιος, 2016

Πνευματικά δικαιώματα

Copyright © Μιχαήλ Αντωνίου, 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της μεταπτυχιακής διατριβής από το Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

Η διατριβή μου ήταν και θα είναι, ένα ταξίδι στην γνώση.

Το ξεκίνημα του ταξιδιού μου το οφείλω στον καθηγητή κ. Πέτρο Σάββα. Σε ότι και αν χρειάστηκα, όποια απορία και αν είχα, ήταν εκεί να με βοηθήσει ακόμη και πέρα από τον χρόνο του ως καθηγητής, γιατί πίστεψε σε μένα.

Τέλος, χωρίς την πολύτιμη στήριξη της γυναίκας μου αλλά και της οικογένειας μου δεν θα ήταν δυνατόν να καταφέρω να φέρω εις πέρας αυτή την διατριβή.

Θεωρώ ότι μέσα από αυτή την μεταπτυχιακή διατριβή θα γίνουν γνωστές πολλές ιδιότητες αυτού του σπουδαίου υλικού, του TiO_2 .

Οι πληροφορίες που μπορεί να βρει κανείς είναι αρκετές για να μπορέσει να ενδιατρίψει στην τεχνολογία των νανοϋλικών.

Φυσικά, η γνώση και η έρευνα στα νανοϋλικά δεν σταματά ποτέ και αυτό το βιώνουν όλοι οι ερευνητές αφού χρηματοδοτούνται πολλά πλέον ερευνητικά προγράμματα για ακόμη πιο ευρεία χρήση των νανοϋλικών σε όλους τους τομείς της τεχνολογίας.

Ευελπιστώ ότι θα γίνει το έναυσμα για περαιτέρω ερευνητικά κέντρα στην Κύπρο, καθώς τα οφέλη είναι πολλά, σε συνδυασμό με άλλες έρευνες για ανάδειξη της αειφόρου ανάπτυξης με νέες λιγότερο ρυπογόνες τεχνολογίες.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε γενικές γραμμές η νανοτεχνολογία έχει αναβαθμίσει την επιστήμη των δομικών υλικών. Αυτό πλέον γίνεται από τα περισσότερα ερευνητικά προγράμματα γιατί έχουν κατανοήσει πλήρως τα πολλαπλά πλεονεκτήματα των νανοϋλικών. Έτσι και με την ανακάλυψη του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), ενός νανοϋλικού με σχεδόν απεριόριστες χρήσεις στην ιατρική, τις κατασκευές ακόμη και στα καταναλωτικά αγαθά, άνοιξε πλέον ο δρόμος για την περαιτέρω ενσωμάτωση του στην καθημερινότητα μας, καθώς εκτός από τα περιβαλλοντικά οφέλη, υποστηρίζεται ότι η χρήση φωτοκαταλυτικά ενεργών δομικών και οικοδομικών υλικών έχει και αισθητικό όφελος.

Η επιστημονική κοινότητα επενδύει σε μια προσπάθεια εξέλιξης τα τελευταία χρόνια των φωτοκαταλυτικών συστημάτων για μπορέσει να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά και στο ορατό τμήμα της ακτινοβολίας, και έτσι στην ενσωμάτωση των υλικών αυτών σε περισσότερο πρακτικές εφαρμογές. Τις τελευταίες δεκαετίες γίνεται μια σοβαρή έρευνα στο να επιλεγούν οι πιο αποδοτικοί μέθοδοι παραγωγής TiO_2 με το χαμηλότερο δυνατό κόστος. Έχοντας αυτό κατά νου, χρειάζεται να τροποποιηθεί η επιφάνεια του TiO_2 για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας, εμποδίζοντας την αντίδραση της επανασύνδεσης και αυξάνοντας την απόκριση του υλικού προς το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας. Φυσικά οι τροποποιήσεις είναι εφικτό να γίνουν με διάφορους τρόπους. Η τροποποίηση αυτή μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους.

Από τις τρεις κρυσταλλικές δομές του TiO_2 (ανατάσης, ρουτίλιο και βρουκίτης) η δομή του ανατάση είναι αυτή που έχει την καλύτερη φωτοδραστικότητα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και το σύνθετο TiO_2/CNTs βρίσκουν και αυτά πολλές εφαρμογές αφού πολλαπλασιάζουν τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών που ενσωματώνονται.

Καταλήγοντας, το TiO_2 είναι πλέον ευρέως αποδεκτό αφού αν και το κόστος του είναι αρκετά υψηλό, όσοι δραστηριοποιούνται στην σύγχρονη βιομηχανία θεωρούν το κόστος συντήρησης θα αποσβεστεί πολύ γρήγορα και θα πλέον έχουν λιγότερα έξοδα και λιγότερο ρυπογόνο περιβάλλον.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	vii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xvi
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	xvii
ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ.....	xviii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Νανοτεχνολογία (Nanotechnology).....	1
1.2 Το ευρύ φάσμα εφαρμογών της νανοτεχνολογίας.....	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	8
2.1 Μηχανισμός αποικοδόμησης ρύπων (self cleaning).....	8
2.2 Αυτοκαθαρισμός: Το φαινόμενο Lotus	10
2.3 Τι είναι η φωτοκατάλυση	13
2.3.1 Φωτοκατάλυση και αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες.....	13
2.4 Τιτάνια/σύνθετοι νανοσωλήνες άνθρακα (TiO ₂ /CNT) και η εφαρμογή της για απομάκρυνση των οργανικών ρύπων	21
2.5 Σύνθεση και ιδιότητες των CNTs	22
2.6 Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ρύπων	23
2.7 Η μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol-gel) για την παρασκευή TiO ₂	27
2.8 Παράγοντες ενίσχυσης του TiO ₂ με τη μέθοδο sol-gel	30
2.8.1 Επίδραση συγκέντρωσης του μετάλλου στο TiO ₂	30
2.8.2 Το είδος του μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε	30
2.8.3 Επίδραση χρόνου προσθήκης πρόδρομου του μετάλλου στο πρόδρομο άλας πρόσμιξης	31

2.9 Φωτοκαταλυτική διάσπαση του CO ₂ μέσω TiO ₂	32
2.10 Θεωρία των μοριακών τροχιακών (molecular orbital theory).....	35
2.10.1 Ο δεσμός του H ₂ : Το μοντέλο του μοριακού τροχιακού.....	37
2.10.2 Δεσμικά και Αντιδεσμικά Μοριακά Τροχιακά	38
2.10.3 Βασικά σημεία της Θεωρίας των Μοριακών Τροχιακών.....	40
2.11 Διοξείδιο του Τιτάνιου (TiO ₂).....	42
2.11.1 Οι κρυσταλλικές δομές του TiO ₂	42
2.12 Χρήση φωτοκαταλυτών.....	46
2.13 Το TiO ₂ ως φωτοκαταλύτης και η εφαρμογή του στα κατασκευαστικά υλικά	47
2.13 Λάμψη στην πάροδο του χρόνου και αυτοκαθαρισμός.....	50
2.14 Χρήση σύμφωνα με το LEED (Leadership in Energy and Environmental Design)	53
2.15 Έρευνα σε πραγματικά έργα με το TX Active (LEED).....	56
2.16 Εφαρμογές σε έργα	60
2.18 Εφαρμογή.....	69
2.19 Λειτουργία αυτοκαθαρισμού - φωτοκατάλυση	70
2.20 Φωτοκαταλυτική αποσύνθεση των ρύπων	75
2.20.1 Καθαρισμός των λυμάτων που απορρέουν από την απολύμανση φλοιών ρυζιού	76
2.20.2 Επεξεργασία νερού του υδροπονικού συστήματος καλλιέργειας	76
2.20.3 Επεξεργασία μολυσμένου εδάφους με VOC.....	77
2.21 Αποτελεσματική εξάτμιση του νερού από υδρόφιλες επιφάνειες	79
2.22 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα χρήσης TiO ₂	82
2.22.1 Πλεονεκτήματα:	82
2.22.2 Μειονεκτήματα:.....	82
2.22.3 Προηγμένη λύση καθαρισμού του αέρα.....	83
2.23 Προοπτικές και πιθανοί κίνδυνοι.....	84

2.24 Ανάλυση κύκλου ζωής των χρωστικών του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) με βάση τις εκπομπές άνθρακα (CO_2).....	86
2.24.1 Δεδομένα και υπολογισμοί αερίων του θερμοκηπίου	87
2.24.2 Παραπροϊόντα και απόβλητα	87
2.25 Διαδικασίες που ενεργοποιούνται από την προσπίπτουσα ακτινοβολία (photo-induced processes).....	88
2.26 Οφέλη και επιτεύγματα της ερευνητικής κοινότητας.....	91
2.27 Προστασία της ιστορικής κληρονομιάς.....	93
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	94
3.1 Προσθήκη TiO_2 στο σκυρόδεμα.....	100
3.2 Προσθήκη TiO_2 στον χάλυβα	101
3.3 Δομικές αλλαγές των επιφανειών TiO_2 που έχουν ακτινοβοληθεί με υπεριώδες φως.....	102
3.3.1 Αλλαγές στην επιφάνεια μετά την υπεριώδη ακτινοβολία φωτός	102
3.3.2 Αλλαγή σκληρότητας της επιφάνειας μετά τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας ...	103
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	104
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	107

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Σχηματική επεξήγηση νανοκλίμακας [1].....	1
Σχήμα 2. Φυσικός Richard Feynman, ο πατέρας της νανοτεχνολογίας [2].	2
Σχήμα 3. Διαδικασία αυτοκαθαρισμού υφάσματος [6].....	9
Σχήμα 4. Φυτό Lotus [1].	10
Σχήμα 5. Η απεικόνιση δείχνει πώς λειτουργεί η βασική αρχή του Lotus-Effect: η δομή με τα εξογκώματα σε συνδυασμό με την μειωμένη επιφάνεια επαφής και χαμηλή πρόσφυση, αποβάλλει το νερό σε μορφή σταγονιδίων, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται οι προσκολλημένες ακαθαρσίες [1].....	11
Σχήμα 6. Παρατηρώντας τα φύλλα του φυτού λωτός κάτω από το μικροσκόπιο, διαπιστώνεται μια πολύ χαρακτηριστική επιφάνεια, χτισμένη σε δυο επίπεδα όπου μπορεί κανείς να εντοπίσει σε μικροσκοπική κλίμακα, μικροσκοπικά εξογκώματα και στις άκρες του φύλλου ένα δεύτερο επίπεδο που σχηματίζεται από λεπτά νανομετρικής κλίμακας μένια [1].	12
Σχήμα 7. Γραφική αναπαράσταση ενός σταγονιδίου που δεν προσκολλάται στα εξογκώματα της επιφάνειας των φύλλων του φυτού [1].....	12
Σχήμα 8. Σχηματικό διάγραμμα του ηλεκτροχημικού φωτοκύτταρου: (1) ηλεκτρόδιο TiO_2 τύπου-n (2) ηλεκτρόδιο Pt (3) διαχωριστής επαφής ιόντων (4) προχοίδα αερίου (5) αντίσταση φορτίου και (6) βολτάμετρο [7].....	16
Σχήμα 9. Σχηματική αναπαράσταση της φωτοηλεκτροχημικής ηλεκτρόλυσης νερού με χρήση ακτινοβολίας σε ηλεκτρόδιο οξειδίου ημιαγωγού. Ένα ανοιχτό κύκλωμα (ή χαμηλή τάση), παρουσιάζεται σε $pH=2$, και υπό συνθήκες φωτός, τα οξείδια με E_{CB} των $-0.65V$ (SHE) και ένα EVB των $2.35V$ (SHE). Με το ανοιχτό κύκλωμα, ένα μικρό περίσσιο δυναμικό ($0.15V$) είναι διαθέσιμο για έκλυση H_2 , υποθέτοντας ένα αναστρέψιμο αντίθετο ηλεκτρόδιο [7].....	18
Σχήμα 10. Σχηματική απεικόνιση διαφόρων διεργασιών που γίνονται μετά την φωτοδιέγερση καθαρού TiO_2 με την υπεριώδη ακτινοβολία UV [S. Banejee et al].....	19
Σχήμα 11. Σχηματικό διάγραμμα ενεργειακής ζώνης για το TiO_2 [7].	20
Σχήμα 12. Η διαδικασία αυτοκαθαρισμού σε TiO_2 με τη χρήση ακτινοβολίας UV.....	20

Σχήμα 13. Δομές των SWCNTs και των DWCNTs [17].	22
Σχήμα 14. Τυπική διαδικασία σύνθεσης ενισχυμένου TiO ₂ [12].	29
Σχήμα 15. Σχηματισμός της ενιαίας ζώνης ενέργειας στο μεταλλικό πλέγμα [19].	36
Σχήμα 16. Ζώνη σθένους και αγωγιμότητας και διάφορα ενεργειακά επίπεδα σε αγωγούς και ημιαγωγούς [19].	37
Σχήμα 17. Σχηματική παρουσίαση του σ μοριακού τροχιακού (κάτω) και σ* μοριακού τροχιακού (πάνω).	39
Σχήμα 18. Γραμμικός συνδυασμός των 1s τροχιακών δύο ατόμων A και B	40
Σχήμα 19. Γραμμικός συνδυασμός των 2p τροχιακών δύο ατόμων. Τα π _{2p} τροχιακά είναι εκφυλισμένα καθώς και τα π* _{2p} .	41
Σχήμα 20. Κρυσταλλική δομή (α) μπρουκίτης (β) ρουτίλιο (γ) ανατάση [16].	42
Σχήμα 21. Η δομή των κρυσταλλικών μορφών, ρουτιλίου και ανατάση, του TiO ₂ . Οι τετραγωνικές μονάδες της δομής του ρουτιλίου έχουν διαστάσεις, a=b=4.587 Å, c=2.953 Å, και της δομής του ανατάση a=b=3.782 Å, c=9.502 Å. Και στις δυο δομές, ελαφρά διεστραμμένα οκτάεδρα είναι οι βασικές δομικές μονάδες. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες των οκταεδρικά συντεταγμένων ατόμων τιτανίου υποδεικνύεται και η επιστοιβασία των οκταέδρων και στις δυο δομές φαίνονται στη δεξιά πλευρά [6].	44
Σχήμα 22. Η μετατροπή του TiO ₂ κάτω από υψηλές θερμοκρασίες [29].	45
Σχήμα 23. Περίπτωση μετάλλου (Li) με μερικώς συμπληρωμένη ζώνη αγωγιμότητας [19].	47
Σχήμα 24. Αστική μόλυνση λόγω ανόργανων και ανόργανων ρύπων [25].	48
Σχήμα 25. Παράδειγμα καθαρισμού εξωτερικών τοίχων.	48
Σχήμα 26. Εφαρμογές και οφέλη των φωτοκαταλυτικών αυτοκαθαριζόμενων δομικών υλικών [4].	49
Σχήμα 27. Πλαστικό PVC επικαλυμμένο με TiO ₂ [22].	50
Σχήμα 28. Ύφασμα PTFE επικαλυμμένο με TiO ₂ [22].	51
Σχήμα 29. Αυτόκαθαριζόμενες ιδιότητες [22].	52
Σχήμα 30. Δοκιμή εξωτερικής έκθεσης στο περιβάλλον [22].	52

Σχήμα 31. Το κτίριο του γαλλικού αερομεταφορέα, Air France [25].....	56
Σχήμα 32. Οδός Morandi [25].....	57
Σχήμα 33. Χάρτης μελετώμενης περιοχής Segrate [25].....	57
Σχήμα 34. Σύγκριση μέσου όρου τιμής των NOx [25].	58
Σχήμα 35. Αυτή η δομή της μεμβράνης στο Hyatt Regency στην Οσάκα, χρησιμοποιεί μια φωτοκαταλυτική διαυγή επικάλυψη με βάση TiO ₂ , η οποία δημιουργεί αντιβακτηριδιακή δράση. (Ashby et al., 2009) [1].	60
Σχήμα 36. Η πυραμίδα του Λούβρου αποτελεί μια από τις πιο γνωστές εφαρμογές εξωτερικής επικάλυψης με διοξείδιο του τιτανίου [4].	61
Σχήμα 37. Το νέο γήπεδο ποδοσφαίρου στη Βραζιλία που φιλοξένησε το παγκοσμίο κυπέλλο 2014 Estádio Nacional, χρησιμοποιεί εμποτισμένη μεμβράνη με TiO ₂ PTFE από fiberglass, για τη δομή της οροφής.	61
Σχήμα 38. Lotusan, αυτοκαθαριζόμενη μπογιά (Lotus-Effect) Comune di Roma, Ρώμη, Ιταλία, από τον Richard Meier, 2006 [1].....	62
Σχήμα 39. Εκκλησία Ιωβηλαίου, Parrocchia Dio Padre Misericordioso, Ρώμη (Ιταλία) [1]...63	
Σχήμα 40. Ιστορικό μνημείο όπως το η πύλη του Βρανδεμβούργου στο Βερολίνο προστατεύεται με επίστρωση αντι-γκράφιτι [1].	65
Σχήμα 41. Εμπορικό κτίριο στην Pula (Κροατία) [1].	66
Σχήμα 42. Νέο κέντρο Ulm στο Ulm, Γερμανία [1].	67
Σχήμα 43. Ιδιωτική κατοικία στο Aggstall, Γερμανία [1].....	68
Σχήμα 44. Συμβατικό υλικό τέντας (αριστερά) και επικαλυμμένο υλικό τέντας με TiO ₂ (δεξιά) [7].	70
Σχήμα 45. Λάδι και λιπαρές ουσίες αποκολλώνται από την επιφάνεια TiO ₂ [1].....	72
Σχήμα 46. Υδρόφοβες επιφάνειες είναι ανθεκτικές έναντι σε έλαια και λίπη. Πριν και μετά: Από τα συμβατικά κεραμίδια, το νερό σχηματίζει σταγονίδια που στεγνώνουν αφήνοντας πίσω αποθέσεις ακαθαρσιών. Στις υδρόφιλες επιφάνειες των φωτοκαταλυτικών κεραμιδιών, το νερό σχηματίζει μια λωρίδα που εκρέει και παρασύροντας μαζί της οποιοδήποτε χαλαρά υπολείμματα βρωμιάς [1].	72

Σχήμα 47. Η υδροφοβική επιφάνεια ξεπλένεται από το νερό και έτσι μπορεί εύκολα να σκουπιστεί [1].	73
Σχήμα 48. Με επικάλυψη από TiO_2 , η βρωμιά ξεπλένεται από το νερό και έτσι μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί [1].	74
Σχήμα 49. Νέο φωτοκαταλυτικό σύστημα ανακύκλωσης του νερού υδροπονικής καλλιέργειας της ντομάτας [7].	77
Σχήμα 50. Σύστημα καθαρισμού για το μολυσμένο έδαφος που χρησιμοποιεί την ηλιακή ενέργεια και φωτοκαταλυτικά φύλλα [7].	78
Σχήμα 51. Σύστημα εξοικονόμησης ενέργειας που χρησιμοποιεί ηλιακό φως και αποθήκευση βρόχινου νερού [7].	80
Σχήμα 52. Σχηματική απεικόνιση του “Cradle to Grave” δηλαδή από την εξαγωγή του ορυκτού υλικού από τη φύση έως και την απόρριψη/ανακλυκλωση του [25].	85
Σχήμα 53. Το όριο του συστήματος καταγράφει βασικές διαδικασίες, τις ανοδικές διαδικασίες, τα απόβλητα, τα παραπροϊόντα, την ενέργεια και την μεταφορά [27].	86
Σχήμα 54. Διαδικασίες εκπομπής ηλεκτρονίων με το TiO_2 [29].	88
Σχήμα 55. Αριθμός δημοσιεύσεων σχετικά με το TiO_2 /και φωτοκατάλυσης TiO_2 κάθε χρόνο [28].	89
Σχήμα 56. Η κοινοπραξία ερευνητικών εργαστηρίων, πανεπιστημίων, εργολάβων και κατασκευαστών [24].	94
Σχήμα 57. Δοκιμή αυτοκαθαρισμού [24].	95
Σχήμα 58. Δοκιμή απορρύπανσης [24].	96
Σχήμα 60. Πειράματα εξομοίωσης καιρικών συνθηκών που έγιναν με δείγματα σκυροδέματος TX Active. Από αριστερά σε δεξιά: απουσίας φωτός, έκθεση υπό ορατό φως, έκθεση υπό υπεριώδες φως [30].	98
Σχήμα 61. Δείγματα πάνελ 8x8 ιντσών για δοκιμή αποσάθρωσης: Τυπικό OPC (πάνω αριστερά), σκυρόδεμα TX Active (πάνω δεξιά), και εφαρμογή του επιχρίσματος i.active-COAT στο σκυρόδεμα OPC (κάτω) [30].	98

Σχήμα 62. Το επίχρισμα i.active-COAT στο δείγμα σκυροδέματος OPC μετά τη δοκιμή κατάψυξης-απόψυξης. Προσέξτε τη δημιουργία ρωγμών, την αποκόλληση, και το θρυμματισμό του επιχρίσματος [30].	99
Σχήμα 63. Ρυθμός ενυδάτωσης αναμεμιγμένων τσιμέντων με TiO ₂ (Jayapalan et al., 2009) [31].	100
Σχήμα 64. Εικόνες FFM ρουτιλίου TiO ₂ μονοκρυσταλλικής επιφάνειας πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την ακτινοβολία φωτός UV [7].....	102
Σχήμα 65. Σχέση μεταξύ των μεταβολών στη γωνία επαφής του νερού (CAs) και της σκληρότητας στην επιφάνεια του μεμβράνης του TiO ₂ (ενδιάμεσα των 50nm) και εσωτερικά (στα 300 nm) [7].....	103

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Επισκόπηση των βιβλιογραφικών αναφορών σχετικά με την φωτοκατάλυση του CO ₂ παρουσία TiO ₂ [15].	34
Πίνακας 2. Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες του TiO ₂ [16]......	43
Πίνακας 3. Λίστα βαθμολογίας του προϊόντος TX Arca σύμφωνα με το LEED [25]......	56
Πίνακας 4. Λίστα βαθμολογίας του προϊόντος TX Arja σύμφωνα με το LEED [25]......	59

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ΤΕΠΑΚ.:	Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου
TiO ₂ :	Titanium Dioxide
STM :	Scanning Tunneling Microscope
CSH :	Calcium Silicate Hydrate
CNT :	Carbon NanoTubes
MWCNTs :	Multi-Walled Carbon Nanotubes
EEA :	European Environment Agency
EPA :	Environmental Protection Agency
VOC	Volatile organic compound
Pt:	Platinum
CO ₂ :	Carbon Dioxide
MO:	Molecular Orbital theory
SRI:	Solar Reflective Index
SHE:	Standard Hydrogen Electrode
TOC:	Total Organic Carbon

ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ

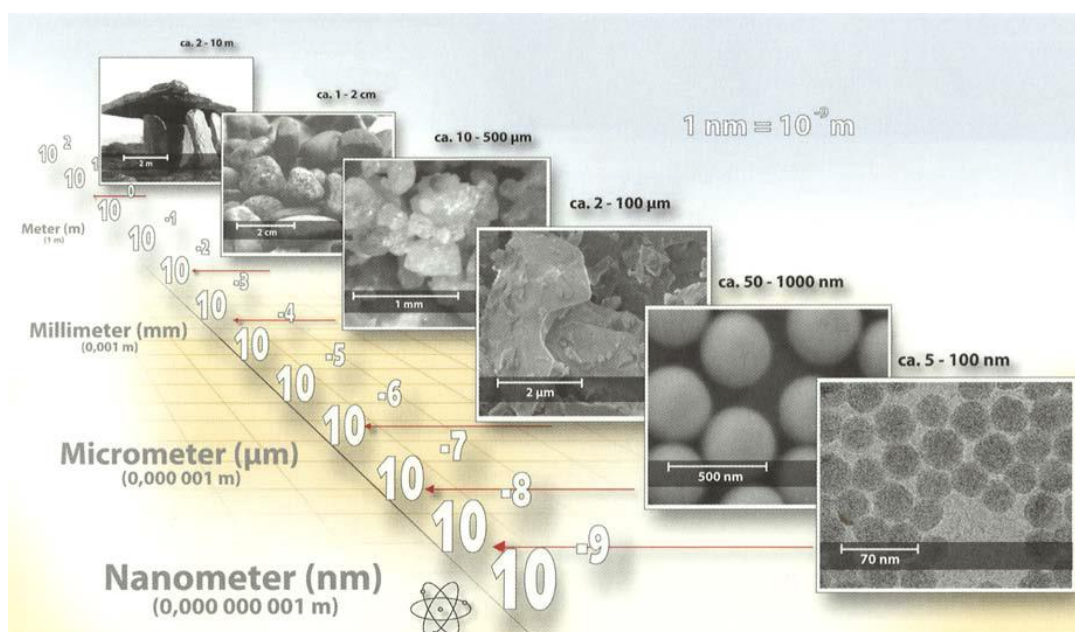
TiO ₂	Διοξείδιο του Τιτανίου
Lotus-Effect	Φαινόμενο του Λωτού
NO _x	Οξείδια του Αζώτου
VOCs	Πτητικές Οργανικές Ουσίες
MO	Μοριακά Τροχιακά
CNTs	Νανοςωλήνες Άνθρακα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Νανοτεχνολογία (Nanotechnology)

Το πρόθεμα "Nano" προέρχεται από το ελληνικό ουσιαστικό νάνος. Ένα νανόμετρο (nm) είναι ένα δισεκατομμυριοστό (1×10^{-9}) του μέτρου: το μήκος περίπου δέκα ατόμων τοποθετημένα το ένα δίπλα στο άλλο, ή 1/80000 του πάχους μιας ανθρώπινης τρίχας.

Ο όρος νανοτεχνολογία είναι ένας γενικός όρος που καλύπτει ένα ευρύ φάσμα τεχνολογιών σε μια σειρά από κλάδους που αφορούν τον χειρισμό και την εφαρμογή του υλικού, με βάση τις ιδιότητές του σε ατομική κλίμακα. Η νανοτεχνολογία είναι η επιστήμη, η μηχανική και η τεχνολογία, που πραγματοποιούνται σε επίπεδο νανοκλίμακας, η οποία είναι περίπου 1 έως 100 νανόμετρα.



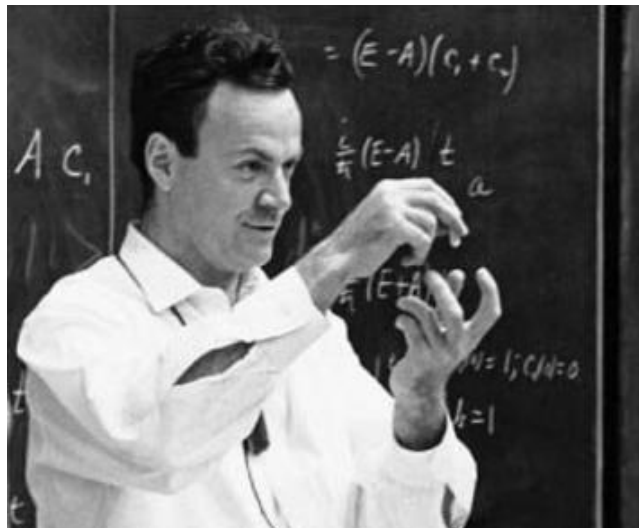
Σχήμα 1. Σχηματική επεξήγηση νανοκλίμακας [1].

Η νανοεπιστήμη και η νανοτεχνολογία είναι η μελέτη και η εφαρμογή εξαιρετικά μικρών πραγμάτων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε όλους τους άλλους τομείς της επιστήμης, όπως η χημεία, τη βιολογία, τη φυσική, την επιστήμη των υλικών και της μηχανικής.

1.2 Το ευρύ φάσμα εφαρμογών της νανοτεχνολογίας:

- κατασκευές
- φάρμακα
- χημεία και περιβάλλον
- ενέργεια
- αυτοκινητοβιομηχανία
- γεωργία
- ενημέρωση και επικοινωνία
- βαριά βιομηχανία
- καταναλωτικά αγαθά
- τηλεπικοινωνίες κλπ.

Οι ιδέες και έννοιες πίσω από τη νανοεπιστήμη και τη νανοτεχνολογία ξεκίνησε με μια ομιλία με τίτλο “[There’s Plenty of Room at the Bottom](#)” από το φυσικό Richard Feynman σε μια συνάντηση του στο Αμερικανικό Ινστιτούτο Φυσικής, στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας στην Καλιφόρνια (CalTech) στις 29 Δεκεμβρίου 1959, πολύ πριν χρησιμοποιηθεί ο όρος νανοτεχνολογία. Στην ομιλία του, ο Feynman (Σχήμα 2) περιγράφει μια διαδικασία κατά την οποία οι επιστήμονες θα είναι σε θέση να χειραγωγήσουν και να ελέγξουν μεμονωμένα άτομα και μόρια [2].



Σχήμα 2. Φυσικός Richard Feynman, ο πατέρας της νανοτεχνολογίας [2].

Δεκαπέντε χρόνια αργότερα, το 1974, μετά από επισταμένες ερευνητικές προσπάθειες με τη χρήση εξαιρετικά επακριβών μηχανολογικών κατεργασιών, ο Ιάπωνας καθηγητής Norio Taniguchi κατέληξε στον προσδιορισμό του όρου νανοτεχνολογία.

Δεν ήταν μέχρι το 1981, όπου με την ανάπτυξη του μικροσκοπίου σάρωσης από τους Gerd Binnig και Heinrich Rohrer, όπου θα μπορούσε να "δει" μεμονωμένα άτομα, και αυτό ήταν το έναυσμα της σύγχρονης νανοτεχνολογίας. Αυτό επιτεύχθηκε γιατί το Scanning Tunneling Microscope (STM), επέτρεψε στους επιστήμονες να μελετήσουν την διάταξη των ατόμων σε μια επιφάνεια και να μετακινήσουν τα άτομα.

Με την δυνατότητα της έρευνας σε ατομικό επίπεδο αλλά και να είναι σε θέση να μελετήσουν και να το χειριστούν, επέτρεψε στους επιστήμονες να αναπτύξουν σημαντικές πτυχές της νανοτεχνολογίας.

Η βιομηχανία των δομικών υλικών είναι από τους λίγους παραγωγικούς τομείς που υιοθετούν τις νέες ανακαλύψεις και τις τάσεις της επιστήμης και της τεχνολογίας, σε σύντομο χρονικό διάστημα. Παρά την οικονομική κρίση, η οποία επηρεάζει ιδιαίτερα αρνητικά το συγκεκριμένο χώρο, η βιομηχανία δομικών υλικών δεν σταματά να εξελίσσεται και να αναζητά νέα υλικά και μεθόδους, που θα βελτιώσουν τις ήδη υπάρχουσες κατασκευές, αλλά και θα δημιουργήσουν νέες δομικές εφαρμογές υψηλής αντοχής [3].

Τα τελευταία χρόνια ο χώρος των κατασκευών έχει κατακλυστεί με νέα προϊόντα, όπως το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα, το διαπερατό σκυρόδεμα, το "πράσινο" τσιμέντο, τα σταμπωτά δάπεδα και τα στένσιλ, τα ψυχρά υλικά και άλλα υλικά και πρώτες ύλες, που σκοπό έχουν την επίτευξη της υψηλής ποιότητας, αισθητικής και διάρκειας ζωής των κτιρίων και των εγκαταστάσεων. Σ' αυτό το πλαίσιο η βιομηχανία δομικών υλικών (και κατ' επέκταση οι καταναλωτές) έχει επωφεληθεί ιδιαίτερα από τις πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Από την πλειάδα των εφαρμογών και επιτευγμάτων, ξεχωρίζουν η πρόσφατη ανακάλυψη της κρυσταλλικής νανοδομής υψηλής διατακτικότητας του άμορφου CSH (Calcium Silicate Hydrate) που οδηγεί στον πληρέστερο χαρακτηρισμό ενός από τα βασικά συστατικά του τσιμέντου, η ανάπτυξη χρωμάτων και επικαλύψεων με ιδιότητες αυτοκαθαρισμού, η υψηλή αντίσταση στον αποχρωματισμό και στη φθορά και η προστασία από την τοιχογραφία (graffiti), καθώς και η δημιουργία επικαλύψεων πάχους μερικών νανόμετρων, ικανών να προστατέψουν τις χαλύβδινες κατασκευές από τη διάβρωση [3].

Νανοϋλικά, όπως η πυριτική παιπάλη, το (SiO_2 -Silica Fume), που παράγεται από κονιοποίηση επιλεγμένης χαλαζιακής άμμου υψηλής καθαρότητας, χρησιμοποιούνται με επιτυχία για την παραγωγή σκυροδέματος υψηλής απόδοσης και αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος. Επιπλέον είναι ευρέως διαδεδομένο ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας (1%) CNT - Carbon NanoTubes (νανοσωλήνες άνθρακα) βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες του σκυροδέματος. Οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα MWCNTs, παρουσιάζουν τις καλύτερες βελτιώσεις τόσο σε θλίψη ($+25\text{N/mm}^2$) και αντοχή στην κάμψη ($+8\text{N/mm}^2$) [4].

Πρόσφατα πραγματοποιήθηκε έρευνα σε σκυρόδεμα, όπου και προστέθηκαν νανοσωματίδια αιματίτη (Fe_2O_3), με αποτέλεσμα την αύξηση της δύναμης καθώς και να προσφέρει το πλεονέκτημα του ελέγχου των επιπέδων τάσεων, μέσω της μέτρησης του τμήματος ηλεκτρικής αντίστασης.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση με NO_x είναι υπεύθυνη για τα γνωστά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η παραγωγή του τροποσφαιρικού όζοντος, η όξινη βροχή και η υπερθέρμανση του πλανήτη, αλλά μπορεί επίσης να επηρεάσει την υγεία των ανθρώπων, ειδικότερα το αναπνευστικό και το ανοσοποιητικό σύστημα. Έτσι, ειδικές ρυθμίσεις για τον έλεγχο αυτού του είδους των εκπομπών καθιερώθηκαν από την EPA στις ΗΠΑ και από την ΕΕΑ στην Ευρώπη. Τόσο ο Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (Environmental Protection Agency-EPA) και η Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος (European Environment Agency-EEA), καθορίζουν την ωριαία συγκέντρωση NO_x στον αέρα με ανώτατο όριο 0,1 ppm και 0,2 ppm, αντίστοιχα. Ακόμα κι αν οι διαδικασίες, όπως η επιλεκτική καταλυτική και μη καταλυτική αναγωγή των NO_x , εφαρμόστηκαν για τη μείωση των εκπομπών του π.χ. από τις εξαιμίσεις των αυτοκινήτων, η φωτοκατάλυση με διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) τώρα μπορεί να εκληφθεί ως μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την αναγωγή αυτών των ρύπων [5].

Στην πραγματικότητα, η φωτοκαταλυτική αναγωγή των ρύπων χρησιμοποιεί τον ήλιο ως πηγή ενέργειας και αναπτύσσεται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες που περιέχονται στις χαμηλές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις.

Η φωτοκατάλυση μπορεί να οξειδώνει ένα ευρύ φάσμα των μολυσματικών παραγόντων, χωρίς να απαιτούνται οποιεσδήποτε πρόσθετες χημικές ουσίες και χρησιμοποιώντας υλικά σχετικά χαμηλού κόστους. Κατά τη διάρκεια μιας φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, ο ημιαγωγός που εκτίθεται σε ηλιακή ακτινοβολία απορροφά φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος και εγχέει ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη

αγωγιμότητας, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Οι οπές έχουν ένα επαρκώς θετικό δυναμικό για να οξειδώσουν τα μόρια του νερού που προσροφήθηκαν πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού, με ρίζες OH^\bullet . Από την άλλη πλευρά, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια αντιδρούν με τα μόρια του οξυγόνου για να σχηματίσουν τα ανιόντα υπεροξειδίου O_2^\bullet , και τότε οι ρίζες OH^\bullet οξειδώνουν τους ρύπους, δηλαδή τα οξείδια του αζώτου.

Αρκετά υλικά που ενσωματώνουν φωτοκαταλυτικό διοξείδιο του τιτανίου το οποίο χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του αέρα, έχουν ήδη αναφερθεί, π.χ. κεραμίδια, τα τσιμεντοκονιάματα και τα χρώματα. Τα κονιάματα και τα επιχρίσματα βαφής είναι τα δομικά υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο για αυτό το είδος των εφαρμογών.

Παρά το γεγονός ότι αρκετές έρευνες μελετούν την φωτοκαταλυτική αναγωγή (photo abatement) των NO_x υπό συνθήκες εργαστηρίου, υπάρχει έλλειψη μελετών που να αναφέρουν την φωτοκαταλυτική αναγωγή των NO_x κάτω από πραγματικές εξωτερικές συνθήκες.

Για παράδειγμα, μέρος του Borgo Palazzo Street στο Μπέργκαμο, Ιταλία, καλύφθηκε με φωτοκαταλυτικές πλάκες πεζοδρομίου (πέτρες επικαλυμμένες με TX Active® που παράγεται από την Italcementi) και η συγκέντρωση των NO_x μετρήθηκε κατά τη διάρκεια δύο εβδομάδων. Τα αποτελέσματα είχαν κριτικά συγκριθεί με το μη τροποποιημένο τμήμα του δρόμου, που ήταν στρωμένο με άσφαλτο. Ο περιβάλλοντας αέρας του φωτοκαταλυτικού πεζοδρόμιου έδειξε μια συγκέντρωση NO_x περίπου 30-40% μικρότερη από ότι οι περιβάλλουσες εκεί τιμές.

Ένα παρόμοιο έργο υλοποιήθηκε στην Αμβέρσα. Μια έκταση 10,000 m² επικαλύφθηκε με φωτοκαταλυτικές πλάκες πεζοδρομίου και εκτιμήθηκε η αντίστοιχη αποτελεσματικότητα έναντι της φωτοκαταλυτικής αναγωγής των NO_x . Αν και τα αποτελέσματα έδειξαν μια μείωση στη συγκέντρωση των NO_x , δεν ήταν δυνατόν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα δεδομένου ότι οι μετρήσεις έγιναν μόνο κατά τη διάρκεια ενός πολύ μικρού χρονικού διαστήματος. Στη συνέχεια διεξήχθησαν εργαστηριακές δοκιμές για να αποδείξουν την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αυτού των πλακών οδοστρώματος με την πάροδο του χρόνου και τα αποτελέσματα ήταν πολύ ενθαρρυντικά. Η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής αναγωγής των NO_x χρησιμοποιώντας πάνελ κονιάματος TiO_2 (επικαλυμμένα και με TX Active®) δοκιμάστηκε σε εξωτερικές συνθήκες στη Γαλλία. Στην περίπτωση αυτής της μελέτης, κατασκευάστηκαν τρεις τεχνητοί δρόμοι φαραγγιού (καλυμμένοι με κτίρια και στις δυο πλευρές των δρόμων) και παρακολούθηθηκαν τα επίπεδα συγκέντρωσης των NO_x . Οι

δρόμοι που καλύφθηκαν με πάνελ κονιάματος TiO_2 , έδειξαν μειωμένες συγκεντρώσεις NO_x στο εύρος του 37-82%, ανάλογα με τη συγκέντρωση των ρύπων, την κατεύθυνση του ανέμου και του προσανατολισμού ήλιου-ακτινοβολίας.

Άλλα πολύ ενδιαφέροντα σχέδια που αναπτύσσονται βάσει εξωτερικών συνθηκών έγιναν για την προώθηση της χρήσης των φωτοκαταλυτικών βαφών ως μια πιθανή λύση για την αντιμετώπιση επικείμενων περιβαλλοντικών προβλημάτων [5].

Για παράδειγμα, η σήραγγα Umberto I στη Ρώμη (Ιταλία), επικαλύφθηκε με μια φωτοκαταλυτική βαφή (μπογιά με βάση το τσιμέντο TX Active®) και εφοδιασμένη με ένα τεχνητό σύστημα φωτισμού UV. Αυτή η μελέτη ανέφερε τιμές μείωσης της συγκέντρωσης των NO_x άνω του 20%. Το Boysen® KNO_xOUT είναι ένα πολύ γνωστό εμπορικό φωτοκαταλυτικό χρώμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές τόσο για εσωτερικούς (ακρυλική μπογιά) όσο και εξωτερικούς χώρους (βαφή με βάση το πυρίτιο).

Στο Vinci Car Park στο Παρίσι (Γαλλία) χρησιμοποιήθηκε για να το επικαλύψει μια εσωτερική βαφή που περιείχε αυτόν το φωτοκαταλύτη. Μια έκταση περίπου 1800 m² επικαλύφθηκε και φωτίστηκε με φθορίζοντα φώτα, όπου και παρατηρήθηκε μια μείωση της συγκέντρωσης NO_x της τάξης του 90% .

Από άλλη πλευρά, οι Maggos et al. ανέφεραν 20% μείωση των εκπομπών NO_x σε ένα χώρο στάθμευσης αυτοκινήτων που επικαλύφθηκε με μια φωτοκαταλυτική βαφή και φωτίστηκε με λάμπες UV. Όσον αφορά τις εξωτερικές εφαρμογές, οι Allen et al. ανέφεραν μια πιλοτική μελέτη φωτοκαταλυτική αναγωγή ς των NO_x στην παιδική χαρά του Sir John Cass School, στο Λονδίνο (Ηνωμένο Βασίλειο). Η παιδική χαρά με έκταση 300 m² βάφτηκε με φωτοκαταλυτική βαφή Boysen® KNO_xOUT και η συγκέντρωση των NO_x μετρήθηκε για περίοδο 6 μηνών, αν και η αξιολόγηση του ρόλου της φωτοκαταλυτικής βαφής είναι πολύ δύσκολη, λόγω της πολύ εκτεθειμένης στη φύση παιδικής χαράς, ήταν όμως δυνατό να παρατηρηθεί μια μείωση στα επίπεδα των NO_x .

Στο έργο EDSA - "Everyone Deserves Safe Air", που συντονίστηκε από τη Metro Manila Development Authority και επιμελήθηκε η εταιρεία TAO, όπου χρησιμοποίησαν τις μπογιές της εταιρείας Boysen στις Φιλιππίνες, αποσκοπούσε στη μείωση της εξωτερικής ατμοσφαιρικής ρύπανσης, χρησιμοποιώντας έργα καλλιτεχνών.

Το έργο Light2Cat, αφορούσε την ανάπτυξη ενός τροποποιημένου φωτοκαταλύτη TiO_2 , ενεργού υπό το ορατό και το υπεριώδες φως. Ο νέος φωτοκαταλύτης, ο οποίος μπορεί να

ενσωματωθεί σε δομικά στοιχεία όπως μπετόν, βελτιστοποιήθηκε για να ανταποκριθεί σε μια συνήθη ηλιακή ακτινοβολία από ένα μεγάλο εύρος γεωγραφικών πλατών.

Πιο πρόσφατα, οι Suárez et al. περιγράφουν μια νέα πειραματική διάταξη για τη δοκιμή των φωτοκαταλυτικών υλικών, SYPHOMA. Αυτή η πειραματική διάταξη επιτρέπει τον προσδιορισμό της φωτοκαταλυτικής δράσεως υπό το φως του ήλιου για την αντιμετώπιση εξωτερικού μολυσμένο αέρα, που εκτιμήθηκε για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή των NOx χρησιμοποιώντας φωτοκαταλυτικά επικαλυμμένα άσφαλτο. Οι συγκεντρώσεις NOx, η σχετική υγρασία, η ακτινοβολία και η θερμοκρασία καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων. Όλες αυτές οι προσπάθειες για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων σύμφωνα με πραγματικές εφαρμογές, προωθούν την χρήση φωτοκαταλυτικών υλικών ως ένα σημαντικό παράγοντα για τη μείωση των συγκεντρώσεων των ρύπων στον αέρα.

Λαμβάνοντας υπόψη την ειδική εφαρμογή αποικοδόμησης των οξειδίων του αζώτου, οι φωτοκαταλυτικές μπογιές, δείχνουν δύο βασικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλου είδους παρασκευαστικά προϊόντα [5]. Οι βαφές μπορούν να εφαρμοστούν σε διαφορετικά εποικοδομητικά στοιχεία, όπως δρόμοι, κτίρια, σήραγγες, και παρουσιάζουν το πλεονέκτημα δρουν σε ένα τρισδιάστατο στρώμα (3D), όπου τα νανοσωματίδια TiO_2 είναι διαθέσιμα για φωτοκατάλυση σε ολόκληρο το πάχος του οπτικού φιλμ της μπογιάς, που είναι περίπου 100 μm . Η φωτοκαταλυτική επίστρωση μπογιάς, έχει ένα πολύ μεγάλο διαθέσιμο εμβαδόν μεσεπιφάνειας για φωτοκατάλυση, που προέρχεται από πολύ φωτο-ενεργές επιφάνειες για την αποικοδόμηση των ρύπων. Ακόμα κι αν το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένα από τα κύρια συστατικά για τη διαμόρφωση μιας βαφής (η λειτουργία του δίνει αδιαφάνεια στο χρώμα), το οποίο είναι χρωστικό, κυρίως σε φάση ρουτιλίου με κρυσταλλική δομή όπως το βρίσκουμε στη φύση), για παρεμπόδιση οποιασδήποτε φωτοδραστηριότητας. Κατά συνέπεια, η σύνθεση της βαφής πρέπει να τροποποιηθεί με χρήση ανατάση, για την καλύτερη ενσωμάτωση του φωτοκαταλυτικού διοξειδίου του τιτανίου, αφού η δομή του ανατάση με 3.2 eV είναι αυτή που έχει υψηλότερη φωτοδραστηρικότητα. [5].

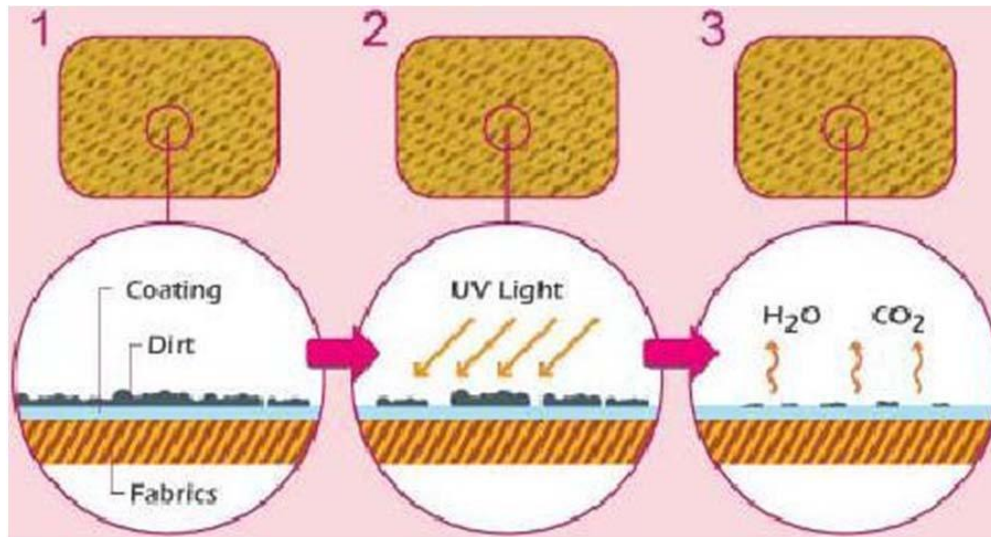
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Μηχανισμός αποικοδόμησης ρύπων (self cleaning)

Η απομάκρυνση ρύπων και νερού ήταν ένας κύριος στόχος για τους επιστήμονες και για τους κατασκευαστές κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων εδώ και πολλά χρόνια. Συνδυασμοί νέων υλικών για παραγωγή ίνας με ποικιλία από επεξεργασμένες επιφάνειες αναπτύχθηκαν για να πετύχουν περιορισμένη διαβρεξιμότητα [6].

Η φύση έχει ήδη αναπτύξει μια κομψή προσέγγιση που συνδυάζει τη χημεία και την φυσική, για την δημιουργία μιας “αποθητικής” επιφάνειας γνωστή και ως *αυτοκαθαριζόμενη επιφάνεια*. Τα φύλλα του νούφαρου (φυτού Lotus) είναι το καλύτερο παράδειγμα αυτοκαθαριζόμενης επιφάνειας. Η έννοια του αυτοκαθαριζόμενου προϊόντος βασίζεται στο φυτό Lotus, του οποίου τα φύλλα είναι γνωστά για την ικανότητα τους να απομακρύνουν το νερό και την βρωμιά. Πρόσφατα, η βοτανολογία και η νανοτεχνολογία ένωσαν δυνάμεις για να εξερευνήσουν όχι μόνο την ιδιότητα καθαρισμού των φύλλων του φυτού, αλλά και την έλλειψη βακτηρίων και μολύνσεων, παρά την παρουσία του σε βρώμικες λίμνες. Συγκεκριμένα, το φύλλο του φυτού έχει δύο επίπεδα κατασκευής που επηρεάζουν αυτή την συμπεριφορά – την μικρο-κλίμακα προσκρούσεων και την νανο-κλίμακα δομής – σε συνδυασμό με την κηρώδη χημική σύνθεση του νούφαρου.

Επί τη βάση της έννοιας του φύλλου του νούφαρου, οι επιστήμονες ανέπτυξαν μια νέα έννοια, το “αυτοκαθαριζόμενο ύφασμα” όπου η επιφάνεια του υφάσματος μπορεί να καθαριστεί από μόνο του χωρίς πλυντικές δραστηριότητες. Στη σύγχρονη εποχή, οι άνθρωποι είναι πολυάσχολοι με τις δουλειές τους και δεν έχουν τον απαιτούμενο χρόνο για τον καθαρισμό των καθημερινών τους ρούχων. Η νανοτεχνολογία παρέχει τα αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα, όπου πλέον είναι δυνατόν να είναι φρέσκα και καθαρά κάθε μέρα, και αυτό δεν είναι επίτευγμα μόνο τεχνολογικό αλλά και οικονομικό [6].



Σχήμα 3. Διαδικασία αυτοκαθαρισμού υφάσματος [6].

2.2 Αυτοκαθαρισμός: Το φαινόμενο Lotus

Αυτό είναι ένα από τα πιο γνωστά μέσα σχεδιασμού επιφανειών με νανοϋλικά. Σε άλλες χώρες, όπως για παράδειγμα στην Ιαπωνία, η φωτοκατάλυση είναι η πιο δημοφιλής εναλλακτική λύση αυτοκαθαρισμού [1].

Το όνομα "Lotus Effect" είναι υποβλητικό, δημιουργώντας ενώσεις σφαιριδίων από σταγονίδια νερού, και ως εκ τούτου το αποτέλεσμα συχνά συγγέεται με τις "αυτοκαθαριζόμενες" επιφάνειες ή με τη φωτοκατάλυση, η οποία είναι επίσης αυτοκαθαριζόμενη.

Οι αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες ερευνήθηκαν κατά τη δεκαετία του 1970 από τον βοτανολόγο Wilhelm Barthlott, στο Πανεπιστήμιο της Χαϊδελβέργης. Ο συγκεκριμένος επιστήμονας εξέτασε μια αυτοκαθαριζόμενη επίδραση που μπορεί να παρατηρηθεί όχι μόνο σε ανατολίτικα φύλλα Lotus, αλλά και στο ευρωπαϊκό νεροκάρδαμο, το αμερικανικό λάχανο (Cabbage) ή τη νοτιοαφρικανική μυρτιά ευφόρβιο (myrtle spurge). Κοινό στοιχείο στα προαναφερθέντα φυτά είναι ότι παρουσιάζουν μια μικροσκοπική τραχιά επιφάνεια που απωθεί το νερό (υδροφοβική), η οποία καλύπτεται με μικροσκοπικά εξογκώματα (knobbles) έτσι ώστε να υπάρχει μικρή επιφάνεια επαφής, για να εναποτεθεί το νερό. Λόγω αυτής της μικροδομής, οι επιφάνειες που είναι ήδη υδρόφοβες, είναι ακόμη λιγότερο διαβρέξιμες (wettable). Η επίδραση αυτής της επιφάνειας, ενισχύεται ακόμη περισσότερο με ένα συνδυασμό κεριού (το οποίο είναι επίσης υδρόφοβο) στις άκρες των εξογκωμάτων, στα φύλλα του λωτού και στους μηχανισμούς αυτο-ίασης και έτσι οδηγούν σε μια τέλεια, υπερ-υδρόφοβη, αυτοκαθαριζόμενη επιφάνεια.

Το νερό σχηματίζει μικροσκοπικά σφαιρίδια και ρολά από το φύλλο, παρασύροντας μαζί του, κάθε εναποτιθέμενη βρωμιά. Αν τα φύλλα υποστούν ζημιά, επουλώνονται από μόνα τους [1].

Ο λωτός με τις φυσικές του ιδιότητες αυτοκαθαρισμού, δανείζει το όνομά του στο γνωστό φαινόμενο, "Lotus-Effect".



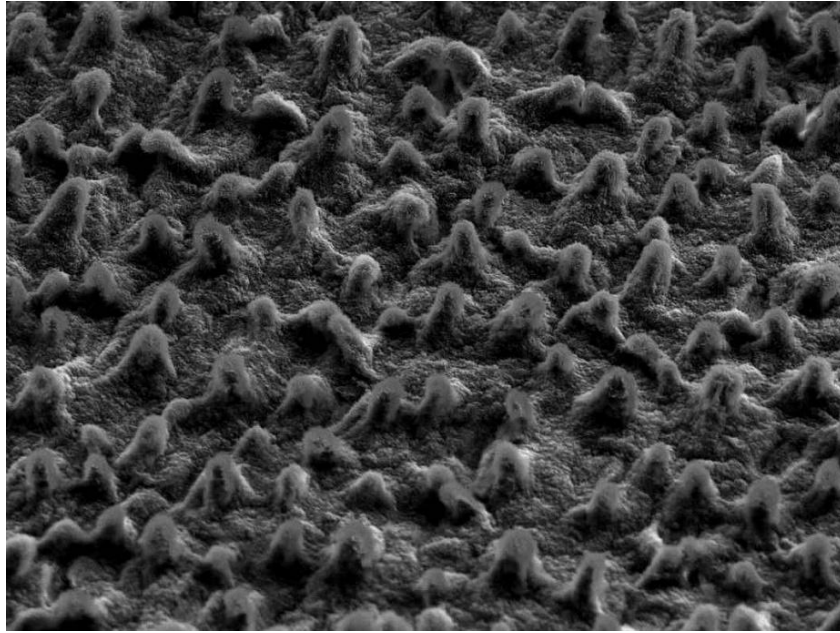
Σχήμα 4. Φυτό Lotus [1].

Στο Σχήμα 5 παρουσιάζεται η μικροσκοπική άποψη ενός σταγονιδίου νερού που στηρίζεται σε μια υπερ-υδρόφοβη και εμφανώς μη-λεία επιφάνεια (με εξογκώματα).

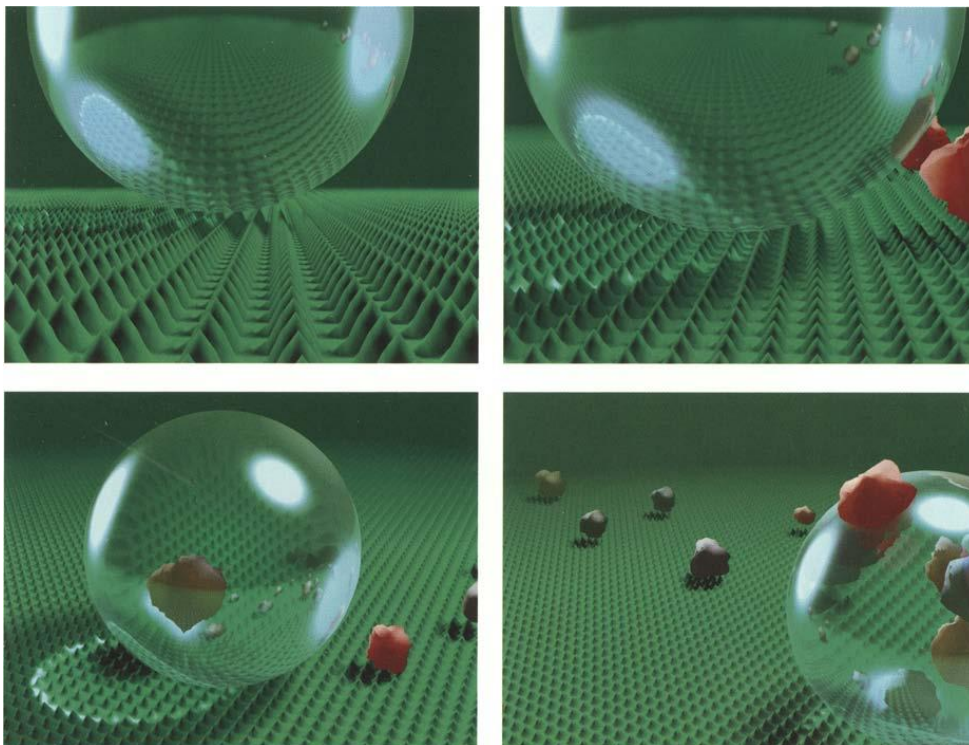
Η επιφάνεια του φυτού, είναι καλυμμένη με εξογκώματα (knobbles) ύψους 5-10 μικρομέτρων, τα οποία καλύπτονται με νανοδομή και έχουν κηρώδες άκρες (Σχήματα 5-7).



Σχήμα 5. Η απεικόνιση δείχνει πώς λειτουργεί η βασική αρχή του Lotus-Effect: η δομή με τα εξογκώματα σε συνδυασμό με την μειωμένη επιφάνεια επαφής και χαμηλή πρόσφυση, αποβάλλει το νερό σε μορφή σταγονιδίων, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται οι προσκολλημένες ακαθαρσίες [1].



Σχήμα 6. Παρατηρώντας τα φύλλα του φυτού λωτός κάτω από το μικροσκόπιο, διαπιστώνεται μια πολύ χαρακτηριστική επιφάνεια, χτισμένη σε δυο επίπεδα όπου μπορεί κανείς να εντοπίσει σε μικροσκοπική κλίμακα, μικροσκοπικά εξογκώματα και στις άκρες του φύλλου ένα δεύτερο επίπεδο που σχηματίζεται από λεπτά νανομετρικής κλίμακας ιμένια [1].



Σχήμα 7. Γραφική αναπαράσταση ενός σταγονιδίου που δεν προσκολλάται στα εξογκώματα της επιφάνειας των φύλλων του φυτού [1].

2.3 Τι είναι η φωτοκατάλυση

2.3.1 Φωτοκατάλυση και αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες

Η ικανότητα αυτοκαθαρισμού των υπερ-υδρόφιλων υλικών οφείλεται στη διεργασία της φωτοκατάλυσης και κατ'επέκταση στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητές τους. Σε γενικές γραμμές, ένα ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα αποτελείται από νανοσωματίδια ενός ημιαγωγού (φωτοκαταλύτη) σε κοντινή επαφή με κάποιο υγρό ή αέριο αντιδραστήριο όπου συμπεριλαμβάνονται ρύποι, μικροοργανισμοί, και πολλά άλλα. Η έκθεση του φωτοκαταλύτη στο φως, οδηγεί στη δημιουργία διεγερμένων ενεργειακών σταθμών, οι οποίες θέτουν σε εφαρμογή αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του πιο ευρέως χρησιμοποιημένου φωτοκαταλύτη, του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) ή αλλιώς τιτανία, ένα φωτόνιο συγκεκριμένης ενέργειας – μεγαλύτερης από το εύρος της απαγορευμένης ζώνης του ημιαγωγού – απορροφάται από τη ζώνη σθένους του μορίου του TiO_2 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία θετικών οπών, στη συγκεκριμένη ζώνη και την απορρόφηση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη αναγωγής. Το υψηλό δυναμικό οξειδωσης της θετικής οπής μπορεί να οξειδώσει μόρια του νερού (ή και ιόντα του υδροξυλίου), ώστε να δημιουργηθούν δραστικές ρίζες υδροξυλίου. Αντίστοιχα, τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αναγωγής, μπορούν να αντιδράσουν με μόρια οξυγόνου, ώστε να δημιουργηθούν δραστικές ανιονικές ρίζες οξυγόνου [4].

Το τιτάνιο είναι το ένατο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της Γης, όμως τα ορυκτά κοιτάσματα στα ορυχεία, που είναι οικονομικά, είναι λιγότερο διαδεδομένα. Το διοξείδιο του τιτανίου ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 1821, αν και δεν μπορούσε να παραχθεί μαζικά μέχρι το 1919. Η ευρεία χρήση της λευκής χρωστικής ουσίας (white pigment) ξεκίνησε τη δεκαετία του 1940. Από τότε, έχει γίνει η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη λευκή χρωστική ουσία. Το όνομα αυτό προέρχεται από τη λατινική λέξη Τιτάν.

Η διεργασία της φωτοκατάλυσης αποφέρει διπλό όφελος για την επιφάνεια που περιέχει τον φωτοκαταλύτη. Λόγω της φωτοχημικής διάσπασης, δημιουργούνται κενές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies) από την απόσπαση ενός υδρογονοκατιόντος από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Το κενό συμπληρώνεται από ένα μόριο νερού, με τελικό αποτέλεσμα την εμφάνιση πολλαπλάσιου αριθμού υδροξυλο-ομάδων, σε σχέση με την αρχική επιφανειακή αναλογία. Με αυτόν τον τρόπο τα μόρια του νερού βρίσκονται σε στενή "χημική συγγένεια"

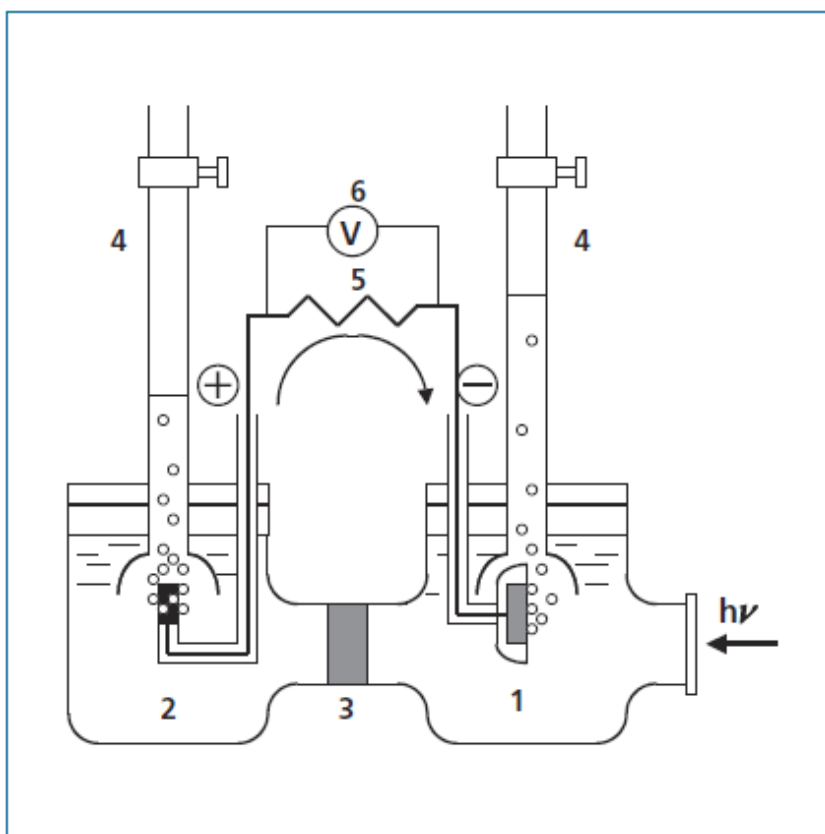
με την επιφάνεια, αναπτύσσοντας ισχυρούς διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου και κατά συνέπεια (φωτοεπαγόμενη) υπερυδρόφιλη συμπεριφορά. Η υπερυδρόφιλη συμπεριφορά έχει ως αποτέλεσμα την προσρόφηση του νερού με μηδενική γωνία επαφής ($\theta_s \sim 0^\circ$) και τη δημιουργία λεπτών υμενίων νερού επάνω στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, τα οποία εμποδίζουν το σχηματισμό ή και τη συσσώρευση ρύπων. Παράλληλα, οι όποιοι ρύποι υπάρχουν στην επιφάνεια μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με ένα απλό ξέπλυμα με νερό, ακόμη και μέσω της βροχής [4].

Επιπρόσθετα, οι παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου και υδρογονοκατιόντων είναι έντονα δραστικές και δύνανται να διασπάσουν ολοκληρωτικά ή να ανάξουν πλειάδα ανόργανων ή και οργανικών ρύπων (συμπεριλαμβανομένων των NO_x και των πτητικών οργανικών ουσιών-VOC), βακτηριδίων, ιών, μυκήτων και άλλων βλαβερών μικροοργανισμών. Αυτό έχει άμεσα θετικό αποτέλεσμα στη μείωση της συγκέντρωσης των ρυπογόνων ουσιών στο εξωτερικό περιβάλλον (μείωση νέφους και αέριων/υγρών ρύπων), αλλά και την εξυγίανση/απολύμανση εσωτερικών χώρων όπως ιατρείων, νοσοκομείων, εστιατορίων και άλλων χώρων.

Όσον αφορά τους φωτοκαταλύτες, πρόκειται για ημιαγωγούς (συνήθως οξειδία μετάλλων ή σουλφίδια), όπως οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), θειούχο κάδμιο (CdS), διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), τριοξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3), και θειούχο ψευδάργυρο (ZnS). Από τους προαναφερθέντες φωτοκαταλύτες, το διοξείδιο του τιτανίου, είναι το μοναδικό υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές φωτοκαταλυτικών αυτοκαθαριζόμενων υλικών παγκοσμίως. Σ' αυτό, συμβάλλουν κυρίως η υψηλή δυνατότητα διάσπασης ανόργανων και οργανικών ουσιών, το χαμηλό κόστος, η ευκολία χρήσης και η υψηλή αντίσταση στη φωτοκαταλυτική αναγωγή. Επίσης το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένα μη τοξικό υλικό, αδρανές στην απουσία του φωτός, που χρησιμοποιείται εδώ και χρόνια ως λευκή χρωστική ουσία (white pigment) για χρώματα και καλλυντικά και ως πρόσθετο στα τρόφιμα. Οι κύριες κρυσταλλικές μορφές του διοξειδίου του τιτανίου, είναι ο ανατάσης και το ρουτίλιο, με το πρώτο να είναι το πιο ενεργό φωτοκαταλυτικά αφού η ανατάση ($E_G=3.2\text{eV}$) δίνει καλύτερα αποτελέσματα από ότι το ρουτίλιο ($E_G=3.0\text{eV}$). Οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου έχουν διερευνηθεί διεξοδικά τις τελευταίες δεκαετίες από ερευνητές παγκοσμίως, με σημαντικότερη τη συνεισφορά των Ιαπώνων επιστημόνων Α. Φουτζισίμα και Κ. Χόντα, οι οποίοι και ανακάλυψαν αρχικά τις φωτοκαταλυτικές ικανότητες του υλικού [4].

Η φωτοκατάλυση έχει γίνει πρόσφατα μια κοινή πρακτική και διάφορα προϊόντα που χρησιμοποιούν φωτοκαταλυτικές λειτουργίες, έχουν ήδη εμπορευματοποιηθεί. Μεταξύ πολλών υποψηφίων ως φωτοκαταλύτη, το TiO_2 είναι σχεδόν το μόνο υλικό κατάλληλο για βιομηχανική χρήση στο παρόν στάδιο και, επίσης, κατά πάσα πιθανότητα στο μέλλον. Αυτό συμβαίνει επειδή το TiO_2 έχει την πιο αποτελεσματική φωτοδραστικότητα, την υψηλότερη σταθερότητα και το χαμηλότερο κόστος. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του είναι ότι έχει χρησιμοποιηθεί ως λευκή χρωστική ουσία από την αρχαιότητα, και ως εκ τούτου, η ασφάλεια του για τον άνθρωπο και το περιβάλλον είναι πασιφανής διαμέσου των χρόνων. Υπάρχουν δύο τύποι φωτοχημικής αντίδρασης που πραγματοποιούνται σε μια επιφάνεια TiO_2 όταν ακτινοβολείται με υπεριώδες φως. Η μια περιλαμβάνει τις φωτο-επαγόμενες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής των απορροφούμενων ουσιών, και η άλλη είναι η φωτο-επαγόμενη υδρόφιλη μετατροπή του ίδιου του TiO_2 . Ο πρώτος τύπος έχει γίνει γνωστός από τις αρχές του 20ου αιώνα, αλλά ο τελευταίος ανακαλύφθηκε κατά το τέλος του αιώνα. Ο συνδυασμός αυτών των δύο λειτουργιών έχει ανοίξει το δρόμο για διάφορες νέες εφαρμογές του TiO_2 , ιδιαίτερα στον τομέα των δομικών υλικών.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1960, ο Akira Fujishima άρχισε να ερευνά την φωτοηλεκτρόλυση του νερού, χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο ημιαγωγών μονοκρυσταλλικού τύπου-n TiO_2 (ρουτίλιο), επειδή είχε ένα αρκετά θετικό άκρο σθένους (positive valence band edge), για να βοηθήσει τη διάσπαση του νερού σε οξυγόνο. Είναι επίσης ένα εξαιρετικά σταθερό υλικό, ακόμη και υπό την παρουσία υδατικών διαλυμάτων ηλεκτρολυτών, πολύ περισσότερο από ότι οι άλλοι τύποι ημιαγωγών που είχαν δοκιμαστεί. Η δυνατότητα της ηλιακής φωτο-ηλεκτρόλυσης, αποδείχθηκε για πρώτη φορά το 1969 με το σύστημα που φαίνεται στο Σχήμα 8, το οποίο εκτέθηκε κοντά σε υπεριώδες φως, και συνδέθηκε με μια μαύρη πλατίνα αντίθετου ηλεκτροδίου μέσω ενός ηλεκτρικού φορτίου [7].



Σχήμα 8. Σχηματικό διάγραμμα του ηλεκτροχημικού φωτοκύτταρου: (1) ηλεκτρόδιο TiO_2 τύπου-n (2) ηλεκτρόδιο Pt (3) διαχωριστής επαφής ιόντων (4) προχοΐδα αερίου (5) αντίσταση φορτίου και (6) βολτάμετρο [7].

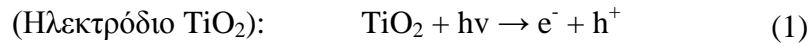
Στη συνέχεια, αυτή η ηλεκτροχημική φωτόλυση του νερού αναφέρθηκε στο περιοδικό Nature το 1972, κατ'αναλογία με μια φυσική φωτοσύνθεση. Εκείνη την εποχή, η τιμή του αργού πετρελαίου εκτινάχθηκε ξαφνικά στα ύψη, και το μέλλον της έλλειψης αργού πετρελαίου ήταν μια σοβαρή ανησυχία. Έτσι, αυτό έγινε γνωστό ως ο χρόνος της "πετρελαϊκής κρίσης". Ως εκ τούτου, η έκθεση στο περιοδικό Nature, προσέλκυσε την προσοχή όχι μόνο των ηλεκτροχημικών, αλλά και πολλών επιστημόνων σε μια πολλές περιοχές, και στη δεκαετία του 1970, είχαν αναφερθεί πολλές σχετικές μελέτες [7].

Όταν η επιφάνεια του ηλεκτροδίου ρουτιλίου TiO_2 , ακτινοβολήθηκε με φως μήκους κύματος μικρότερο από τη ζώνη χάσμα του (band gap), περίπου 415nm (3.0 eV), έρεε ρεύμα από το ηλεκτρόδιο της πλατίνας, προς το ηλεκτρόδιο TiO_2 μέσω του εξωτερικού κυκλώματος.

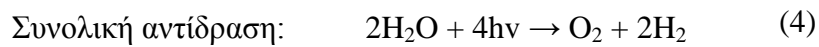
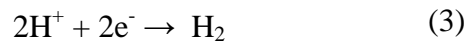
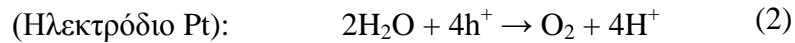
Η κατεύθυνση του ρεύματος αποκάλυψε ότι η αντίδραση οξειδωσης (έκλυση οξυγόνου) εμφανίζεται στο ηλεκτρόδιο TiO_2 και η αντίδραση αναγωγής (έκλυση υδρογόνου) στο ηλεκτρόδιο Pt (platinum).

Αυτή η παρατήρηση δείχνει ότι το νερό μπορεί να διασπαστεί, με τη χρήση υπεριώδους φωτός, σε οξυγόνο και υδρογόνο, χωρίς την εφαρμογή εξωτερικής τάσης, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση [7]:

Οξείδωση:



Αναγωγή:



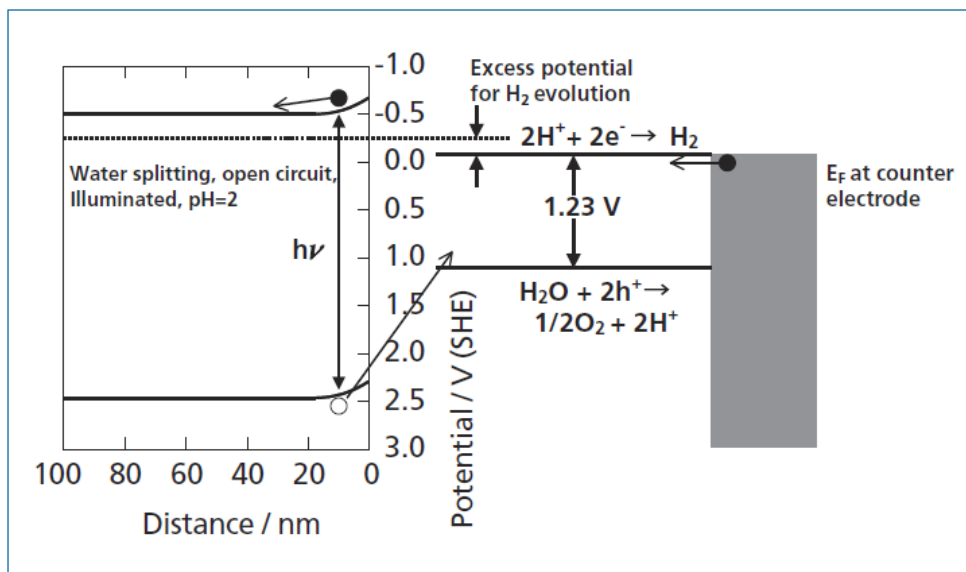
Όταν ένα ηλεκτρόδιο ημιαγωγού είναι σε επαφή με διάλυμα ηλεκτρολύτη, δημιουργείται θερμοδυναμική ισορροπία στο περιβάλλον. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ενός στρώματος φορτίων χώρου στην επιφάνεια του ημιαγωγού, στην οποία οι ηλεκτρονικές ζώνες ενέργειας, γενικότερα κάμπτονται προς τα πάνω και προς τα κάτω, στις περιπτώσεις του η- και ρ-τύπου ημιαγωγών, αντίστοιχα. Το πάχος του στρώματος φορτισμένου χώρου είναι συνήθως της τάξης των $1-10^3$ nm, ανάλογα με την πυκνότητα του φορέα και της διηλεκτρικής σταθεράς του ημιαγωγού [7].

Εάν αυτό ηλεκτρόδιο λαμβάνει φωτόνια με ενέργειες μεγαλύτερες από εκείνη του κενού υλικού της ζώνης, E_G , τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών δημιουργούνται και διαχωρίζονται στο στρώμα χώρου φορτίου. Στην περίπτωση ενός ημιαγωγού τύπου-n, το ηλεκτρικό πεδίο που υπάρχει κατά μήκος του στρώματος φορτίου-χώρου, οι φωτοπαραγμένες οπές που δημιουργούνται από την ακτινοβολία προς τη διεπιφανειακή περιοχή (δηλαδή, στερεά-υγρή) και τα ηλεκτρόνια προς το εσωτερικό του ηλεκτροδίου και από εκεί προς την ηλεκτρική σύνδεση με το εξωτερικό κύκλωμα. Η αντίστροφη διαδικασία λαμβάνει χώρα σε ένα ηλεκτρόδιο ημιαγωγού τύπου-p [7].

Εάν η ενεργή ζώνη αγωγιμότητας E_{CB} , είναι υψηλότερη (δηλ, πιο κοντά στο επίπεδο του κενού, ή πιο αρνητική από την ηλεκτροχημική κλίμακα) από το δυναμικό έκλυσης υδρογόνου, τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια μπορούν να ρέουν, προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο και να μειώσουν τα πρωτόνια, με αποτέλεσμα την έκλυση αερίου υδρογόνου χωρίς εφαρμοζόμενο δυναμικό, αν και όπως φαίνεται στο Σχήμα 9, η E_{CB} θα πρέπει να είναι

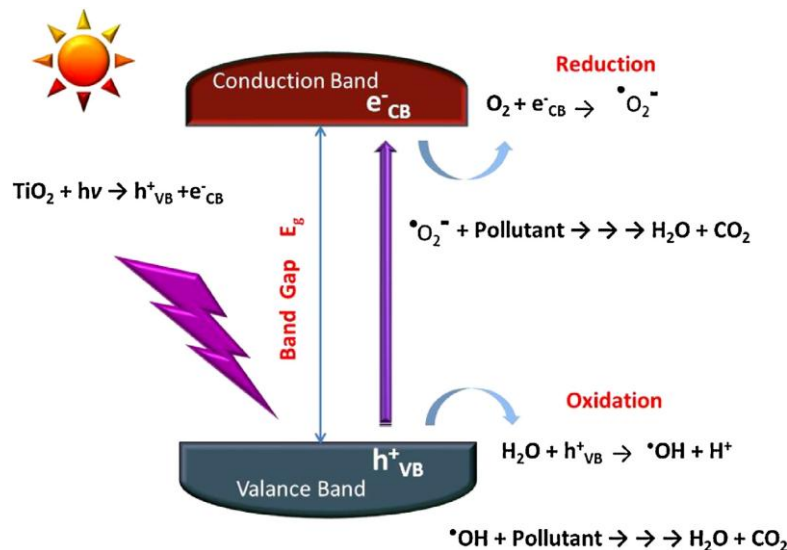
τουλάχιστον αρνητική (-0.4V), έναντι του συνήθους ηλεκτροδίου υδρογόνου (SHE-Standard Hydrogen Electrode) σε διάλυμα οξέος ή σε αλκαλικό διάλυμα -1.2V. Μεταξύ των ημιαγωγών οξειδίων, το TiO_2 (οξύ), το SrTiO_3 , το BaTiO_3 , το KTaO_3 , το Ta_2O_5 και το ZrO_2 ικανοποιούν αυτή την απαίτηση [7].

Είναι επιθυμητό η ζώνη χάσματος (band gap) του ημιαγωγού, η οποία θα είναι περίπου 1.35eV για τη βέλτιστη αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας. Όταν τα ηλεκτρόδια ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται είτε ως φωτοάνοδοι ή φωτοκάθοδοι για την ηλεκτρόλυση του νερού, η ζώνη χάσματος πρέπει να είναι τουλάχιστον 1.23eV (δηλαδή, το δυναμικό των κυττάρων ισορροπίας για την ηλεκτρόλυση του νερού στους 25°C και 1 atm), ειδικότερα λαμβάνοντας υπόψη την ύπαρξη απωλειών πόλωσης λόγω, για παράδειγμα, της εξέλιξης του οξυγόνου (oxygen evolution). Παρόλο που ερευνήθηκαν διάφοροι ημιαγωγοί με μικρότερες ζώνες χάσματος, κανένας δεν πέτυχε την φωτοηλεκτρόλυση του νερού με το ορατό φως. Αυτό συμβαίνει επειδή, στις περισσότερες περιπτώσεις ήταν διαβρωμένα σε ένα υδατικό ηλεκτρολύτη υπό ακτινοβολία, π.χ. οι φωτοπαραγόμενες οπές οξείδωσαν τον ίδιο τον ημιαγωγό [7].



Σχήμα 9. Σχηματική αναπαράσταση της φωτοηλεκτροχημικής ηλεκτρόλυσης νερού με χρήση ακτινοβολίας σε ηλεκτρόδιο οξειδίου ημιαγωγού. Ένα ανοιχτό κύκλωμα (ή χαμηλή τάση), παρουσιάζεται σε pH=2, και υπό συνθήκες φωτός, τα οξείδια με E_{CB} των -0.65V (SHE) και ένα EVB των 2.35V (SHE). Με το ανοιχτό κύκλωμα, ένα μικρό περίσσιο δυναμικό (0.15V) είναι διαθέσιμο για έκλυση H_2 , υποθέτοντας ένα αναστρέψιμο αντίθετο ηλεκτρόδιο [7].

Σε άλλες προσεγγίσεις χρησιμοποιήθηκαν περισσότερα μήκη κύματος φωτός, περιλάμβανε τη χρωστική ευαισθητοποίηση του TiO₂. Η προσέγγιση αυτή, αν και είναι θεωρητικά δυνατή να χρησιμοποιηθεί για φωτοηλεκτρόλυση του νερού, έχει πρακτικά προβλήματα, κυρίως ότι οι περισσότερες βαφές φωτοευαισθητοποιητών θα ήταν υπερβολικά ασταθείς υπό αυτές τις συνθήκες [7].

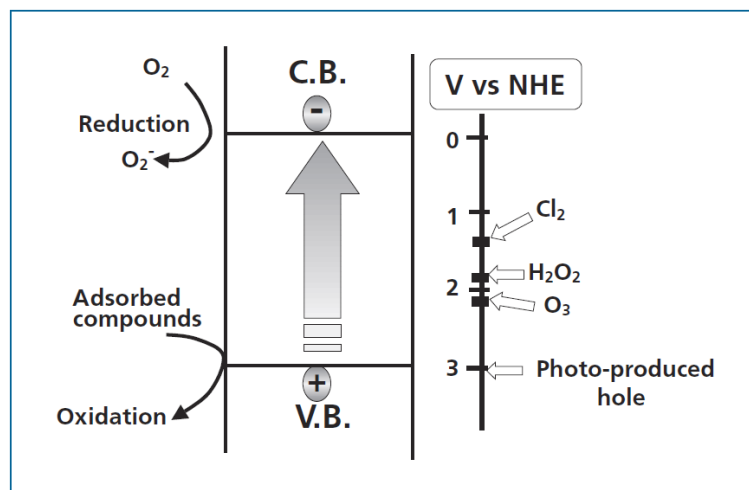


Σχήμα 10. Σχηματική απεικόνιση διαφόρων διεργασιών που γίνονται μετά την φωτοδιέγερση καθαρού TiO₂ με την υπεριώδη ακτινοβολία UV [S. Banejee et al].

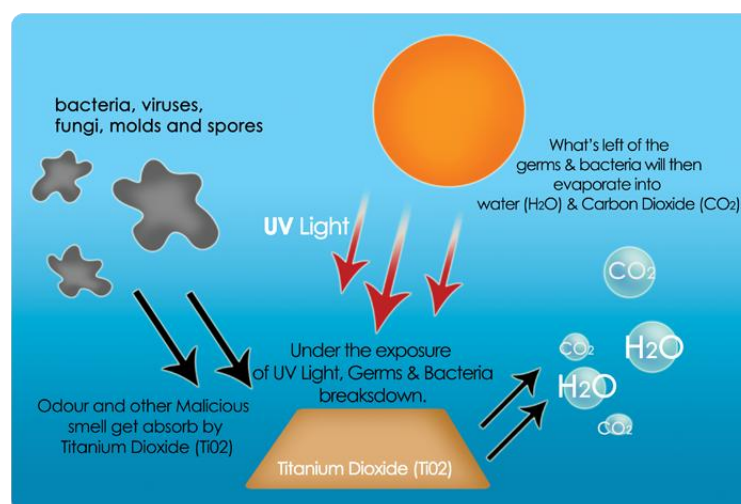
Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού έχει μελετηθεί διεξοδικά με σκόνη αιωρημάτων ανατάση TiO₂, με την πλατίνα (Pt) να εναποτίθεται στο TiO₂ ως καταλύτης. Αν και πραγματοποιήθηκαν πολλά πειράματα για την ταυτόχρονη παραγωγή H₂ και O₂ στα συστήματα σκόνης, είτε τέτοια πειράματα δεν μπορούσαν να αναπαραχθούν ή η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης ήταν πολύ χαμηλή [7].

Οι Kawai και Sakata εξέτασαν, το 1980 τους λόγους για τους οποίους η φωτόλυση του νερού δεν θα μπορούσε να προχωρήσει στο σύστημα σκόνης (powder system), αν και θα μπορούσε να υλοποιηθεί σε ένα ηλεκτρόδιο. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα παραγόμενα αέρια H₂ και O₂ μπορούν να συνδυαστούν, για να αναγεννηθούν τα μόρια του νερού από την αντίδραση στο σύστημα σκόνης, επειδή οι μονάδες παραγωγής για κάθε αέριο βρίσκονται η μια κοντά στην άλλη. Για να λυθεί αυτό το πρόβλημα, πρόσθεσαν οργανικές ενώσεις στο υδατικό αιώρημα επιπλατινωμένου TiO₂. Η παραγωγή H₂ προχωρεί με εκπληκτικά αποτελεσματικά, με μια κβαντική απόδοση μεγαλύτερη από 50%, παρουσία αιθανόλης. Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων ενώσεων προερχόμενων από τη βιομάζα, ακόμη και οργανισμοί αποβλήτων, μπορούν να βελτιώσουν την

αποτελεσματικότητα της παραγωγής υδρογόνου. Αυτό συμβαίνει επειδή το οξειδοαναγωγικό δυναμικό για τις φωτοπαραγόμενες οπές είναι +2.53V έναντι του SHE (Standard Hydrogen Electrode), όπως φαίνεται στο διάγραμμα ενεργειακής ζώνης για το TiO₂ (Σχήμα 11), και οι περισσότερες οργανικές ενώσεις μπορούν να οξειδωθούν τελικά σε CO₂. Σε γενικές γραμμές, η ανατάση (E_G=3.2eV) δίνει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα από το ρουτίλιο (E_G=3.0eV) για την παραγωγή υδρογόνου σε φωτοκαταλυτική σκόνη TiO₂. Ωστόσο, αν και η απόδοση της αντίδρασης είναι πολύ υψηλή, το TiO₂ μπορεί να απορροφήσει μόνο το φως UV που περιέχεται σε ένα ηλιακό φάσμα, το οποίο είναι μόνο περίπου 3%. Ως εκ τούτου, από την άποψη της τεχνολογικής παραγωγής H₂, η φωτοκατάλυση του TiO₂ δεν είναι πολύ ελκυστική [7].



Σχήμα 11. Σχηματικό διάγραμμα ενεργειακής ζώνης για το TiO₂ [7].



Σχήμα 12. Η διαδικασία αυτοκαθαρισμού σε TiO₂ με τη χρήση ακτινοβολίας UV.

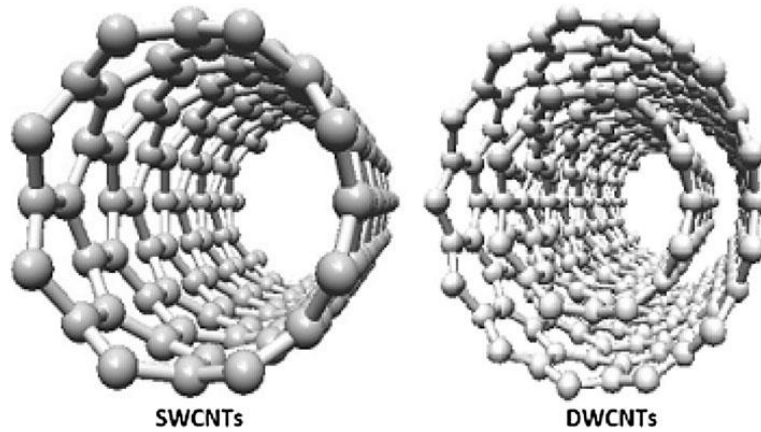
2.4 Τιτάνια/σύνθετοι νανοσωλήνες άνθρακα (TiO₂/CNT) και η εφαρμογή της για απομάκρυνση των οργανικών ρύπων

Δύο σωματίδια νανομεγέθους που ξεχωρίζουν στις εφαρμογές τους στα υλικά κατασκευής, είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) και οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs). Το πρώτο χρησιμοποιείται για την ικανότητά του να διασπά βρωμιά ή ρύπους και, στη συνέχεια της επιτρέπει το ξέπλυμα της επιφάνειας με το νερό της βροχής. Επιπλέον, μπορεί να ενσωματωθεί στο σκυρόδεμα είτε στο γυαλί, και το τελευταίο χρησιμοποιείται για την ενίσχυση και την παρακολούθηση του σκυροδέματος.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) κυλινδρικού σχήματος (Σχήμα 13), έχουν διάμετρο αρκετών νανόμετρων και το μήκος τους μπορεί να είναι αρκετά χιλιοστά. Σε σύγκριση με το χάλυβα, το μέτρο του Young των CNTs, είναι πέντε (5) φορές μεγαλύτερο, η δύναμη είναι οκτώ (8) φορές περισσότερη, ενώ η πυκνότητα του είναι του 1/6 του χάλυβα. Κατά μήκος του άξονα του σωλήνα, η θερμική αγωγιμότητα είναι επίσης πολύ υψηλή.

Όπως προαναφέρθηκε, το διοξείδιο του τιτανίου, χρησιμοποιείται ευρέως ως λευκή χρωστική. Μπορεί επίσης να οξειδώσει οργανικά υλικά, ως εκ τούτου, αυτό προστίθεται στα χρώματα, τσιμέντα, παράθυρα, πλακάκια, ή άλλα προϊόντα για την αποστείρωση, την απόσπηση καθώς και για τις αντιρρυπαντικές του ιδιότητες αφού όταν ενσωματώνεται σε εξωτερικά δομικά υλικά, μπορεί να μειώσει σημαντικά τις συγκεντρώσεις αιωρούμενων ρύπων. Επιπλέον, καθώς το TiO₂ εκτίθεται σε υπεριώδες φως, γίνεται όλο και περισσότερο υδρόφιλο, και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επικαλύψεις κατά της ομίχλης ή και για αυτοκαθαρισμό των παραθύρων.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) έχουν προσελκύσει πολύ μεγάλη προσοχή, από την ανακάλυψή τους από Iijima (1991) εξαιτίας της ιδιαίτερης δομής τους, των εξαιρετικών μηχανικών και μοναδικών ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους αλλά και λόγω των πιθανών εφαρμογών τους. Οι CNTs, μπορούν να βελτιώσουν την φωτοκαταλυτική δράση του TiO₂ με την πρόληψη ανασυνδυασμού των ζευγών e⁻/h⁺ (h⁺ είναι οι θετικές οπές) που παράγονται από την ακτινοβολία του TiO₂ με υπεριώδες φως. Λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ του TiO₂ και των CNTs, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια του TiO₂ δύνανται εύκολα να στραφούν προς την νανοδομή των CNTs. Έτσι, οι CNTs προκαλούν μια αύξηση της ζώνης-διακένου του TiO₂, καθιστώντας τον ανασυνδυασμό των ζευγών e⁻/h⁺ λιγότερο πιθανό (Yu et al., 2005) [8].



Σχήμα 13. Δομές των SWCNTs και των DWCNTs [17].

2.5 Σύνθεση και ιδιότητες των CNTs

Οι CNTs παρήχθησαν εργαστηριακά για πρώτη φορά το 1890 (Schutzenberger 1890), αλλά δεν ήταν μόνο μέχρι το 1952 που η σωληνοειδής δομή τους παρατηρήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για πρώτη φορά (Radushkevich και Lukyanovich 1952). Η πραγματική συναρπαστική ανακάλυψη ήρθε στη δεκαετία του 1980 και του 1990.

Η ανακάλυψη του φουλερενίου C₆₀ το 1985 (Kroto et al. 1985) και η γενικότερη παραγωγή του, άρχισε το 1990 (Kratschmer et al. 1990) όπου και εμπνεύστηκε το έργο ορόσημο που διεξήχθη από τον Iijima το 1991, ο οποίος απέκτησε την πρώτη ηλεκτρονική μικροσκοπική Σχήμα υψηλής ανάλυσης των CNTs (Iijima 1991). Ως εκ τούτου, μεγάλη προσοχή στράφηκε προς την καταλυτική σύνθεση των CNTs χρησιμοποιώντας ως καταλύτες, το Fe, το Co και το Ni ή με τη χρήση οργανομεταλλικών (π.χ., φερροκενίου και πεντακαρβονυλίου) ως πηγή άνθρακα και καταλύτη. Επί του παρόντος, η πιο δημοφιλής μέθοδος είναι η καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD), η οποία επιτρέπει την μαζική εμπορική παραγωγή. Ωστόσο, οι καταλυτικοί CNTs φαίνεται κάποιες φορές να είναι δομικά κατώτεροι από εκείνους που παράγονται με μεθόδους, τόξου και λέιζερ (Harris 2009, Woan et al. 2009). Η διαφορετική αυτή μέθοδος σύνθεσης, επηρεάζει επίσης την φωτοκαταλυτική δράση όταν οι CNTs συνδυάζονται με το TiO₂ για να σχηματίσουν σύνθετο φωτοκαταλύτη, και μελέτες έδειξαν ήδη καλύτερη απόδοση για τους CNTs που συντίθενται με τόξο και λέιζερ (Πυργιωτάκης και Lee 2005, Woan et al. 2009) παρά με τους άλλους που συντίθενται με άλλες μεθόδους [8].

2.6 Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ρύπων

Αν και πολύ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάστηκε για το φωτοκαταλυτικό δυναμικό του σύνθετου TiO_2/CNT , μόνο συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις όπως φαινόλες, παράγωγα βενζολίου, βαφές, και αρκετά φαρμακευτικά προϊόντα (π.χ., καρβαμαζεπίνη και δικλοφενάκη) έχουν μελετηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα. Αποδείχθηκε ότι οι περισσότερες ενώσεις μπορούν να αποικοδομούνται φωτοκαταλυτικά μέσα σε λίγα λεπτά έως και λίγες ώρες κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία (UV) ή κοντά σε ορατή ακτινοβολία, ενώ χρειάζεται περισσότερος χρόνος για να επιτευχθεί με το ορατό φως. Η φωτοκατάλυση συνήθως ακολουθεί την κινητική των Langmuir-Hinshelwood, και μπορεί να απλοποιηθεί σε μια προσέγγιση αντίδραση πρώτης τάξης (Yu et al. 2005, Ji et al. 2009, Wang et al. 2009, Woan et al. 2009, Martinez κ.ά. 2011a, b). Η σύγκριση της διάχυτης ανακλαστικότητας των ορατών UV φασμάτων, μεταξύ του καθαρού TiO_2 (ανατάση) και του σύνθετου TiO_2/CNT , αποκάλυψε ότι το σύνθετο επέκτεινε το μήκος κύματος της απορρόφησης του φωτός από το υπεριώδες στο ορατό φάσμα φωτός (An et al. 2007, Silva και Faria 2010, Wang et al. 2008, Martinez et al. 2011a, b). Οι Wang et al. (2008) εξήγησαν ότι η αυξημένη απορρόφηση φωτός οφείλεται στην απώλεια κρυσταλλικότητας και όχι στην αλλαγή της κρυσταλλικής δομής. Αυτό αντικατοπτρίζεται και από το μικρότερο μέγεθος του σύνθετου TiO_2/CNT σε σύγκριση με το απλό TiO_2 λόγω της απώλειας κρυσταλλικότητας (Wang et al. 2008, Silva και Faria 2010) [17].

Γενικά, ο συνδυασμός των CNTs μαζί με το TiO_2 , είτε με φυσική ανάμειξη (που υποδηλώνεται ως TiO_2 , CNTs) ή σχηματισμού σύνθετου TiO_2/CNT , φάνηκε ότι και οι δύο αυξάνουν τον φωτοκαταλυτικό ρυθμό αποικοδόμησης οργανικών μορίων σε σύγκριση με το απλό TiO_2 (ανατάση ή ρουτίλιο) ή του P25 (70% ανατάση και 30% ρουτίλιο). Η σειρά του ρυθμού αποικοδόμησης, κατατάσσεται ως $\text{TiO}_2/\text{CNTs} > \text{TiO}_2 + \text{CNTs} \approx \text{P25} > \text{TiO}_2$ (ανατάση) $> \text{TiO}_2$ (ρουτίλιο) (Zhou et al. 2010, Wang et al. 2008, An et al. 2007). Για παράδειγμα, οι Wang et al. (2008) έλαβαν ρυθμούς υποβάθμισης των οργανικών μορίων τάξης $1,61 \times 10^{-3}$, $1,41 \times 10^{-3}$, και $1,17 \times 10^{-3}$ m mol/g TiO_2/min για TiO_2/CNTs , $\text{TiO}_2 + \text{CNTs}$, και TiO_2 , αντίστοιχα, κάτω από το υπεριώδες φως [17].

Παρόμοια αλλά χαμηλότερα ποσοστά με την ίδια σειρά παρατηρήθηκαν με τη χρήση ορατού φωτός. Η φωτοκαταλυτική διαδικασία υποβάθμισης ακολουθεί συνήθως την κινητική

Langmuir-Hinshelwood και είναι μια ψευδο-αντίδραση πρώτης τάξης (Yu et al. 2005, Ji et al. 2009, Wang et al. 2009, Woan et al. 2009).

Οι Woan et al. (2009) ανέφεραν ότι ο ρυθμός αποικοδόμησης, ελέγχεται από πολλούς παράγοντες, όπως η συγκέντρωση της στοχευόμενης ένωσης, η φόρτιση του καταλύτη, η ένταση και η συχνότητα του φωτός, ο έλεγχος διάχυσης, το pH, η θερμοκρασία, και η δομή της προς αποικοδόμηση ένωσης. Για παράδειγμα, οι Wang et al. (2009) πραγματοποίησαν μια λεπτομερή μελέτη σχετικά με κάποιες από αυτές τις παραμέτρους οι οποίες περιλαμβάνουν το pH του διαλύματος, το φως του χρόνου ακτινοβολήσης, την φόρτιση καταλύτη, τη συγκέντρωση της στοχευόμενης ένωσης, τη θερμοκρασία αντίδρασης, και την αναλογία του δείκτη μάζας, της αναλογίας του σύνθετου TiO₂/CNTs. Διαπιστώθηκε ότι το pH του διαλύματος, επηρέασε όχι μόνο το σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια του TiO₂, αλλά και την ιοντική ειδογένεση (ionic speciation) της επιφάνειας του TiO₂ και τον ιονισμό των οργανικών ρύπων με διαφορετικές τιμές pK_a. Και οι δύο μελέτες των Wang et al. (2009) και των Saleh και Gupta (2012) παρατήρησαν ότι σε όξινες συνθήκες ουδέτερου pH ευνοούν τη φωτοκατάλυση, με τη πρώτη να καταδεικνύει βέλτιστο σε pH=6 για 2,4-δινιτροφαινόλη και περίπου ουδέτερο για πορτοκαλί του μεθυλίου (methyl orange). Αυτές οι δύο μελέτες διαπίστωσαν επίσης ότι η αύξηση του χρόνου ακτινοβολήσης ενισχύει την φωτοκαταλυτική αποδόμηση έως ότου επιτευχθεί η μέγιστη διάσπαση. Μια άλλη σημαντική παράμετρος είναι η θερμοκρασία του διαλύματος, η οποία συμβάλλει στην καλύτερη καταλυτική απόδοση σε υψηλότερη θερμοκρασία με την αύξηση του ρυθμού διάχυσης των οργανικών μορίων και δημιουργώντας πιο ενεργή θέση απορρόφησης επί της σύνθετης επιφάνειας. Εκτός από τους ανωτέρω αναφερθέντες παράγοντες, η δομή της στοχευόμενης ενώσεως και ειδικότερα, οι υποκατεστημένες ομάδες, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την διαδικασία αποδόμησης. Οι Dulay et al. (1991) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι ομάδες απόσυρσης ηλεκτρονίων (electron-withdrawing groups) μπορούν να μειώσουν το ποσοστό της υποβάθμισης, ενώ οι ομάδες δότες ηλεκτρονίων έδειξαν αντίθετα αποτελέσματα. Ωστόσο, πιο πρόσφατες μελέτες σχετικά με την υποβάθμιση των δύο φαρμακευτικών προϊόντων, καρβαμαζεπίνης και δικλοφενάκης από μια ομάδα Ισπανών ερευνητών, παρατηρήθηκε χειρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση με το σύνθετο TiO₂/MWCNTs (Martinez et al. 2011a, b). Κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία, τόσο του ανατάση όσο και του ρουτιλίου TiO₂, παρουσίασαν καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση για την καρβαμαζεπίνη και την δικλοφενάκη από το σύνθετο, ενώ κάτω από ακτινοβολία UV-Vis, τα TiO₂ του P25

και ανατάση έδειξαν καλύτερη απόδοση για τους δύο ρύπους. Το σύνθετο P25 παράγεται με 70% ανατάση και 30% ρουτίλιο σε σύγκριση με το TiO_2 που είναι συνήθως ανατάσης είτε ρουτίλιο. Για παράδειγμα, οι σταθερές ταχύτητες πρώτης τάξης που ελήφθησαν για την καρβαμαζεπίνη κάτω από ακτινοβολία UV-Vis, ήταν περίπου 50 φορές ταχύτερος για το P25 και περίπου δύο φορές ταχύτερος για τον ανατάση και το ρουτίλιο από το σύνθετο TiO_2/CNTs . Δύο σημαντικές υποθέσεις που πρότειναν γιατί το σύνθετο έδειξε κατώτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα από το TiO_2 , είναι πρώτα λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας των CNTs, οι οποίοι επιτρέπουν την παροχή ηλεκτρονίων στο TiO_2 , και επομένως επιτυγχάνουν τη μείωση του διαχωρισμού του ζεύγους e-h. Δεύτερον, οι CNTs θα μπορούσαν να επίσης να λειτουργήσουν ως φωτο-ευαισθητοποιητές για να δημιουργήσουν ζευγάρι e-h υπό την ακτινοβολία του φωτός. Αν η ζώνη αγωγιμότητας των CNTs είναι υψηλότερη από εκείνη του TiO_2 , τα ηλεκτρόνια θα ρέουν στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , εκμηδενίζοντας το ζεύγος e-h του TiO_2 και, ως εκ τούτου, τη μείωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής του σύνθετου. Λόγω αυτών αντίθετων μηχανισμών, που εξηγήθηκαν και επιβεβαιώθηκαν από τους Qiming Cao et. al, απαιτούνται περισσότερες μελέτες στο μέλλον για να επιβεβαιώσουν αυτές τις διαφορές [8].

Συμπεράσματα

Οι CNTs έδειξαν μεγάλες δυνατότητες για να σχηματίσουν σύνθετο φωτοκαταλύτη με TiO_2 λόγω των παρόμοιων ιδιοτήτων τους με τους ημιαγωγούς, και λόγω της καλής απορροφητικής τους ικανότητας. Μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ο τύπος των CNTs, πολυμορφικά του TiO_2 , και η μέθοδος σύνθεσης των CNTs και των σύνθετων TiO_2/CNTs , επηρεάζουν σημαντικά την φωτοκαταλυτική δράση για την αποικοδόμηση οργανικών μορίων. Σε γενικές γραμμές, τα συντιθέμενα CNTs, με τόξο και λείζερ, έδειξαν καλύτερη απόδοση από τα σύνθετα CNTs που βασίστηκαν στη διαδικασία CVD (Chemical Vapor Deposition), και τα SWCNTs αποδείχθηκαν ότι είναι καλύτερα υλικά για δημιουργία σύνθετου TiO_2/CNTs , από ότι τα MWCNTs [8].

Σε σύγκριση με την υδροθερμική μέθοδο, η μέθοδος sol-gel εμφάνισε υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση, χάρη στην πιο ομοιογενή κατανομή των CNTs στο σύνθετο. Επιπλέον, το σύνθετο TiO_2/CNTs μπορεί να βελτιστοποιηθεί με μια θερμοκρασία πύρωσης σε περίπου 300 °C και με μια αναλογία μάζας 1,5-20% μεταξύ των CNTs και TiO_2 .

Στις περισσότερες περιπτώσεις, παρατηρήθηκαν συνεργιστικά αποτελέσματα για την αποικοδόμηση αυτών των οργανικών υλικών χωρίς τους CNTs (π.χ. P25 και TiO_2) με την

επέκταση του μήκους κύματος απορρόφησης φωτός από το υπεριώδες στο ορατό φάσμα φωτός. Ωστόσο, ανταγωνιστικά αποτελέσματα έδειξαν την αποικοδόμηση πολλών φαρμακευτικών μορίων που πρέπει να επιβεβαιώσουν το ρόλο του ως αποδέκτης ή δότης ηλεκτρονίων των CNTs στο σύνθετο TiO₂/CNTs.

Παρ' όλα αυτά, τα αποτελέσματα και τα ζητήματα που εγείρονται στην παρούσα βιβλιογραφική ανασκόπηση, θα προκαλέσουν αναμφίβολα περισσότερη μελλοντική έρευνα σχετικά με τις μεθόδους σύνθεσης, τους μηχανισμούς υποβάθμισης και απόδοσης για περεταίρω διαφοροποιημένες δομές των οργανικών ενώσεων, και ενδεχομένως να προκαλέσει την εμπορευματοποίηση με πιο χαμηλό κόστος και πολύ αποτελεσματικού σύνθετου φωτοκαταλύτη κατά τα προσεχή χρόνια [8].

2.7 Η μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol-gel) για την παρασκευή TiO_2

Το ενδιαφέρον για την φωτοκατάλυση με βάση το TiO_2 έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη διαφόρων μεθόδων παρασκευής των καταλυτών για ποικίλες χρήσεις.

Τέτοιες είναι: electrochemical, continuous reaction, multi-gelation, supercritical carbon dioxide, thin films and spin coating and thin film by vacuum arc plasma evaporator, combining inverse micelle and plasma treatment, dip coating and SILAR, two-step wet chemical, precipitation, thermal (ethanol thermal, hydrothermal and solvothermal), chemical solvent and chemical vapour decomposition (CSD & CVD), Ultrasonic irradiation, extremely low temperature, Aerogel and Xerogel, sol-gel, modified sol-gel, two-route sol-gel.

Η μέθοδος sol-gel είναι μια ευέλικτη μέθοδος για την παρασκευή νανοϋλικών. Αυτή η τεχνική δεν απαιτεί εξειδικευμένα όργανα, είναι απλή και εύκολη για την παρασκευή νανοσωματιδίων, έχει χαμηλό κόστος και σε μικρό χρονικό διάστημα επιτυγχάνεται η τροποποίηση του ημιαγωγού. Η ενσωμάτωση μιας δραστικής προσμίξης στο κolloειδές διάλυμα κατά το στάδιο ζελατινοποίησης επιτρέπει τα στοιχεία αυτού να έχουν μια άμεση αλληλεπίδραση, ως εκ τούτου, το υλικό διαθέτει καταλυτικές ή φωτοκαταλυτικές ιδιότητες [9]. Μελέτες έχουν δείξει τη δυνατότητα σχηματισμού νανοκρυστάλλων με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων, διαφορετικά μορφολογικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά μέσω της μεταβολής των πειραματικών παραμέτρων της διεργασίας και ειδικότερα μέσω της επιλογής:

α) των πρόδρομων ενώσεων για το σχηματισμό του αρχικού διαλύματος, παράμετρος η οποία φαίνεται να επηρεάζει τόσο την πορεία παρασκευής του διαλύματος όσο και την σταθερότητά του στην πάροδο του χρόνου,

β) του οξέος που θα δράσει ως καταλύτης ρυθμίζοντας το pH του διαλύματος στα επιθυμητά επίπεδα (pH=2-3) και θα οδηγήσει στο σχηματισμό του διαλύματος,

γ) της θερμοκρασίας και της χρονικής διάρκειας της αντίδρασης συμπύκνωσης,

δ) της τεχνικής που θα χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση του σχηματιζόμενου gel στο υπόστρωμα,

ε) των επιλεγόμενων πειραματικών συνθηκών του σταδίου της θερμικής κατεργασίας του σχηματιζόμενου gel με κυριότερες το ρυθμό θέρμανσης του gel και τη μέγιστη θερμοκρασία [10].

Από την παρασκευή TiO_2 με την μέθοδο sol-gel προκύπτουν αρκετά οφέλη που περιλαμβάνουν τη σύνθεση νανομεγέθους κρυσταλλικής σκόνης υψηλής καθαρότητας σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, δυνατότητα υπολογισμού της στοιχειομετρίας, έλεγχο της διαδικασίας, εύκολη προετοιμασία των σύνθετων υλικών και παραγωγή ομοιογενών υλικών. Τα παραπάνω οφέλη έχουν οδηγήσει πολλούς ερευνητές στη χρήση της μεθόδου για την παρασκευή φωτοκαταλυτών TiO_2 με ή χωρίς προσμίξεις. Η μέθοδος σύνθεσης sol-gel βρίσκει εφαρμογές στην ανάπτυξη νέων υλικών με εφαρμογές στην κατάλυση, χημικούς αισθητήρες, μεμβράνες, ίνες, οπτικά μέσα, εφαρμογές photochromic, σε ηλεκτροχημικές συσκευές στερεάς κατάστασης, σε ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών και τεχνολογικών πεδίων, όπως η κεραμική βιομηχανία, η πυρηνική βιομηχανία και η ηλεκτρονική βιομηχανία.

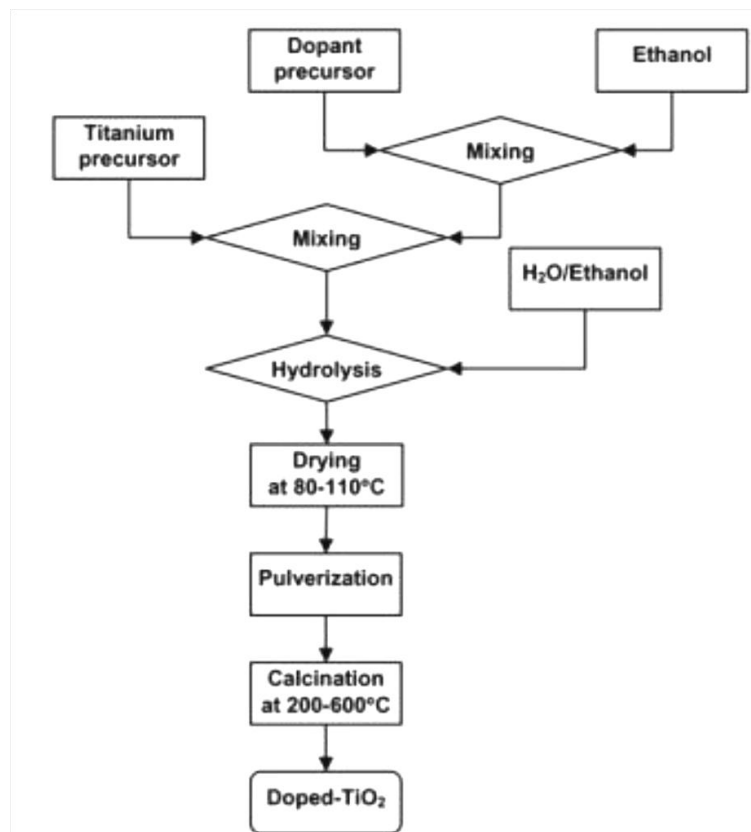
Η sol-gel είναι μια αξιοποιήσιμη μέθοδος σύνθεσης και χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή καταλύτη σε σκόνη. Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί με διάφορες παραλλαγές και τροποποιήσεις της μεθόδου για την παραγωγή σκόνης σε μεγάλες ομογενείς συγκεντρώσεις και με ελεγχόμενη στοιχειομετρία. Η ενίσχυση TiO_2 με τη μέθοδο sol-gel μπορεί να γίνει με πρόσμιξη σπάνιων γαιών, με μέταλλα, με αμέταλλα καθώς επίσης και με ταυτόχρονη πρόσμιξη μετάλλων και αμέταλλων στον καταλύτη [11].

Η μέθοδος sol-gel επιδέχεται πολλές διαφοροποιήσεις ως προς τον τρόπο και τη διαδικασία σύνθεσης με πρόσμιξη μετάλλων καθώς υπάρχουν πολλές παράμετροι και συνθήκες οι οποίες έχουν σημαντικό ρόλο και επηρεάζουν τη σύνθεση και την τελική ποιότητα καθορίζοντας έτσι τις τελικές φυσικές, χημικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού.

Παρακάτω παρουσιάζονται δύο πολύ γνωστές διαδικασίες παρασκευής με τη μέθοδο sol-gel για πρόσμιξη σε TiO_2 .

1. Το πρόδρομο άλας του τιτανίου, όπως το ισοπροποξίδιο του τιτανίου (TIP) και το τετραβουτυλικό ορθοτιτάνιο (TBOT), αναμειγνύεται με το πρόδρομο προσμίξεως διαλυμένο σε αλκοόλη, όπου και ακολουθεί η υδρόλυση σε θερμοκρασία δωματίου ή σε αυξημένη θερμοκρασία. Το ίζημα ξηραίνεται συνήθως σε εύρος θερμοκρασίας 80 έως 110°C , κονιοποιείται για να ληφθεί το ξηρό πήκτωμα (xerogel) και πυρώνεται σε θερμοκρασία από 200 έως 600°C παρουσία αέρα (Σχήμα 14) [9].
2. Το πρόδρομο άλας του τιτανίου διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη και προστίθεται αργά, στάγδην, και αναμειγνύεται με το πρόδρομο άλας προσμίξεως το οποίο βρίσκεται σε διάλυμα απιονισμένου νερού, άνυδρης αιθανόλης (99%) και στο οποίο έχει προστεθεί η

απαιτούμενη ποσότητα οξέος, για τη ρύθμιση του pH σε όξινο. Ακολουθεί η υδρόλυση σε θερμοκρασία δωματίου όπου για 2 ώρες το μίγμα αναδεύεται. Έπειτα το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 12 ώρες. Το gel μεταφέρεται σε αυτόκλειστο (autoclave), σφραγίζεται και υποβάλλεται σε υδροθερμική επεξεργασία για 24 ώρες σε στους 80°C. Το στερεό υπόλειμμα ανακτάται με τη βοήθεια φυγοκέντρισης και ξεπλένεται αρκετές φορές με νερό. Το ίζημα ξηραίνεται, κονιοποιείται για να ληφθεί το xerogel και πυρώνεται σε θερμοκρασία αέρα από 200 έως 600°C [12].



Σχήμα 14. Τυπική διαδικασία σύνθεσης ενισχυμένου TiO₂ [12].

2.8 Παράγοντες ενίσχυσης του TiO₂ με τη μέθοδο sol-gel

2.8.1 Επίδραση συγκέντρωσης του μετάλλου στο TiO₂

Ο *Vijayan et al. (2009)* ενίσχυσαν νανοσωματίδια TiO₂ με Fe χρησιμοποιώντας τη μέθοδο sol-gel. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης με την μέθοδο φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (Diffused Reflectance Spectra-DRS) έδειξαν ότι ο Fe προκάλεσε μετατόπιση της απορρόφησης μέσα στην ορατή περιοχή, σε σύγκριση με το όριο απορρόφησης του καθαρού TiO₂, καθώς και ενεργειακές μεταβολές στο ενεργειακό χάσμα από 3,10 eV του καθαρού TiO₂ το οποίο μειωνόταν με την αύξηση της συγκέντρωσης του Fe έως 2,76 eV για 1 wt% Fe. Η ανάλυση XRD παρουσίασε μόνο τη φάση ανατάση στους κρυστάλλους και το μέγεθος αυτών μειωνόταν όσο η συγκέντρωση του Fe αυξανόταν. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα εξετάστηκε στην οξειδωτική αποδόμηση της 2,4,6-τριχλωροφαινόλης (2,4,6-TCP) σε υδατικό αιώρημα κάτω από ακτινοβολία UV. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αποδόμηση αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου, φθάνοντας σε μέγιστο στο 0,5 wt% Fe. Η δραστηριότητα 0,7 wt.% των Fe-TiO₂ και 0,3 wt.% Fe-TiO₂ είναι υψηλότερη από το καθαρό TiO₂. Ωστόσο, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα 1 wt.% του Fe-TiO₂ είναι μικρότερη από αυτήν του καθαρού TiO₂ και του Degussa P25 [12].

2.8.2 Το είδος του μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε

Οι *Colmenares et al. (2009)* ενίσχυσαν με διάφορα μέταλλα, Ag, Fe, Pd, Pt, Zn, και Zr, το TiO₂ με τη μέθοδο sol-gel κάτω από εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία. Η συγκέντρωση μετάλλου στο TiO₂ ήταν 0,01% w/w. Η φωτοκαταλυτική δράση των παρασκευασμένων καταλυτών εξετάστηκε στην αποδόμηση της προπανόλης για 5 ώρες υπό ακτινοβολία UV. Τα καλύτερα αποτελέσματα στην αποδόμηση της προπανόλης είχαν οι ενισχυμένοι με Pd, Pt, και Ag καταλύτες με τιμές μετατροπής 41 - 45% και ακολουθεί το καθαρό TiO₂ με 38%. Οι καταλύτες που εμφάνισαν τις χαμηλότερες τιμές μετατροπής, κάτω του 20%, ήταν αυτοί με τις προσμίξεις Fe και Zr [13].

2.8.3 Επίδραση χρόνου προσθήκης πρόδρομου του μετάλλου στο πρόδρομο άλας πρόσμιξης

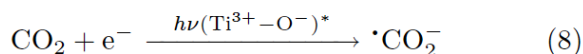
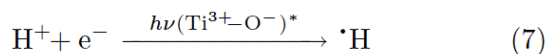
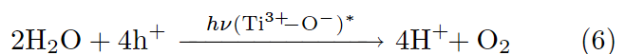
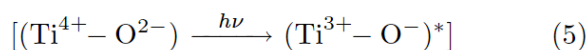
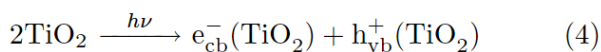
Οι Song et al. (2008) ενίσχυσαν TiO_2 με βαναδίο σε συγκέντρωση 1 % w/w. Το πρόδρομο του βαναδίου προστέθηκε σε διαφορετικούς χρόνους στο πρόδρομο πρόσμιξης, μετά από 1 min, 5 min, 30 min και 1 hr. Η αντίδραση φωτοκατάλυσης έδειξε ότι ο χρόνος στον οποίο προστίθεται το πρόδρομο άλας του βαναδίου στο πρόδρομο προσμίξεως TiO_2 επηρεάζει την δραστικότητα του καταλύτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το δείγμα του TiO_2 στο οποίο η μίξη έγινε μετά από 1 min έδειξε λίγο καλύτερη αποδόμηση του μεθυλενίου 55% από το καθαρό TiO_2 50% για την έκθεση σε ακτινοβολία UV-VIS [14]. Τα αποτελέσματα φαίνονται να είναι αρκετά ελπιδοφόρα, αλλά παρουσιάζονται αρκετά μειονεκτήματα, που δε χαρακτηρίζουν τη διεργασία αρκετά αποδοτική. Αυτό οφείλεται κυρίως στην πιθανότητα επανασύνδεσης των παραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, η οποία είναι μεγαλύτερη απ' ό τι στην περίπτωση καθαρού TiO_2 . Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με συνδυασμό της μεθόδου του εμπλουτισμού με μέταλλα, στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη με την προσθήκη οργανικών ενώσεων στο φωτοκαταλυόμενο σύστημα.

2.9 Φωτοκαταλυτική διάσπαση του CO₂ μέσω TiO₂

Δεδομένου ότι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) αποτελεί μια σχετικά αδρανή και σταθερή ένωση, η διάσπαση του είναι αρκετά δύσκολο να πραγματοποιηθεί. Τυπικά, για το σκοπό αυτό, απαιτούνται αυστηρές συνθήκες (υψηλή πίεση ή/και υψηλή θερμοκρασία). Από την άλλη πλευρά, υπάρχει μια ελπίδα στην μετατροπή του CO₂ υπό ήπιες συνθήκες χρησιμοποιώντας φωτοκατάλυση (θερμοκρασία δωματίου και χαμηλή πίεση), που οφείλεται στην ενεργοποίηση του CO₂ από την ενέργεια του φωτός. Οι Inoue et al. (1997) ανέφεραν για πρώτη φορά την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε υδατικό διάλυμα για να παραχθεί η φορμαλδεΐδη (HCHO), το μυρμηκικό οξύ (HCOOH), η μεθανόλη (CH₃OH), και μεθάνιο (CH₄) με τη χρήση διαφόρων ημιαγωγών, όπως τριοξείδιο του βολφραμίου (WO₃), διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂), οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), θειούχο κάδμιο (CdS), φωσφορούχο γάλλιο (GAP), και καρβίδιο του πυριτίου (SiC). Αυτοί οι ημιαγωγοί ενεργοποιήθηκαν τόσο από την ακτινοβολία λαμπτήρων xenon όσο και υδραργύρου. Στη συνέχεια, η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ παρουσία νερού, σε οργανικές ενώσεις με τη χρήση διαφόρων φωτοκαταλυτών TiO₂, έχει μελετηθεί ευρέως. Μια χρονολογική σύνταξη της επιστημονικής βιβλιογραφίας αφιερωμένης σε αυτό το θέμα μεταξύ του 1994 και 2006, παρουσιάζεται στον Πίνακα 1 [15].

Μέχρι στιγμής, αναφέρθηκαν διάφορα προϊόντα διάσπασης του CO₂, όπως το μεθάνιο, η μεθανόλη, το μονοξείδιο του άνθρακα, το μυρμηκικό οξύ, το αιθυλένιο, και η φορμαλδεΐδη. Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ από το νερό, είναι άμεσα διαθέσιμη και ανέξοδη. Δύο σημαντικά είναι τα είδη που συμμετέχουν στην φωτοκαταλυτική αναγωγή CO₂, η $\cdot\text{H}$ (ρίζα υδρογόνου) και η $\cdot\text{CO}_2$ (ρίζα ανιόντων διοξειδίου του άνθρακα) [15].

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις θεωρείται ότι ακολουθούν το σύστημα [15]:



Τα προσπίπτοντα φωτόνια απορροφούνται από το TiO_2 και από τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια (e^-) και τις θετικές οπές (h^+) που σχηματίζονται στον καταλύτη με μεταφορά φορτίου στη διεγερμένη κατάσταση του $(\text{Ti}^{3+} - \text{O}^-)^*$ (Εξ(4) και (5)).

Επιπλέον, τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια και οι οπές στο πλέγμα, διαχωρίζονται και παγιδεύονται από κατάλληλες θέσεις του TiO_2 για την αποφυγή ανασυνδυασμού. Οι οπές αντιδρούν με το νερό στην επιφάνεια του καταλύτη, προκαλώντας οξυγόνο και H^+ (Εξ.6)). Τα ιόντα H^+ αλληλεπιδρούν με τα διεγερμένα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ριζών του $\cdot\text{H}$ (Εξ. (7)). Η αλληλεπίδραση των μορίων του CO_2 με τα διεγερμένα ηλεκτρόνια, οδηγεί στο σχηματισμό του ριζών $\cdot\text{CO}_2$ (Εξ. (8)) [15].

Συμπεράσματα

Το CO_2 είναι μια σχετικά αδρανής και σταθερή ένωση και η διάσπαση του είναι θερμοδυναμικά αδύνατη, καθώς για την επίτευξή της διάσπασης είναι αναγκαία η υψηλή θερμοκρασία ή/και η πίεση.

Αντιστρόφως, η φωτοκατάλυση του CO_2 λαμβάνει χώρα υπό σχετικά ήπιες συνθήκες, ιδιαίτερα όταν η αντίδραση ενεργοποιείται από την ηλιακή ενέργεια. Εκτός από τη μείωση των εκπομπών CO_2 στην ατμόσφαιρα, η φωτοκαταλυτική μέθοδος μπορεί επίσης να παράγει πολύτιμα χημικά, γεγονός που καθιστά αυτή τη μέθοδο μια ελκυστική επιλογή σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους απομάκρυνσης CO_2 .

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται ευρύτατα, το TiO_2 , έχει σε σύγκριση με άλλους καταλύτες ημιαγωγών πολλά πλεονεκτήματα: κατάλληλες οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες, χημική σταθερότητα, αντοχή στη διάβρωση, και μη τοξικότητα. Ωστόσο, το TiO_2 έχει ένα σχετικά ευρύ χάσμα ζωνών που επιτρέπει την απορρόφηση μόνο περίπου του 4% της ηλιακής ενέργειας με αποτέλεσμα την μικρή απόδοση κβάντων (φωτονίων). Ως εκ τούτου, η ερευνητική προσπάθεια επικεντρώνεται στη διεύρυνση της δέσμης του φάσματος, στο οποίο το TiO_2 είναι σε θέση να απορροφά το φως. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με το ντοπάρισμα του διοξειδίου του τιτανίου με άλλα στοιχεία (σπάνια μέταλλα, μέταλλα σπανίων γαιών). Προς το παρόν, οι φωτοκαταλυτικές μέθοδοι είναι ακόμη σε εξέλιξη και πολλά ερωτήματα παραμένουν άλυτα: βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης, κατάλληλη μορφή του καταλύτη, και αύξηση της χρήσης της ηλιακής ενέργειας, όπου όλα με τη σειρά τους επηρεάζουν τις οικονομικές πτυχές αυτής μεθόδου [15].

Πίνακας 1. Επισκόπηση των βιβλιογραφικών αναφορών σχετικά με την φωτοκατάλυση του CO₂ παρουσία TiO₂ [15].

Photocatalyst	Reductant	Light source	Primary products	Reference
Cu-TiO ₂	Water	450 W Xe lamp	Methane, ethylene	Adachi et al. (1994)
TiO ₂	Water	75 W high-pressure Hg lamp, $\lambda > 280$ nm	Methane, methanol, carbon monoxide	Anpo et al. (1995)
TiO ₂	Water	75 W high-pressure Hg lamp, $\lambda > 280$ nm	Methane, methanol, carbon monoxide	Yamashita et al. (1995)
TiO ₂	Water, 0.2 M NaOH solution	4.5 kW Xe lamp	Formic acid, methanol, ethanol, methane, ethane, ethylene	Mizuno et al. (1996)
TiO ₂ /zeolite	Water	75 W high-pressure Hg lamp, $\lambda > 280$ nm	Methane, methanol	Anpo et al. (1997)
TiO ₂	Liquid CO ₂ , water	990 W Xe lamp	Formic acid	Kaneco et al. (1997)
TiO ₂ nanocrystals in SiO ₂ matrices	1 M propan-2-ol solution	500 W high-pressure Hg arc lamp	Formate, carbon monoxide	Liu et al. (1997)
TiO ₂	1 M propan-2-ol solution	4.2 kW Xe lamp	Methane	Kaneco et al. (1998)
TiO ₂ nanocrystals in SiO ₂ matrices	Lithium nitrate and propan-2-ol	500 W high-pressure Hg arc lamp, $\lambda = 280$ nm	Formate, carbon monoxide, ammonia, urea,	Liu et al. (1998)
TiO ₂ /zeolite, TiO ₂ /molecular sieve	Water vapor	High-pressure Hg lamp, $\lambda > 280$ nm	Methanol, methane	Yamashita et al. (1998)
TiO ₂ /Pd/Al ₂ O ₃ , TiO ₂ /Pd/SiO ₂ , Li ₂ O-TiO ₂ /MgO, Li ₂ O-TiO ₂ /Al ₂ O ₃	Water	250 mW Hg arc lamp	Acetone, ethanol, methanol, formaldehyde, formic acid, methane, ethane	Subrahmanyam et al. (1999)
TiO ₂	Methanol, ethanol, propan-2-ol, nitric, hydrochloric, phosphoric acid	0.96 kW Xe lamp	Formic acid	Kaneco et al. (1999)
Rh/TiO ₂	Hydrogen	Hg lamp, $\lambda = 280$ nm, 370 nm, 450 nm	Carbon monoxide, methane	Kohno et al. (1999)
TiO ₂ , Cu/TiO ₂	0.2 N NaOH solution	8 W Hg lamp, $\lambda = 254$ nm	Methanol, oxygen	Tseng et al. (2002)
Sol-gel prepared Cu/TiO ₂	0.2 N NaOH solution	Hg lamp, $\lambda = 254$ nm, 365 nm	Methanol	Tseng et al. (2004)
TiO ₂ , Cu/TiO ₂	5 M NaOH solution	Hg lamp, $\lambda = 365$ nm	Methanol	Wu et al. (2005)
TiO ₂ /SiO ₂ , Ru-TiO ₂ /SiO ₂	Water	1000 W high-pressure Hg lamp, $\lambda = 365$ nm	Formic acid, formaldehyde, hydrogen, methane, methanol	Sasirekha et al. (2006)
TiO ₂	Water vapor	3 W UVA lamp $\lambda = 365$ nm, 4.8 W UVC lamp $\lambda = 254$ nm	Methane	Tan et al. (2006)
TiO ₂	Water vapor	UVC lamp $\lambda = 253.7$ nm	Methane, carbon monoxide, hydrogen	Tan et al. (2007)
TiO ₂	Water	15 W UVC lamp, $\lambda = 365$ nm	Methane, formic acid, ethanol	Xia et al. (2007)

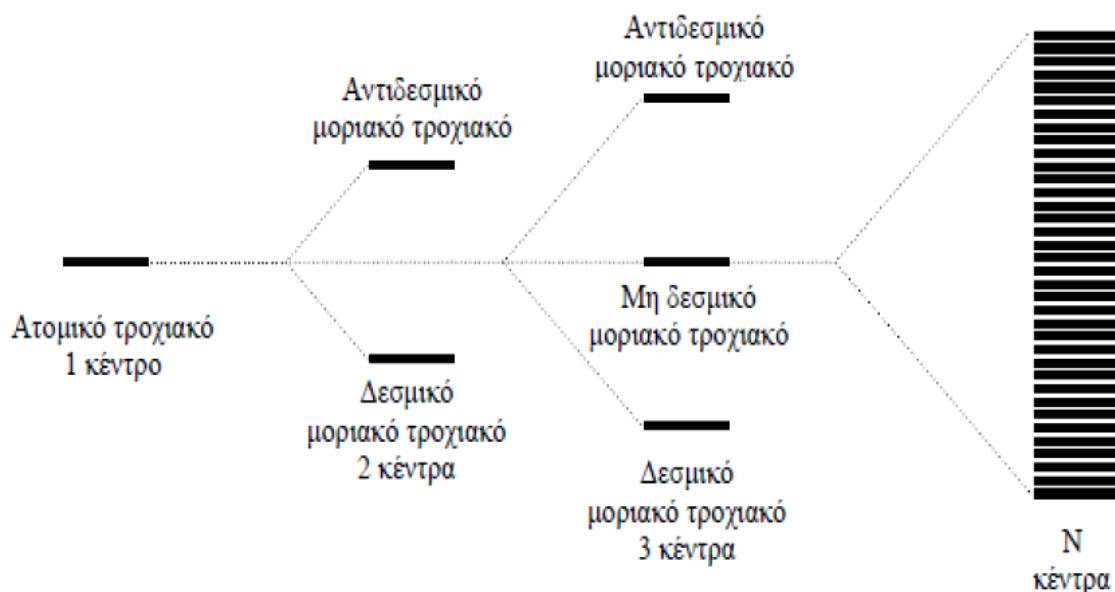
2.10 Θεωρία των μοριακών τροχιακών (molecular orbital theory)

Αυτή η θεωρία βασίζεται στις κυματικές λειτουργίες των ηλεκτρονίων της κβαντομηχανικής για να περιγράψει χημικούς δεσμούς. Για να καταλάβει κάποιος τη θεωρία των ΜΤ (Μοριακών Τροχιακών) πρέπει να υποθέσει την πρώτη ανασκόπηση της εποικοδομητικής και της καταστρεπτικής παρέμβασης των στάσιμων κυμάτων, που αρχίζει με την πλήρη εποικοδομητική και καταστροφική παρεμβολή που εμφανίζεται όταν τα στάσιμα κύματα συμπίπτουν απόλυτα [17,18].

Εάν υποθεθεί ότι έχουμε ένα άτομο τελείως απομονωμένο, τότε αυτό αποτελεί ένα σύστημα που περιλαμβάνει έναν πυρήνα και ατομικά τροχιακά.

Όταν δυο άτομα συνέρχονται και σχηματίζουν ένα σύστημα με μορφή μορίου τότε το μόριο που θα σχηματιστεί θα έχει δυο πυρήνες στους οποίους σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, τα τροχιακά στα οποία θα αναφέρεται ο σχηματισμός του μορίου θα ανήκουν σε δυο κέντρα. Τα τροχιακά αυτά θα είναι δυο, το ένα δεσμικό και το άλλο αντιδεσμικό. Συνεπώς θα υφίσταται σύστημα τροχιακών δυο κέντρων. Στην περίπτωση τριών ατόμων για το σχηματισμό μορίου, μέσω της ίδιας λογικής θα σχηματίζεται σύστημα τριών κέντρων με τα αντίστοιχα τροχιακά που θα είναι το δεσμικό, το αντιδεσμικό και το μη δεσμικό [17, 18].

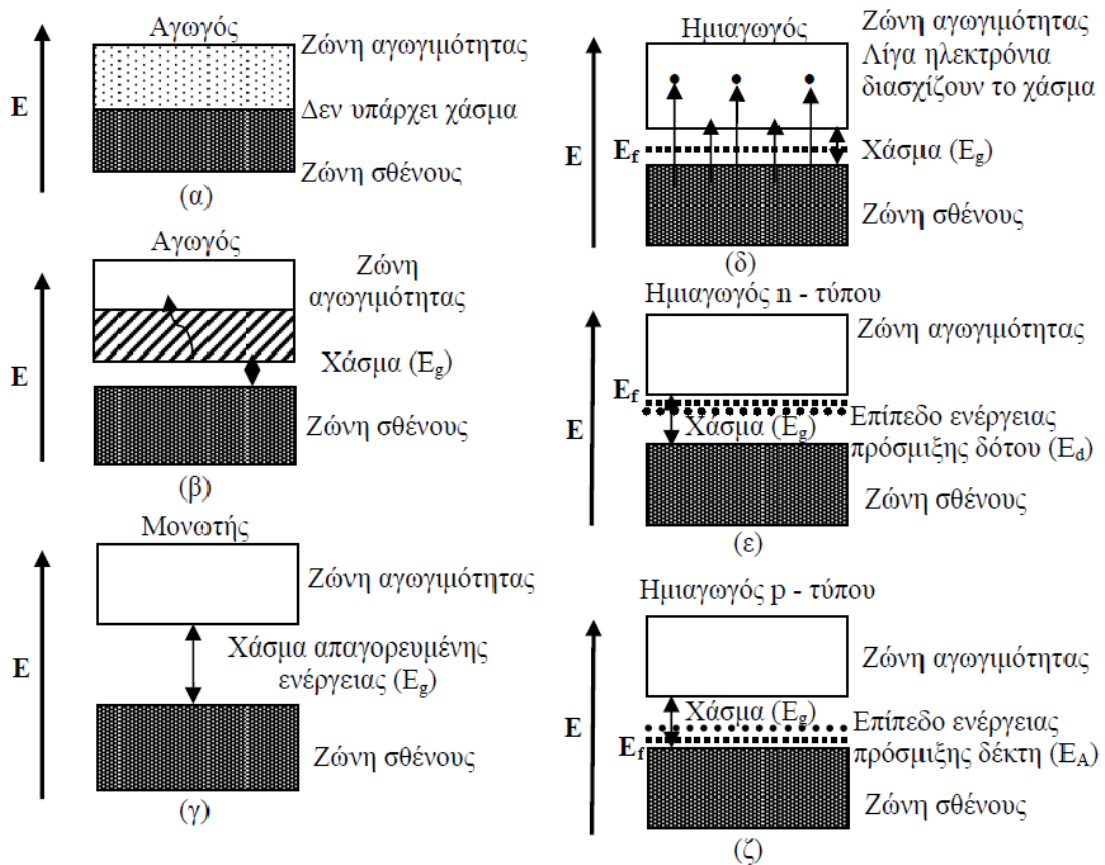
Γενικά με N ηλεκτροθετικά άτομα που συνέρχονται για το σχηματισμό δεσμών, προκύπτει σύστημα N κέντρων όπου θα υπάρξουν N τροχιακά τα οποία θα τοποθετούνται το ένα κοντά στο άλλο αλληλο-επικαλυπτόμενα και θα σχηματίζουν μια ζώνη όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 15. Αφού σχηματιστούν οι ζώνες και δημιουργηθούν τα συστήματα ατόμων για το σχηματισμό μεταλλικού δεσμού στην στερεά κατάσταση, θα πρέπει να τοποθετηθούν τα ηλεκτρόνια στα μοριακά τροχιακά [19].



Σχήμα 15. Σχηματισμός της ενιαίας ζώνης ενέργειας στο μεταλλικό πλέγμα [19].

Στη θεωρία των μοριακών τροχιακών (molecular orbital theory, MO), θεωρείται ότι τα ηλεκτρόνια δεν ανήκουν σε κάποιο συγκεκριμένο δεσμό, αλλά εξαπλώνονται σε όλο το μόριο. Η θεωρία MO έχει αναπτυχθεί περισσότερο από τη θεωρία VB (Valence Bond theory) και χρησιμοποιείται ευρύτατα για την περιγραφή των δεσμών. Μια πιο απλή, προσεγγιστική μέθοδος, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της δομής των πολυατομικών μορίων, βασίζεται στο “γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών” (linear combination of atomic orbitals, LCAO). Αν ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να βρεθεί σε ατομικό τροχιακό που ανήκει στο άτομο A και επίσης σε ατομικό τροχιακό που ανήκει στο άτομο B, τότε η ολική κυματο-συνάρτηση είναι η επικάλυψη των δύο ατομικών τροχιακών: $\Psi_{\pm} = N (A \pm B)$

Για το H_2^+ , με A συμβολίζεται το τροχιακό $H1s_A$ και με B το τροχιακό $H1s_B$ και N είναι η σταθερά κανονικοποίησης [19].



Σχήμα 16. Ζώνη σθένους και αγωγιμότητας και διάφορα ενεργειακά επίπεδα σε αγωγούς και ημιαγωγούς [19].

Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενδογενή ημιαγωγού είναι το Si. Ελάχιστες προσμίξεις άλλων στοιχείων (συνήθως φωσφόρου P) σε έναν ενδογενή ημιαγωγό μπορούν να αυξήσουν την αγωγιμότητα του ημιαγωγού. Στους εξωγενείς ημιαγωγούς η αγωγιμότητα παράγεται από εξωγενή αίτια π.χ. από την προσθήκη προσμίξεων σε ένα μονωτή. Τα ίχνη των προσμίξεων ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του μονωτή. Ανάλογα το είδος του στοιχείου που προστίθεται ως πρόσμιξη, οι εξωγενείς ημιαγωγοί διακρίνονται σε δύο τύπους, στους **ημιαγωγούς n-τύπου** και στους **ημιαγωγούς p-τύπου** (Σχήμα 16).

2.10.1 Ο δεσμός του H₂: Το μοντέλο του μοριακού τροχιακού

Η μοριακή τροχιακή προσέγγιση χημικών δεσμών βασίζεται στην ιδέα ότι όπως τα ηλεκτρόνια σε άτομα κατέχουν ατομικά τροχιακά, τα ηλεκτρόνια στα μόρια καταλαμβάνουν μοριακά τροχιακά.

Ακριβώς όπως η πρώτη εργασία γραφής της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης ενός ατόμου είναι ο προσδιορισμός των ατομικών τροχιακών που είναι διαθέσιμα σε αυτό, έτσι και εμείς πρέπει

πρώτα να περιγράψουν τα διαθέσιμα τροχιακά σε ένα μόριο. Στη μοριακή τροχιακή μέθοδο αυτό επιτυγχάνεται με την αναπαράσταση μοριακών τροχιακών ως συνδυασμούς των ατομικών τροχιακών, η μέθοδος του γραμμικού συνδυασμού των ατομικών τροχιακών-μέθοδος μοριακών τροχιακών (MO-LCAO). Τα ηλεκτρόνια σε ένα μόριο καταλαμβάνουν μοριακά τροχιακά (Molecular orbitals, MO) ακριβώς όπως τα ηλεκτρόνια σε ένα άτομο καταλαμβάνουν ατομικά τροχιακά (Atomic orbitals, AO). Υπάρχουν δυο ηλεκτρόνια ανά MO, ακριβώς όπως δυο ηλεκτρόνια ανά AO και εκφράζονται τα MO ως συνδυασμοί των AO [19].

2.10.2 Δεσμικά και Αντιδεσμικά Μοριακά Τροχιακά

Μοριακό τροχιακό είναι η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου που κινείται υπό την επίδραση των πυρηνικών έλξεων και της μέσης άπωσης των υπόλοιπων ηλεκτρονίων.

Ακριβής προσδιορισμός των μοριακών τροχιακών είναι δυνατός με επίλυση της εξίσωσης Schrödinger μόνο για το μονοηλεκτρονιακό σύστημα H_2^+ . Στα πολυ-ηλεκτρονιακά συστήματα (μόρια ή ιόντα) θα πρέπει να γίνουν κατάλληλες προσεγγίσεις.

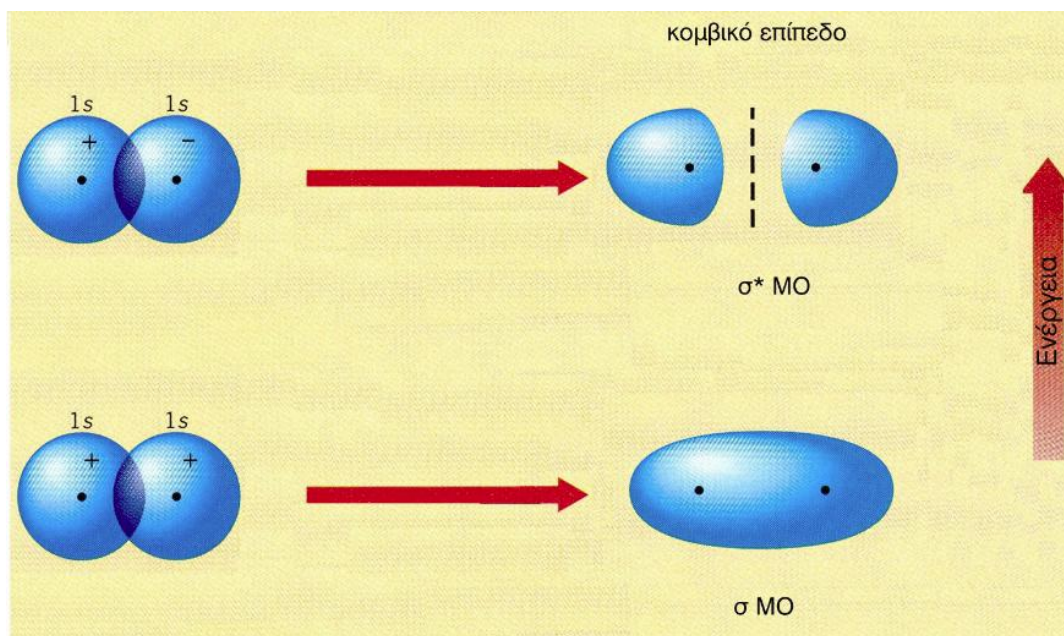
Δεσμικό μοριακό τροχιακό (bonding molecular orbital, BMO) είναι το μοριακό τροχιακό που συγκεντρώνει τη μέγιστη ηλεκτρονιακή πυκνότητα ανάμεσα στους πυρήνες των συνδεόμενων ατόμων, μειώνοντας έτσι την ενεργειακή στάθμη του συστήματος [17, 18].

Αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό (antibonding molecular orbital, AMO) είναι το μοριακό τροχιακό στο οποίο αντιστοιχεί ελάχιστη ηλεκτρονιακή πυκνότητα ανάμεσα στους πυρήνες του ατόμου, οπότε με συνέπεια την αποσταθεροποίηση του μορίου (αύξηση της ενεργειακής στάθμης του συστήματος).

Ο σχηματισμός μοριακών τροχιακών για την ερμηνεία του μορίου του H_2 απεικονίζεται στο Σχήμα 17. Το δεσμικό τροχιακό στην περίπτωση αυτή χαρακτηρίζεται **σ μοριακό τροχιακό**, ενώ το αντιδεσμικό χαρακτηρίζεται **σ^* μοριακό τροχιακό** και διαθέτει μια κομβική επιφάνεια ή κομβικό επίπεδο (nodal plane) μεταξύ των πυρήνων, όπου η μοριακή κυματική συνάρτηση αλλάζει πρόσημο.

Γενικά:

σ μοριακό τροχιακό ονομάζεται το τροχιακό που είναι κυλινδρικά συμμετρικό ως προς τον άξονα που συνδέει τους δύο πυρήνες (διαπυρηνικός άξονας), και ο αντίστοιχος δεσμός που προκύπτει ονομάζεται **σ δεσμός** [17, 18].



Σχήμα 17. Σχηματική παρουσίαση του σ μοριακού τροχιακού (κάτω) και σ* μοριακού τροχιακού (πάνω).

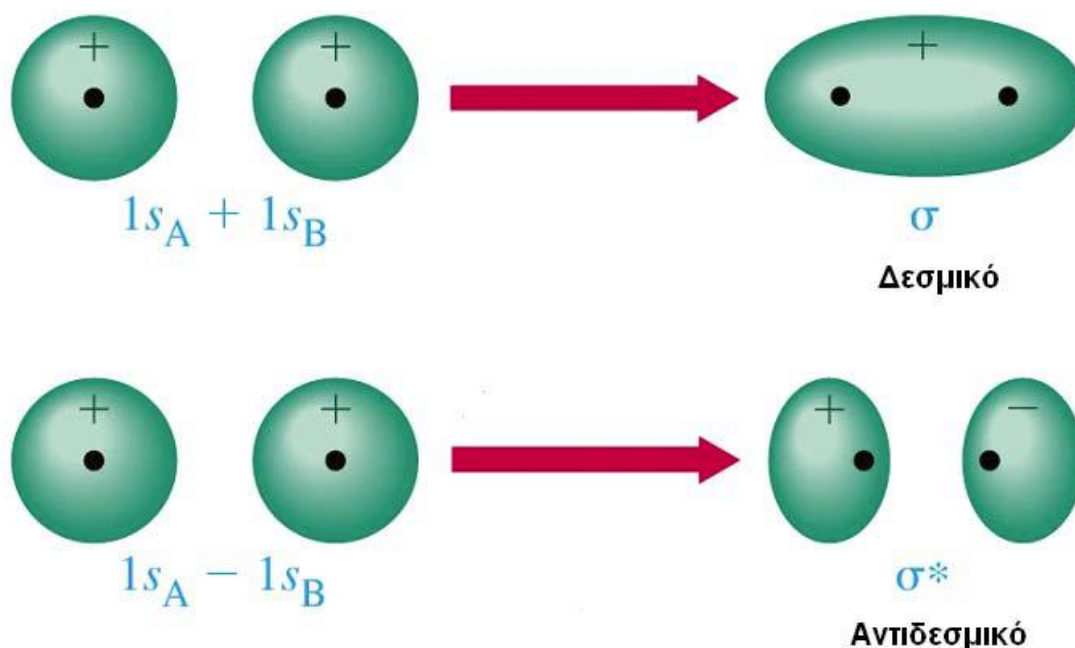
Η θεωρία δεσμού σθένους δεν μπορεί να εξηγήσει ορισμένα πειραματικά ευρήματα όπως τον παραμαγνητισμό του O_2 , την ύπαρξη μοριακών ιόντων (π.χ. H_2^+ , He_2^+) κλπ. Επίσης δεν μπορεί να εξηγήσει τα ηλεκτρονικά φάσματα των μορίων.

Η βασική αρχή της θεωρίας των μοριακών τροχιακών είναι ότι τα ηλεκτρόνια ενός μορίου καταλαμβάνουν τα τροχιακά, τα οποία απλώνονται και ανήκουν σε ολόκληρο το μόριο. Τα τροχιακά αυτά ονομάζονται μοριακά τροχιακά (Molecular Orbitals – MO) και μπορούν να φιλοξενήσουν το πολύ δύο ηλεκτρόνια με αντίθετη περιστροφή.

- Τα MO προκύπτουν με γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών.
- Όταν δύο ατομικά τροχιακά συνδυάζονται γραμμικά μεταξύ τους δημιουργούν δύο μοριακά τροχιακά διαφορετικής ενέργειας.
- Το μοριακό τροχιακό χαμηλής ενέργειας ονομάζεται δεσμικό (bonding) (οδηγεί σε δεσμό) ενώ αυτό με την υψηλότερη ενέργεια αντιδεσμικό (antibonding) (δεν οδηγεί σε δεσμό).

2.10.3 Βασικά σημεία της Θεωρίας των Μοριακών Τροχιακών:

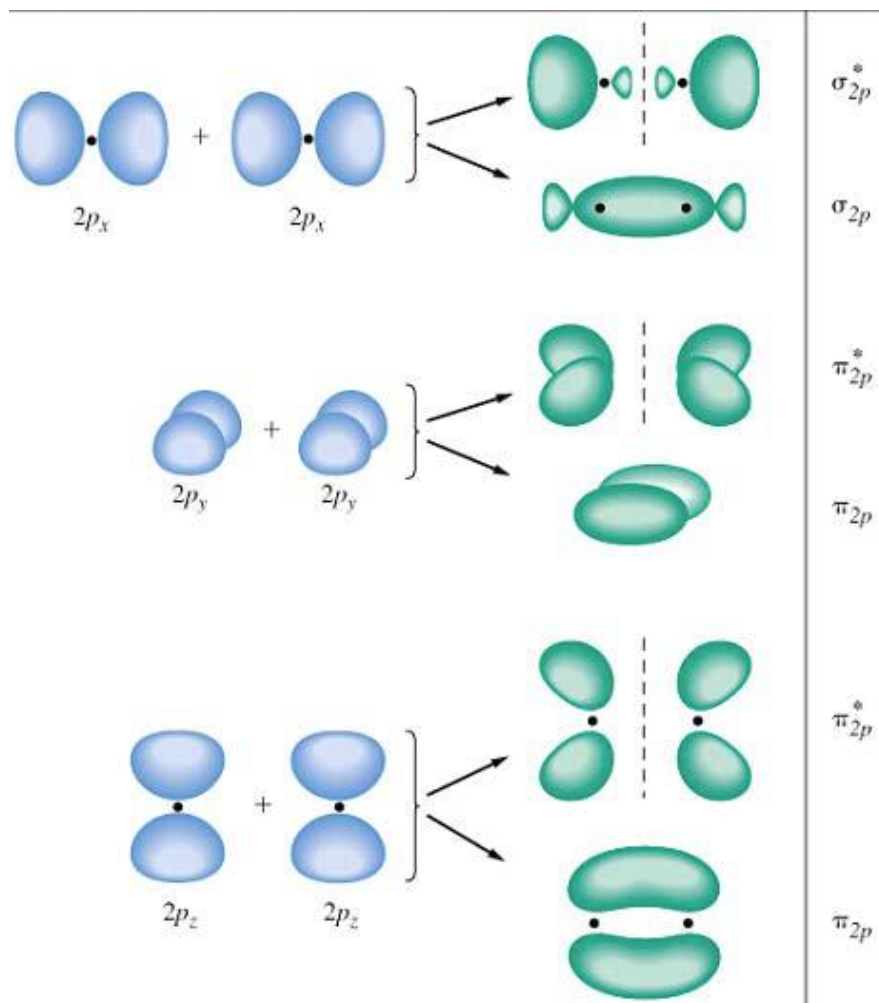
1. Από συγχώνευση και αλληλοεπικάλυψη ΑΟ προκύπτουν νέα τροχιακά, τα οποία ονομάζονται μοριακά τροχιακά (molecular orbital).
2. Ο αριθμός των ΜΟ είναι ίσος με τον αριθμό των ατομικών τροχιακών που αλληλοεπικαλύπτονται.
3. Τα ΜΟ προκύπτουν από την αλληλοεπικάλυψη ΑΟ παραπλήσιας ενέργειας [19].



Σχήμα 18. Γραμμικός συνδυασμός των 1s τροχιακών δύο ατόμων Α και Β

Αποτελέσματα του Μοντέλου ΜΟ:

1. Καθώς αυξάνεται η σειρά του δεσμού, αυξάνεται ο δεσμός ενέργειας και μειώνεται το μήκος του δεσμού.
2. Η σειρά δεν είναι απολύτως συνδεδεμένη με ένα συγκεκριμένο ενεργειακό δεσμό.
3. Το N_2 έχει ένα τριπλό δεσμό, και αντιστοίχως υψηλό ενεργειακό δεσμό.
4. Το O_2 είναι παραμαγνητικό. Αυτό προβλέπεται από το μοντέλο ΜΟ, όχι από το μοντέλο LE (Localized Electron) το οποίο προβλέπει το διαμαγνητισμό [19].



Σχήμα 19. Γραμμικός συνδυασμός των 2p τροχιακών δύο ατόμων. Τα π_{2p} τροχιακά είναι εκφυλισμένα καθώς και τα π^*_{2p} .

Επειδή, τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα δεσμικά MO συνεισφέρουν στη δημιουργία δεσμού, ενώ ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα αντιδεσμικά MO, αποσταθεροποιούν το δεσμό, ο αριθμός των δεσμών που σχηματίζονται ανάμεσα σε δύο άτομα, λέγεται τάξη δεσμού (bond order-BO) και δίνεται από τη σχέση [17, 18]:

$$\mathbf{BO = (ebond - eantibond)/2}$$

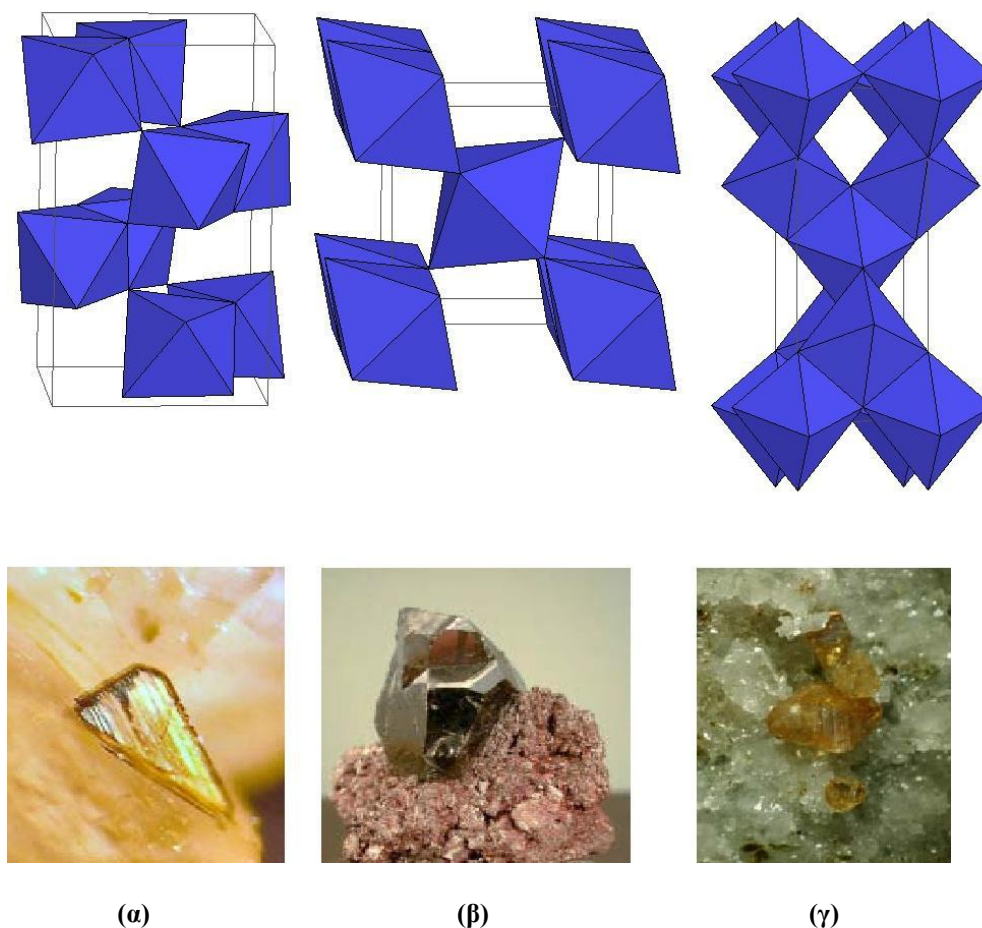
ebond = αριθμός δεσμικών ηλεκτρονίων,

eantibond = αριθμός αντιδεσμικών ηλεκτρονίων.

2.11 Διοξείδιο του Τιτάνιου (TiO₂)

2.11.1 Οι κρυσταλλικές δομές του TiO₂


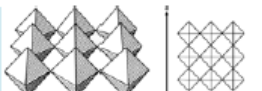
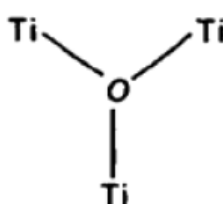
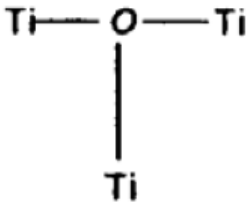
Το TiO₂ είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό το οποίο βρίσκεται στην φύση έχοντας τρεις κρυσταλλικές δομές: ανατάση με ενεργειακό χάσμα 3,23 eV, ρουτίλιο με ενεργειακό χάσμα 3,02 eV και μπρουκίτη με ενεργειακό χάσμα 3,14 eV. Χρησιμοποιείται ευρύτατα ως χρωστική ουσία (λευκή σκόνη) σε ποικιλία βαφών, σε καλλυντικά, σε υφάσματα, στην βιομηχανία τροφίμων, σε δομικά στοιχεία λόγω της φωτοκαταλυτικής του δράσης, σε ηλεκτρονικές και ηλεκτροχρωμικές διατάξεις, ως αισθητήρας αερίων, ως αντιδιαβρωτικό, όπως και σε οργανικά φωτοβολταϊκά, ως λεπτό φιλμ. Η εκτεταμένη χρήση του TiO₂ αποδίδεται στο γεγονός ότι είναι ένα υλικό φθινό που απαντάται σε αφθονία, είναι χημικά σταθερό, μη τοξικό, είναι αποδοτικό στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας [16].



Σχήμα 20. Κρυσταλλική δομή (α) μπρουκίτης (β) ρουτίλιο (γ) ανατάση [16].

Οι πιο σπουδαίες κρυσταλλικές δομές από τεχνολογική άποψη είναι το ρουτίλιο και η ανατάση, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2. Η ανατάση και το ρουτίλιο έχουν τις ίδιες κρυσταλλικές δομές αλλά διαφορετική γεωμετρία και χημεία. Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι ημιαγωγός τύπου n, με “έμμεσο” ενεργειακό χάσμα, από 3 έως 3,3 eV. Λόγω αυτού του μεγάλου εύρους το TiO_2 απορροφά μόνο ελάχιστη ορατή ακτινοβολία. Η ενέργεια Fermi (E_f) του βρίσκεται 1,6 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας. Οι ελλείψεις ατόμων οξυγόνου, επιφανειακές ατέλειες, συντελούν στη δημιουργία ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα, γύρω στα 1-1,4 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτές οι καταστάσεις προκύπτουν, όπως αναφέρθηκε, από ατέλειες και προσμίξεις του κρυσταλλικού πλέγματος του TiO_2 και επηρεάζουν την συμπεριφορά του ημιαγωγού σε διάφορες εφαρμογές [16].

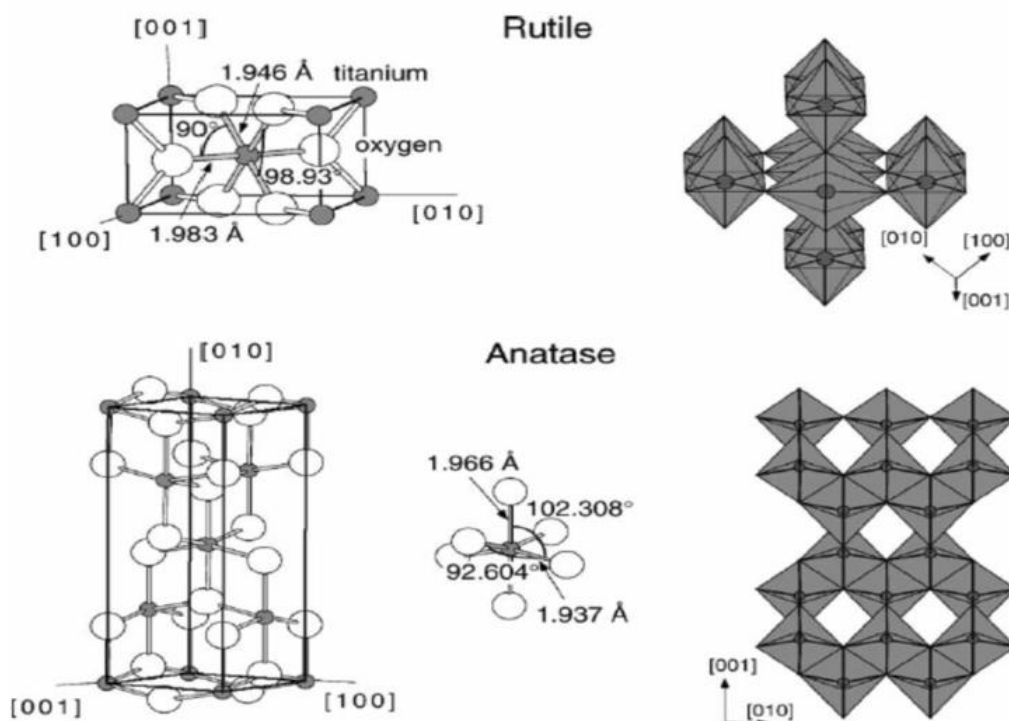
Πίνακας 2. Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες του TiO_2 [16].

	Ρουτίλιο	Ανατάση
Ενεργειακό Χάσμα (E_g)	3,02 eV	3,23 eV
ΔG_f° Σχηματισμού	-212,6 kcal/mol	-211,4 kcal/mol
Ισοηλεκτρικό Σημείο (pI)	-	4,9-5,2 (μέθοδος sol-gel)
Πυκνότητα ρ	4,250 g cm ⁻³	3,894 g cm ⁻³
“Ενεργός” μάζα m^*/m_0	20-40	1
“Ενεργός” μάζα οπής	-	(0,8±0,2) m_e
Δομή πλήρωσης χώρου		
		

Φυσική προέλευση: Το χημικό στοιχείο τιτάνιο είναι πολύ ανθεκτικό, αργυρόλευκο, όλκιμο μέταλλο μικρής πυκνότητας. Το τιτάνιο είναι το 9ο πλέον κοινό στοιχείο της γης και βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα έμβια όντα, τα πετρώματα, τα υδατικά συστήματα και τα εδάφη. Το τιτάνιο δεν είναι τοξικό μέταλλο. Μόλις το 5% της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής ορυκτών τιτανίου προορίζεται για παραγωγή μεταλλικού Ti. Το υπόλοιπο 95%

χρησιμοποιείται για την παραγωγή λευκής χρωστικής ουσίας με τύπο TiO_2 . Λόγω της λευκότητας και του υψηλού δείκτη διάθλασης, το διοξείδιο του τιτανίου είναι η κυρίαρχη λευκή χρωστική ουσία για βαφές, χαρτί, πλαστικές ύλες, καουτσούκ, οδοντόπαστες, τρόφιμα και διάφορα άλλα υλικά. Επίσης χρησιμοποιείται για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές όπως καθαρισμός αέρα, αντιβακτηριδιακή χρήση και αυτοκαθαρισμό.

Δομή: Το TiO_2 είναι ένας ημιαγωγός *n*-τύπου εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου (σε πιέσεις οξυγόνου κοντά στην ατμόσφαιρα επικρατούν οι κενές θέσεις οξυγόνου). Οι δυο κοινές κρυσταλλογραφικές δομές του TiO_2 είναι το ρουτίλιο (rutile) και ο ανατάσης (anatase), των οποίων οι κρύσταλλοι είναι τετραγωνικοί. Υπάρχει και η δομή του μπρουκίτη (brookite) με ορθορομβικούς κρυστάλλους, που όμως δεν είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κρύσταλλοι του TiO_2 αποτελούνται από οκταεδρικές ομάδες ανιόντων οξυγόνου γύρω από το κατιόν του τιτανίου, αλλά ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι ομάδες μεταξύ τους είναι διαφορετικός στην κάθε μορφή [6]. Στο Σχήμα 21 φαίνονται οι δομές των κρυστάλλων του ρουτιλίου και του ανατάσης. Αυτές οι διαφορές στη δομή προκαλούν διαφορές στις πυκνότητες μάζας και στις ηλεκτρονικές δομές.



Σχήμα 21. Η δομή των κρυσταλλικών μορφών, ρουτιλίου και ανατάσης, του TiO_2 . Οι τετραγωνικές μονάδες της δομής του ρουτιλίου έχουν διαστάσεις, $a=b=4.587 \text{ \AA}$, $c=2.953 \text{ \AA}$, και της δομής του ανατάσης $a=b=3.782 \text{ \AA}$, $c=9.502 \text{ \AA}$. Και στις δυο δομές, ελαφρά διεστραμμένα οκτάεδρα είναι οι βασικές δομικές

μονάδες. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες των οκταεδρικά συντεταγμένων ατόμων τιτανίου υποδεικνύεται και η επιστοιβασία των οκταέδρων και στις δυο δομές φαίνονται στη δεξιά πλευρά [6].

Η δομή του ανατάση είναι αυτή που εμφανίζει την υψηλότερη φωτοδραστικότητα. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό ενεργειακό δυναμικό των δύο δομών (3.0 eV για το ρουτίλιο και 3.2 eV για τον ανατάση) καθώς και στην διαφορετική κρυσταλλική δομή τους. Η διαφορά των 0.2 eV, σημαίνει ότι η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση βρίσκεται σε μεγαλύτερο ενεργειακό επίπεδο από το αντίστοιχο του ρουτιλίου επομένως διαθέτει και μεγαλύτερο χημικό δυναμικό (Fujishima et al. 1999) [20].

Η δομή του ανατάση και του ρουτιλίου μπορεί να αποδοθεί από αλυσιδωτά οκτάεδρα TiO_6 . Οι δυο κρυσταλλικές δομές διαφέρουν τόσο στην παραμόρφωση όσο και στον τρόπο συναρμολόγησης των οκταέδρων. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 21, κάθε ιόν Ti_4^+ περιβάλλεται από ένα οκτάεδρο από έξι O_2^- . Οι αποστάσεις Ti-Ti είναι μεγαλύτερες από του ρουτιλίου. Στη δομή του ρουτιλίου κάθε οκτάεδρο είναι σε επαφή με δέκα γειτονικά οκτάεδρα ενώ στον ανατάση με οκτώ. Αυτές οι διαφορές στην κρυσταλλική δομή προκαλούν διαφοροποιήσεις στην πυκνότητα της μάζας καθώς και στην ενεργειακή κατάσταση των δυο μορφών του TiO_2 (Linsebingler et al.1995) [21].

Εκτός από το ρουτίλιο, ο ανατάσης και ο βρουκίτης, που είναι επίσης μορφές του ρουτιλίου και για το λόγο αυτό μπορούν να μετατραπούν σε ρουτίλιο εφόσον φτάσουν στο κοινό σημείο τήξης και βρασμού τους που είναι περίπου 950 °C.

Στο Σχήμα 22 φαίνεται η θερμοκρασιακή μετατροπή του ανατάση σε ρουτίλιο όταν επιτευχθούν τουλάχιστον 600 °C και του ρουτιλίου σε βρουκίτη σε θερμοκρασία άνω των 1000 °C [16].



Σχήμα 22. Η μετατροπή του TiO_2 κάτω από υψηλές θερμοκρασίες [29].

2.12 Χρήση φωτοκαταλυτών

Η σημαντικότερη εφαρμογή των φωτοκαταλυτών είναι η καταλυτική διαδικασία αυτοκαθαρισμού. Σ' αυτή τη διαδικασία νανο-μεγέθους, το διοξείδιο του τιτανίου και το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται για την πρόσδοση ιδιοτήτων αυτοκαθαρισμού και αντιβακτηριδιακών ιδιοτήτων.

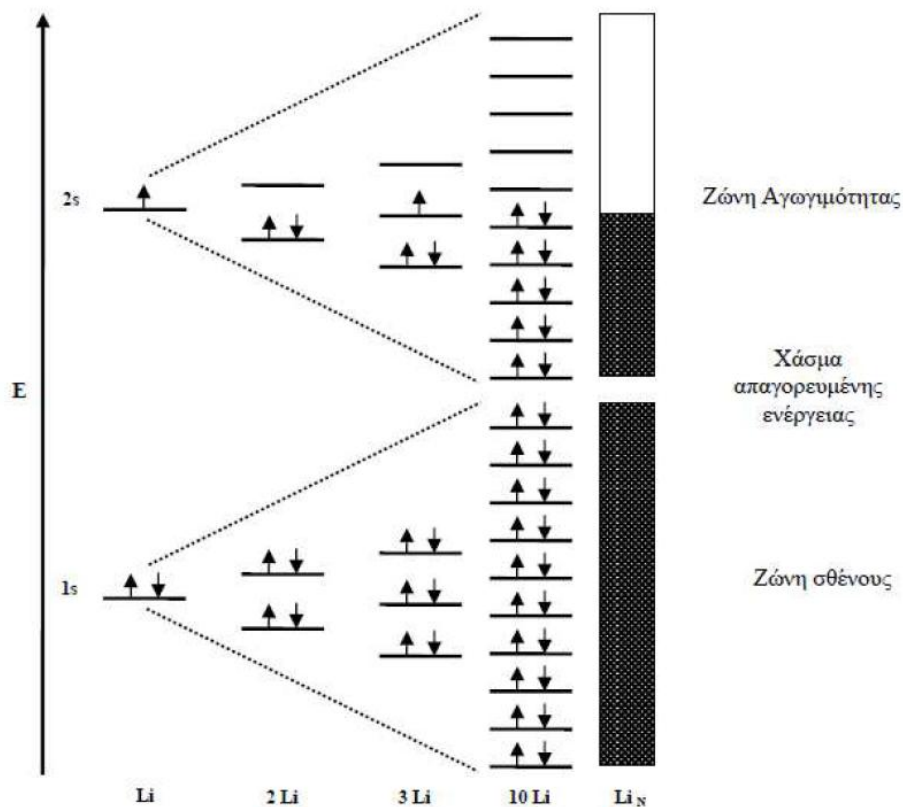
Το ύφασμα επικαλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα από σωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου διαμέτρου 20nm. Το διοξείδιο του τιτανίου είναι φωτοκαταλύτης με αποτέλεσμα όταν ακτινοβολείται από φως ενέργειας μεγαλύτερης του διάκενου ζώνης του, τα ηλεκτρόνια (e^-) στο διοξείδιο του τιτανίου μετακινούνται από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και τα ζεύγη ηλεκτρονίων (e^-) και ηλεκτρονιακών οπών (h^+) θα σχηματίζονται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Τα αρνητικά ηλεκτρόνια (e^-) και το οξυγόνο θα συνδυάζονται για να σχηματίσουν υπεροξειδικές ρίζες (O_2^-), ενώ οι θετικές ηλεκτρονιακές οπές και το νερό θα δημιουργήσουν ρίζες υδροξυλίου $^{\cdot}OH$ [35].

Δεδομένου ότι τα προϊόντα είναι ασταθείς χημικές οντότητες, όταν η οργανική ένωση (ρύπος) και οι μικροοργανισμοί προσπίπτουν στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη θα συνδυάζεται με υπεροξειδικές ρίζες (O_2^-) και υδροξύλια (OH) και θα μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό (H_2O). Με τον παραπάνω τρόπο είναι πως η επικαλυπτόμενη με TiO_2 επιφάνεια συνεχίζει να διασπά λεκέδες ξανά και ξανά.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου δρα επίσης ως φωτοκαταλύτης και ο μηχανισμός φωτοκατάλυσης είναι παρόμοιος με εκείνου του διοξειδίου του τιτανίου [36].

2.13 Το TiO_2 ως φωτοκαταλύτης και η εφαρμογή του στα κατασκευαστικά υλικά

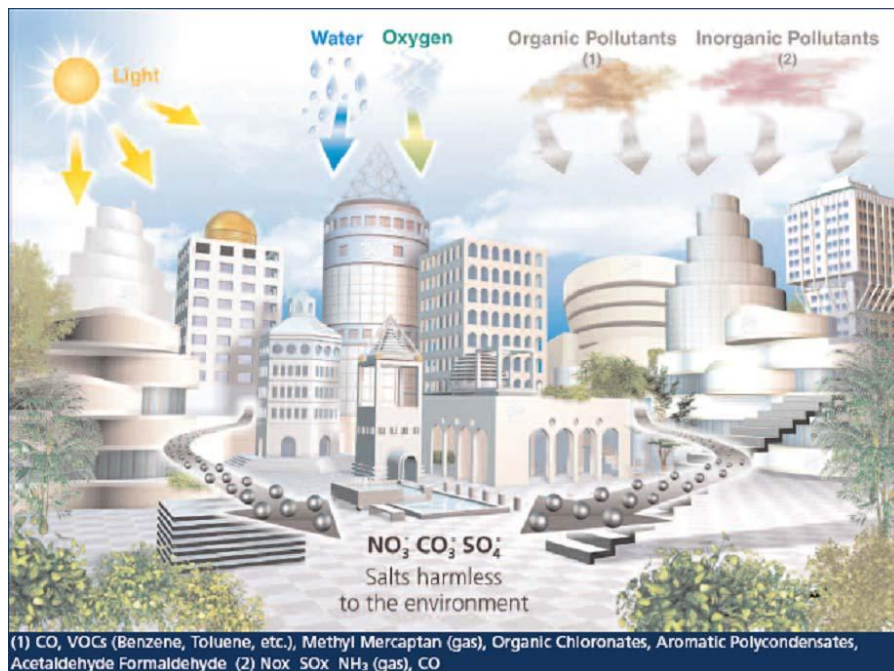
Εάν το πλήθος των ηλεκτρονίων είναι αρκετό ώστε να γεμίσει η ζώνη από ηλεκτρόνια τότε η ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους. Εάν αντίθετα το πλήθος των ηλεκτρονίων που προστίθεται για την πλήρωση της ζώνης, δεν επαρκεί για το σκοπό αυτό, τότε η ζώνη φέρεται ως μερικώς συμπληρωμένη και ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας, όπως φαίνεται στο παράδειγμα του μεταλλικού λιθίου (Li) στο Σχήμα 22 [19].



Σχήμα 23. Περίπτωση μετάλλου (Li) με μερικώς συμπληρωμένη ζώνη αγωγιμότητας [19].

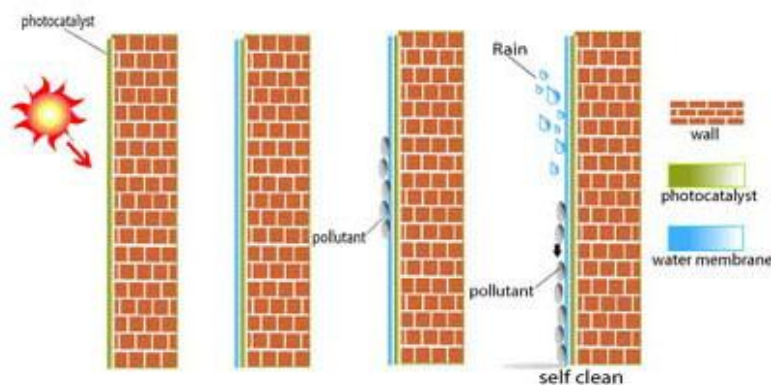
Μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας στο μεταλλικό Li, υφίσταται ένα ενεργειακό κενό το οποίο ονομάζεται χάσμα απαγορευμένης ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταβούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του Li, μέσω απλών θερμικών διαδικασιών, όμως μπορούν να κινηθούν στη ζώνη αγωγιμότητας του Li, με αποτέλεσμα το Li να είναι ηλεκτροαγώγιμο υλικό [19].

Σε ορισμένες περιπτώσεις ηλεκτροαγώγιμων υλικών (μετάλλων) είναι δυνατόν η ζώνη αγωγιμότητας να είναι άδεια χωρίς όμως να υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας [9]. Το εύρος του ενεργειακού χάσματος είναι η αιτία διαχωρισμού των στερεών σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Οι μονωτές έχουν ενεργειακό χάσμα (E_G) μεγαλύτερο των 4 eV όπως για παράδειγμα το διαμάντι, όπου το $E_G=5.3$ eV, εξηγώντας έτσι γιατί οι μονωτές παρουσιάζουν αμελητέα συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην επάνω ζώνη [19].



Σχήμα 24. Αστική μόλυνση λόγω ανόργανων και ανόργανων ρύπων [25].

Οι εξωτερικοί τοίχοι γίνονται αυτοκαθαριζόμενοι, όταν επικαλύπτονται με τον φωτοκαταλύτη διοξείδιο του τιτανίου (Σχήμα 25). Βρωμιά και ρύποι δεν μπορούν να προσκολληθούν στον τοίχο και απομακρύνονται με τη βροχή.



Σχήμα 25. Παράδειγμα καθαρισμού εξωτερικών τοίχων.

Δυνητικά, κάθε προϊόν που περιέχει ένα τσιμεντοειδές υλικό ως βάση του, θα μπορούσε να κατασκευαστεί π.χ. με τσιμέντο TX Active που είναι προϊόν της ιταλικής εταιρείας Italcementi που μπορεί να ενσωματωθεί στο σκυρόδεμα ή ως επικάλυψη επιφάνειας.

Συγκεκριμένες χρήσεις περιλαμβάνουν:

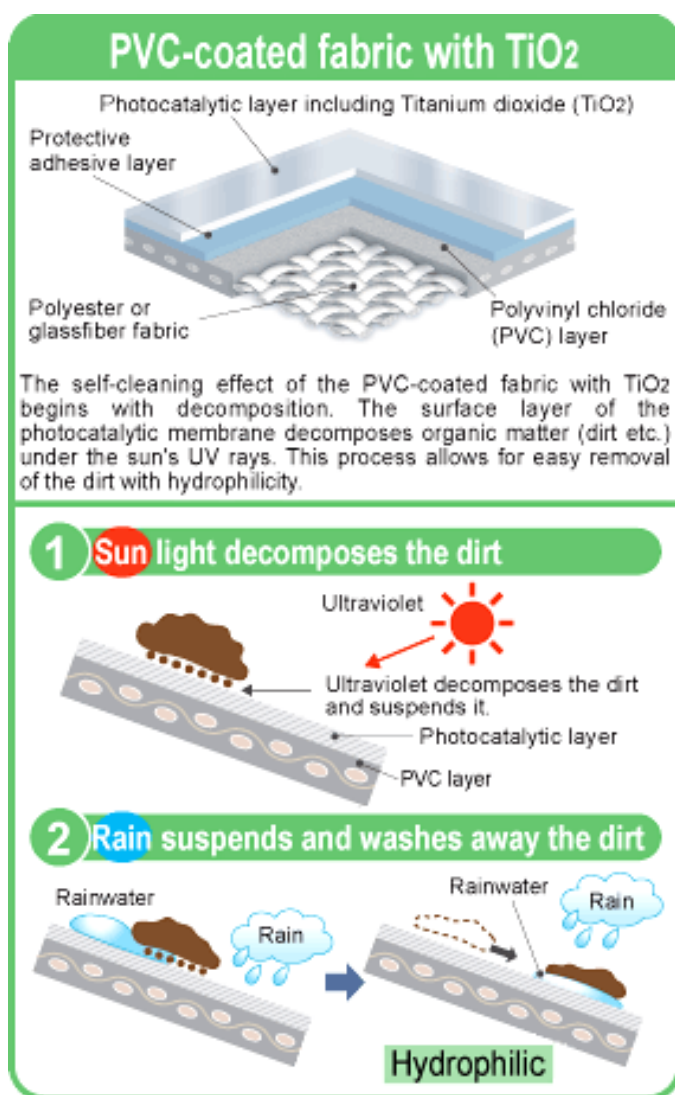
- Προκατασκευές και πιο συγκεκριμένα προκατασκευασμένα αρχιτεκτονικά πάνελ.
- Κατασκευή πεζοδρομίων, ασφάλτωση, και άλλα είδη σκυροδέματος.
- Τσιμέντο Portland με βάση γύψο / στόκο για εφαρμογές επίστρωσης φινιρίσματος.
- Κατασκευές προϊόντων από σκυρόδεμα - σύμπλεξη επιστρώσεων σκυροδέματος, μονάδες τοιχοποιίας, κεραμίδια, αρχιτεκτονικών προϊόντων, με βάση το τσιμέντο και πλακάκια.
- Τσιμεντοειδή προϊόντα αποκατάστασης.



Σχήμα 26. Εφαρμογές και οφέλη των φωτοκαταλυτικών αυτοκαθαριζόμενων δομικών υλικών [4].

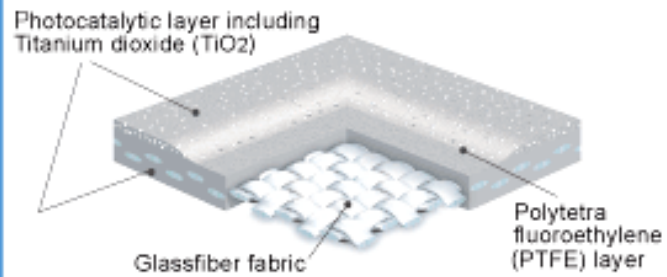
2.13 Λάμψη στην πάροδο του χρόνου και αυτοκαθαρισμός

Οι αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες μειώνουν το κόστος συντήρησης. Οι φωτοκαταλυτικές κατασκευές μεμβράνης χρησιμοποιούν τεχνολογία επικάλυψης TiO_2 επιδεικνύουν εξαιρετικές ιδιότητες αυτοκαθαρισμού. Αυτή η τεχνολογία επιτρέπει τις επικαλυμμένες κατασκευές μεμβράνης με TiO_2 , να διατηρήσουν την ομορφιά τους και την διαπερατότητα του φωτός, για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Οι επιδράσεις αυτών των ιδιοτήτων στην καταπολέμηση ακαθαρσιών, ποικίλλουν ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος [22].



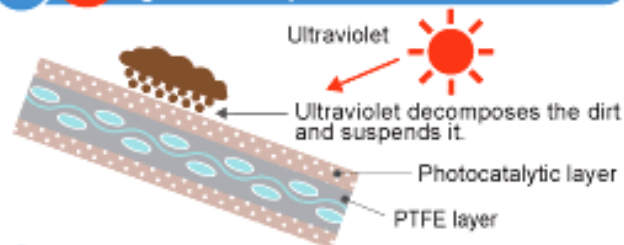
Σχήμα 27. Πλαστικό PVC επικαλυμμένο με TiO_2 [22].

PTFE-coated fabric with TiO₂

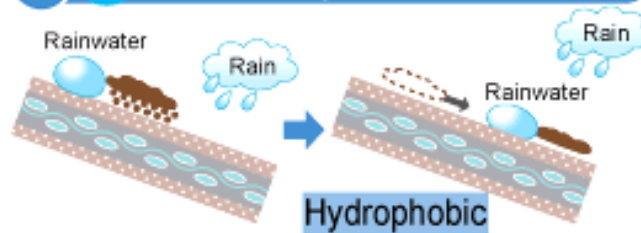


The self-cleaning process of the PTFE-coated fabric with TiO₂ begins with powerful decomposition. The surface layer of the photocatalytic membrane decomposes organic matter (dirt etc.) under the sun's UV rays. This process allows for easy removal of the dirt with occasional precipitations.

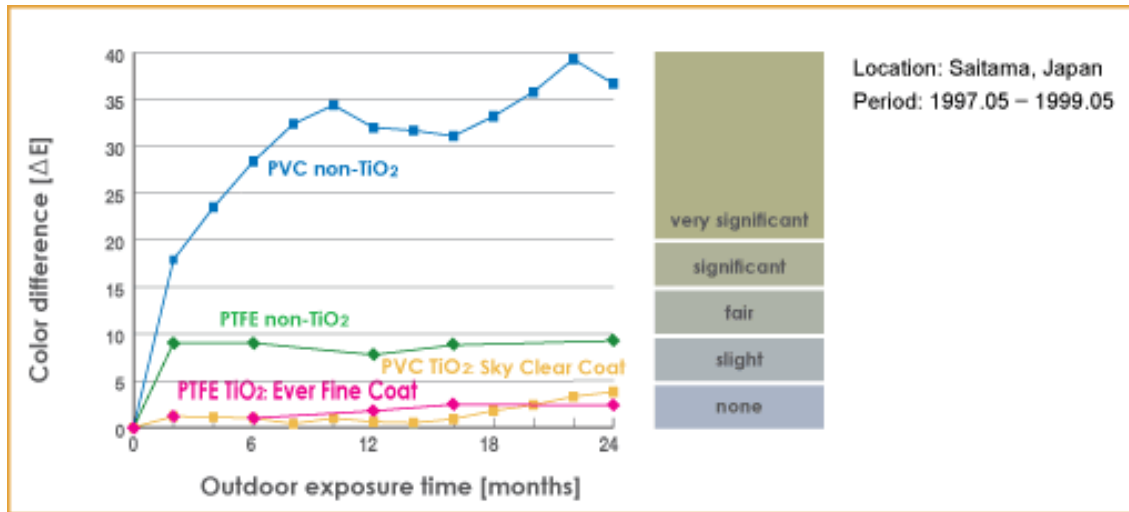
1 Sun light decomposes the dirt



2 Rain washes away the dirt



Σχήμα 28. Υφασμα PTFE επικαλυμμένο με TiO₂ [22].



Σχήμα 29. Αυτόκαθαριζόμενες ιδιότητες [22].



Σχήμα 30. Δοκιμή εξωτερικής έκθεσης στο περιβάλλον [22].

2.14 Χρήση σύμφωνα με το LEED (Leadership in Energy and Environmental Design)

Το LEED έχει εξελιχθεί από το 1998 σε εργαλείο ακριβέστερης αναπαράστασης ενεργειακής χρήσης το οποίο περιλαμβάνει εξελισσόμενες κτιριακές τεχνολογίες. Η πιλοτική έκδοση LEED New Construction (NC) v1.0 οδήγησε στις εκδόσεις LEED NC v2.0, LEED NC v2.2 το 2005 και την LEED 2009 (προηγουμένως επονομαζόμενη LEED v3), ενώ το Νοέμβριο του 2013 κυκλοφόρησε η τελευταία έκδοση το LEED v4. Μέχρι τις 31 Οκτωβρίου του 2016 τα νέα έργα θα μπορούν να επιλέξουν να λάβουν την πιστοποίηση LEED 2009 είτε τη νέα έκδοση LEED v4. Τα έργα που θα δηλώνονται για πιστοποίηση μετά τις 31 Οκτωβρίου 2016 υποχρεωτικά θα χρησιμοποιούν την LEED v4 για την πιστοποίησή τους.

Ως ένα εργαλείο μετασχηματισμού της αγοράς, το LEED αξιοποιεί τις ομάδες του κτιριακού έργου προκειμένου να συνδυαστούν στρατηγικές για τον προσδιορισμό ενός συνόλου στόχων ή στοιχείων τα οποία πρέπει οπωσδήποτε να επιτύχουν τα πιστοποιημένα κατά LEED έργα. Οι στόχοι που τίθενται αναφέρονται ως «κατηγορίες επιπτώσεων» (impact categories). Υπάρχουν επτά κατηγορίες επιπτώσεων οι οποίες έχουν επιλεγεί προκειμένου να παρέχουν το πλαίσιο για την τεχνική ανάπτυξη της έκδοσης LEED v4, καθώς και μελλοντικών εκδόσεων του συστήματος [23].

Σύμφωνα με τις απαιτήσεις του συμβουλίου USGBC (U.S. Green Building Council) τα έργα του LEED πρέπει να επιτυγχάνουν τα εξής:

- Αντίστροφη συμβολή στην παγκόσμια κλιματική αλλαγή (reverse contribution to global climate change).
- Ενίσχυση της ατομικής ανθρώπινης υγείας και ευεξίας (enhance individual human health and well-being).
- Προστασία και αποκατάσταση των υδάτινων πόρων (protect and restore water resources).
- Προστασία, αναβάθμιση και αποκατάσταση της βιοποικιλότητας και των υπηρεσιών οικοσυστημάτων (protect, enhance, and restore biodiversity and ecosystem services).
- Προαγωγή της βιώσιμης ανάπτυξης και των κύκλων ανατροφοδότησης πηγών υλικών (promote sustainable and regenerative material resources cycles).
- Δόμηση μιας πιο πράσινης οικονομίας (build a greener economy).

- Ενίσχυση της κοινωνικής δικαιοσύνης, της δικαιοσύνης περιβάλλοντος και της κοινοτικής ποιότητας ζωής (enhance social equity, environmental justice, and community quality of life).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι βασική επιδίωξη και στόχος των συνεχών βελτιώσεων του LEED είναι η επίτευξη βελτιωμένων περιβαλλοντικών αποτελεσμάτων των υπό πιστοποίηση έργων [23].

Οι κατηγορίες επιπτώσεων παρέχουν μια φιλόδοξη ατζέντα για τον κλάδο των κτιρίων η οποία είναι άμεσα αξιοποιήσιμη στο πλαίσιο του LEED με χρήση προϋποθέσεων, πιστώσεων και βαθμών. Τα έργα που κερδίζουν υψηλότερο αριθμό βαθμών τοποθετούνται για να παραδώσουν μια σειρά από αποτελέσματα απόδοσης τα οποία καλύπτουν τις κατηγορίες επιπτώσεων με έναν ολοκληρωμένο τρόπο. Η δομή της πιστοποίησης LEED είναι σχεδιασμένη προκειμένου να παρέχει κίνητρα για προοδευτική αύξηση της ποσόστωσης και ακολούθως, προοδευτικά, υψηλότερη συμμόρφωση με πιστώσεις (credits) τα αποτελέσματα των οποίων εκπληρώνουν και συμβάλλουν στην επίτευξη στόχων του συστήματος [23].

Οφέλη από την πιστοποίηση LEED

Παρά το γεγονός ότι το LEED είναι ένα εθελοντικό πρόγραμμα, η απόκτηση ενός πιστοποιητικού LEED προβάλλει μια θετική περιβαλλοντική εικόνα.

Χρησιμοποιώντας πρακτικές οικολογικής δόμησης μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας και κόστους κατά τη διάρκεια ζωής της κατασκευής. Άλλα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν τη βελτίωση της ποιότητας του εσωτερικού αέρα και άπλετο φως. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι άνθρωποι που εργάζονται σε πράσινα κτίρια είναι πιο παραγωγικοί και απουσιάζουν από την εργασία τους λιγότερες ημέρες. Τα οφέλη αυτά συμβάλλουν άμεσα στα κέρδη μιας επιχείρησης, για τις περισσότερες εταιρείες που καταλαμβάνουν χώρους γραφείων καθώς είναι η μεγαλύτερη δαπάνη, επειδή οι μισθοί είναι περίπου δέκα φορές υψηλότεροι από ότι το ενοίκιο, τις λειτουργίες κοινής ωφέλειας, καθώς και τη συντήρηση συνδυασμένα μαζί. Περαιτέρω, οι μαθητές σε πράσινα κτίρια έχουν υψηλότερες βαθμολογίες στα διαγωνίσματα, και οι λιανικές πωλήσεις είναι υψηλότερες σε κτίρια με φυσικό φως.

Μια κρίσιμη πιστοποίηση που λαμβάνει η κατασκευή με τη χρήση του TiO_2 , που συνεισφέρει τα μέγιστα για το μικρόκλιμα μιας περιοχής, είναι οι ‘‘Βιώσιμες Περιοχές’’ (Sustainable Sites).

- Επίδραση της θερμικής νησίδας: για δομές χωρίς οροφή (Non-roof) - Καθώς οι θερμοκρασίες των αστικών περιοχών αυξάνονται, αυξάνονται ταυτόχρονα και οι χημικές αντιδράσεις που παράγουν νέφος και μόλυνση. Ο σκοπός αυτής της βαθμολογικής πίστωσης είναι η χρήση υλικών που παραμένουν δροσερά στον ήλιο (ψυχρά υλικά) και επιπλέον να έχουν ένα ηλιακό αντανακλαστικό δείκτη (SRI) τουλάχιστον 29. Το σύνηθες τσιμέντο Portland έχει SRI περίπου 35, και το νέο σκυρόδεμα που παράγεται με λευκό τσιμέντο έχει SRI 86. Είναι πιθανό ότι το σκυρόδεμα που παράγεται με τσιμέντο TX Active να διατηρεί υψηλότερη τιμή SRI για ένα μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.
- Θερμική Νησίδα: για δομές με οροφή (Roof) - Παρόμοιο με το παραπάνω, η πρόθεση είναι να μειωθεί η υπάρχουσα αστική θερμική νησίδα. Οι πιστώσεις μπορούν να αποκτηθούν με τη χρήση υλικών στέγης με SRI, τουλάχιστον 78 για στέγες με χαμηλή κλίση, και 29 για στέγες με απότομη κλίση. Κεραμίδια σκυροδέματος και επιστρώσεων που παράγονται με TX Active, πιθανότατα θα επωφεληθούν [24].

2.15 Έρευνα σε πραγματικά έργα με το TX Active (LEED)



Σχήμα 31. Το κτίριο του γαλλικού αερομεταφορέα, Air France [25].

Με έδρα το Διεθνές Αεροδρόμιο Roissy-Charles de Gaulle, στεγάζεται το νέο κτίριο του γαλλικού αερομεταφορέα, Air France (Σχήμα 30). Γι 'αυτό το κτίριο, το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε υψηλές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων από τα καυσαέρια των αεροσκαφών, επιλέχθηκε μια τραχιά επιφάνεια TX Active® ως φινιρίσμα για την εξασφάλιση της ομοιομορφίας των χρωμάτων των προσόψεων κατά την πάροδο του χρόνου [25].

Η χρήση του λευκού TX Arca® και του Συστήματος Αξιολόγησης LEED Green Building για νέες κατασκευές (LEED NC) και για ανακαινίσεις μεγάλης κλίμακας (LEED BD+C), έκδοση 2.2, προωθεί τα βιώσιμα κτίρια για τη βελτίωση της ποιότητας του εσωτερικού και εξωτερικού αέρα, τη διατήρηση της ενέργειας και των πόρων, και την προστασία του περιβάλλοντος [25].

Ο Πίνακας 3 που ακολουθεί, επεξηγεί τον τρόπο που το πιο πάνω έργο βαθμολογήθηκε με 9 από συνολικά 14 βαθμούς σύμφωνα με το LEED.

Πίνακας 3. Λίστα βαθμολογίας του προϊόντος TX Arca σύμφωνα με το LEED [25].

Project checklist for TX Arca	
Sustainable Sites	
Credit 7.1 Heat Island Effect, Non-Roof	1
Credit 7.2 Heat Island Effect, Roof	1
Energy and Atmosphere	
Credit 1 Optimize Energy Performance	1 to 4
Materials and Resources	
Credit 4 Recycled Content	1 to 2
Credit 5 Regional Materials	1 to 2
Innovation and Design Process*	
Credit 1.1 Exceptional Performance, Heat Island Effect	1
Credit 1.2 Durability	1
Credit 1.3 Indoor Air Quality	1
Credit 2 LEED Accredited Professional	1
Total	9 to 14
*An additional point may be earned (up to 4 in total).	
CTL Group Project No. 312076	

Ένα άλλο πείραμα που ξεκίνησε το Νοέμβριο του 2002 στο Segrate (Μιλάνο), και είχε ως στόχο τη διερεύνηση της αποτελεσματικότητας των φωτοκαταλυτών στην διάσπαση των NOx σε δρόμους.

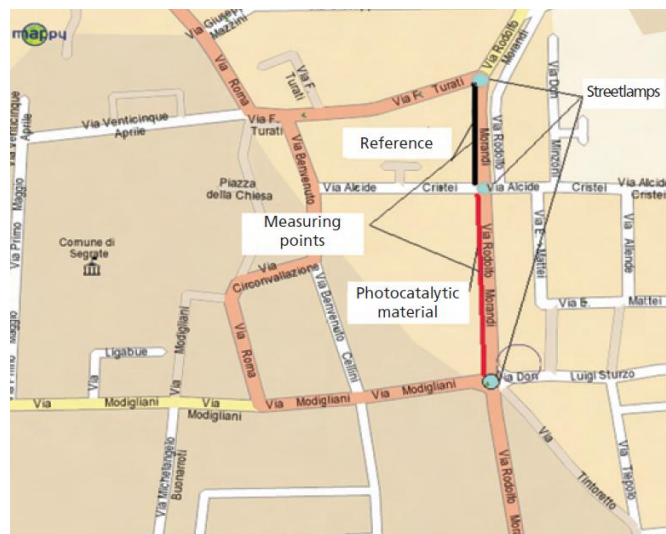


Σχήμα 32. Οδός Morandi [25].

Οι δημοτικές αρχές του Segrate είχαν εντοπίσει την οδό Morandi (Σχήμα 32-Σχήμα 33) ως την κατάλληλη περιοχή για τις δοκιμές.

Η οδός Morandi είναι ένας πολυσύχναστος δρόμος διπλής κατεύθυνσης (πάνω από 1.000 οχήματα/ώρα) που συνδέει τον κεντρικό δρόμο SS11 Cassanese με την επαρχιακή οδό SP Nuova Rivoltana [25].

Τα χαρακτηριστικά της οδού Morandi είναι σταθερά κατά μήκος ολόκληρου του τμήματος που εμπλέκεται στη δοκιμή: ο δρόμος είναι περίπου 10 μέτρα πλάτος με χώρο για στάθμευση στις άκρες. Τα συγκροτήματα κατοικιών βρίσκονται στα ανατολικά και δυτικά σε απόσταση 7 έως 10 μέτρα από την άκρη του δρόμου, παρέχοντας συνέχεια μέχρι και 30 μέτρα μεταξύ του ενός μπλοκ και του άλλου. Τα διάφορα κτίρια που χωρίζονται από τα κιγκλιδώματα δεν εμποδίζουν την ελεύθερη κυκλοφορία του αέρα και τα πεζοδρόμια είναι ευθυγραμμισμένα με δέντρα.

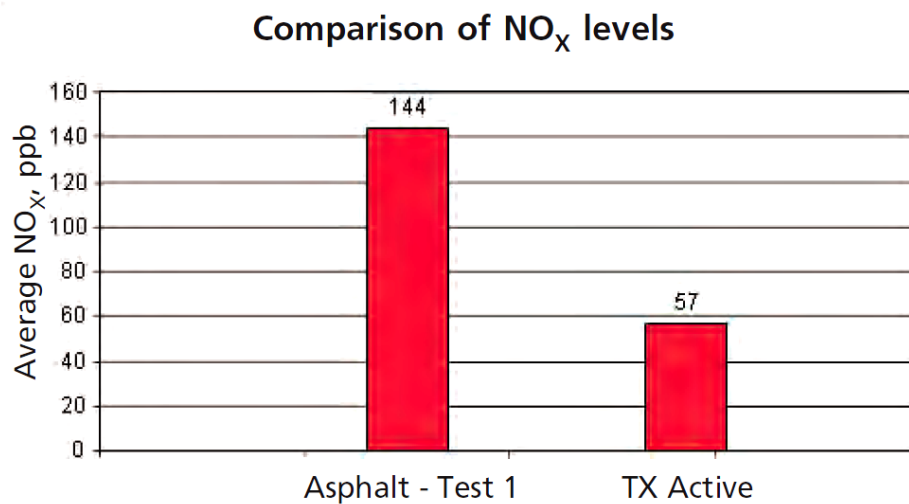


Σχήμα 33. Χάρτης μελετώμενης περιοχής Segrate [25].

Ένα λεπτό στρώμα φωτοδραστικού συνδετικού κονιάματος TX Active® με βάση το τσιμέντο, εφαρμόστηκε σε τμήμα ασφαλτικού οδοστρώματος μήκους 230 m και συνολικής επιφάνειας περίπου 7.000 m². Η συνέχεια της οδού Via Morandi προς τα βόρεια, η οποία διαθέτει ένα παραδοσιακό επεξεργασμένο ασφαλτικό πεζοδρόμιο, χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά για το πείραμα. Αυτό το πείραμα μπορεί να θεωρηθεί το πρώτο και το πιο

αξιοσημείωτο υπαίθριο πείραμα που έγινε ποτέ στον κόσμο για την αξιολόγηση των φωτοκαταλυτικών τσιμεντοειδών υλικών. Για να αξιολογηθεί η επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών, πραγματοποιήθηκαν πολλές δοκιμές από το Νοέμβριο του 2002 έως τον Ιούλιο του 2003 [25].

Με βάση τα καταγεγραμμένα δεδομένα, επιτεύχθηκε έως και 60% μείωση των NO_x σε σύγκριση με τη μη ερευνώμενη περιοχή, ανάλογα με την ένταση του φωτός, τον όγκο της κυκλοφορίας, καθώς και την ταχύτητα και την κατεύθυνση του ανέμου (Σχήμα 34). Τα καλύτερα αποτελέσματα λήφθηκαν το καλοκαίρι, με μια μέση φωτεινή ένταση περίπου 90.000 Lux, με ταχύτητα ανέμου περίπου 0,7 m/s, θερμοκρασία περιβάλλοντος 32 °C και 46% υγρασία [25].



Σχήμα 34. Σύγκριση μέσου όρου τιμής των NO_x [25].

Πίνακας 4. Λίστα βαθμολογίας του προϊόντος TX Aria σύμφωνα με το LEED [25].

Project checklist for TX Aria	
Sustainable Sites	
Credit 7.1 Heat Island Effect, Non-Roof	1
Credit 7.2 Heat Island Effect, Roof	1
Energy and Atmosphere	
Credit 1 Optimize Energy Performance	1 to 4
Materials and Resources	
Credit 4 Recycled Content	1 to 2
Credit 5 Regional Materials	1 to 2
Innovation and Design Process*	
Credit 1.1 Exceptional Performance, Heat Island Effect	1
Credit 1.2 Exceptional Performance, Pollution Abatement	1
Credit 1.3 Durability	1
Credit 1.4 Indoor Air Quality	1
Credit 2 LEED Accredited Professional	1
Total	10 to 15
*A total of 4 points may be earned in this category.	
CTLGroup Project No. 312076	

2.16 Εφαρμογές σε έργα

Το TiO_2 μετά την ανακάλυψη του από Ιάπωνες επιστήμονες, έχει ταξιδέψει σε όλο τον κόσμο και σε πολλά έργα, είτε πολιτιστικής κληρονομιάς, είτε σε κατοικίες που οι ιδιοκτήτες ήθελαν η κατασκευή τους να παραμείνει ως έχει, με πολύ λίγη συντήρηση.

Το υλικό που εφαρμόστηκε μετά την κατασκευή θα πρέπει να εφαρμοστεί ξανά σε πέντε (5) χρόνια γιατί θα έχει σχεδόν χάσει τις ιδιότητες του. Σε περίπτωση που το TiO_2 έχει ενσωματωθεί π.χ. στο σκυρόδεμα έχει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.

Μια εφαρμογή του έγινε σε ένα μικρό καλυμμένο εκκλησάκι που βρίσκεται στην κορυφή του roof garden του ξενοδοχείου Hyatt Regency στην Οσάκα, και χρησιμοποιείται για τις χριστιανικές γαμήλιες τελετές. Κατά την ημέρα, η καθαρή άσπρη μεμβράνη που το καλύπτει, σε συνδυασμό με το πράσινο του καλοδιατηρημένου γρασιδιού, δημιουργεί μια φρέσκια αντίθεση, ενώ το βράδυ γίνεται ένα φωτεινό λαμπερό γλυπτό. Στην λειτουργία του ως παρεκκλήσι για γάμους είναι απαραίτητο (Σχήμα 35) ώστε να φαίνεται πάντα καθαρό, τακτοποιημένο και λευκό, όπως είναι το κλασικό χρώμα των Χριστιανικών γάμων. Χωρίς την φωτοκαταλυτική αυτοκαθαριζόμενη επιφάνεια του, το λευκό χρώμα της μεμβράνης δεν θα είχε διάρκεια για μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς να χρειάζεται να καθαρίζεται τακτικά ή ακόμη και να αντικατασταθεί κατά διαστήματα [1].



Σχήμα 35. Αυτή η δομή της μεμβράνης στο Hyatt Regency στην Οσάκα, χρησιμοποιεί μια φωτοκαταλυτική διαυγή επικάλυψη με βάση TiO_2 , η οποία δημιουργεί αντιβακτηριδιακή δράση. (Ashby et al., 2009) [1].

Εκτός της ισχυρής αντιβακτηριδιακής, φωτοεπαγόμενης υδροφιλικότητας και φωτοκαταλυτικής ικανότητας του TiO_2 , η επικάλυψη του είναι άοσμη, άχρωμη και διάφανη στο γυμνό μάτι. Αυτό έκανε δυνατή τη χρήση του ακόμη και στη πυραμίδα του Λούβρου (Σχήμα 36).



Σχήμα 36. Η πυραμίδα του Λούβρου αποτελεί μια από τις πιο γνωστές εφαρμογές εξωτερικής επικάλυψης με διοξείδιο του τιτανίου [4].



Σχήμα 37. Το νέο γήπεδο ποδοσφαίρου στη Βραζιλία που φιλοξένησε το παγκοσμίο κυπέλλο 2014 Estádio Nacional, χρησιμοποιεί εμποτισμένη μεμβράνη με TiO_2 PTFE από fiberglass, για τη δομή της οροφής.

Μετά από δέκα χρόνια κατασκευής και πολιτικού διαλόγου, το Μουσείο Ara Pacis είναι τώρα το σπίτι ενός αρχαιολογικού αποκορυφώματος στη Ρώμη. Το Ara Pacis Augustae, ένας θυσιαστικός βωμός που εγκαινιάστηκε από τον ίδιο τον Αυτοκράτορα Αύγουστο, προβάλλει τα περιβαλλοντικά καθώς και αισθητικά ελλείμματα της προηγούμενης έπαυλης (pavilion) από το 1938 στην οποία φυλασσόταν παλαιότερα το μνημείο.

Ένα τριμερές κτιριακό συγκρότημα είχε δημιουργηθεί στις όχθες του ποταμού Τίβερη, του οποίου η αστική μορφή τώρα ταιριάζει με το ιστορικό κέντρο της Ρώμης, και το οποίο συνδέει την αρχαιότητα με τη σύγχρονη εποχή. Το συγκρότημα αποτελείται από μια γκαλερί με μια αστική πλατεία μπροστά, το κεντρικό κτίριο με τα εκθέματα, τις αίθουσες συνεδριάσεων και εστιατόριο, καθώς και άλλες περιοχές με χώρο για προσωρινές εκθέσεις, βιβλιοθήκη και γραφεία.

Στο «Pax Augusta», ενσωματώθηκε διαφανές τζάμι για να προστατεύεται από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους.

Το υπόλοιπο κτίριο (Σχήμα 38), χαρακτηρίζεται από μεγάλα τμήματα από τραβερτίνη, χαρακτηριστικό για τη Ρώμη, και οι επιφάνειες είναι επικαλυμμένες με λευκό χρώμα, όπως είναι το χαρακτηριστικό της αρχιτεκτονικής του Meier. Εδώ ένα αυτοκαθαριζόμενο επίχρισμα έχει αόρατα ενσωματωθεί στις λευκές επιφάνειες, για να εξασφαλιστεί η αντοχή του χρώματος τους. Σε αντίθετη περίπτωση, με την έντονη ρύπανσή της πόλης, οι επιφάνειες δεν θα είχαν πολλές πιθανότητες να παραμείνουν λευκές για μεγάλο χρονικό διάστημα [1].



Σχήμα 38. Lotusan, αυτοκαθαριζόμενη μπογιά (Lotus-Effect) Comune di Roma, Ρώμη, Ιταλία, από τον Richard Meier, 2006 [1].

Τα τρία γιγάντια πανιά της εκκλησίας Ιωβηλαίου, Parrocchia Dio Padre Misericordioso, στη Ρώμη (Ιταλία), φθάνουν μέχρι και 36m ύψος (Σχήμα 39), και δίνουν σε αυτή την εκκλησία και στο κοινοτικό κέντρο την αδιαμφισβήτητη εμφάνισή του.

Κατασκευασμένο από προκατασκευασμένα στοιχεία υψηλής πυκνότητας, το λευκό τους χρώμα επιτυγχάνεται με προσθήκη στο μίγμα, μάρμαρου Carrara και διοξείδιο του τιτανίου.

Το φωτοκαταλυτικό αυτοκαθαριζόμενο πρόσθετο, επιτρέπει στον αρχιτέκτονα να επιδείξει σήμα κατατεθέν του λευκού χρωματισμού σε ένα αστικό περιβάλλον, που χαρακτηρίζεται από υψηλή ρύπανση λόγω καυσαερίων των αυτοκινήτων.

Το κτίριο όχι μόνο παραμένει καθαρό, αλλά η μεγάλη επιφάνεια των πανιών βοηθά επίσης στην καταπολέμηση της ρύπανσης, μειώνοντας αισθητά την ποσότητα από πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) και NOx στον αέρα [1].



Σχήμα 39. Εκκλησία Ιωβηλαίου, Parrocchia Dio Padre Misericordioso, Ρώμη (Ιταλία) [1].

Οι επιστρώσεις ενάντια στο γκράφιτι, οι οποίες εφαρμόζονται σε επιφάνειες για να μειωθεί η προσκόλληση από γκράφιτι, υπάρχουν στην αγορά εδώ και αρκετό καιρό, αλλά έχουν δύο βασικά μειονεκτήματα: η προστατευτική επίστρωση δεν μπορεί να αφαιρεθεί και στο υλικό που εφαρμόζεται, είναι στεγανοποιημένο και ως εκ τούτου χάνει τη διαπερατότητά του. Μια λειτουργία αντι-γκράφιτι προορίζεται ως προληπτικό μέτρο για την αποφυγή αντιαισθητικών γκράφιτι σε κτίρια ή κατασκευές όπως ηχοπετάσματα, τοίχους και βάθρα των γεφυρών. Είναι

επίσης δυνατόν να εφαρμοστούν και σε νέες κατασκευές, καθώς και σε συντηρήσεις παλαιών κατασκευών. Οι κατασκευαστές επιστρώσεων και σπρέι, οχυρώνονται σε μια συνεχιζόμενη μάχη, από τη μια πλευρά να αναπτύξουν ανθεκτικές επιφάνειες στο γκράφιτι και από την άλλη να αναπτύξουν σπρέι που κολλάνε πιο αποτελεσματικά. Τα σπρέι είναι ως εκ τούτου, συνήθως χημικώς επιθετικά. Ένα νέο μέσο στη μάχη για την προστασία του υπάρχοντος κτιρίου, προσφέρεται από τις επιστρώσεις αντι-γκράφιτι που κάνουν χρήση της νανοτεχνολογίας. Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά και χρησιμοποιούνται για να κάνουν τα οικοδομικά υλικά υδαταπωθητικά. Οι εξαιρετικά υδρόφοβες ιδιότητές τους σημαίνει ότι τα γκράφιτι μπορούν να αφαιρεθούν πιο εύκολα με τα κατάλληλα απορρυπαντικά. Ακόμη και πορώδη και υψηλά απορροφητικά υλικά όπως τούβλα, ψαμμίτης ασβέστης, τσιμέντο και άλλα παρόμοια υλικά, μπορούν να προστατεύονται αποτελεσματικά με τη χρήση τέτοιων επικαλύψεων με βάση τα νανοϋλικά. Αν και η επικάλυψη είναι ουσιαστικά ένας εμποτισμός, σε αντίθεση με άλλα συστήματα δεν κλείνει τους πόρους του υλικού, επιτρέποντας στο υλικό να διατηρεί τη διαπερατότητα των υδρατμών. Καθώς το υλικό παραμένει διαπερατό, η πιθανή ζημιά που προκύπτει από την υγρασία αποφεύγεται. Οι εξαιρετικά λεπτές επιστρώσεις νανοϋλικών ευθυγραμμίζουν τους τριχοειδείς πόρους χωρίς να τους κλείνουν. Πιο πυκνά υλικά όπως συμπιεσμένο σκυρόδεμα, γενικά απαιτούν λιγότερο υλικό επικάλυψης.

Η επίδραση του εμποτισμένου επιχρίσματος είναι ένα αποτέλεσμα από πολλές στρώσεις μορίων. Εντός της επικάλυψης, η αυτο-διοργάνωση των μορίων που περιέχει, εξασφαλίζει ότι αυτά κατανέμονται ομοιόμορφα και έχουν τον ίδιο προσανατολισμό. Το ανώτερο στρώμα πληροί μια υδρόφοβη λειτουργία, με σημαντικά μειωμένη επιφανειακή τάση και μοριακή έλξη. Το κατώτερο στρώμα εξασφαλίζει ότι το σύνολο της επικάλυψης προσκολλάται στο υπόστρωμα που εφαρμόζεται.

Αυτό το στρώμα δεν είναι αναστρέψιμο, δηλαδή μόλις εφαρμοστεί τουλάχιστον εντός των πόρων, δεν μπορεί να αφαιρεθεί. Σε αντίθεση με άλλα συστήματα επίστρωσης (sacrificial coating systems), με βάση τα νανοϋλικά, η επίστρωση αντι-γκράφιτι είναι μόνιμη, παραμένοντας στη θέση της ακόμα και αν το γκράφιτι έπρεπε να αφαιρεθεί κατ'επανάληψη. Ορισμένες επιστρώσεις είναι απαραίτητο να ανανεώνονται κάθε μερικές φορές όταν αφαιρείται το γκράφιτι. Τέτοια συστήματα χρησιμοποιούνται επίσης και σε άλλες περιοχές εφαρμογής, για παράδειγμα, στην κατασκευή των δρόμων και των μεταφορών, η BAST (Federal Highway Agency) στη Γερμανία απαριθμεί ήδη τα νανο-επιχρίσματα ως ένα μόνιμο σύστημα αντι-γκράφιτι [1].



Σχήμα 40. Ιστορικό μνημείο όπως το η πύλη του Βρανδεμβούργου στο Βερολίνο προστατεύεται με επίστρωση αντι-γκράφιτι [1].

Το κτίριο μιας εταιρείας σχεδιασμού φωτισμού στην Κροατία, είναι σαφώς ορατό στο περιβάλλον λόγω της εξωφρενικής γλυπτικής μορφής του και της μονολιθικής λευκής κυβικής διάταξης με επικάλυψη, η οποία φαίνεται απλή, αλλά δεν είναι συνηθισμένη. Τα παράθυρα φαίνεται να διαχωρίζονται από τον όγκο του κτιρίου, ενώ οι χοντροί τοίχοι και η κρεμαστή γέφυρα μοιάζει με θόλο εισόδου, που θυμίζει φρούριο. Το λευκό κυριαρχεί στους εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους και είναι το μοναδικό χρώμα όλων των επιφανειών. Η ένταση των καθαρών λευκών επιφανειών, προστατεύονται από ακαθαρσίες με τη βοήθεια μιας επικάλυψης πρόσοψης, Lotus-Effect. Οι ακαθαρσίες απλά ξεπλένονται από την τραχιά επιφάνεια, μαζί με τη βροχή. Η λειτουργία αυτοκαθαρισμού θα πρέπει διαρκέσει για τουλάχιστον πέντε χρόνια, χωρίς να χρειαστεί να ανανεωθεί [1].



Σχήμα 41. Εμπορικό κτίριο στην Pula (Κροατία) [1].

Η εισαγωγή των δύο νέων ενδιάμεσων κτιρίων, το κτίριο της τράπεζας Sparkasse και το πολυκατάστημα Miinstertor, παρέχει τον καλύτερο ορισμό του περιβάλλοντα αστικού χώρου. Το Sparkasse αποτελείται από δύο τεμνόμενους όγκους οι οποίοι συναντιούνται για να σχηματίσουν ένα τζάμι υποδοχής απέναντι από το δημαρχείο της πόλης. Για το λόγο αυτό, οι επιφάνειες σκυροδέματος έχουν επικαλυφθεί με μια επίστρωση νανοκλίμακας υψηλής τεχνολογίας. Τέτοιες επιφάνειες για απώθηση ακαθαρσιών από γκράφιτι, είναι κατάλληλες για χρήση σε αστικά περιβάλλοντα, όπου η πιθανότητα για ανεπιθύμητη μόλυνση είναι ιδιαίτερα μεγάλη. Ως αποτέλεσμα, μπορούν να αποφευχθούν οι αντιαισθητικές ζημιές στα κτίρια [1].



Σχήμα 42. Νέο κέντρο Ulm στο Ulm, Γερμανία [1].

Η χρήση των στερεών πλινθοδομών τοιχοποιίας, των μη επεξεργασμένων ανακυκλωμένων κεραμιδιών, το επίχρισμα των εσωτερικών χώρων και τελευταίο αλλά όχι λιγότερο σημαντικό, τα εντυπωσιακά διακοσμητικά γραφικά τούβλα που αντανακλούν την παράδοση της χειροτεχνίας. Στην πρόσοψη, η μη κανονικότητα των χειροποίητων κατασκευών, δεσμεύονται μέσα σε ένα γεωμετρικό μοτίβο.

Η πρόσοψη δημιουργεί ένα παιχνίδι σκιάς και επικαλύπτεται με ένα παραδοσιακό πολτό γύψου, στο οποίο έχει αναμιχθεί ένα αυτοκαθαριζόμενο χρώμα Lotus-Effect. Τα τυπικά προεξέχοντα γείσα είναι κάπως προβληματικά για το Lotus-Effect, δεδομένου ότι προστατεύουν την πρόσοψη από το νερό της βροχής. Στην περίπτωση αυτή έχουν παραλειφθεί, έτσι ώστε η λειτουργία του αυτοκαθαρισμού του χρώματος να μπορεί να λειτουργήσει ομοίμορφα [1].



Σχήμα 43. Ιδιωτική κατοικία στο Aggstall, Γερμανία [1].

2.18 Εφαρμογή

Η εφαρμογή νανοσύνθετων χρωστικών (nano-composite pigments), όπως είναι τα οξειδία του σιδήρου και το διοξείδιο του τιτανίου ενισχύουν σημαντικά την αντίσταση της βαφής έναντι των υπεριωδών ακτινών του ήλιου που προκαλούν τη σταδιακή αποδόμηση του πολυμερούς συμπλέγματος της εφαρμοσμένης βαφής. Η αποδόμηση αυτή οδηγεί κυρίως στη φθορά μιας βαφής. Η συγκεκριμένη εφαρμογή αποτέλεσε μια από τις πρώτες χρήσεις της νανοτεχνολογίας στη βιομηχανία χρωμάτων και βαφών και ειδικότερα στην παραγωγή βερνικιών. Η παραγωγή βαφών αντιγραφίτη έχει ενισχυθεί σημαντικά με την εισαγωγή ανόργανων ενώσεων νανο-πυριτίου, οι οποίες αποτρέπουν αποτελεσματικότερα την εισχώρηση διαφόρων σπρέι και άλλων ρυπαντικών ουσιών στην επιφάνεια της εφαρμοσμένης βαφής.

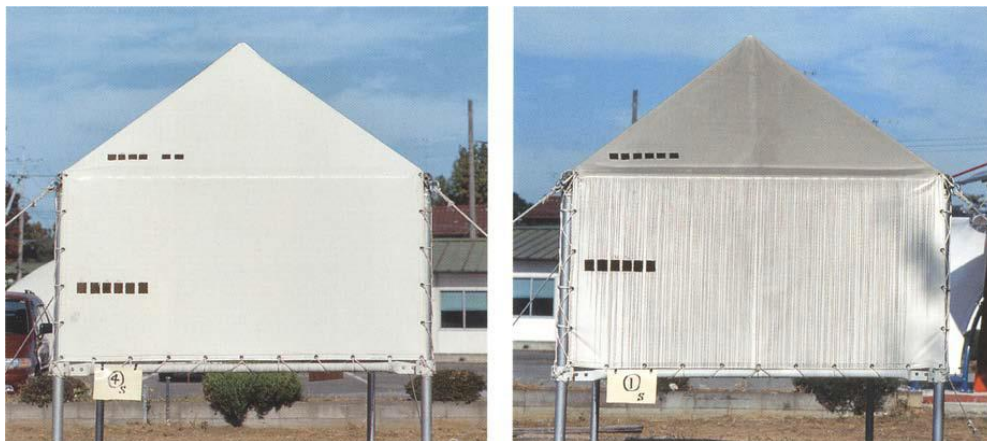
Η εξουδετέρωση του φωτοχημικού νέφους σε μεγάλες πόλεις αποτέλεσε και αποτελεί ένα από τα πεδία εφαρμογής της νανοτεχνολογίας. Η οργανική ρύπανση και άλλες ρυπογόνες ουσίες οι οποίες δημιουργούνται κυρίως από το φωτοχημικό νέφος σε επιφάνειες κτιρίων εξουδετερώνονται με φυσικό τρόπο (βιοαποικοδόμηση) με την εφαρμογή νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου στη μορφή του ανατάση. Υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός, κυρίως υπό τις υπεριώδεις ακτίνες, τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου, ως τεχνητοί φωτοκαταλύτες, διεγείρονται επιταχύνοντας τη διάσπαση ρυπογόνων ουσιών, σκόνης και βρωμιάς από την επιστρωμένη επιφάνεια του τοίχου. Η διάσπαση βασίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίων (από το νερό), οι οποίες ως ισχυρά οξειδωτικά μέσα αντιδρούν με όλες τις βλαβερές οργανικές ενώσεις αποσπώντας τους υδρογόνο και μετατρέποντάς τις σε υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες μετατρέπονται, με θερμικές οξειδωτικές αντιδράσεις, σε ανόργανα άλατα και νερό εγκαταλείποντας την επιστρωμένη επιφάνεια του τοίχου. Η δράση αυτή είναι γνωστή και ως φωτοκαταλυτικό φαινόμενο.

Αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες με τη χρήση της νανοτεχνολογίας επιτυγχάνονται επίσης και με το φαινόμενο Lotus και τη δημιουργία υδροφοβικών επιφανειών. Μια ειδικά τροποποιημένη δομημένη νανοεπιφάνεια, αποτελούμενη κυρίως από νανοσύνθετα σιλανίου, εμποδίζει την προσκόλληση βρωμιάς και σκόνης, που «πλένονται» από την επιστρωμένη επιφάνεια με σταγόνες νερού υπό συγκεκριμένη γωνία. Βασικό μειονέκτημα της εφαρμογής αυτής είναι οι μειωμένες αντοχές στη μηχανική καταπόνηση. Στον τομέα της εξοικονόμησης ενέργειας η χρήση της νανοτεχνολογίας γίνεται ολοένα και πιο επιτακτική. Για τον σκοπό

αυτό εφαρμόζονται ανόργανα νανοϋλικά σε βαφές, τα οποία μειώνουν σημαντικά τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ αυξάνοντας ταυτόχρονα τη θερμική αντίσταση και ανακλαστικότητα. Ενεργειακές μελέτες που έχουν διεξαχθεί σε κτιριακά συμπλέγματα επικαλυμμένα με νανοβαφές δείχνουν μείωση στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας κατά 30%.

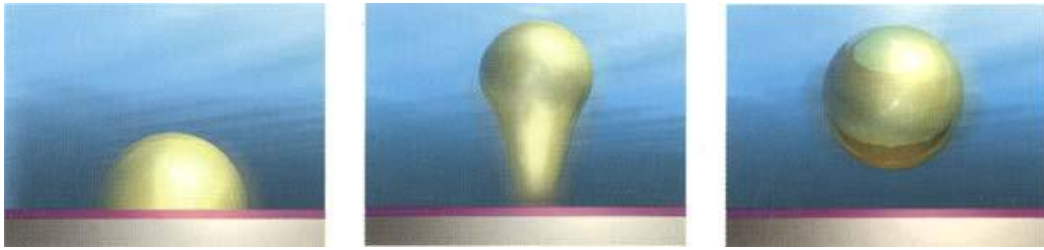
2.19 Λειτουργία αυτοκαθαρισμού - φωτοκατάλυση

Η ανακάλυψη της φωτοεπαγόμενης υδροφιλικότητας έχει διευρύνει σημαντικά το εύρος εφαρμογής των επικαλυμμένων υλικών με TiO_2 . Δηλαδή, οι προσροφημένοι λεκέδες στην επιφάνεια του TiO_2 μπορούν εύκολα να εκπλυθούν με νερό, επειδή το νερό απορροφάται μεταξύ του λεκέ και της εξαιρετικά υδρόφιλης επιφάνειας του TiO_2 . Με άλλα λόγια, αυτό έχει αφαιρέσει τον περιορισμό της λειτουργίας καθαρισμού της φωτοκατάλυσης του TiO_2 , δηλαδή, η λειτουργία περιορίζεται από τον αριθμό των φωτονίων. Ακόμα κι αν ο αριθμός των φωτονίων δεν είναι επαρκής για να αποσυντεθούν οι προσροφημένοι λεκέδες, η επιφάνεια διατηρείται καθαρή όταν σε αυτή παρέχεται νερό. Έτσι, τα υλικά επικαλυμμένα με TiO_2 που χρησιμοποιούνται σε εξωτερικούς χώρους που εκτίθενται σε βροχή, δείχνουν μια πολύ αποτελεσματική λειτουργία αυτοκαθαρισμού, δηλαδή, οι λεκέδες αποσυντίθενται εν μέρει, με τη συμβατική φωτοκαταλυτική αντίδραση καθώς και πλένονται νερό της βροχής. Τέτοια υλικά, τα οποία ονομάζονται φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά, π.χ., εξωτερικά πλακίδια, γυαλί, τοίχοι αλουμινίου και ύφασμα PVC (Σχήμα 44), έχουν ήδη αρχίσει να εμπορευματοποιούνται. Για παράδειγμα, στο κτίριο του τερματικού σταθμού του Διεθνούς Αεροδρομίου Chubu που άνοιξε το 2005, εγκαταστάθηκε φωτοκαταλυτικό εξωτερικό γυαλί με επιφάνεια 20.000m^2 [7].

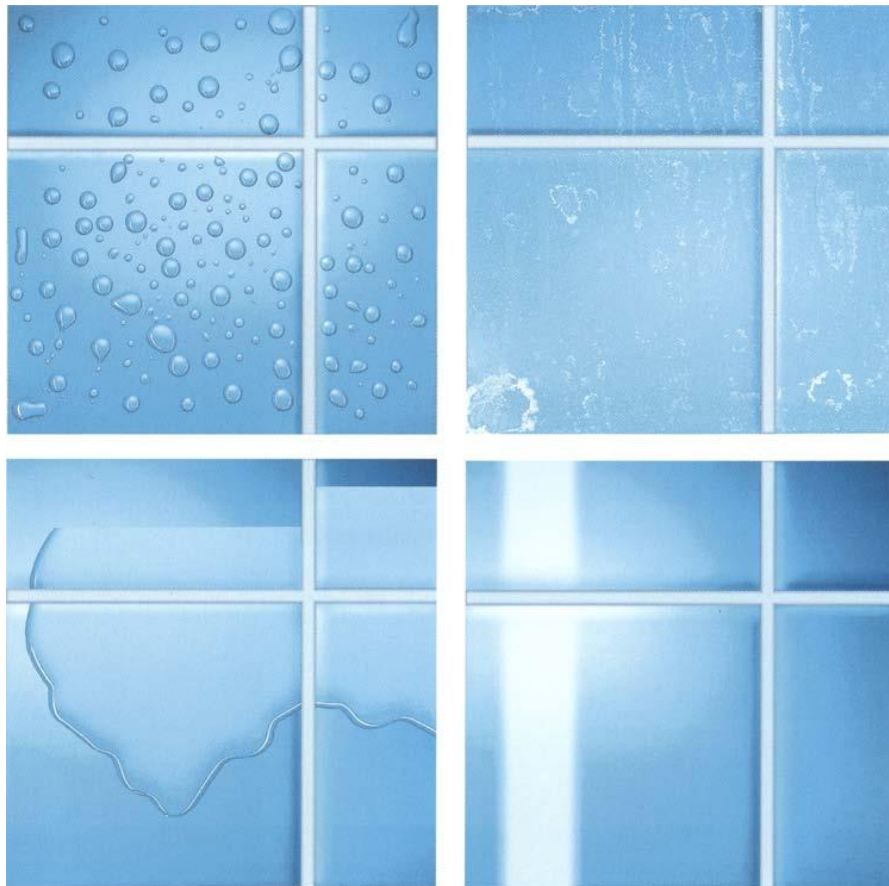


Σχήμα 44. Συμβατικό υλικό τέντας (αριστερά) και επικαλυμμένο υλικό τέντας με TiO_2 (δεξιά) [7].

Ο φωτοκαταλυτικός αποκαθαρισμός είναι ίσως η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη νανολειτουργία στον κατασκευαστικό τομέα, με την Ιαπωνία να οδηγεί τον τομέα. Υπάρχουν πολυάριθμα κτίρια όλων των μεγεθών σε όλο τον κόσμο, που κάνουν χρήση αυτής της λειτουργίας. Η κύρια δράση της είναι ότι μειώνει σημαντικά την έκταση προσκόλλησης των ακαθαρσιών στις επιφάνειες. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ο όρος «αποκαθαρισμός» σε αυτό το πλαίσιο είναι παραπλανητικός και δεν σημαίνει, όπως συνήθως θεωρείται, ότι μια επιφάνεια δεν χρειάζεται να καθαριστεί καθόλου. Το διάστημα μεταξύ των κύκλων καθαρισμού μπορεί, ωστόσο, να επεκταθεί σημαντικά, γεγονός που είναι ιδιαίτερα σημαντικό στο πλαίσιο της διαχείρισης εγκαταστάσεων. Απαιτούνται λιγότερα απορρυπαντικά, με αποτέλεσμα μικρότερη περιβαλλοντική ρύπανση και λιγότερη φθορά των υλικών. Ομοίως οι μειωμένοι κύκλοι καθαρισμού, οδηγούν σε εξοικονόμηση δαπανών προσωπικού και το γεγονός ότι ο ρύπος προσκολλάται λιγότερο σημαίνει ότι είναι επίσης ευκολότερο να αφαιρεθεί. Σε γενικές γραμμές, ο φωτοκαταλυτικός αυτοκαθαρισμός είναι μια λύση χωρίς προβλήματα που απαιτεί ελάχιστη συντήρηση. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα είναι ότι βελτιώνεται η μετάδοση του φωτός σε γυάλινες και διάφανες μεμβράνες, καθώς το φως της ημέρας αποκρύπτεται λιγότερο στην επιφάνεια που έχει βρωμιά και λίπη. Το κόστος της ενέργειας για φωτισμό μπορεί να μειωθεί αναλόγως. Για να λειτουργήσει, είναι απαραίτητη η παρουσία του υπεριώδους φωτός, του οξυγόνου και της υγρασίας του αέρα. Το επίπεδο του υπεριώδους φωτός που υπάρχει στο κανονικό φως της ημέρας είναι επαρκές, για να ενεργοποιηθεί η φωτοκαταλυτική αντίδραση. Η οργανική βρωμιά στην επιφάνεια ενός υλικού αποσυντίθεται με τη βοήθεια ενός καταλύτη - συνήθως διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2 , και το ιδιαίτερα δραστικό παράγωγο του ανατάση). Η διάσταση νανοκλίμακας του TiO_2 το καθιστά ένα ιδιαίτερα δραστικό καταλύτη, επιταχύνοντας γρήγορα την διαδικασία αποσύνθεσης, χωρίς να χρησιμοποιηθεί και έτσι ώστε το αποτέλεσμα είναι μόνιμο. Από την ανακάλυψη του TiO_2 το 1821, επίσης γνωστό ως λευκό τιτάνιο, έχει χρησιμοποιηθεί σε όλα τα είδη των προϊόντων που προέρχονται από τα απορρυπαντικά ρούχων. Η ευημερία ενός πολιτισμού μπορεί να μετρηθεί από την κατανάλωση του TiO_2 . Σε διάσταση νανοκλίμακας, το τιτάνιο δεν εμφανίζεται πλέον λευκό, αλλά σχεδόν διαφανές (λόγω μεγέθους και υπόλευκου χρώματος) [7].



Σχήμα 45. Λάδι και λιπαρές ουσίες αποκολλώνται από την επιφάνεια TiO_2 [1].



Σχήμα 46. Υδρόφοβες επιφάνειες είναι ανθεκτικές έναντι σε έλαια και λίπη. Πριν και μετά: Από τα συμβατικά κεραμικά, το νερό σχηματίζει σταγονίδια που στεγνώνουν αφήνοντας πίσω αποθέσεις ακαθαρσιών. Στις υδρόφιλες επιφάνειες των φωτοκαταλυτικών κεραμιδιών, το νερό σχηματίζει μια λωρίδα που εκρέει και παρασύροντας μαζί της οποιοδήποτε χαλαρά υπολείμματα βρωμιάς [1].

Η παραγωγή των επιφανειών αυτοκαθαρισμού χρησιμοποιώντας φωτοκατάλυση προέρχεται από την Ιαπωνία. Το 1967, η φωτοκαταλυτική ιδιότητα του διοξειδίου του τιτανίου ανακαλύφθηκε από τον Akira Fujishima στο Πανεπιστήμιο του Τόκιο. Μαζί με τον

καθηγητή του, έδωσαν στη δημοσιότητα μελέτη σχετικά με αυτό το φαινόμενο με τίτλο "Honda-Fujishima Effect". Το πρώτο αυτοκαθαριζόμενο σπίτι ήταν φυσικά το ίδιο το σπίτι του Fujishima.

Εκτός από τον καταλύτη, η συνιστώσα του φωτός UV, με μήκος κύματος μικρότερο από 390 nm, θεωρείται απαραίτητη για να συμβεί η αντίδραση και η ένταση του παίζει σημαντικό ρόλο. Ως εκ τούτου, οι φωτοκαταλυτικές αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες είναι γενικά πιο αποτελεσματικές σε εξωτερικούς χώρους από ότι σε εσωτερικούς χώρους. Η μέθοδος αυτή είναι προορισμένη, για χρήση σε προσόψεις κτιρίων.

Οι υδρόφιλες ιδιότητες του TiO_2 ανακαλύφθηκαν πολύ αργότερα. Λόγω της αυξημένης επιφανειακής ενέργειας τους, οι εν λόγω επιφάνειες είναι υδρόφιλες (υδατο-ελκυόμενες), που σημαίνει ότι το νερό απομακρύνεται από οποιαδήποτε κεκλιμένη επιφάνεια σαν λωρίδα και όχι σε σταγονίδια [1].

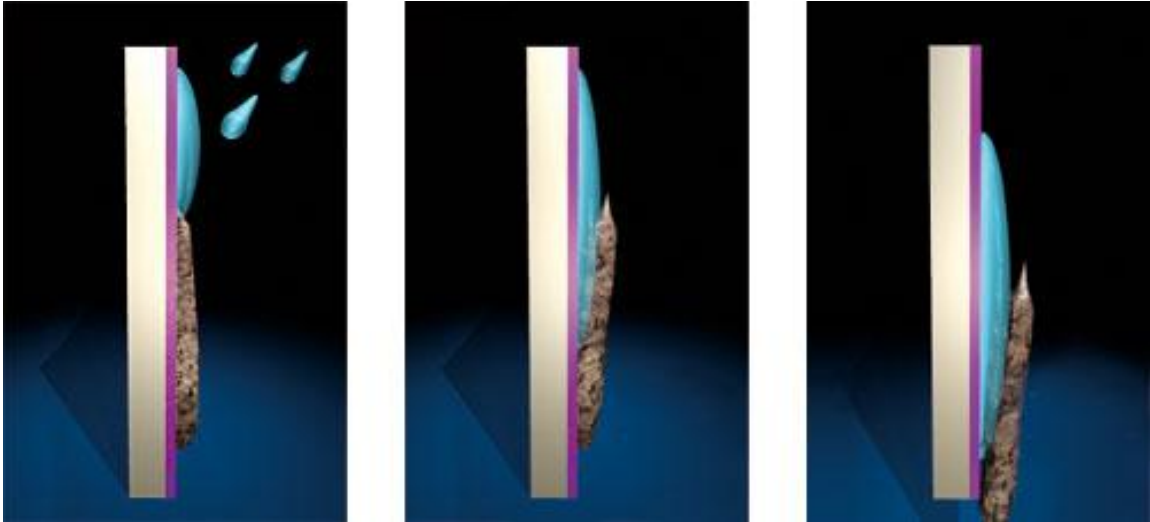
Σε σύγκριση με επιφάνειες όπως του Lotus-Effect, αυτή η επικάλυψη είναι διαφανής και μπορεί να εφαρμοστεί αόρατα σε γυαλί. Οι φωτοκαταλυτικές επιφανειακές επικαλύψεις, εφαρμόζονται συχνά σε πάνελ προσόψεων από γυαλί ή κεραμικά ή σε μεμβράνες.

Δεδομένου ότι το φαινόμενο του αυτοκαθαρισμού δεν λειτουργεί χωρίς νερό, τα γείσα πρέπει να είναι σχεδιασμένα έτσι ώστε να μην εμποδίζουν το νερό της βροχής ή τη δροσιά να φθάσει στην πρόσοψη. Είναι επίσης απαραίτητο στους υαλοπίνακες να απέχουν από τη χρήση των μονωτικών και στεγνωτικών υλικών με βάση το πυρίτιο, καθώς τα έλαια που μεταφέρονται στο γυαλί είναι ασύμβατα με την επίστρωση της επιφάνειας, καθιστώντας το μερικώς υδροφοβικό και αυτό οδηγεί σε άσχημες ραβδώσεις [1].



Σχήμα 47. Η υδροφοβική επιφάνεια ξεπλένεται από το νερό και έτσι μπορεί εύκολα να σκουπιστεί [1].

Σε συνδυασμό με τις φωτοκαταλυτικές επιστρώσεις, στεγανωτικά υλικά με βάση το πυρίτιο δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται. Ομοίως, η επαφή με οποιοδήποτε είδος της γραμμής που σχηματίζονται από απορρυπαντικά (π.χ. επιστρώσεις υψηλής γυαλάδας) πρέπει επίσης να αποφεύγονται [1].



Σχήμα 48. Με επικάλυψη από TiO_2 , η βρωμιά ξεπλένεται από το νερό και έτσι μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί [1].

2.20 Φωτοκαταλυτική αποσύνθεση των ρύπων

Τα επικαλυμμένα υλικά με TiO_2 , που πρακτικά χρησιμοποιούνταν μέχρι τώρα, έχουν ταυτιστεί με αυτοκαθαριστικές, αντιβακτηριδιακές ή/και αντιθολωτικές λειτουργίες με βάση την αντίδραση φωτοεπαγόμενης αποσύνθεσης και φωτοεπαγόμενης υδροφιλικότητας. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι αυτές οι λειτουργίες επιτυγχάνονται χωρίς τη χρήση χημικών ουσιών, αλλά με μόνο το φως του ήλιου και της βροχής. Επομένως, αυτά τα επικαλυμμένα υλικά με TiO_2 , μπορούν να χαρακτηρισθούν ως φιλικά προς το περιβάλλον. Σε αυτή την ενότητα, θα φανούν οι περαιτέρω εφαρμογές φωτοκατάλυσης του TiO_2 , η οποίες μπορούν να συμβάλουν ενεργά στη διατήρηση του περιβάλλοντος ή/και στη βελτίωση τεχνολογιών [7].

Η ρύπανση του περιβάλλοντος, συμπεριλαμβανομένου του νερού, του αέρα και του εδάφους, γίνεται όλο και πιο σοβαρό πρόβλημα σήμερα. Έχουν υπάρξει πολλές αναφορές που στοχεύουν στην εφαρμογή της φωτοκατάλυσης TiO_2 για απορρύπανση από το 1970. Ωστόσο, ο καθαρισμός των τρισδιάστατων χώρων από φωτοκατάλυση είναι πολύ πιο δύσκολος από ότι της δισδιάστατης επιφάνειας των δομικών υλικών, που οφείλεται στους ακόλουθους δύο λόγους. Το ένα είναι ότι οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις είναι αντιδράσεις επιφανείας και έτσι τα αντιδρώντα, θα πρέπει να δεσμεύονται από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Το άλλο είναι ότι το συνολικό ποσοστό του αντιδρώντος, είναι σε γενικές γραμμές, υψηλότερο σε τρισδιάστατο χώρο παρά σε μια δισδιάστατη επιφάνεια, υποδεικνύοντας ότι είναι απαραίτητη, η πολύ πιο έντονη ενέργεια, για τον καθαρισμό του τρισδιάστατου χώρου. Ως εκ τούτου, δεν έχουν επιτευχθεί πρακτικές τεχνολογίες σε αυτόν τον τομέα. Ωστόσο, έχουν καταφέρει πρόσφατα να κατασκευάσουν πρακτικά συστήματα καθαρισμού, για τα λύματα από τη γεωργία και το έδαφος που ρυπαίνεται από πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs). Τα συστήματα αυτά βασίζονται στη φωτοκατάλυση TiO_2 και χρησιμοποιούν μόνο ηλιακό φως.

Σημαντικές επιτυχίες είναι (1) η αξιοποίηση των σκονών νανομεγέθους του φωτοκαταλύτη TiO_2 που διασκορπίζονται σε υποστρώματα με εξαιρετικά μεγάλες επιφάνειες, και (2) η ευρεία διάδοση τους στο έδαφος, για την συλλογή της ηλιακής ακτινοβολίας. Επειδή οι συγκεντρώσεις των περιβαλλοντικών ρύπων σε γενικές γραμμές είναι χαμηλές, το υπεριώδες φως που περιέχεται στο ηλιακό φως είναι αρκετά ισχυρό ώστε να τους αποσυνθέσει με φωτοκατάλυση TiO_2 , αν φυσικά μπορεί το φως να συγκεντρωθεί, από μια ευρεία περιοχή [7].

2.20.1 Καθαρισμός των λυμάτων που απορρέουν από την απολύμανση φλοιών ρυζιού

Οι λύσεις απολύμανσης για φλοιούς ρυζιού (για να σταματήσει η εξάπλωση των ασθενειών των φυτών) περιέχουν υψηλή συγκέντρωση γεωργικών χημικών ουσιών. Τα αντίστοιχα λύματα απορρίπτονται κυρίως με απόχυση πάνω στο έδαφος, η οποία προκαλεί ρύπανση του εδάφους. Η ποσότητα απολύμανσης των λυμάτων από φλοιούς ρυζιού ανέρχεται για παράδειγμα, σε περίπου 500.000 μετρικούς τόνους/έτος στην Ιαπωνία. Ένα τέτοιο πρόβλημα θα μπορούσε επίσης να γίνει πολύ πιο σοβαρό, στις αναπτυσσόμενες χώρες. Οι ερευνητές ανέπτυξαν ένα στρώμα υαλοβάμβακα με μεγάλη επιφάνεια, όπου εναποτέθηκαν φωτοδραστικά νανοσωματίδια TiO_2 και απόδειξαν ότι το διάλυμα των λυμάτων καθαρίζεται εύκολα χρησιμοποιώντας το φωτοκαταλυτικό στρώμα, απλά τοποθετώντας το κάτω από το ηλιακό φως [7].

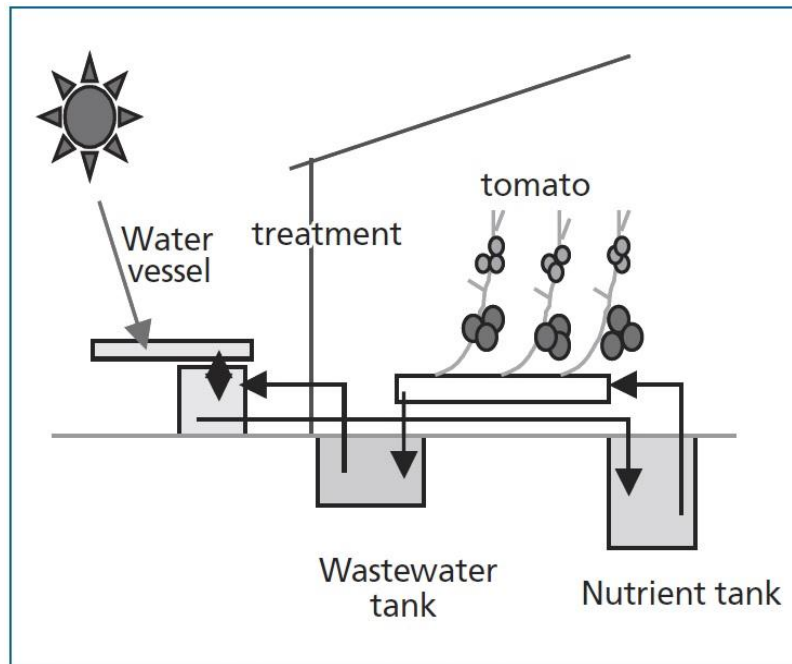
Η μέθοδος επεξεργασίας είναι πολύ απλή, δηλαδή, τα λύματα χύνονται σε στρώματα, που έχουν απλωθεί στο έδαφος σε μεγάλη έκταση. Παρατηρήθηκε ότι οι γεωργικές χημικές ουσίες είχαν πλήρως αποσυντεθεί υπό το φως του ήλιου μέσα σε λίγες ημέρες. Είναι εκπληκτικό ότι οι αρχικές τιμές του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) από αρκετές εκατοντάδες έως και χιλιάδες ppm, μειώθηκαν σχεδόν σε μηδέν, σε μια εβδομάδα. Αυτό θα μπορούσε να είναι μια από τις απλούστερες και ευκολότερες περιβαλλοντικές τεχνολογίες καθαρισμού [7].

2.20.2 Επεξεργασία νερού του υδροπονικού συστήματος καλλιέργειας

Οι περισσότερες από τις εγκαταστάσεις υδροπονικής καλλιέργειας υιοθετούν συστήματα run-to-waste (σε αντίθεση με την ανακυκλοφορία). Το θρεπτικό διάλυμα περιέχει υψηλή συγκέντρωση αζώτου και φωσφόρου, και ως εκ τούτου, τα λύματα προκαλούν ρύπανση του εδάφους. Από την άποψη των περιβαλλοντικών προβλημάτων, είναι επιθυμητή η ανακύκλωση των θρεπτικών διαλυμάτων. Ωστόσο, οι οργανικές προσμείξεις που συσσωρεύονται στο διάλυμα αναστέλλουν την ανάπτυξη των φυτών. Οι K. Hashimoto et. al κατάφεραν να κατασκευάσουν ένα σύστημα ανακύκλωσης σε υδροπονικό σύστημα καλλιέργειας ντομάτας, χρησιμοποιώντας φωτοκατάλυση με TiO_2 και ηλιακό φως.

Το σύστημα που απεικονίζεται στο Σχήμα 49 αναπαριστά την όλη διαδικασία. Τα λύματα από την καλλιέργεια υδροπονικής ντομάτας με περιοχή φύτευσης περίπου 80 m^3 , εισάγονται σε ένα ρηχό δοχείο σε επιφάνεια 4 m^2 και με βάθος 10cm, στο οποίο τοποθετούνται πορώδεις

κεραμικές πλάκες επικαλυμμένες με φωτοκαταλυτικά νανοσωματίδια TiO_2 . Οι οργανικές προσμείξεις στα λύματα αποσυνθέτονται εύκολα υπό ηλιακό φως, αλλά όχι οι ενώσεις που περιέχουν θρεπτικό άζωτο, φωσφόρο και κάλιο, επειδή αυτά τα συστατικά υπήρχαν στις περισσότερες οξειδωμένες μορφές τους, ως NO_3^- , PO_4^{3-} και K^+ , στο θρεπτικό διάλυμα. Ως εκ τούτου, το σύστημα αυτό αναμένεται επίσης να χρησιμεύσει ως μια τεχνολογία εξοικονόμησης θρεπτικών συστατικών [7].



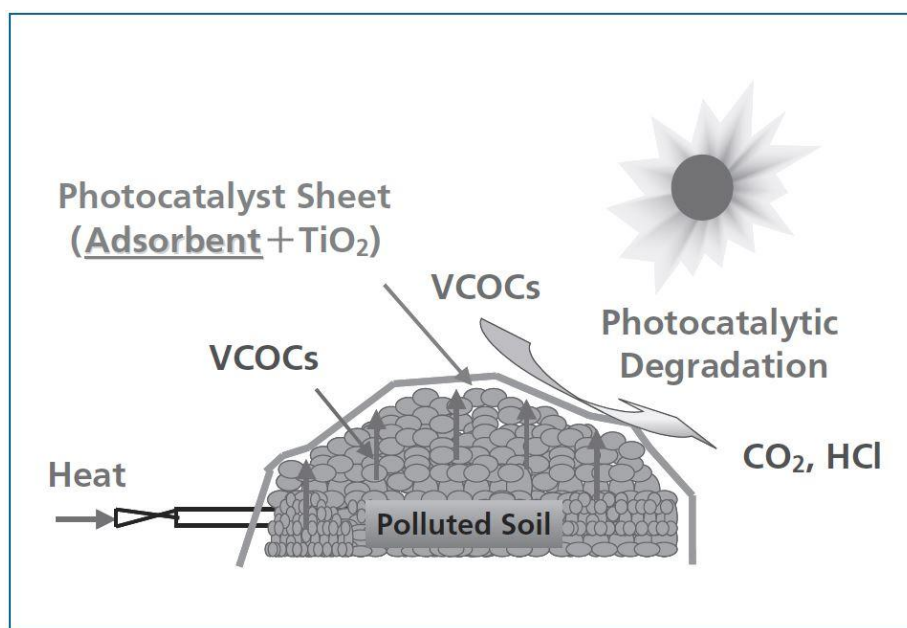
Σχήμα 49. Νέο φωτοκαταλυτικό σύστημα ανακύκλωσης του νερού υδροπονικής καλλιέργειας της ντομάτας [7].

2.20.3 Επεξεργασία μολυσμένου εδάφους με VOC

Πτητικές χλωριωμένες οργανικές ενώσεις (VOCs), όπως το τριχλωροαιθυλένιο και τετραχλωροαιθυλένιο, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως διαλύτες για το στεγνό καθάρισμα των ρούχων και το πλύσιμο των ημιαγωγών. Είχαν διατεθεί από τα μέσα της δεκαετίας του 1980, προκαλώντας μόλυνση του εδάφους και των υπόγειων υδάτων. Αυτοί οι τύποι της ρύπανσης εμπεριέχουν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, επειδή οι καρκινογόνες και τοξικές χημικές ουσίες είχαν απορριφθεί. Η πιο κοινή μέθοδος για την απολύμανση του μολυσμένου εδάφους, είναι είτε η απλή αντικατάσταση του με καθαρό χόμα ή η θέρμανση του εδάφους για την εξάτμιση των πτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα.

Είναι προφανές ότι αυτές οι μέθοδοι δεν καθαρίζουν πραγματικά το περιβάλλον. Ερευνητές (K. Hashimoto et. al) σχεδίασαν φωτοκαταλυτικά φύλλα για να καθαρίσουν το μολυσμένο χώμα στο έδαφος χρησιμοποιώντας το φως του ήλιου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 50, το μολυσμένο χώμα σκάφτηκε και καλύφθηκε με το φύλλο (photocatalyst sheet), το οποίο είναι κατασκευασμένο από αυλωτό χαρτί, που περιέχει ταυτόχρονα προσροφημένη σκόνη TiO_2 και ενεργή σκόνη άνθρακα. Στη συνέχεια, το καλυμμένο έδαφος θερμαίνεται (για παράδειγμα, με ανάμιξη με οξείδιο του ασβεστίου), εξαερώνοντας τους αέριους ρύπους που εγκλωβίστηκαν από προσρόφηση στον ενεργό άνθρακα που ενσωματώθηκε στο υλικό του φύλλου. Το φύλλο αφήνεται να παραμείνει υπό το φως του ήλιου, ενώ το TiO_2 στο φύλλο αποσυνθέτει τους ρυπαντές εντελώς, με φωτοκαταλυτική αντίδραση.

Οι K. Hashimoto et. al (2005) εξέτασαν την αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου σε ένα πραγματικό μολυσμένο χώρο και επιβεβαίωσαν ότι τα VOCs έγιναν εντελώς ακίνδυνα μετά από αρκετές εβδομάδες. Αυτή η μέθοδος καθαρισμού θα μπορούσε να είναι μια από τις πραγματικές τεχνολογίες περιβαλλοντικού καθαρισμού [7].



Σχήμα 50. Σύστημα καθαρισμού για το μολυσμένο έδαφος που χρησιμοποιεί την ηλιακή ενέργεια και φωτοκαταλυτικά φύλλα [7].

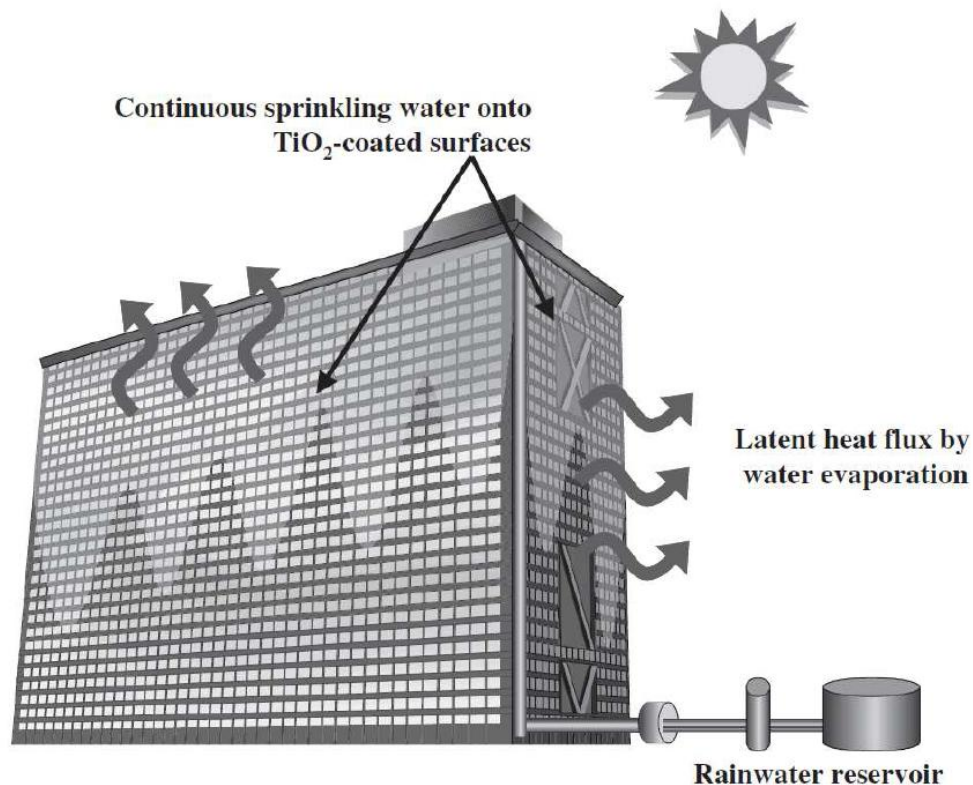
2.21 Αποτελεσματική εξάτμιση του νερού από υδρόφιλες επιφάνειες

Οι γρήγορες αυξήσεις στην απορρόφηση της ηλιακής ενέργειας και οι αυξήσεις στην κατανάλωση ενέργειας σε μεγάλες πόλεις, προκαλούν μια αύξηση της θερμοκρασίας, το λεγόμενο φαινόμενο της αστικής θερμικής νησίδας (heat island phenomenon). Το πρώτο οφείλεται στην σφράγιση της επιφάνειας του εδάφους από τεχνητές δομές, όπως τα κτίρια και οι ασφαλτοστρωμένοι δρόμοι, και το τελευταίο οφείλεται στις εκπομπές θερμότητας από την κυκλοφορία των αυτοκινήτων, καθώς και των κλιματιστικών.

Μια αποτελεσματική μέθοδος για την πρόληψη του φαινομένου της αστικής θερμικής νησίδας, είναι η αύξηση της περιοχής της πράσινης γης ή της επιφάνειας του νερού. Επίσης, η καλλιέργεια φυτών στις οροφές ή/και η κατασκευή τεχνητών λιμνών ή ελών βρίσκονται σήμερα υπό υλοποίηση.

Ωστόσο, οι τομείς του συστήματος της πράσινης γης και των επιφανίων νερού δεν μπορούν να εξασφαλιστούν εύκολα λόγω της υψηλής αξίας της γης σε αστικές περιοχές.

Προτάθηκε μια μέθοδος εξασφάλισης υδάτινων επιφανειών, μέσω του συνεχούς καταβρέγματος νερού στις επιφάνειες των κτιρίων που θα καλυφθούν με ένα καταλύτη TiO_2 (Σχήμα 51). Η επικαλυμμένη επιφάνεια με TiO_2 γίνεται ιδιαίτερα υδρόφιλη και παίζει σημαντικό ρόλο στην ελαχιστοποίηση της ποσότητας της κατάβρεξης με νερό που απαιτείται για το σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος ύδατος. Ένα πολύ λεπτό στρώμα νερού περίπου 0,1 χιλιοστά πάχος, μπορεί να καλύψει το σύνολο του εξαιρετικά υδρόφιλου υλικού TiO_2 , ενώ το νερό μπορεί να τροφοδοτείται συνεχώς σε μικρές ποσότητες, σε μια κάθετη επιφάνεια στο κτίριο [7].



Σχήμα 51. Σύστημα εξοικονόμησης ενέργειας που χρησιμοποιεί ηλιακό φως και αποθήκευση βρόχινου νερού [7].

Σημαντικό να τονιστεί είναι ότι τα κτίρια και ο περιβάλλον χώρος δεν ψύχονται από το ίδιο το νερό, αλλά από τη λανθάνουσα ροή θερμότητας, όταν εξατμιστεί το νερό. Στην πραγματικότητα, συχνά παρατηρείται ότι η θερμοκρασία της επιφάνειας του τοιχώματος είναι μικρότερη από εκείνη του ψεκαζόμενου νερού.

Όσο λεπτότερο το στρώμα νερού, τόσο αποτελεσματικότερη είναι η θερμοκρασία της επιφάνειας του κτιρίου και του περιβάλλοντος, στη μείωση της θερμοκρασίας του αέρα ως το ποσοστό μείωσης της λανθάνουσας ροής θερμότητας, για να κρυώσει το λεπτό στρώμα νερού.

Παρά το γεγονός ότι το περιθώριο της πτώσης της θερμοκρασίας εξαρτάται από το χρώμα ή/και το είδος του δομικού υλικού, καθώς επίσης και τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας και της υγρασίας, αυτό επιβεβαιώθηκε σε μια θερμή ημέρα στα μέσα του καλοκαιριού ότι η θερμοκρασία των σταγόνων του γυάλινου παράθυρου ήταν 15°C και στις μαύρες επιφάνειες των κεραμιδιών 40-50°C.

Οι υγραμένες επιφάνειες μουχλιάζουν εύκολα, αλλά το πρόβλημα αυτό δεν είναι θέμα, καθώς ένας φωτοκαταλύτης TiO_2 παρουσιάζει και δράση οξειδωσης, εκτός από την υψηλή

υδροφιλικότητα του. Η ψύξη της επιφάνειας του κτιρίου έχει επίσης ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας της ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνεται για τον κλιματισμό.

Το αποτέλεσμα αυτό μετρήθηκε ποσοτικά σε μια πραγματική κατοικία αλλά και σε μεγαλύτερο κτίριο και παρατήρησαν ότι το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώθηκε, μειώθηκε από δέκα έως μερικές δεκάδες. Ως εκ τούτου, τα επικαλυμμένα υλικά με TiO_2 θα μπορούσαν επίσης να συμβάλουν στην ανάπτυξη των τεχνολογιών εξοικονόμησης ενέργειας [7].

2.22 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα χρήσης TiO_2

Όπως έχει αναφερθεί, η επιτυχής κατασκευή ενός βιοαισθητήρα εξαρτάται κατά μεγάλο βαθμό από το υλικό που θα επιλεγεί για την παρασκευή του ηλεκτροδίου. Γι' αυτό ένα σημαντικό βήμα πριν την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας είναι η μελέτη των πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων χρήσης υμενίων TiO_2 (ανατάση).

2.22.1 Πλεονεκτήματα:

1. Πορώδης υφή, αρκετά ομοιογενής κατανομή των πόρων. Μέγεθος πόρων 25-45 nm.
2. Μεγάλη ενεργή επιφάνεια με πολύπλοκη μορφολογία, υψηλό παράγοντα τραχύτητας και πολύ μεγάλο ανάπτυγμα επιφάνειας. Δρα ουσιαστικά ως ιδανικό υπόστρωμα που προσροφά μεγάλες συγκεντρώσεις πρωτεϊνικών μορίων.
3. Ημιαγωγός n τύπου με ενεργειακό χάσμα $\sim 3,23$ eV επιτρέπει τη μελέτη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.
4. Το ισοηλεκτρικό σημείο του TiO_2 (4,9-5,2) καθιστά εύκολη την διαδικασία ακινητοποίησης θετικά φορτισμένων πρωτεϊνών όπως του κυτοχρώματος c και της αιμοσφαιρίνης.
5. Οπτικά διαφανές υλικό στο ορατό φως (390-800 nm), το φάσμα απορρόφησης του TiO_2 δεν συμπίπτει με το φάσμα απορρόφησης της πρωτεΐνης, γι' αυτό είναι εύκολη η παρακολούθηση της ακινητοποίησης.
6. Η παρασκευή τους είναι αρκετά εύκολη και χαμηλού κόστους [16].

2.22.2 Μειονεκτήματα:

1. Πρέπει να φυλάσσεται σε καθαρό, χωρίς σκόνη και υγρασία περιβάλλον. Αν για κάποιο λόγο δεν επιτευχθεί αυτό τότε καταστρέφεται το υλικό (χάνει τις ιδιότητές του και την ομοιογένεια).
2. Εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματος του μεσοπορώδους TiO_2 , η κίνηση των ηλεκτρονίων και η παγίδευσή τους σε όλο το πάχος του υμενίου συμβαίνει για δυναμικά μεγαλύτερα των -0.3V. Για τιμές πέραν των -0,3V το υμένιο συμπεριφέρεται ως μονωτής.

3. Η πάστα TiO_2 λόγω της ιδιόμορφης παρασκευής της με τη μέθοδο sol-gel δεν είναι 100% αναπαραγωγίσιμο υλικό [16].

2.22.3 Προηγμένη λύση καθαρισμού του αέρα

Το αντικείμενο για τη χρήση του TiO_2 είναι ο καθαρισμός του αέρα εξωτερικών χώρων (καθαρισμός καυσαερίων αυτοκινήτων και βιομηχανιών) του αέρα εσωτερικών χώρων (σύνδρομο του άρρωστου κτιρίου-σπιτιού, VOCs) και η χρήση του στη βιομηχανία που χρησιμοποιούνται συσκευές και φίλτρα καθαρισμού αέρα

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) αποτελεί τεχνολογία νέας γενιάς για τον καθαρισμό του αέρα, με δυνατότητα εξάλειψης της ρύπανσης του αέρα που προκαλείται από περισσότερα από το 85% των ειδών επιβλαβών αερίων όπως καυσαέρια αυτοκινήτου NO_x , φορμαλδεΐδη, βενζόλιο, VOCs. Παρουσία φωτός, ο φωτοκαταλύτης παράγει ρίζες υδροξυλίου και κενές θέσεις ηλεκτρονίων (h^+), που αντιδρούν με οργανικά υλικά και επιβλαβή αέρια παράγοντας νερό και διοξείδιο του άνθρακα.

Δεν δημιουργείται πρόσθετη ρύπανση από την συνολική διαδικασία καθαρισμού. Ο νάνο φωτοκαταλύτης αντιδρά ως καταλύτης στη χημική αντίδραση έτσι ώστε να διατηρείται η απόδοσή του για μεγάλο χρονικό διάστημα και ποτέ να μην καταναλώνεται. Περαιτέρω, διαθέτουμε την καινοτόμο κατασκευαστική τεχνολογία φωτοκαταλύτη VLR (αντίδραση σε ορατό φως) τα προϊόντα της οποίας είναι κατάλληλα για χρήση σε εσωτερικούς χώρους όπου η ακτινοβολία υπεριώδους φωτός είναι ασθενής.

Οι ιδιότητες του TiO_2 χρησιμοποιούνται για καθαρισμό του μεγαλύτερου μέρους της μόλυνσης του αέρα συμπεριλαμβανομένων των NO_x και των VOCs. Είναι πολύ σημαντικό γιατί μετατρέπει τα 100% επιβλαβή αέρια σε H_2O και CO_2 . Για αυτό και θεωρείται πολύ φιλικό προς το περιβάλλον, δεν δημιουργεί πρόσθετη ρύπανση και κατά αποσύνθεση οργανικών ρύπων που δράση ως καταλύτη, έχει απόδοση μακράς διάρκειας.

Επιπλέον ελέγχει τις οσμές και έχει αντιβακτηριδιακή δράση.

2.23 Προοπτικές και πιθανοί κίνδυνοι

Παρόλο που η νανοτεχνολογία βρίσκεται ακόμη στα αρχικά στάδια ανάπτυξης, αρκετές νανο-βαφές έχουν εισβάλει ήδη στην καθημερινότητά μας. Οι δυνατότητες ανάπτυξης και επέκτασής τους σε άλλους τομείς εφαρμογών είναι τεράστιες. Ήδη εκτεταμένες έρευνες εφαρμογής γίνονται στην αεροπλοΐα και στην αεροδιαστημική. Εντούτοις, πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι πιθανοί κίνδυνοι των νανοϋλικών στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα νανοσωματίδια μπορούν πολύ εύκολα να προσληφθούν από το ανθρώπινο δέρμα ή να εισέλθουν στον οργανισμό με την εισπνοή. Στην περίπτωση των νανο-βαφών, η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στο πολυμερικό σύμπλεγμα μιας βαφής, αποτρέπει την απελευθέρωσή τους. Εν κατακλείδι, μπορεί να λεχθεί με βεβαιότητα ότι τα νανοϋλικά έχουν να προσφέρουν ακόμη περισσότερα στην ολοένα τεχνολογικά αναπτυσσόμενη κοινωνία, έχοντας όμως πάντα κατά νου τους πιθανούς κινδύνους για τους χρήστες.

Εμπόδια στην ενσωμάτωση του TiO_2 είναι:

- Νομικά, πολιτικά και ηθικά ζητήματα.
- Ο ανταγωνισμός με τις καθιερωμένες τεχνολογίες μικροκλίμακας.
- Η άδεια χρήσης εργαλείων νανοκλίμακας και του συστήματος διανομής.
- Η ασφάλεια και η τοξικότητα.
- Το κόστος υλοποίησης εργοστασίων για παραγωγή του υλικού.

Επίσης, τα εμπόδια ξεκινούν από τη στιγμή της παρασκευής έως και την ελεγχόμενη απόρριψη/ανακύκλωση τους (Cradle-to-Grave – Σχήμα 52):

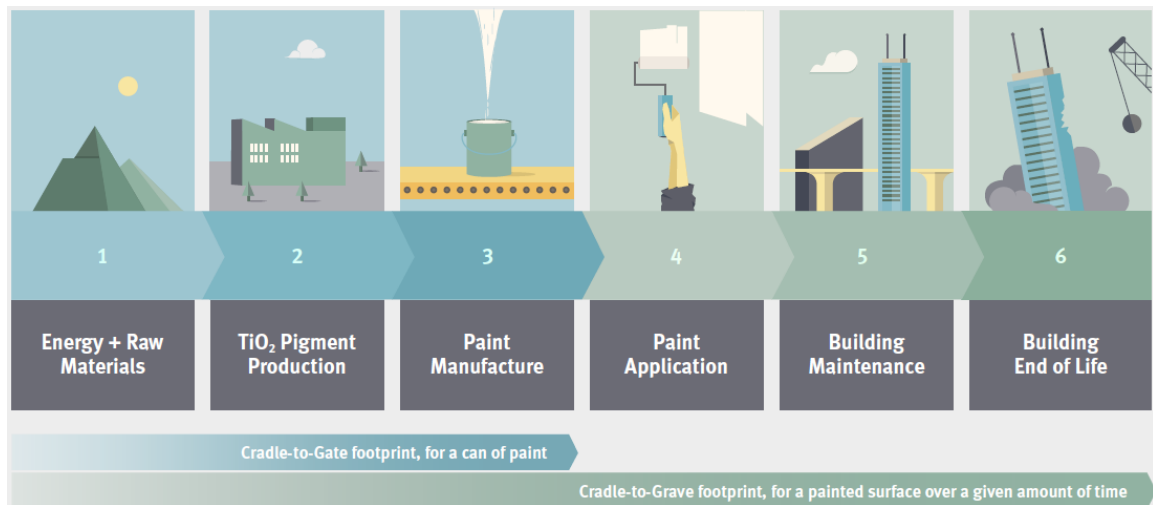
Παρασκευή

Οι τρέχουσες προσπάθειες στον τομέα της νανοτεχνολογίας επικεντρώθηκαν στην κατασκευή, τον χαρακτηρισμό και τη χρήση αυτών των υλικών σε μια νανοκλίμακα.

Υγεία

Η νανοτεχνολογία και τα προϊόντα δομικών κατασκευών με βάση το TiO_2 μπορεί να είναι επιβλαβή για την υγεία. Έτσι για παράδειγμα, οι νανοσωλήνες (nanotubes-CNTs) θα μπορούσαν να προκαλέσουν προβλήματα στους πνεύμονες λόγω της μικροκλίμακας τους.

Εφόσον εισέλθουν στο αναπνευστικό σύστημα, θα είναι πλέον πολύ δύσκολο έως και ακατόρθωτο να τους αφαιρεθούν λόγω νανομεγέθους.



Σχήμα 52. Σχηματική απεικόνιση του “Cradle to Grave” δηλαδή από την εξαγωγή του ορυκτού υλικού από τη φύση έως και την απόρριψη/ανακυκλωση του [25].

Περιβάλλον

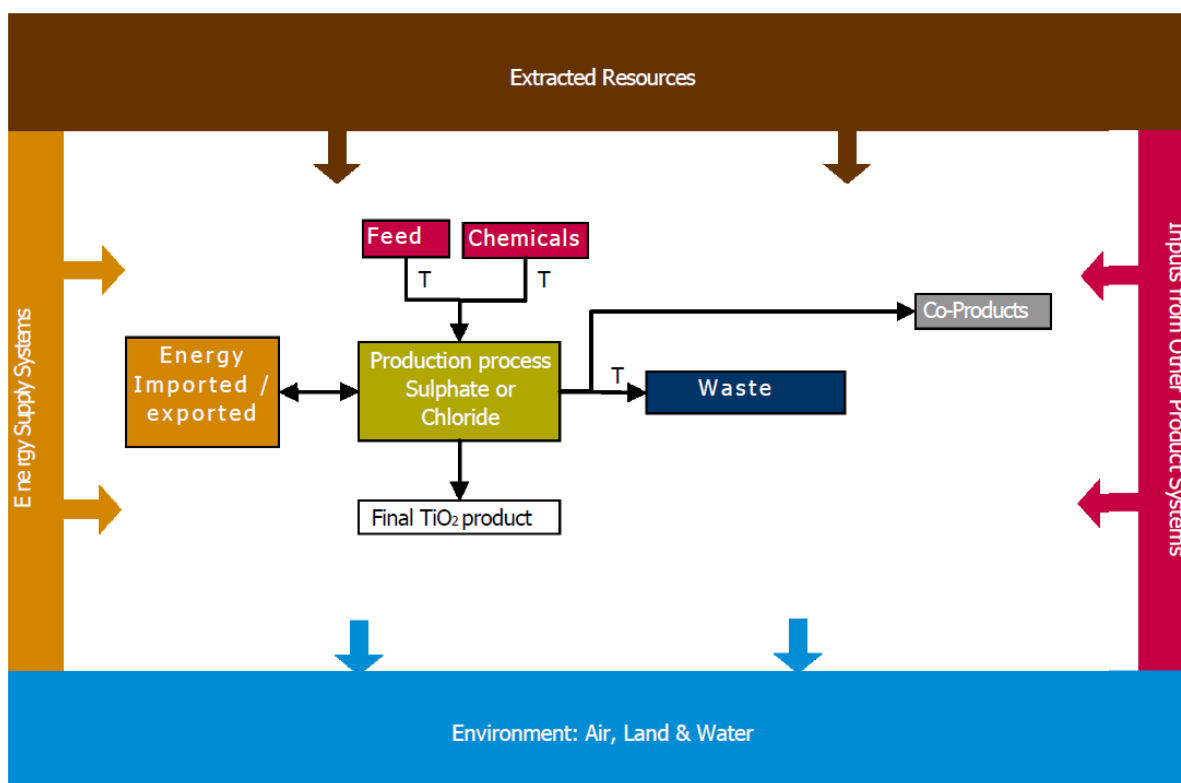
Η επίδραση από διάφορα νανοϋλικά στο φυσικό περιβάλλον έχει συζητηθεί πολύ έντονα στον τομέα της νανοτεχνολογίας και της περιβαλλοντικής έρευνας. Επιπλέον, δημιουργείται και μια νέα κατηγορία νανο-αποβλήτων που πρέπει να αντιμετωπιστούν και να αντιμετωπιστούν πολύ προσεκτικά.

Κόστος

Το κόστος των περισσότερων υλικών (σε σύγκριση με παραδοσιακή μέθοδο), και του εξοπλισμού της νανοτεχνολογίας είναι σχετικά υψηλό καθώς στοιχίζει €2200/τόνο. Αν όμως συγκριθεί το σημερινό κόστος με αυτό του 2012 που η τιμή του έφτασε τα €4200/τόνο, είναι σαφώς πολύ φθηνότερο [25].

2.24 Ανάλυση κύκλου ζωής των χρωστικών του διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) με βάση τις εκπομπές άνθρακα (CO₂)

Η Ένωση Κατασκευαστών Διοξειδίου του Τιτανίου (Titanium Dioxide Manufacturers Association-TDMA) έχει αναλάβει μια μελέτη για τον προσδιορισμό του εκπομπών άνθρακα των διαδικασιών παραγωγής δηλαδή από την παραγωγή έως και την έξοδο του υλικού από την πύλη του εργοστάσιου (cradle-to-gate – Σχήμα 53) για τις χρωστικές (pigments) του διοξειδίου του τιτανίου [27].



Σχήμα 53. Το όριο του συστήματος καταγράφει βασικές διαδικασίες, τις ανοδικές διαδικασίες, τα απόβλητα, τα παραπροϊόντα, την ενέργεια και την μεταφορά [27].

Ως μέρος καθορισμού του ορίου για την χρήση ενέργειας και ρύπων, η μεθοδολογία περιλαμβάνει χάρτες για τις διεργασίες παραγωγής θειϊκού και χλωριούχου TiO₂. Για κάθε μια από τις διεργασίες, οι κύριες πηγές εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, για την παραγωγή του TiO₂ έχουν ταυτοποιηθεί στα παραπάνω κριτήρια με βάση το ‘‘cradle-to-gate’’ και συγκεντρώνονται σε ένα παράρτημα. Ένα ελάχιστο όριο μάζας 95% TiO₂ που παράγεται, εφαρμόζεται για όλες τις διαδικασίες στις εισόδους των πρώτων υλών, σε κάθε χώρο [26].

2.24.1 Δεδομένα και υπολογισμοί αερίων του θερμοκηπίου

Τα δεδομένα της δραστηριότητας που απαιτούνται για τη διεξαγωγή του αποτυπώματος άνθρακα χωρίζεται στις ακόλουθες δραστηριότητες:

- Οι ποσότητες των συγκεκριμένων εισροών (πρώτων υλών, της ηλεκτρικής ενέργειας, κλπ) και τις εκροές (TiO_2 , γύψο, απόβλητα, κλπ) εντός περιόδου 12 μηνών.
- Λεπτομέρειες για τη μεταφορά υλικών.
- Οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από τις διαδικασίες παραγωγής.

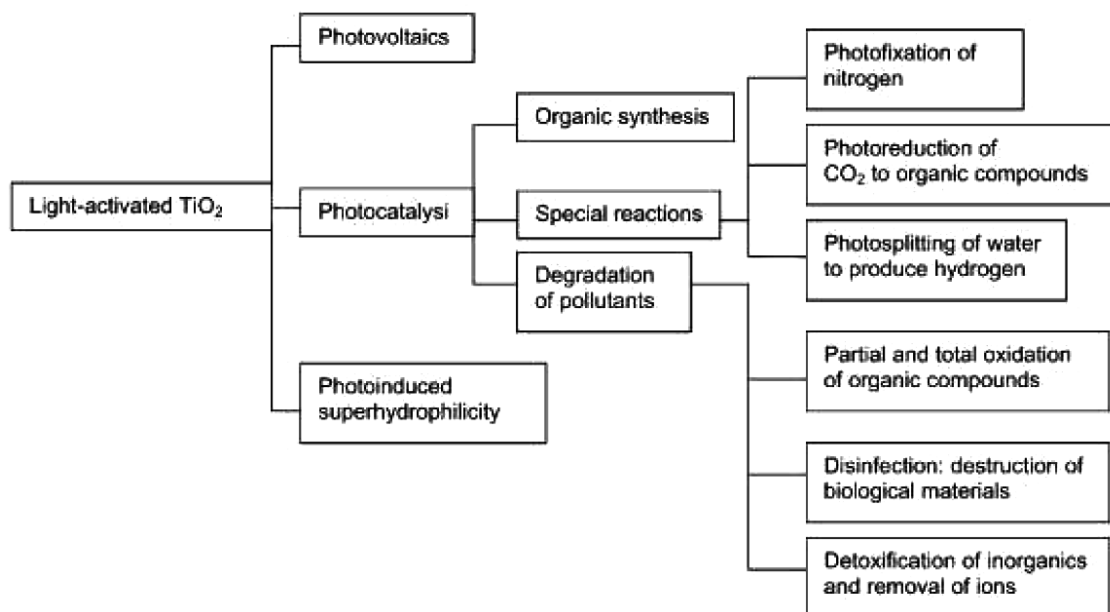
Οι συντελεστές εκπομπών για τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου έχουν εφαρμοστεί με βάση την ανοδική πορεία των εκπομπών που συνδέονται με την παραγωγή πρώτων υλών (στην παραγωγή ή ως ενσωματωμένο CO_2) και εκπομπές από τη χρήση καυσίμων, της ενέργειας και των μέσων μεταφοράς. Έχουν χρησιμοποιηθεί πρωτογενή δεδομένα, για όλες τις βασικές διαδικασίες σε επιμέρους μονάδες παραγωγής που μετατρέπουν μαγνητικώς το από τη μορφή ορυκτού μεταλλεύματος ρουτίλιο στο τελικό προϊόν TiO_2 . Έχει δημιουργηθεί μια δευτερεύουσα πηγή δεδομένων (με βάση τις δημόσια διαθέσιμες πληροφορίες) για όλους τους συντελεστές εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, για χρήση κατά τον υπολογισμό εκπομπών άνθρακα του προϊόντος, της ένωσης κατασκευαστών TDMA. Οι δευτερεύοντες παράγοντες δεδομένων/εκπομπής, επιδιώκεται να εκπροσωπείται σε περιφερειακό επίπεδο, όπου αυτό είναι δυνατόν [27].

2.24.2 Παραπροϊόντα και απόβλητα

Για την ανάθεση των εκπομπών από τα παραπροϊόντα έχει εφαρμοστεί μια συνεκτική και ξεκάθαρη προσέγγιση. Εφαρμόζεται οικονομική κατανομή οριακά στο χώρο, αντιμετωπίζοντας αποτελεσματικά την λειτουργία της παραγωγής του TiO_2 ως «μαύρο κουτί». Σε μια τέτοια περίπτωση οι έξοδοι του TiO_2 θεωρούνται είτε προϊόν, είτε παραπροϊόν είτε απόβλητα, και οι εκπομπές cradle-to-gate κατανέμονται σύμφωνα με τα σχετικά έσοδα για κάθε προϊόν. Τα παραπροϊόντα έχουν οριστεί ως έξοδος που πωλείται ως δευτερεύον προϊόν. Ένα απόβλητο ορίζεται ως έξοδος που αφαιρείται (είτε σε κόστος ή χωρίς κόστος) κατά την επεξεργασία των αποβλήτων (συμπεριλαμβανομένης της ανακύκλωσης). Οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, που προκύπτουν από τη διαχείριση των απορριπτόμενων και ανακυκλωμένων αποβλήτων, αντιπροσωπεύουν το αποτύπωμα, όπου και παρέχεται σχετική σαφής καθοδήγηση [27].

2.25 Διαδικασίες που ενεργοποιούνται από την προσπίπτουσα ακτινοβολία (photo-induced processes)

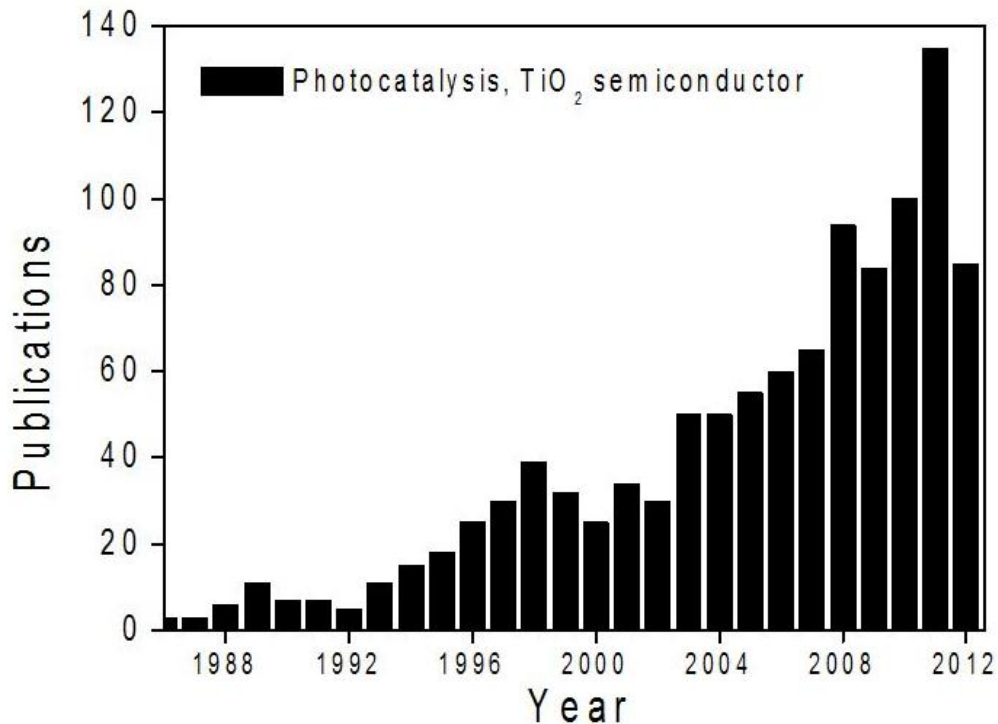
Η ενεργοποίηση των επιφανειών του TiO_2 από την ακτινοβολία συνοδεύεται από την παρουσία φαινομένων εκπομπής ηλεκτρονίων (photo-induced phenomena), όπως αυτά φαίνονται στο Σχήμα 54. Οι τρεις κύριες κατηγορίες αυτών των φαινομένων είναι η φωτοκατάλυση, τα φωτοβολταϊκά κύτταρα και η υδροφιλική ιδιότητα της επιφάνειας του TiO_2 [29].



Σχήμα 54. Διαδικασίες εκπομπής ηλεκτρονίων με το TiO_2 [29].

Όλες αυτές οι διεργασίες προέρχονται από το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών (band gap), που έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (2.10). Όπως προαναφέρθηκε, όταν τα φωτόνια έχουν υψηλότερη ενέργεια από το ενεργειακό χάσμα του καταλύτη TiO_2 απορροφούνται από αυτόν και ένα ηλεκτρόνιο προωθείται προς την ζώνη αγωγιμότητας (conduction band), αφήνοντας μια οπή στην ζώνη σθένους (valence band). Αυτή η διέγερση του ηλεκτρονίου μπορεί είτε να χρησιμοποιηθεί άμεσα για τη δημιουργία της ηλεκτρικής ενέργειας στα φωτοβολταϊκά ηλιακά κύτταρα, είτε να οδηγήσει σε μια χημική αντίδραση, η οποία ονομάζεται φωτοκατάλυση. Ένα ιδιαίτερο φαινόμενο ανακαλύφθηκε πρόσφατα: η παγίδευση των οπών στην επιφάνεια του TiO_2 προκαλεί υψηλή διαβρεκτικότητα (photoinduced superhydrophilicity, PSH). Όλα τα φαινόμενα εκπομπής φωτονίων συνεπάγονται αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια του TiO_2 [29].

Η χρήση του TiO_2 σε αντιδράσεις φωτοκατάλυσης αποκτούν σήμερα όλο και μεγαλύτερη σημασία και αυτό αντικατοπτρίζεται στον αυξανόμενο αριθμό των δημοσιεύσεων [28] που ασχολούνται με θεωρητικά ζητήματα και πρακτικές εφαρμογές από αυτές τις αντιδράσεις (Σχήμα 55).



Σχήμα 55. Αριθμός δημοσιεύσεων σχετικά με το TiO_2 /και φωτοκατάλυσης TiO_2 κάθε χρόνο [28].

Μέχρι στιγμής, το πιο ενεργό πεδίο του TiO_2 στη φωτοκατάλυση είναι η φωτοαποδόμηση των οργανικών ενώσεων. Το TiO_2 επίσης χρησιμοποιείται στην περιβαλλοντική εξυγίανση για μια μεγάλη ποικιλία από οργανικές ενώσεις, ιούς, βακτήρια, μύκητες, φύκια και καρκινικά κύτταρα, τα οποία μπορούν να υποβαθμιστούν εντελώς σε CO_2 , H_2O , και αβλαβείς ανόργανα ιόντα. Μεγάλη εφαρμογή βρίσκει η φωτοκατάλυση στην αποδόμηση οργανικών ουσιών που συναντώνται στα υγρά απόβλητα, όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες, διοξίνες, PCB, τασενεργές ουσίες, παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, οργανοφωσφορικές ενώσεις, χρωστικές ουσίες, οργανικά οξέα, κ.α. Η επίδοση αυτή οφείλεται σε μεγάλο βαθμό σε οξειδωτικές ρίζες υδροξυλίου (HO^\bullet) που είναι γνωστές ως ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες. Η φωτοκατάλυση των ανόργανων ενώσεων είναι ένα άλλο είδος αντιδράσεων στο οποίο το TiO_2 εφαρμόζεται και συγκεκριμένα στην απομάκρυνση πολύτιμων μετάλλων, όπως του λευκόχρυσου, του χρυσού, του αργύρου, (Pt , Au , Ag), καθώς τοξικών βαρέων μετάλλων όπως του υδραργύρου, του μολύβδου, του χρωμίου (Cu^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+6}). Στις περιπτώσεις

αυτές τα φωτο-δημιουργούμενα e^- ανάγουν το μέταλλο το οποίο και επικάθεται στον ημιαγώγιμο κόκκο με αποτέλεσμα με την απομάκρυνση του καταλύτη να λαμβάνει χώρα και η απομάκρυνση του μετάλλου από τα επεξεργασμένα απόβλητα. Η δυνατότητα που έχει το TiO_2 να επηρεάζει επιλεκτικά τις οξειδο-αναγωγικές αντιδράσεις των οργανικών ενώσεων το καθιστά ένα χρήσιμο εργαλείο στη σύνθεση οργανικών ενώσεων. Τέλος, η δυνατότητα ελέγχου της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας είναι σημαντική σε πολλές άλλες εφαρμογές συμπεριλαμβανομένης της χρήσης του TiO_2 στις χρωστικές βαφών και τα καλλυντικά [29].

2.26 Οφέλη και επιτεύγματα της ερευνητικής κοινότητας

Περιβαλλοντικά οφέλη

Μια σειρά από εργασίες σε διεθνή περιοδικά και συνέδρια έχουν αποδείξει τις φωτοκαταλυτικές δυνατότητες αυτών των υλικών (με ιδιαίτερο βάρος στη χρήση διοξειδίου του τιτανίου) στη διάσπαση των αέριων ρύπων που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα. Χαρακτηριστικά, η αντικατάσταση του δομικού υλικού με φωτοκαταλύτη σε ποσοστό 5% κ.β. μπορεί να οδηγήσει σε διάσπαση ρύπων έως και 60% για 24 ώρες έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία. Για μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης, παρατηρείται ολική αποδόμηση.

Αν και οι περισσότερες μελέτες αφορούν εργαστηριακά δείγματα και συνθήκες, από αντίστοιχες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σε πραγματικές συνθήκες, έχει εξακριβωθεί η υψηλή δυνατότητα των φωτοκαταλυτικών δομικών υλικών στη διάσπαση των ρύπων.

Είναι ενθαρρυντικό ότι πρόσφατα ξεκίνησε η χρήση αυτών των υλικών και σε έργα στον ελληνικό χώρο σε ευρύτερη κλίμακα. Αν σε μια πόλη όπως η Αθήνα, χρησιμοποιηθούν φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά σε λιγότερο από το $\frac{1}{4}$ των κεντρικών κτιριακών εγκαταστάσεων ή και υποδομών γενικότερα, τότε εκτιμάται ότι η ατμόσφαιρα της πόλης θα απαλλαγεί από το νέφος και τους ρύπους, ενώ τα κτίρια θα διατηρήσουν την αισθητική τους, χωρίς να συσσωρεύονται στην επιφάνειά τους ρύποι (όπως μούχλα, στερεά υπολείμματα καυσαερίων, αιθάλη και άλλα) [29].

Κάποια σημαντικά επιτεύγματα που συνδυάζονται με τη χρήση του TiO_2 με χρονική κατάταξη είναι:

1972 το πρώτο ηλεκτροχημικό κελί για διαχωρισμό του νερού αναφέρεται από τους Fujishima και Honda χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο ανόδου με TiO_2 (ρουτίλιο) και Pt,

1977 οι Frank και Bard εξέτασαν τη μείωση του CN (κυάνιου) στο νερό, όπου η χρήση του TiO_2 αναφέρεται πρώτη φορά σε μέθοδο απορρύπανσης του περιβάλλοντος,

1977 οι Schrauzer και Guth αναφέρουν την φωτοκαταλυτική μείωση του μοριακού αζώτου σε αμμωνία πάνω σε καταλύτη TiO_2 ,

1978 παρουσιάζεται η πρώτη οργανική φωτοσυνθετική αντίδραση,

1983 εφαρμογή από τους Ollis et al. αντιδράσεων που κατευθύνονται από ημιαγωγούς στην αδρανοποίηση οργανικών ρυπαντών,

1985 εφαρμογή του TiO_2 ως απολυμαντικός παράγοντας, αποτελεσματικός στην αδρανοποίηση των *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* και *Escherichia coli*,

1986 ο Fujishima et al. αναφέρουν την πρώτη χρήση του TiO_2 ως παράγοντας θανάτωσης των καρκινικών κυττάρων,

1991 ο O'Regan και Gratzel αναφέρουν τη χρήση ενός αποτελεσματικού ηλιακού κελιού που χρησιμοποιεί νανοσωματίδια TiO_2 ,

1998 ο Wang et al. ανακαλύπτουν την υψηλή υδροφιλική ιδιότητα των επιφανειών του TiO_2 με εξαιρετικές εφαρμογές στα αυτοκαθαριζόμενα υλικά [29].

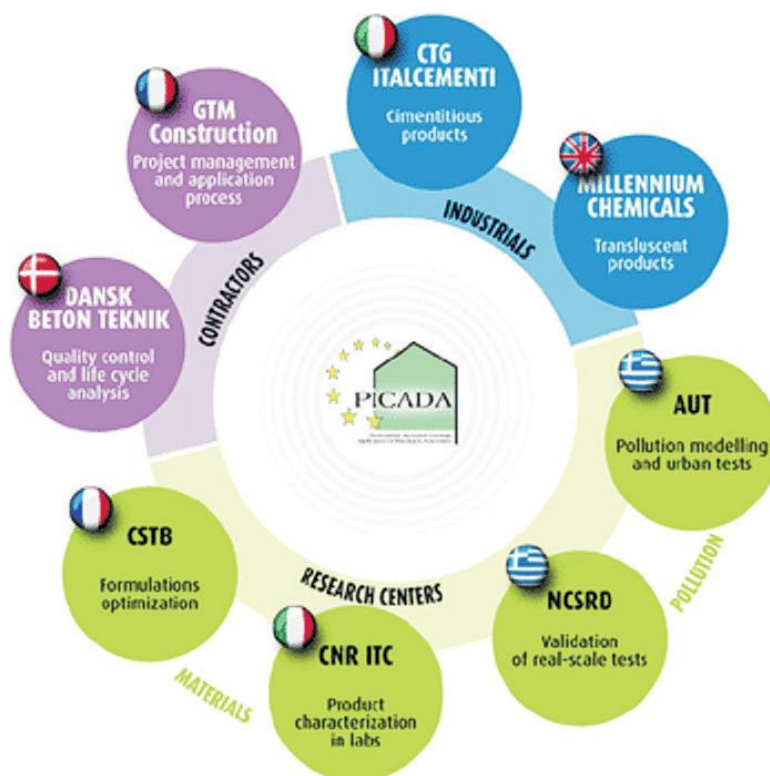
2.27 Προστασία της ιστορικής κληρονομιάς

Όπως γίνεται κατανοητό, η μείωση της συγκέντρωσης των αέριων ρύπων αλλά και οι ιδιότητες αυτοκαθαρισμού των εν λόγω υλικών μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά στην προστασία της ιστορικής κληρονομιάς και των μνημείων. Απομακρύνοντας τις βλαβερές ουσίες και τους ρύπους από το περιβάλλον των μνημείων, συμβάλλουν στην καλύτερη διατήρησή τους, στις επιβαρυνμένες αστικές συνθήκες. Επιπρόσθετα, το διοξείδιο του τιτανίου μπορεί να συνδυαστεί με υλικά αποκατάστασης, όπως με την υδράσβεστο, τον ασβέστη και το λευκό τσιμέντο, ώστε να βρει εφαρμογή σε διεργασίες αποκατάστασης και επισκευής μνημείων και ιστορικών κτιρίων. Μάλιστα σε πρόσφατη δημοσίευση αναφέρθηκε η περίπτωση συνδυασμού διοξειδίου του τιτανίου και υδράσβεστο, που κατέληξε στη δημιουργία δομικού υλικού με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες αλλά και βελτιωμένες δυνατότητες αποκατάστασης και επισκευής.

Ως γνωστό, τα μνημεία αλλά και οποιαδήποτε κατασκευή με το πέρασμα του χρόνου τείνουν να χάσουν το αρχικό τους χρώμα λόγω των ρύπων και της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, λόγω προσρόφησης αιωρούμενων σωματιδίων στην επιφάνειά τους. Η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας με υλικά διοξειδίου του τιτανίου αποτελεί έναν εναλλακτικό τρόπο πρόληψης και αντιμετώπισης του φαινομένου αυτού λόγω των υπερυδρόφιλων ιδιοτήτων του ημιαγωγού, τα υλικά μπορούν να αποκτήσουν ιδιότητες αυτοκαθαρισμού, διατηρώντας έτσι το αρχικό χρώμα τους και παράλληλα συμβάλλουν στη μείωση του κόστους συντήρησης τους.

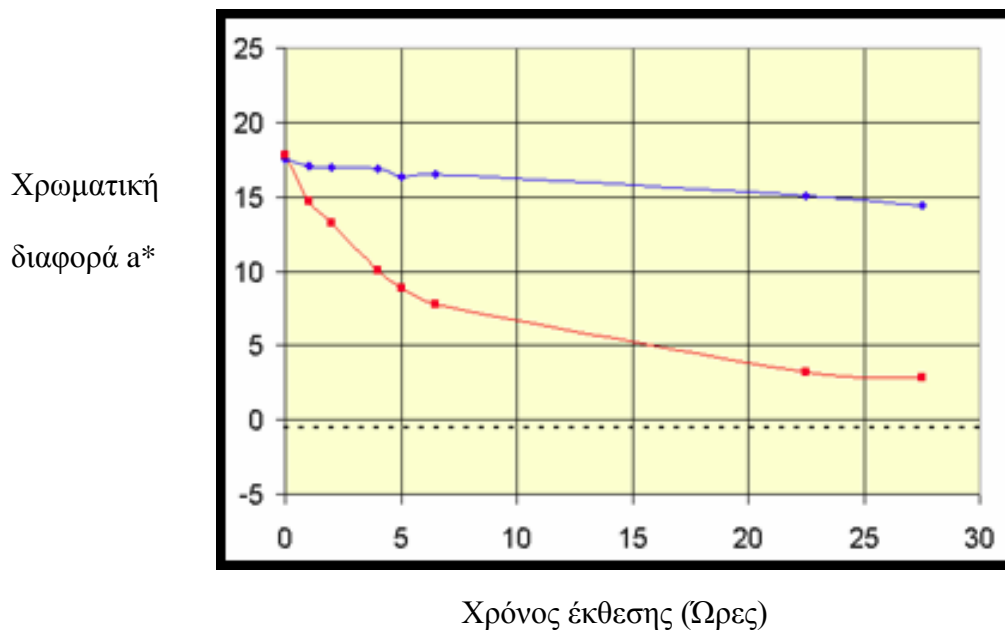
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τον Ιανουάριο του 2002 το ερευνητικό πρόγραμμα PICADA (Photocatalytic Innovative Covering Applications for De-pollution Assessment), σχηματίστηκε στην Ευρώπη. Αυτή η μακράς διάρκειας ερευνητική μελέτη 4½ ετών (1/2002-12/2005) που κόστισε 3.4 εκατομμύρια ευρώ, αποτελούνταν από μια κοινοπραξία ανεξάρτητων ερευνητικών εργαστηρίων, πανεπιστημίων, τους εργολάβων και κατασκευαστών έτσι ώστε να αξιολογήσουν και να επικυρώσουν το αποτέλεσμα απορρύπανσης των φωτοκαταλυτικών τσιμέντων (Σχήμα 56). Το PICADA μέσα από εργαστηριακές αναλύσεις τελευταίας τεχνολογίας, μοντέλα μείωσης της ρύπανσης, και επιτόπιες αξιολογήσεις, έδειξε ότι το σκυρόδεμα που παράγεται με τσιμέντο TX Active είναι αποτελεσματικό στην καταστροφή ατμοσφαιρικών ρύπων. Επιπλέον, το PICADA ανέπτυξε διαδικασίες δοκιμής που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της απόδοσης των συγκεκριμένων προϊόντων που παράγονται με φωτοκαταλυτικά τσιμέντα [24].



Σχήμα 56. Η κοινοπραξία ερευνητικών εργαστηρίων, πανεπιστημίων, εργολάβων και κατασκευαστών [24].

Πείραμα αυτοκαθαρισμού - Αφού το αρχικό χρώμα αναφοράς είχε οριστεί από μια τυποποιημένη συσκευή μέτρησης χρωματομετρητή $L^*a^*b^*$ (το L καταγράφει μαύρο ή άσπρο χρώμα, το a τα πράσινα ή μωβ χρώματα και το b τα μπλε ή τα κίτρινα χρώματα), μια χρωστική ουσία, η ροδαμίνη βάφεται πάνω στην επιφάνεια του πάνελ σκυροδέματος (πλακάκια) που παράγεται με φωτοκαταλυτικό τσιμέντο. Τα πάνελ σκυροδέματος υποβλήθηκαν κάτω υπό υπεριώδες φως για 24 ώρες με τη συγκεκριμένη ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας και μήκος κύματος φωτός. Οι μετέπειτα ενδείξεις του χρωματομετρητή, λήφθηκαν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Παρακάτω είναι ένα γράφημα (Σχήμα 57) που αντιπροσωπεύει το αποτέλεσμα. Στο γράφημα με μπλε χρώμα είναι η παραγωγή του πάνελ με συνηθισμένο τσιμέντο, με κόκκινο είναι το πάνελ με τσιμέντο TX Arca® και η μαύρη διακεκομμένη γραμμή είναι το πάνελ χωρίς ρύπους [24].

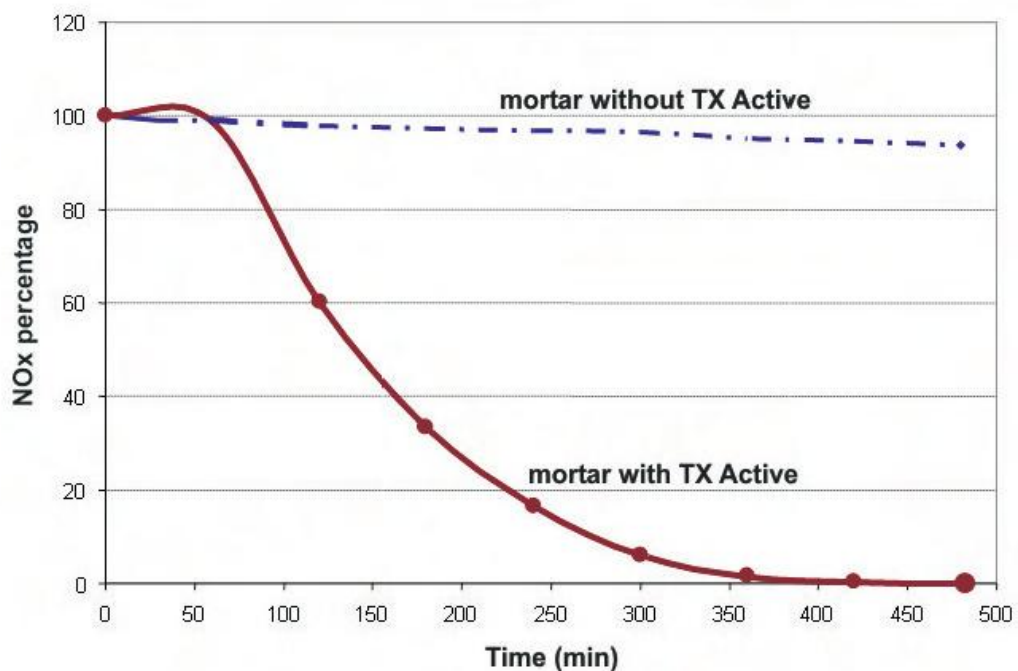


Σχήμα 57. Δοκιμή αυτοκαθαρισμού [24].

Οι εργαστηριακές δοκιμές που δείχνουν τη καθαριστική δράση βασίστηκαν σε επιτόπια πειράματα όπου πλακάκια είχαν λερωθεί με τη χρήση έγχρωμων ρύπων (ροδαμίνης και βρωμοκρεζόλης) και στη συνέχεια εκτέθηκαν σε μια πηγή φωτός για χρονικό διάστημα 100 ωρών. Από τις πρώτες λίγες ώρες, τα αποτελέσματα από την φωτοκαταλυτική δράση ήταν ήδη πολύ σημαντικά και μετά από μια ημέρα, ο επιφανειακός δείκτης αποδεικνύεται ότι είναι ουσιαστικά ίσος με αυτόν του δείγματος αναφοράς που ήταν καθαρός χωρίς ρύπους (μαύρη διακεκομμένη γραμμή). Μετά από τέσσερις ημέρες ο οργανικός λεκές είχε διασπαστεί.

Πείραμα απορρόπανσης - Η αποτελεσματικότητα κατά των οξειδίων του αζώτου (NO_x), αξιολογήθηκε σε ένα θάλαμο γνωστού όγκου στον οποίο τα NO_x διοχετεύονται και στη συνέχεια αραιώνονται με αέρα για να επιτευχθεί μια προκαθορισμένη συγκέντρωση του ρύπου, συνήθως 200 ppb. Ο θάλαμος περιέχει μια λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας που είναι η πηγή φωτός, και ένα δοκίμιο γνωστής επιφάνειας που παράγεται με φωτοκαταλυτικό τσιμέντο. Το χρονικό διάστημα καθορίζεται θεωρώντας ότι θα εξαλείψει συνολικά τον ρύπο.

Παρακάτω είναι ένα γράφημα με το αποτέλεσμα του πειράματος [Σχήμα 58]. Αυτό που δείχνει το γράφημα είναι η μέτρηση του ποσοστού καθαρισμού των ρύπων στα δείγματα μετρώντας ταυτόχρονα και το χρόνο που χρειάστηκαν για να αυτοκαθαριστούν. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι μετά τα 50 πρώτα λεπτά το υλικό που παράχθηκε χρησιμοποιώντας φωτοκαταλυτικό τσιμέντο, άρχισε να διασπά τα NO_x και τελικά μέχρι τα 400 λεπτά το ποσοστό των NO_x από 100% είχε σταδιακά εκμηδενιστεί [24].



Σχήμα 58. Δοκιμή απορρόπανσης [24].

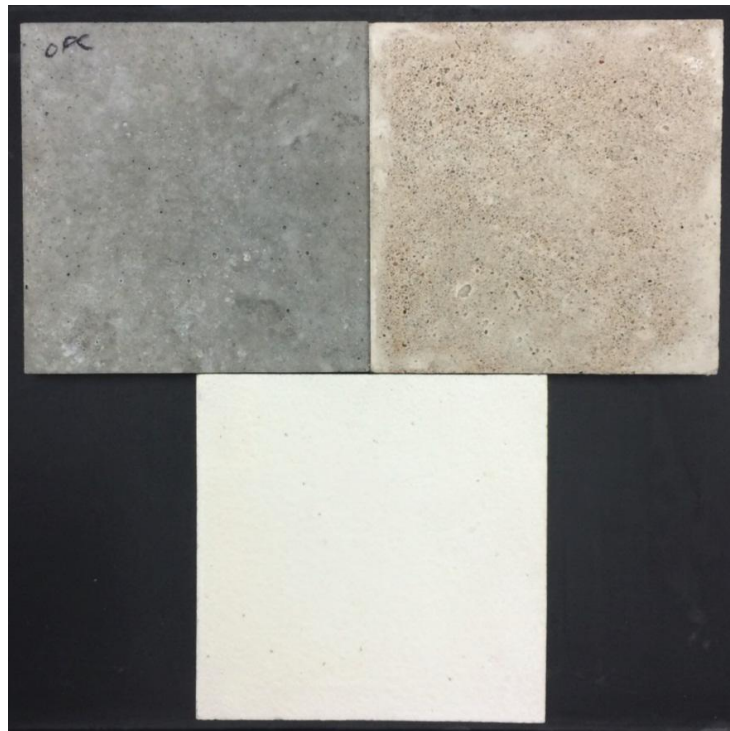
Μια άλλη έρευνα που έγινε και αντιπροσώπευε μια μοναδική ευκαιρία για την Reclamation (Υπηρεσία διαχείρισης νερού στις ΗΠΑ) να συνεργαστεί για την αξιολόγηση των δύο φωτοκαταλυτικών προϊόντων επίστρωσης, νανοσωματιδίων TiO₂, με βάση το τσιμέντο: i.active και TX Active.

Ο Ιταλός κατασκευαστής των προϊόντων αυτών, το Italcementi Group, ανέφερε αρκετές περιπτώσεις όπου κτίρια τόσο στις Ηνωμένες Πολιτείες και, κυρίως στην Ευρώπη έχουν χρησιμοποιήσει αυτό το προϊόν ως μέρος ενός βιώσιμου σχεδίου οικοδόμησης για την πιστοποίηση με βάση το LEED. Μετά από έρευνες έχει αποδειχθεί ο καθαρισμός του αέρα, από ρύπους όπως, πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), αιωρούμενα σωματίδια (PM10), οξειδίων του αζώτου (NOx) και τα οξείδια του θείου (SOx). Οι μελέτες για μείωση των ρύπων, έχουν αναφερθεί από την Italcementi αλλά και από άλλους οι οποίοι ανέφεραν 45-91% μείωση των NOx και 20-80% μείωση των PM10, αναλόγως των συνθηκών της δοκιμής.

Εργαστηριακές δοκιμές καιρικών επιδράσεων, βρίσκονται σε συνεχή εξέλιξη, με την πειραματική διάταξη να εκθέτει τα πάνελ σε κυκλικές συνθήκες "βροχής" και εναλλαγή φωτός/σκοτάδι (Σχήμα 59+60). Πάνελ μεγέθους 8x8x1 ίντσα, έγιναν με τρεις συνθέσεις: δείγματα ελέγχου με συνηθισμένο τσιμέντο Πόρτλαντ (Ordinary Portland Cement-OPC), πάνελ σκυροδέματος (OPC) με επίστρωση i.active που εφαρμόστηκε με ψεκαστήρα στόκου και σπάτουλας, και πάνελ σκυροδέματος βασισμένο στο προϊόν τσιμέντου TX Active (Σχήμα 60). Τα δείγματα αυτά, αφέθηκαν να πάρουν τις μηχανικές αντοχές τους (curing) για τουλάχιστον 28 ημέρες υπό 100% υγρασία, πριν τοποθετηθούν στους θαλάμους για εξομοίωση των καιρικών συνθηκών. Είχαν σχεδιάσει και κατασκευάσει τρεις θαλάμους για να εφαρμοστεί, η "βροχή" σε εξάωρους κύκλους στο σκοτάδι, στο ορατό φως ή συνεχείς 12ωρους κύκλους έκθεσης των δειγμάτων στο υπεριώδες φως για έξι εβδομάδες. Τα δείγματα συλλέγονταν δύο φορές την εβδομάδα για τον έλεγχο της απελευθέρωσης των νανοσωματιδίων. Η συνεργασία θεσπίστηκε με τους πολιτικούς μηχανικούς περιβάλλοντος του αμερικανικού στρατού, στο εργαστήριο τους, για ανάλυση της απελευθέρωσης των νανοσωματιδίων. Επέλεξαν το υλικό TiO₂ ως στόχο για την ανάπτυξη συστάσεων, για τις μελέτες δοκιμών αλλά και της τοξικότητας του και χρησιμοποίησαν για έρευνα, τα προϊόντα τσιμέντου TiO₂. Μετά από έξι εβδομάδες, λήφθηκαν δείγματα του νερού, για ανάλυση της αποσάθρωσης των πάνελ iActive και αποστάλθηκαν στην USACE-EL για ανάλυση [30].



Σχήμα 59. Πειράματα εξομοίωσης καιρικών συνθηκών που έγιναν με δείγματα σκυροδέματος TX Active. Από αριστερά σε δεξιά: απουσίας φωτός, έκθεση υπό ορατό φως, έκθεση υπό υπεριώδες φως [30].



Σχήμα 60. Δείγματα πάνελ 8x8 ιντσών για δοκιμή αποσάθρωσης: Τυλικό OPC (πάνω αριστερά), σκυρόδεμα TX Active (πάνω δεξιά), και εφαρμογή του επιχρίσματος i.active-COAT στο σκυρόδεμα OPC (κάτω) [30].

Διεξήχθησαν επίσης, δοκιμές σύμφωνα με το Αμερικάνικο πρότυπο ASTM C της έκθεσης σε ψύξη-απόψυξη, για τον έλεγχο του σκυροδέματος OPC, του σκυροδέματος OPC επικαλυμμένου με το i.active, και ράβδων σκυροδέματος TX Active. Οι ράβδοι είχαν διαστάσεις 3x3x16 ίντσες, και έγιναν με και χωρίς την προσθήκη φυσαλίδων αέρος

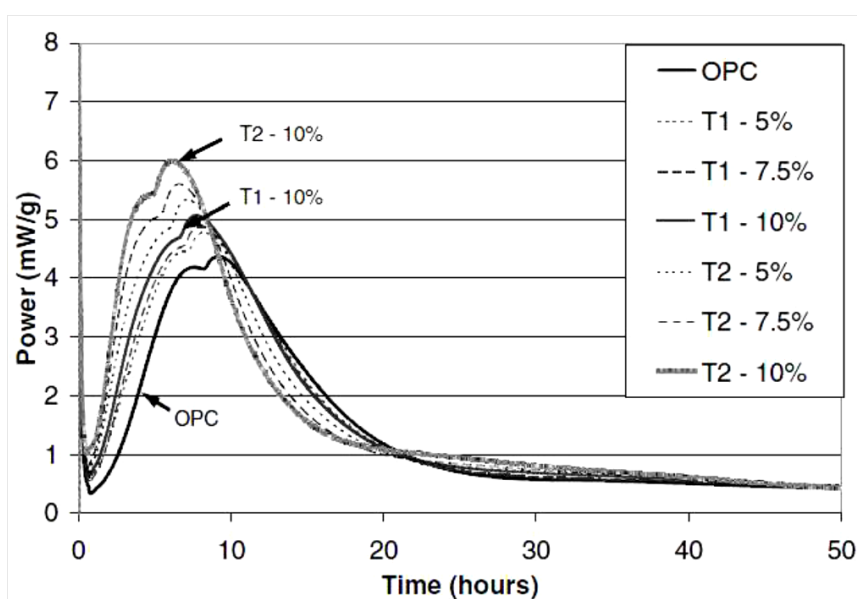
(entrained air). Τα δείγματα εξετάστηκαν στο μηχάνημα κατάψυξης-απόψυξης, το οποίο εφαρμόζει συνθήκες ψύξης-απόψυξης σε 3ωρους κύκλους για 300 κύκλους ή μέχρι την αποτυχία του δείγματος, όποιο συμβεί πρώτο. Η επικάλυψη με i.active έδειξε πολύ φτωχή αντοχή υπό συνθήκες ψύξης-απόψυξης (Σχήμα 61). Ωστόσο, υπέθεσαν ότι η γεωμετρία του δείγματος και οι συνθήκες της δοκιμής ήταν εξαιρετικά σκληρές για επικαλυμμένα δείγματα, καθώς αυτή η δοκιμή συνήθως χρησιμοποιείται για τη δοκιμή στερεών τσιμεντόλιθων. Το 2015 είχαν προτείνει μια νέα πειραματική διάταξη, χρησιμοποιώντας σε ελεγχόμενο θάλαμο θερμοκρασία και η υγρασία, που φιλοξενεί τη γεωμετρία του πίνακα με πιο ευνοϊκά για τη δοκιμή, τσιμεντοειδή επιχρίσματα. Αυτό το πείραμα θα συνεχίσει να ακολουθεί το πρότυπο ASTM, αλλά θα πρέπει να δώσει πιο ακριβή αποτελέσματα για τις εκθέσεις των τσιμεντοειδών επιχρισμάτων σε ψύξη-απόψυξη [30].



Σχήμα 61. Το επιχρίσμα i.active-COAT στο δείγμα σκυροδέματος OPC μετά τη δοκιμή κατάψυξης-απόψυξης. Προσέξτε τη δημιουργία ρωγμών, την αποκόλληση, και το θρυμματισμό του επιχρίσματος [30].

3.1 Προσθήκη TiO_2 στο σκυρόδεμα

Διεξήχθησαν αρκετές έρευνες για την μελέτη την επίδρασης των νανοϋλικών TiO_2 στα μίγματα σκυροδέματος. Καθώς το TiO_2 είναι ένα αδρανές υλικό δεν συμμετέχει στην αντίδραση, μέσα στο κονίαμα τσιμέντου, αλλά ο ρυθμός ενυδάτωσης του σκυροδέματος, έχει δείξει να αυξάνεται, όταν προστίθεται το νανοϋλικό TiO_2 , λόγω της ετερογενούς πυρήνωσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 62. Το νανοϋλικό TiO_2 βελτιώνει τις αντοχές σε θλίψη και κάμψη και ενισχύει την αντοχή του σκυροδέματος στην τριβή (Jayaralan et al., 2009) [31].



Σχήμα 62. Ρυθμός ενυδάτωσης αναμεμιγμένων τσιμέντων με TiO_2 (Jayaralan et al., 2009) [31].

Στο Σχήμα 62 φαίνεται ο ρυθμός ενυδάτωσης αναμεμιγμένων τσιμέντων με TiO_2 . Το υλικό OPC όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, είναι το συνηθισμένο τσιμέντο Portland. Το OPC είναι περίπου 2.2 Mw/g ενώ όταν αναμίχθηκε με τα δυο δείγματα TiO_2 (T1 και T2) η τιμή κυμάνθηκε μεταξύ 4.8 Mw/g με 6 Mw/g. Τα υπόλοιπα έξι που είναι μίγματα OPC και TiO_2 , διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι τα δείγματα T1 και T2 ενσωματώθηκαν στο OPC με ποσοστά (5%, 7.5% και 10%) και φαίνεται ότι ενυδατώθηκαν περισσότερο. Αυτό συμβαίνει γιατί ως γνωστό όσο πιο λεπτόκοκκο είναι ένα υλικό τόσο πιο πολύ νερό εισχωρεί ανάμεσα στους κόκκους του TiO_2 αλλά και λόγω της ετερογενούς πυρήνωσης [31].

3.2 Προσθήκη TiO_2 στον χάλυβα

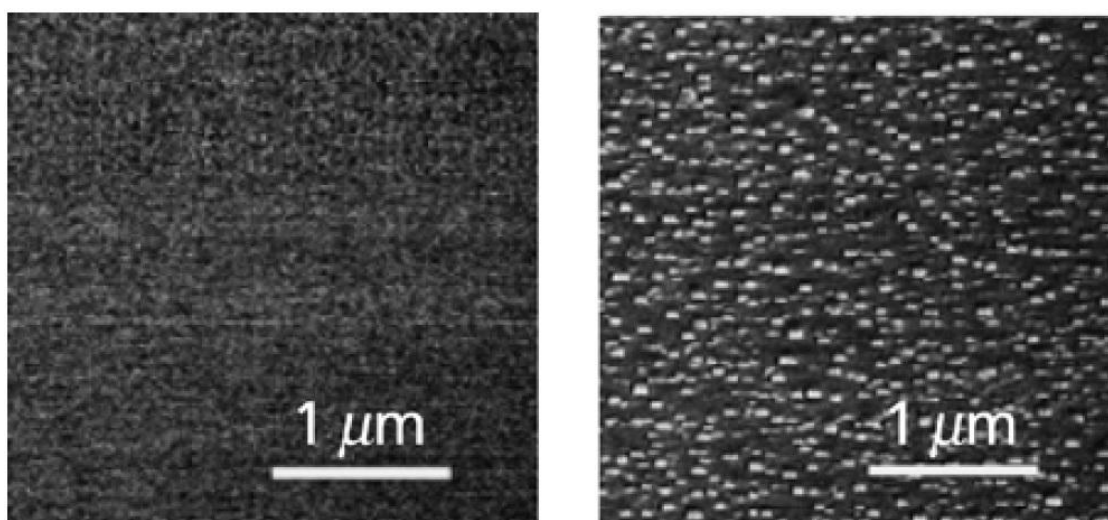
Πάνω από τους 400 °C, ο χάλυβας αρχίζει να χάνει την δομική αντοχή του και στους 538 °C, ο χάλυβας χάνει το 50% της αντοχής του. Η έγχυση στο χάλυβα νάνο-σωματίδια χαλκού, θα μπορούσε βοηθήσει να διατηρηθεί η δομική του ακεραιότητα έως και 1000 F. Ο νέος εμποτισμένος χάλυβας επιτρέπει εξαιρετικά υψηλή αντοχή, αντοχή στη διάβρωση και στο να έχει καλή τελική επιφάνεια φινιρίσματος. Η σύγχρονη κατασκευή απαιτεί χάλυβα υψηλής αντοχής και ολκιμότητας. Αυτό έχει οδηγήσει στη χρήση όλκιμων υλικών χαμηλής αντοχής, σε μεγαλύτερα μεγέθη από ότι θα ήταν χρειαζόταν, με υψηλή αντοχή, αλλά εύθραυστο υλικό και, συνεπώς, εγείρεται θέμα βιωσιμότητας και αποτελεσματικής χρήσης των πόρων.

Το προϊόν Sandvik Nanoflex της εταιρείας Sandvik Materials Technology, έχει τόσο τις επιθυμητές ιδιότητες του υψηλού συντελεστή Young (ελαστικότητας) και υψηλής αντοχής και είναι επίσης ανθεκτικό στη διάβρωση λόγω της παρουσίας των πολύ σκληρών σωματιδίων μεγέθους μερικών νανομέτρων που βρίσκονται εντός της μήτρας του χάλυβα. Έως σήμερα ανταποκρίνεται αποτελεσματικά με υψηλές αντοχές, με εξαιρετική ικανότητα διαμόρφωσης και χρησιμοποιείται για την παραγωγή εξαρτημάτων των ιατρικών εργαλείων μέχρι και ποδηλάτων, όμως, οι εφαρμογές του συνεχώς αυξάνονται. Η χρήση οπλισμού στο σκυρόδεμα από ανοξείδωτο χάλυβα, έχει περιοριστεί σε περιβάλλοντα υψηλού κινδύνου, επειδή η χρήση του είναι απαγορευτική λόγω του κόστους. Ωστόσο, ο χάλυβας MMFX2, ενώ έχει τις μηχανικές ιδιότητες του συμβατικού χάλυβα, έχει μια τροποποιημένη νανοδομή, που τον καθιστά ανθεκτικό στη διάβρωση και είναι μια εναλλακτική λύση στον συμβατικό ανοξείδωτο χάλυβα, αλλά δεν είναι ευρέως αποδεκτός και πάλι λόγω του υψηλού κόστους του.

3.3 Δομικές αλλαγές των επιφανειών TiO_2 που έχουν ακτινοβοληθεί με υπεριώδες φως

3.3.1 Αλλαγές στην επιφάνεια μετά την υπεριώδη ακτινοβολία φωτός

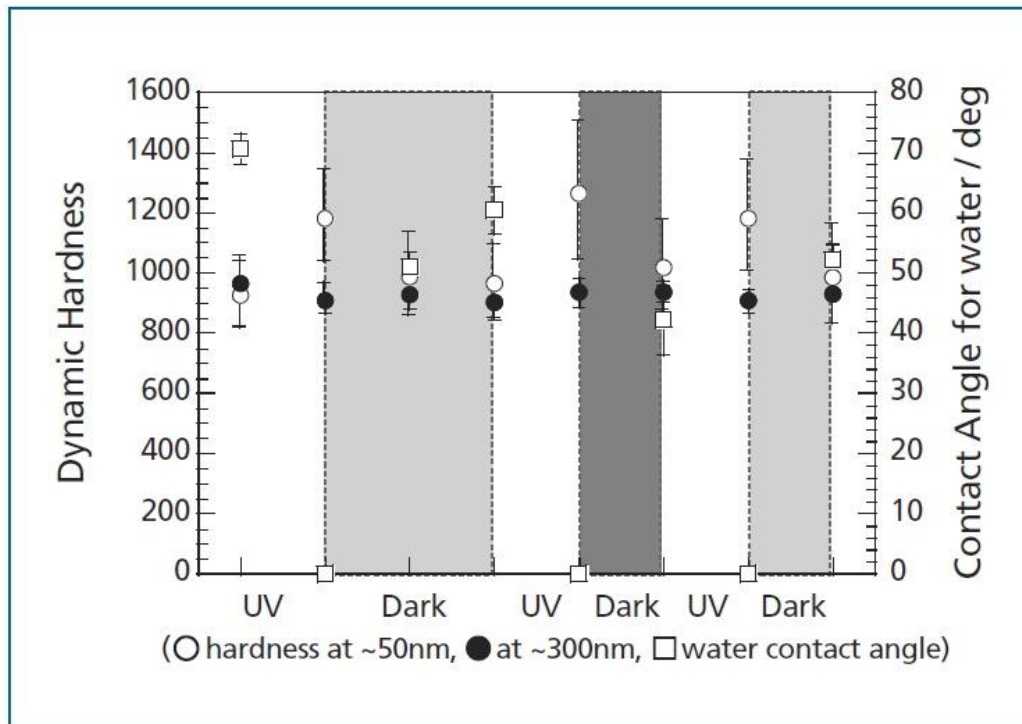
Για να αποκτήσουν πληροφορίες σχετικά με τις αλλαγές της επιφάνειας σε μικροσκοπικό επίπεδο, οι R. Wang et. Al χρησιμοποίησαν το friction force microscopy (FFM). Χρησιμοποιήθηκε μονοκρυσταλλικό ρουτίλιο TiO_2 (110). Πριν την ακτινοβολία φωτός UV, δεν παρατηρήθηκε διαφορά στην αντίθεση, υποδεικνύοντας την μικροσκοπική ομοιογενή διαβρεξιμότητα του. Μετά την ακτινοβολία, παρατηρήθηκαν οι υδρόφιλες (φωτεινές) και υδρόφοβες (σκούρες) περιοχές των 30-80 nm (Σχήμα 62-δεξιά). Παρατηρήθηκε μια σταδιακή επαναφορά σε μια μικρότερη αντίθεση κατά την αποθήκευση του κρυστάλλου στο σκοτάδι. Σε αυτή τη μελέτη, οι K. Hashimoto et.al (2005) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο διαχωρισμός νανομετρικών διαστάσεων μεταξύ των υδρόφιλων και υδρόφοβων φάσεων αντιπροσωπεύει το εξαιρετικά υδρόφιλο χαρακτηριστικό στην επιφάνεια του TiO_2 [7].



Σχήμα 63. Εικόνες FFM ρουτιλίου TiO_2 μονοκρυσταλλικής επιφάνειας πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την ακτινοβολία φωτός UV [7].

3.3.2 Αλλαγή σκληρότητας της επιφάνειας μετά τη χρήση υπεριώδης ακτινοβολίας

Παρατηρήθηκε, επίσης, η σκληρότητα πριν και μετά την ακτινοβολία με υπεριώδες φως στην επιφάνεια του μονοκρυσταλλικού ρουτιλίου TiO_2 (110). Στο Σχήμα 63 παρουσιάζεται μέσω των επαναλήψεων με ανοιχτό και κλειστό υπεριώδες φως, η εξάρτηση της επιφανειακής σκληρότητας (σε απόσταση 50nm από την επιφάνεια), της εσωτερικής σκληρότητας (300nm από την επιφάνεια), και οι γωνίες επαφής του νερού (water contact angles-CAs). Όταν ακτινοβολήθηκαν οι CAs με υπεριώδες φως, μειώθηκαν σε 0° , συνοδευόμενες από αύξηση της επιφανειακής σκληρότητας. Σε αντίθεση, η εσωτερική σκληρότητα παρέμεινε σταθερή. Αυτά τα ευρήματα υποδεικνύουν την εξαιρετικά υδρόφιλη επιφάνεια, που υποβάλλεται σε θλιπτική καταπόνηση που προκαλείται από την επιφανειακή διαστολή του όγκου [7].



Σχήμα 64. Σχέση μεταξύ των μεταβολών στη γωνία επαφής του νερού (CAs) και της σκληρότητας στην επιφάνεια του μεμβράνης του TiO_2 (ενδιάμεσα των 50nm) και εσωτερικά (στα 300 nm) [7].

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μέσα στα πλαίσια αυτή της μεταπτυχιακής διατριβής επιχειρήθηκε να αναλυθεί η τεχνολογία των νανοϋλικών και η εφαρμογή τους από την ανακάλυψη της χρήσης τους έως και σήμερα. Τα φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά ανοίγουν νέους δρόμους στις κατασκευές, δίνοντας πλειάδα δυνατοτήτων στους χρήστες και ωφελώντας άμεσα τους ίδιους αλλά και το περιβάλλον τους. Στην παρούσα φάση νέα δομικά υλικά, όπως τα φωτοκαταλυτικά συστήματα, μπορούν να προσφέρουν βελτιωμένες επιλογές για την κατασκευή και να αποτελέσουν σημείο στροφής για τη βιομηχανία παραγωγής δομικών υλικών.

Η νανοτεχνολογία προσφέρει τη δυνατότητα στη μείωση της ενεργειακής ζήτησης αλλά και του αυτοκαθαρισμού, ενώ οι συμβατικές προσεγγίσεις, στην καλύτερη περίπτωση, προσφέρουν μόνο σταδιακές βελτιώσεις στον τομέα των κατασκευαστικών τεχνικών. Η νανοτεχνολογία δεν είναι ακριβώς μια νέα τεχνολογία, αλλά είναι μια προβολή των σημερινών τεχνολογιών, σε μια νέα κλίμακα και σε αυτήν την κλίμακα δεν ισχύουν πλέον τα συμβατικά εργαλεία και οι κανόνες.

Η νανοτεχνολογία είναι επομένως το αντίθετο από την παραδοσιακή διαδικασία της κατασκευής, ή πράγματι από οποιαδήποτε τεχνική παραγωγής, και προσφέρει τη δυνατότητα επεξεργασίας από τη "βάση" του σχεδιασμού των υλικών έως και την "κορυφή" του δομημένου περιβάλλοντος.

Ωστόσο, πολλές από τις προόδους που προσφέρονται από τη νανοτεχνολογία, είτε πρόκειται για οικονομικούς ή τεχνικούς λόγους (το κόστος των νανοσωλήνων άνθρακα κυμαίνεται στα €2-€3/γραμμάριο αναλόγως ποιότητας), είναι χρόνια μακριά από την πρακτική εφαρμογή, ιδιαίτερα στην συντηρητική και κατακερματισμένη κατασκευαστική βιομηχανία.

Ο κύριος περιορισμός είναι το υψηλό κόστος της νανοτεχνολογίας και αφορά τις περιβαλλοντικές και υγειονομικές επιπτώσεις. Τα κύματα της αλλαγής που πολλαπλασιάζονται από την πρόοδο σε επίπεδο νανοκλίμακας θα γίνουν επομένως, αισθητά και πολύ μεγάλα και πουθενά περισσότερο από ότι στον τομέα των κατασκευών, λόγω της μεγάλης τους οικονομικής και κοινωνικής παρουσίας.

Υπάρχουν τρία βασικά ζητήματα που εμποδίζουν την ευρεία χρήση της νανοτεχνολογίας τα οποία είναι:

(1) Η έλλειψη οράματος για τον εντοπισμό εκείνων των πτυχών που θα μπορούσαν να αλλάξουν μέσω της χρήσης της νανοτεχνολογίας.

(2) Η έλλειψη εξειδικευμένου προσωπικού.

(3) Το επίπεδο των επενδύσεων.

Το δυναμικό της νανοτεχνολογίας για να βελτιώσει την απόδοση του σκυροδέματος και να οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων, βιώσιμων, προηγμένων συνθέτων υλικών με βάση το τσιμέντο με μοναδικές μηχανικές αλλά και θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, είναι πολλά υποσχόμενη και πολλές νέες ευκαιρίες αναμένεται να προκύψουν κατά τα προσεχή έτη.

Ωστόσο, οι τρέχουσες προκλήσεις πρέπει να επιλυθούν πριν αυξηθούν, από την πλήρη χρήση των δυνατοτήτων της νανοτεχνολογίας που πρόκειται να υλοποιηθούν, σε συγκεκριμένες εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της κατάλληλης διασποράς, συμβατότητας των νανοϋλικών στο τσιμέντο, θέματα μεταποίησης, παραγωγής, ασφάλειας, και του ορθού χειρισμού, και φυσικά του υψηλού κόστους παραγωγής. Η πρόσφατη εξέλιξη για αυτή την αναδυόμενη σύνθετη φωτοκατάλυση ξεκίνησε με μια σύντομη εισαγωγή σχετικά με τη σύνθεση και τις ιδιότητες των νανοσωλήνων, η οποία έχει μεγάλη επίδραση στην φωτοκαταλυτική δράση [14].

Μετά από αυτό, ήταν η λεπτομερής ανασκόπηση σχετικά με το πως οι CNTs συνδυάστηκαν μαζί το TiO_2 για το σχηματισμό του σύνθετου αυτού υλικού. Στη συνέχεια, εξετάστηκαν και συζητήθηκαν κρίσιμοι παράγοντες σύνθεσης όπως θερμοκρασία ασβέστωσης, αναλογία μάζας, και το είδος του TiO_2 και των CNTs, που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική απόδοση. Τέλος, περιγράφηκαν λεπτομερώς οι μηχανισμοί της φωτοκατάλυσης και της απομάκρυνσης των τυπικών οργανικών ρύπων χρησιμοποιώντας αυτά τα σύνθετα.

Κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία, τόσο ο ανατάσης όσο και το ρουτίλιο TiO_2 παρουσίασαν καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση για την καρβαμαζεπίνη και τη δικλοφενάκη από το σύνθετο, ενώ υπό ακτινοβολία UV-Vis, το P25 και ο ανατάσης TiO_2 είχαν καλύτερη απόδοση για τους δύο ρύπους.

Σε σύγκριση με την υδροθερμική μέθοδο, η μέθοδος sol-gel εμφάνισε υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση, χάρη στην πιο ομοιογενή κατανομή των CNTs.

Η αποτελεσματικότητα προστασίας και αυτοκαθαρισμού του TiO_2 για να παρέχει αυξημένη αντίσταση ενάντια στα ΧΒΡΠ (χημικά, βιολογικά, ραδιολογικά και πυρηνικά) αξιολογήθηκε σε έρευνες και τα αποτελέσματα είναι πολύ θετικά. Διαπιστώθηκε, επίσης ότι η επικάλυψη που εφαρμόζεται σε κοινά υλικά όπως η πέτρα, είναι σε θέση να αφαιρέσει εν μέρει τα TBX (τοξικά, βιομηχανικά, χημικά) προϊόντα από τον αέρα και επίσης βρέθηκε να έχει μεγάλη αντοχή [27].

Το TiO_2 έχει ένα σχετικά ευρύ χάσμα ζωνών που επιτρέπει την απορρόφηση μόνο περίπου του 3%-4% της ηλιακής ενέργειας με αποτέλεσμα την χαμηλή απόδοση κβάντων. Έτσι οι ερευνητές επικεντρώνονται στη διεύρυνση της δέσμης του φάσματος, στο οποίο το TiO_2 είναι σε θέση να απορροφά το φως.

Καταλήγοντας το TiO_2 θεωρείται φιλικό προς το περιβάλλον, αφού δεν προκαλεί ρύπανση και η εφαρμογή του είναι πολύ εύκολη σε όλες τις επιφάνειες. Επίσης, αποσυνθέτει τις οσμές χωρίς να προσθέτει νέες ψεύτικες οσμές. Δρα καταλυτικά και προστατεύει την επιφάνεια εφαρμογής για πολλά χρόνια. Φυσικά, δεν εξαφανίζει μόνο τις μυρωδιές, αλλά ταυτόχρονα καθαρίζει το περιβάλλον από διάφορα βλαβερά αέρια διατηρώντας το ασφαλές για τον άνθρωπο αφού παράλληλα έχει και αντιβακτηριδιακή προστασία.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Sylvia Leydecker, 2008. Nano Materials. 1 Edition. Birkhäuser Architecture.
2. United States National Nanotechnology Initiative. 2012. What is nanotechnology. [ONLINE] Available at:<http://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>. [Accessed 4 February 2016].
3. Amit Srivastava, Kirti Singh Nanotechnology in civil engineering and construction: a review on state of the art and future prospects, Proceedings of Indian Geotechnical Conference December 15-17, 2011, Kochi (Paper No.R-024).
4. Μαρίας Κατσιωτης, Φωτοκαταλυτικά αυτοκαθαριζόμενα δομικά υλικά, Εκδόσεις Κτίριο, Τεύχος 02/2011.
5. Joana Ângelo, Luísa Andrade, Adélio Mendes, Highly active photocatalytic paint for NO_x abatement under real-outdoor conditions, Applied Applied Catalysis A: General 484 (2014) 17–25.
6. Γκίνη Αικατερίνη, ‘‘Αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα με διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂)’’, Πτυχιακή Εργασία, ΤΕΙ Πειραιά, Μάιος 2013.
7. Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie and Akira Fujishima, TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, Japanese Journal Of Applied Physics Vol.44, No.12 (2005) pp.8269-8285.
8. Qiming Cao, Qiming Yu, Des W. Connell, Gang Yu, Titania/carbon nanotube composite (TiO₂/CNT) and its application for removal of organic pollutants, Clean Techn Environ Policy (2013) 15:871–880.
9. A. Zaleska, ‘‘Doped-TiO₂: A Review,’’ Recent Patents Eng. 2008, no. 1, pp. 157–164, 2008.
10. J. Yu, X. J. Zhao, J. C. Du, and W. M. Chen, ‘‘Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO₂ anatase coating by sol-gel processing,’’ Sol-Gel Sci. Technol., vol. 17, pp. 163–171, 2000.
11. U. G. Akpan and B. H. Hameed, ‘‘The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts,’’ Appl. Catal. A Gen., vol. 375, no. 1, pp. 1–11, Feb. 2010.
12. P. Vijayan, C. Mahendiran, C. Suresh, and K. Shanthi, ‘‘Photocatalytic activity of iron doped nanocrystalline titania for the oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol,’’ Catal. Today, vol. 141, no. 1–2, pp. 220–224, Mar. 2009.

13. J. C. Colmenares, R. Luque, J. M. Campelo, F. Colmenares, Z. Karpinski, and A. A. Romero, "Nanostructured Photocatalysts and Their Applications in the Photocatalytic Transformation of Lignocellulosic Biomass: An Overview," *Materials (Basel)*, vol. 2, no. 4, pp. 2228–2258, Dec. 2009.
14. S. Song, L. Xu, Z. He, H. Ying, J. Chen, X. Xiao, and B. Yan, "Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO₃/CeO₂ composite as the catalyst," *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 3, pp. 1301–8, Apr. 2008.
15. Kamila Kočí, Lucie Obalová, Zdeněk Lacný, Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts, *Chemical Papers* 62 (1) 1–9 (2007).
16. Τρυπαναγνωστοπούλου Μαρία, "Σύνθεση και μελέτη υβριδικών φωτοβολταϊκών κυττάρων: Νέα πρόκληση για το περιβάλλον και τα κτίρια", Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Μάιος 2010.
17. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, (2004), 33–177.
18. K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte, A. Beeldens, H. Van Langenhove, Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂, *Building and Environment*, 43, (2008), 406-414.
19. Παναγιώτης Ν. Μπούρας, "Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές", Διδακτορική Διατριβή, Γενικό Τμήμα, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007.
20. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, "TiO₂ photocatalysis, fundamentals and applications", BKC Inc., Τόκιο, (1999).
21. A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, Ghem. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.*, 1995, 95 (3), pp 735–758.
22. MakMax/Taiyo Kogyo Group. 2013. Ageless Brilliance, Self-cleaning. [ONLINE] Available at: http://www.makmax.com/business/tio2_clean.html. [Accessed 8 December 2015].
23. Κούτλα Ειρήνη, Σύστημα Περιβαλλοντικής Αξιολόγησης LEED (Leadership in Energy and Environmental Design) στη Διαχείριση Κατασκευαστικών Έργων, Μεταπτυχιακή εργασία, Αριστοτελείο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Νοέμβριος 2015.
24. Italcement Group, TX Product Data Sheet, 2013.
25. Italcement Group, LEED-NC®2.2 Guide: Using TX Arca® and TX Aria® Photocatalytic Cements for New Construction and Major Renovations brochure

26. TiPure Select TS6300 Life Cycle Assessment Highlights Brochure.
27. Titanium Dioxide Manufacturers Association (TDMA), Carbon Footprint of Titanium Dioxide Pigment, 2013.
28. Amilcar Machulek Jr., Silvio C. Oliveira, Marly E. Osugi, Valdir S. Ferreira, Frank H. Quina, Renato F. Dantas, Samuel L. Oliveira, Gleison A. Casagrande, Fauze J. Anaissi, Volnir O. Silva, Rodrigo P. Cavalcante, Fabio Gozzi, Dayana D. Ramos, Ana P.P. da Rosa, Ana P.F. Santos, Douclasse C. de Castro and Jéssica A. Nogueira Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants, Chapter 6, (2013), 141-166.
29. Τσιριγωτάκη Ελένη, "Το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 ως φωτοκαταλύτης και η εφαρμογή του σε κατασκευαστικά υλικά ", Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος Νοέμβριος 2011.
30. TiO_2 Cement for Green Construction, Research and Development Office Science and Technology Program Final Report 2014-01-7846 Technical Memorandum MERL-2014-84.
31. Gammampila, R., Mendis, P., Ngo, T., Aye, L., Jayalath, A.S., Rupasinghe, R.A.M., Application of nanomaterials in the sustainable built environment, International Conference on Sustainable Built Environment (ICSBE-2010).