ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟ ΕΤΟΣ 2020 – 2021

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ –
ΤΜΗΜΑ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΑ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΝΑΝΟΤΙΤΑΝΙΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΗ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΝΘΡΑΚΑ

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Νόνη – Παγώνα Μαραβελάκη
Επιμέλεια: Αγγελοπούλου Μαρία – Χριστίδης Χρήστος

Ευχαριστίες

Η παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης, σε συνεργασία με το Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας – Μικρορύπανσης του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολύτεχνείου Κρήτης το χρονικό διάστημα Δεκέμβριος 2019 – Νοέμβριος 2020, υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Παγώνας – Νόνη Μαραβελάκη, την οποία θέλουμε να ευχαριστήσουμε για όλο το ενδιαφέρον, την καθοδήγηση και την συνεισφορά της καθ'όλη την διάρκεια διεξαγωγής της εργασίας αυτής.

Επίσης θέλουμε να ευχαριστήσουμε θερμά τον Μεταδιδάκτορα Δημήτρη Στεφανάκη για την πολύτιμη και πάντα πρόθυμη βοήθεια και καθοδήγησή του τόσο στο θεωρητικό όσο και στο πειραματικό κομμάτι για την εκπόνηση της ερευνητικής μας εργασίας, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορ Αναστάση Καδίτη για την συνεργασία και την βοήθεια που μας παρείχε για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής. Συμπληρωματικά, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε και την ερευνήτρια και Πολιτικό Μηχανικό Καλή Καπετανάκη για την βοήθειά της.

Τέλος, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε με όλη μας την αγάπη τις οικογένειες μας που έδειξαν πίστη σε εμάς, για την ηθική και υλική τους υποστήριξη όλα αυτά τα χρόνια, βοηθώντας μας μέρα με την μέρα να προοδεύουμε και να εξελισσόμαστε, και τους αγαπημένους μας φίλους που ήταν πάντα δίπλα μας.

Περίληψη

Η αστικοποίηση, η εκβιομηχάνιση και η ραγδαία οικονομική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών οδήγησαν την ρύπανση του περιβάλλοντος σε ανησυχητικά επίπεδα παγκοσμίως. Για τον λόγο αυτό, κρίθηκε απαραίτητη η εφαρμογή νέων αυστηρότερων νομοθετικών μέτρων, με σκοπό την προώθηση ενός τρόπου ζωής, που θα συμβάλει στην προστασία και την αποκατάσταση του περιβάλλοντος.

Μέσα από αυτή την προσπάθεια, αναπτύχθηκαν νέοι και αποτελεσματικότεροι μέθοδοι αντιρύπανσης στο νερό και τον αέρα. Μια εξ αυτών είναι η μέθοδος της φωτοκατάλυσης, δηλαδή της κατάλυσης υπό την επίδραση ακτινοβολίας (υπεριώδους ή ορατής) και εμφανίζει πληθώρα πλεονεκτημάτων σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους απορρύπανσης. Η εφαρμογή φωτοκαταλυτικά ενεργών δομικών και οικοδομικών υλικών φέρει και αισθητικά οφέλη εκτός από περιβαλλοντικά. Η δυνατότητα διάσπασης των ρύπων και η ανάπτυξη υπερυδροφιλικών ιδιοτήτων στις επιφάνειες των υλικών των κτιρίων, τους δίνει την ιδιότητα αυτοκαθαρισμού, διατηρώντας έτσι το αρχικό τους χρώμα και συμβάλλοντας στην μείωση των εξόδων συντήρησης τους.

Η νανοτιτανία, είναι ίσως η βασικότερη ουσία που χρησιμοποιείται στα φωτοκαταλυτικά συστήματα, λόγω των πολλαπλών δυνατοτήτων εφαρμογής της, της φιλικής προς το περιβάλλον συμπεριφοράς της και της μη τοξικότητας της.

Η συγκεκριμένη ερευνητική εργασία με θέμα : *«Αυτοκαθαριζόμενα επιχρίσματα από νανοτιτανία ενισχυμένη με νανοσωματίδια άνθρακα»*, στο πλαίσιο της προσπάθειας εξέλιξης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων εστιάζει στην έρευνα προσμίξεων νανοτιτανίας (TiO_2) ενισχυμένης με νανοσωματίδια άνθρακα (C-dots) για την οξειδωτική τους ενεργοποίηση παρουσία ακτινοβολίας σε ορατό φάσμα. Οι συνθέσεις που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία, τόσο της νανοτιτανίας, όσο και των C-dots, αποτελούν συνθέσεις εύκολες, μη ενεργοβόρες και φιλικές προς το περιβάλλον. Στην ερευνητική εργασία ακολουθήθηκαν οι εξής διαδικασίες:

---Εύκολη σύνθεση νανοτιτανίας TiO_2 και νανοσωματιδίων άνθρακα C-dots.

---Σύνθεση ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots, σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες πύρωσης (100, 200, 300°C) με σκοπό την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δράσης στο ορατό φάσμα ακτινοβολίας.

---Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων για την μελέτη της οξειδωτικής ικανότητας των ενισχυμένων νανοσωματιδίων για την διάσπαση ρύπων, με αναφορά την οργανική χρωστική Methylene Orange, η οποία λειτουργεί ως προσομοίωση των ρύπων αυτών. Στην μελέτη αυτή εφαρμόστηκε διεργασία φωτοκατάλυσης υπό την ακτινοβολία ορατού και υπεριώδες φάσματος.

---Έλεγχος φωτοκαταλυτικής ικανότητας του καταλύτη με την τεχνική της φασματοφωτομετρίας.

---Παρασκευή επιχρισμάτων ασβέστη και τσιμέντου με προσμίξεις ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots.

---Μελέτη οξειδωτικής ικανότητας της ενισχυμένης νανοτιτανίας στα δοκίμια κονιαμάτων, με την εφαρμογή της οργανικής χρωστικής Methylene Blue. Η διαδικασία αυτή εξετάστηκε με την τεχνική της χρωματομετρίας.

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών δοκιμών έδειξαν πως τα C-dots φαίνεται να μειώνουν το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 βοηθώντας έτσι τα ηλεκτρόνια του να απορροφήσουν περισσότερη ακτινοβολία στο ορατό φάσμα και να ενεργοποιηθούν, ούτως ώστε να ξεκινήσει η φωτοκαταλυτική οξείδωση των ρύπων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ισχυρότερη δραστηριότητα από το TiO_2 μόνο του υπό την ακτινοβολία ορατού φωτός, αποδεικνύοντας έτσι την δυνατή απορροφητικότητα που έχουν τα C-dots. Εάν τα συγκεκριμένα επιχρίσματα εφαρμοστούν στις επιφάνειες κτιρίων τότε με την επίδραση του φωτός θα αποδίδουν αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες.

Περιεχόμενα

02---**Περίληψη**

04---**Περιεχόμενα**

07---**Στόχος ερευνητικής εργασίας**

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

08---**1. Εισαγωγή**

08---------1.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση

09---------1.2 Σύγχρονα υλικά – Νανοϋλικά

10---------1.3 Προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδοι αντιρύπανσης

-

11---**2. Φωτοκατάλυση με TiO_2**

11---------2.1 Εισαγωγή στη Φωτοκατάλυση

11----------2.1.1 Ετερογενής φωτοκατάλυση

12----------2.1.2 Φωτοκατάλυση και αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες

14---------2.2. Ημιαγώγιμοι καταλύτες : Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2)

16---------2.3 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO_2

18----------2.3.1 Τροποποίηση του TiO_2 για την ευαισθητοποίηση του στο ορατό φως

19----------2.3.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική απόδοση

21----------2.3.3 Methylene Orange

-

22---**3. Εφαρμογές TiO_2 σε δομικά υλικά**

22---------3.1 Αυτοκαθαριζόμενα δομικά υλικά

23---------3.2 Κριτήρια ταξινόμησης

25---------3.3 Αυτοκαθαριζόμενα επιχρίσματα

26---------3.4 Εφαρμογές σε πραγματοποιημένα έργα

-

27--- **4. Τελείες άνθρακα (C-dots)**

27--------- 4.1 Εισαγωγή

31--------- 4.2 Σύνθεση

32--------- 4.3 Μέθοδοι παραγωγής C-dots

34--------- 4.4 Η δομή των C-dots

35--------- 4.5 Εφαρμογές

37--------- 4.6 Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης C-dots

-

38--- **5. Σύνθεση νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots**

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

39--- **6. Εισαγωγή**

-

44--- **7. Πειραματική διαδικασία**

44--------- 7.1 Εισαγωγή

45--------- 7.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots

47--------- 7.3 Έλεγχος φωτοκαταλυτικής δράσης ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots στο Uv - Vis

48--------- 7.4 Παρασκευή επιχρισμάτων με πρόσμιξη ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots

49--------- 7.5 Παρασκευή ασβεστόνερου με νανοτιτανία ενισχυμένη με νανοσωματίδια άνθρακα για επικάλυψη επιχρισμάτων

50--------- 7.6 Έλεγχος της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των ενισχυμένων νανοσωματιδίων με την τεχνική της χρωματομετρίας

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

51--- **8. Χαρακτηρισμός και έλεγχος ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots**

-

51--- **9. Αποτέλεσμα φασματοφωτομετρίας Uv – Vis**

-

58--- **10. Αποτελέσματα χρωματομετρίας επιχρισμάτων**

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

62--- **11. Συμπεράσματα εφαρμογής νανοτιτανίας ενισχυμένης με νανοσωματίδια άνθρακα**

65--- **Βιβλιογραφία**

-

68--- **Κατάλογος εικόνων**

ΣΤΟΧΟΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στόχος της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι η σύνθεση χαμηλού κόστους και φιλικής προς το περιβάλλον νανοτιτανίας ενισχυμένης με νανοσωματίδια άνθρακα, για την εφαρμογή της σε επιχρίσματα ούτως ώστε να αποκτήσουν ιδιότητες αυτοκαθαρισμού, μέσω της διαδικασίας της φωτοκατάλυσης, η οποία θα μπορεί να ενεργοποιηθεί υπό το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας. Το πεδίο της φωτοκατάλυσης πλέον έχει ενεργό ρόλο στην αντιμετώπιση της ρύπανσης του περιβάλλοντος, αλλά η έρευνα του επικεντρώθηκε περισσότερο στην αντιμετώπιση χημικών ενώσεων σε λύματα και γενικότερα σε υδατικά συστήματα, με αποτέλεσμα η διερεύνηση των ανόργανων ενώσεων και η μελέτη των οργανικών ρύπων στον αέρα να είναι ανεπαρκής. Ωστόσο η φωτοκατάλυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα πολύ αποτελεσματικό εργαλείο για την αντιμετώπιση και των ατμοσφαιρικών ρύπων που προσκολλούνται στις επιφάνειες των κτιρίων, επιβαρύνοντας την υγεία των ανθρώπων και αλλοιώνοντας την αισθητική των κτιρίων.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή

1.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση



Η ρύπανση του περιβάλλοντος τις τελευταίες δεκαετίες έχει φτάσει σε ανησυχητικά επίπεδα παγκοσμίως. Η ανάπτυξη της οικονομίας, η αστικοποίηση και η εκβιομηχάνιση, συνέβαλαν στην αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας και της απόρριψης αποβλήτων, προκαλώντας αλλαγές στην χημική σύσταση της ατμόσφαιρας.[1] Λόγω αυτών των αλλαγών, απελευθερώνεται και συσσωρεύεται μεγάλος αριθμός χημικών ενώσεων στον αέρα, και συνδιαστικά με την ταχεία εκμετάλλευση των φυσικών αποθεμάτων, ελαττώθηκε η ικανότητα αφομοίωσης τους από την ίδια τη φύση, αποφέροντας καταστροφικές συνέπειες στην υγεία και την οικονομία.

Οι πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανση, είναι κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης, όπως η καύση ορυκτών πόρων για παραγωγή ενέργειας και μεταφορές, για οικιακή και βιομηχανική, χρήση και για την γεωργία.

Επίσης, τα τελευταία χρόνια δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση και για την ποιότητα του αέρα στους εσωτερικούς χώρους των κτιρίων. Το «Σύνδρομο Άρρωστων Κτιρίων» (Sick Building Syndrome) αφορά συγκεκριμένα συμπτώματα που εμφανίζουν οι χρήστες από τον χρόνο παραμονής τους σε ένα κτίριο, χωρίς όμως να έχουν προσβληθεί από κάποια ασθένεια. Αυτό οφείλεται κυρίως στην κακή ποιότητα του «εσωτερικού αέρα» (Indoor Air Quality) που ανακυκλώνεται στα εσωτερικά των κτιρίων, και προέρχεται από μολυσματικές πηγές όπως συστήματα ψύξης και θέρμανσης του αέρα, τον καπνό του τσιγάρου,,

την υγρασία κ.α, γεγονός που δείχνει πως οι εσωτερικοί ρύποι δεν οφείλονται μόνο σε εξωτερικούς παράγοντες αλλά και σε εσωτερικές πηγές. [2] Σε πολλές περιπτώσεις η ποιότητα του εσωτερικού αέρα, είναι χειρότερη από την ποιότητα του αέρα του εξωτερικού περιβάλλοντος, ειδικά σε παλαιά κτίρια που ξεπερνούν τα 25 χρόνια σε ηλικία. Για τον λόγο αυτό, η βελτίωση της ποιότητας του εσωτερικού αέρα κρίνεται πολύ σημαντική, εφόσον ο άνθρωπος περνάει κατά μέσο όρο το 90% το χρόνου ζωής του σε εσωτερικό περιβάλον. [3]

1.2 Σύγχρονα υλικά - Νανοϋλικά

Τα νανοϋλικά είναι χημικές ουσίες ή υλικά τα οποία κατασκευάζονται και χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρή κλίμακα. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή ISO (2015) ένα νανοϋλικό ορίζεται ώς: «υλικό με οποιαδήποτε εξωτερική διάσταση στη νανοκλίμακα (μέγεθος που κυμαίνεται από περίπου 1 - 100 nm) ή έχει εσωτερική ή επιφανειακή δομή στη νανοκλίμακα».

Ορίζονται επίσης ως «φυσικά, περιστασιακά ή μεταποιημένα υλικά που περιέχουν σωματίδια σε μη δεσμευμένη μορφή ή ως σύμπηγμα ή συσσωμάτωμα και των οποίων ποσοστό τουλάχιστον 50% των σωματιδίων στην αριθμητική κατανομή μεγέθους έχει μια ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις νανοκλίμακας». Η χρήση τους εκτείνεται σε ποικίλες βιομηχανίες, από την υγειονομική περίθαλψη και τα καλλυντικά έως και την αντιμετώπιση της ρύπανσης του περιβάλλοντος, όπως τον καθαρισμό του αέρα και των υδάτων. [4]

Οι ιδιότητες των νανοϋλικών, και ειδικά το μέγεθος τους, προσφέρουν πληθώρα πλεονεκτημάτων σε σχέση με την πλειοψηφία των άλλων υλικών. Η ικανότητά τους να προσαρμόζονται σε συγκεκριμένες απαιτήσεις, επισημαίνει την χρησιμότητά τους. Η πολλαπλή χρήση τους στις βιομηχανίες οφείλεται κυρίως στο υψηλό πορώδες τους.

Παρ'ολ'αυτά, λόγω της σχετικής καινοτομίας της χρήσης των νανοϋλικών, υπάρχει ανεπάρκεια πληροφοριών όσον αφορά τους τομείς υγείας και ασφάλειας.[5]

1.3 Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρύπανσης

Τις τελευταίες δεκαετίες, οι συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας για την αποδόμηση των ρύπων στο περιβάλλον έχουν αποδειχθεί μη αποτελεσματικές αφού τα προβλήματα μεταφέρονται απλώς από τη μια φάση στην άλλη. Επίσης μεγάλη εφαρμογή σήμερα φαίνεται να έχουν οι βιολογικές μεθόδοι επεξεργασίας, οι οποίες όμως κρίνονται σε μεγάλο βαθμό μη αποτελεσματικές, λόγω της ύπαρξης πολύπλοκων μορίων που αποικοδομούνται με μεγάλη δυσκολία ή δεν βιοαποικοδομούνται καθόλου, παρουσιάζοντας έτσι αδυναμία επίλυσης προβλημάτων επεξεργασίας λυμάτων με τοξικές ουσίες.

Το ενδιαφέρον της έρευνας και ανάπτυξης καινοτόμων υλικών την τελευταία δεκαετία, έχει στραφεί στις λεγόμενες «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρύπανσης», δηλαδή στις τεχνολογίες αυτές που βασίζονται στη χρήση μεθόδων όπως η φωτοκατάλυση, η οζονόλυση, η ετερογενής φωτοκατάλυση, η υγρή οξείδωση κ.α. Με τις μεθόδους αυτές επιτυγχάνεται η αδρανοποίηση των επικίνδυνων τοξικών οργανικών και ανόργανων ουσιών που συναντώνται σε υγρή και αέρια φάση, μέσω της πλήρους οξείδωσης τους με σκοπό να αποφευχθεί η παραγωγή οποιωνδήποτε επιβλαβών παραπροϊόντων. Με τον τρόπο αυτό οι οργανικές αυτές ενώσεις τροποποιούνται σε ακίνδυνες ανόργανες ουσίες όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το νερό κ.α.

Επίσης, οι ολοένα και πιο αυστηροί περιβαλλοντικοί νόμοι που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία συνέλαβαν στην περαιτέρω ανάπτυξή των εναλλακτικών - και φιλικών προς το περιβάλλον - αυτών μεθόδων. Οι φωτοχημικές αυτές τεχνολογίες εμφανίζουν μη τοξικές και οικονομικά αποτελεσματικές εφαρμογές, και στις πλείστες περιπτώσεις παρέχουν απολύμανση και περιβαλλοντική διαχείριση των ρυπαντών.[6]

2. Φωτοκατάλυση με TiO_2

2.1 Εισαγωγή στη Φωτοκατάλυση

Η φωτοκατάλυση αποτελεί μια από τις προηγμένες οξειδωτικές μεθόδους. Χρησιμοποιώντας τον όρο «κατάλυση» εννοούμε την διαδικασία κατά την οποία ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης επιτυγχάνεται με την ενεργοποίηση μιας ουσίας, του καταλύτη. «Φωτοκατάλυση» ονομάζεται η διεργασία κατα την οποία, η ουσία αυτή ενεργοποιείται με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας.

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις χωρίζονται σε δύο τύπους με βάση τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος, στις ομογενείς και στις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Όταν ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα τότε πρόκειται για ομογενή φωτοκατάλυση ενώ όταν συμβαίνει το αντίθετο δηλαδή σε διαφορετική φάση τότε πρόκειται για ετερογενή. Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι η δημοφιλέστερη εκ των δύο λόγω της ικανότητας της να χρησιμοποιείται σε ποικίλες ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. [7]

2.1.1 Ετερογενής φωτοκατάλυση

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι η πιο πρόσφατη από τις ΠΟΜΑ (Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης), παρουσιάζοντας μια σημαντική ανάπτυξη τις τελευταίες δεκαετίες υπερτερώντας από άλλες μεθόδους ειδικά στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Η ετερογενής φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται σε υδατικά αιωρήματα ημιαγωγών (TiO_2, ZnO, WO_3, CdS) παρουσία ακτινοβολίας (υπεριώδους ή ορατής). Χρησιμοποιείται ως μέσο για την οξείδωση οργανικών και ανόργανων ρύπων και για την αδρανοποίηση μικροοργανισμών. [8]

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, το στοιχείο που απορροφά την ακτινοβολία είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό. Η ηλεκτρονική δομή των πλείστων ημιαγώγιμων υλικών αποτελείται από μια μέγιστα κατειλημμένη ζώνη από ηλεκτρόνια e^-, την ζώνη σθένους (ΖΣ), και μια μη κατειλημμένη ζώνη, την ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ). Τις δύο αυτές ζώνες χωρίζει μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων που ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη. Η ενεργειακή διαφορά των ζωνών αυτών ονομάζεται ενεργειακό χάσμα E_{bg}.

Κατά τη διάρκεια του φωτισμού των ημιαγώγιμων αυτών υλικών με τεχνητό (σε κατάλληλο μήκος κύματος) ή ηλιακό φως, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($hv > E_g$), με αποτέλεσμα να μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας. Με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται ζεύγη ιδιαίτερα ισχυρών οξειδωτικών (οπές h^+) και αναγωγικών (ηλεκτρόνια e^-) σωματιδίων.[9]

.....

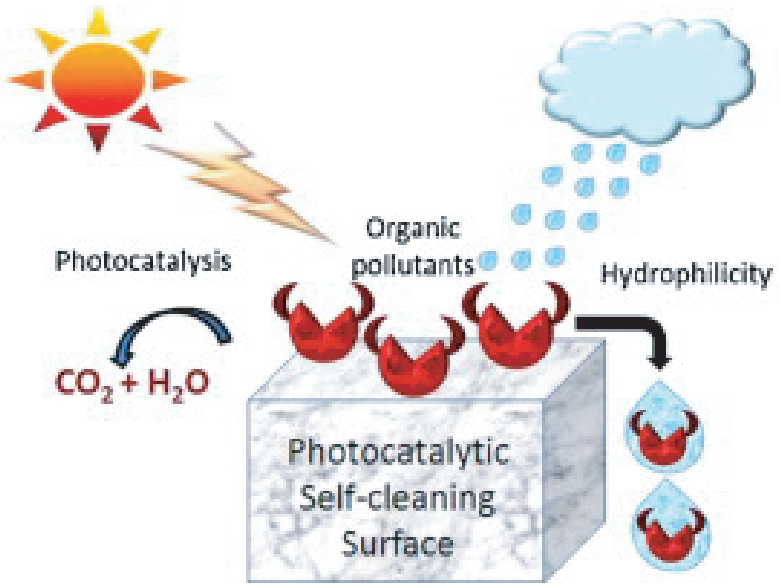
2.1.2 Φωτοκατάλυση και αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες

Τα υπερυδρόφιλα υλικά μέσω της διαδικασίας της φωτοκατάλυσης, και λόγω των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων τους επιτυγχάνουν τον αυτοκαθαρισμό. Τα νανοσωματίδια ενός αγωγού όταν έρθουν σε επαφή με ρύπους ή μικροοργανισμούς κάποιου υγρού ή αέριου αντιδραστήριου, μέσω της έκθεσης τους στο φώς διεγείρονται και θέτουν σε εφαρμογή τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Οι αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών. Βασική τους λειτουργία είναι η σημαντική μείωση της έκτασης προσκόλλησης ρύπων στις επιφάνειες. Ωστόσο ο όρος «αυτοκαθαρισμός» είναι παραπλανητικός, καθώς δεν σημαίνει πως μια επιφάνεια δεν χρειάζεται καθόλου καθαρισμό, αλλά μπορεί να επεκτείνει σημαντικά το διάστημα μεταξύ των κύκλων καθαρισμού. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερης σημασίας για την διαχείριση εγκαταστάσεων, καθώς απαιτούνται μικρότερες ποσότητες απορρυπαντικών και καθαριστικών επιβαρύνοντας έτσι λιγότερο το περιβάλλον και τα υλικά.

Για την επιφάνεια που περιλαμβάνει τον φωτοκαταλύτη, η διαδικασία της φωτοκατάλυσης έχει διπλό όφελος. Μέσω της διαδικασίας της φωτοχημικής διάσπασης, παράγονται κενές θέσεις οξυγόνου, μέσω της αποκοπής ενός υδρογονοκατιόντος από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Την θέση του παίρνει ένα

μόριο νερού, έχοντας ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη πολλαπλάσιου αριθμού υδροξυλο-ομάδων σε σύγκριση με την αρχική επιφανειακή αναλογία. Έτσι δημιουργούνται στενοί διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ της επιφάνειας και των μορίων νερού, αναπτύσσοντας υπερυδρόφιλη συμπεριφορά, εμποδίζοντας την ανάπτυξη και προσκόλληση ρύπων στην επιφάνεια, και μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα με τη βροχή είτε με απλό ξέπλυμα. [10]



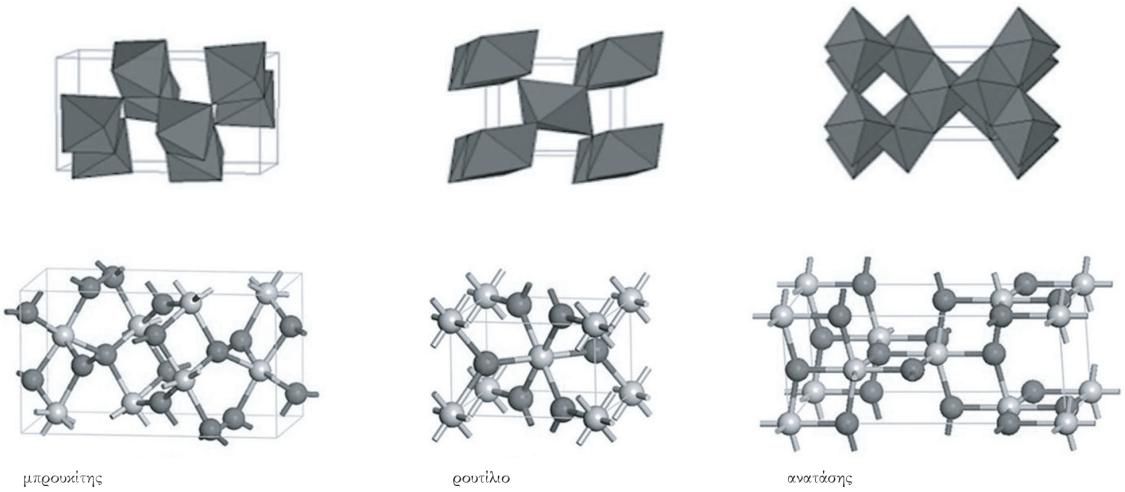
Εικόνα 1: Διαδικασία διάσπαση-απομάκρυνσης ρύπων σε αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες με τη διαδικασία της φωτοκατάλυσης.

2.2 Ημιαγώγιμοι καταλύτες : Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2)

Το διοξείδιο του τιτανίου ανήκει στην κατηγορία των εξωγενών ημιαγωγών n – τύπου (αγωγοί οι οποίοι δεν έχουν ίσες συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών) και καθίσταται από τους πλέον αποτελεσματικούς φωτοκαταλύτες για τον καθαρισμό του αέρα και του νερού. Επίσης εφαρμόζεται και στα υλικά δίνοντάς τους ιδιότητες διάσπασης ρύπων, μετατρέποντας τα ως αυτοκαθαριζόμενα υλικά. Χρησιμοποιείται και ως αντιβακτηριακός παράγοντας αφού είναι υπερυδροφυλικό και έχει ισχυρή οξειδωτική ικανότητα. Το διοξείδιο του τιτανίου πληροί όλα τα κριτήρια για έναν ημιαγώγιμο φωτοκαταλύτη (χημικά και βιολογικά αδρανής, ενεργός φωτοκαταλυτικά, εύκολη παραγωγή και εφαρμογή, ενεργοποίηση σε παρουσία ηλιακού φωτός) εκτός της απορρόφησης ηλιακού φωτός, αλλά λόγω της ύπαρξης των τόσο πολλών πλεονεκτημάτων που έχει οι περιορισμοί του δεν θεωρούνται και τόσο σημαντικοί.

Το TiO_2 είναι ένα από τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης και οι κύριες κρυσταλλικές δομές του είναι συνήθως ο ανατάσης (anatase) και το ρουτήλιο (rutile) τα οποία έχουν τετραγωνική μορφή, και σε μορφή ορθορομβικών κρυστάλλων ο μπρουκίτης (brookite). Το ρουτήλιο έχει την πιο σταθερή δομή από τα υπόλοιπα, όμως ο ανατάσης δίνει περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα, κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι διαφορές που έχουν στην δομή τους δείχνουν και ουσιαστικές διαφορές στην συμπεριφορά τους κατά την φωτοκατάλυση. [10]

Παρά την πληθώρα όμως των δυνατοτήτων που έχει το TiO_2 ως ημιαγώγιμος καταλύτης, παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα λόγω των υψηλών ενεργειακών χασμάτων που παρατηρούνται στις μορφές του. Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται υπεριώδης ακτινοβολία για την ενεργοποίηση του TiO_2. Αν για παράδειγμα χρησιμοποιηθεί ηλιακή ακτινοβολία σαν φωτεινή πηγή, μόνο ένα μικρό ποσοστό (4-5%) της ενέργειας που φτάνει στην γη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διεργασίες φωτοκατάλυσης. Επίσης άλλο ένα πρόβλημα που παρουσιάζεται όταν το TiO_2 είναι σε μορφή σκόνης είναι η δυσκολία του στην πρακτική εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα. Η μορφή αυτή δεν μπορεί να διαχωριστεί εύκολα από την υγρή φάση που ανακτάται, επιβαρύνοντας έτσι οικονομικά και τεχνολογικά την βιομηχανική εφαρμογή των φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Γι' αυτό γίνεται εναπόθεση της τιτανίας σε στερεά υποστρώματα με την μορφή υμενίων, για διευκόλυνση της ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης τους. [11]



Εικόνα 2: Οι κρυσταλλικές δομές του TiO_2, η ορθορομβική του μπρουκίτη, και η ορθογωνική δομή του ρουτιλίου και ανατασίου

Σήμερα, μεγάλες οικονομικά χώρες οπως οι ΗΠΑ, η Ιαπωνία και η Κίνα εμπλέκονται στις διαδικασίες εμπορευματοποίησης του TiO_2 σε διάφορους τομείς. Πάνω απο 2000 επιχειρήσεις έχουν ενταχθεί στον νέο αυτό κλάδο, με προϊόντα όπως: υλικά και έπιπλα εσωτερικού χώρου (αυτοκαθαριζόμενα πλακακια, στόρια), εξωτερικά δομικά υλικά (αυτοκαθαριζόμενες πλάκες, γυαλιά και τέντες), υλικά οδοποιίας, εγκαταστάσεις καθαρισμού και είδη οικιακής χρήσης. Για τον λόγο αυτό, κρίνεται πολύ σημαντικό το να αναπτυχθούν και να τελειοποιηθούν υφιστάμενοι φωτοκαταλύτες που δραστηριοποιούνται παρουσία ορατού φωτός με καλύτερα χαρακτηριστικά, επιδόσεις και υψηλή χημική και φυσική σταθερότητα με μεγαλύτερο εύρος αξιοποίησης των συστημάτων φωτοκαταλυτικής κλίμακας σε εμπορικές εφαρμογές. Η εκτεταμένη έρευνα που πραγματοποιείται για την τροποποίηση του, και η ανάπτυξη τεχνικών με εφαρμογή σε συστήματα φωτοκατάλυσης θα αποτελέσουν πρωτοποριακή αλλαγή στον τομέα. [9]

2.3 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO_2

Το 1972, οι Honda και Fujishima περιέγραψαν για πρώτη φορά την φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2. Πιο συγκεκριμένα, ορίστηκε ώς φωτοκαταλυτικό αποτέλεσμα, η οξειδωτική δράση που ενεργοποιείται παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας. [9]

Το TiO_2 φαίνεται να είναι αποτελεσματικότερο ως φωτοκαταλύτης στο πεδίο της φωτοαποδόμησης οργανικών ενώσεων. Οι οργανικές αυτές ενώσεις, με την διαδικασία της φωτοκατάλυσης, υποβαθμίζονται και ανοργανοποιούνται πλήρως σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), νερό (H_2O) και αβλαβή ανόργανα ανιόντα. Όπως προαναφέρθηκε, ένας ημιαγωγός μπορεί να ενεργοποιηθεί παρουσία υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας, μόνο όταν η προσπίπτουσα ενέργεια υπερτερεί της ενέργειας του ενεργειακού χάσματος. [13] Τότε επιτυγχάνεται η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Με τη μεταφορά αυτή δημιουργείται μια θετικά φορτισμένη οπή (hole, h^+), στην επιφάνεια του καταλύτη. Με κάθε διέγερση δημιουργείται ένα ζεύγος θετικά φορτισμένων σωματιδίων δηλαδή φωτοηλεκτρόνια (eCB -) στη Ζώνη Αγωγιμότητας και θετικές οπές (hVB +) στη Ζώνη Σθένους. Τα φορτία αυτά έχουν την ικανότητα να μετατρέψουν την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική και να επανασυνδεθούν ή να κινηθούν στην επιφάνεια του ημιαγωγού καθώς παρουσιάζουν εκτεταμένο δίκτυο δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του νανοσωματιδίου. Σε αυτές τις περιοχές γίνεται δυνατή η αντίδραση με μόρια δότες (μοριακό οξυγόνο) και δέκτες ηλεκτρονίων (νερό), σχηματίζοντας έτσι ισχυρές οξειδωτικές ρίζες με τις εξής αντιδράσεις:

$$e_{CB}^- + O_2 \rightarrow O_2^-$$
$$h_{VB}^+ + H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

Η διαδικασία σχηματισμού των ενδιάμεσων ριζών είναι η εξής:
Ένα μέρος ηλεκτρονίων που έχουν διεγερθεί στη στιβάδα αγωγιμότητας, παγιδεύεται στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού, από τα κατιόντα Ti^{+4}, τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια ή ακόμη και εσωτερικά. Η αντίδραση είναι η εξής:

$$Ti^{4+} + e^- \rightarrow TiO^{3+}$$

Ακολούθως, τα κατιόντα Ti^{+3}, που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια, αλληλεπιδρούν με τα προσροφημένα μόρια οξυγόνου $O_{2(ads)}$ και σχηματίζουν υπεροξειδικά ιόντων $O_{2\ (ads)}^{-}$ βάση της εξής αντίδρασης:

$$TiO^{3+}(surface) + O_2 \rightarrow Ti^{4+} + O_2^-$$

Το οξυγόνο έχει μακρά διάρκεια ζωής, καθώς έχει την ικανότητα να σχηματίσει ρίζες υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η αντίδραση είναι η εξής:

$$O_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$$

Οι θετικές οπές h_{VB}^{+} παράλληλα, οι οποίες έχουν δημιουργηθεί στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, παγιδεύονται στην επιφάνεια του καταλύτη αντιδρώντας είτε με ιόντα οξυγόνου του πλέγματος Ti^{+4}-O^2—Ti^{+4}-$[O^{2-}]_{(lattice)}$ είτε με τις προσροφημένες στην επιφάνεια του ημιαγωγού υδροξυλικές ομάδες $OH^-_{(ads)}$ για σχηματισμό ριζών υδροξυλίου OH• :

$$Ti^{4+} - O_2^- - Ti_{4+} - [O_2^-]_{\ lattice} + h^+ \rightarrow Ti^{4+} - O_2^- - Ti^{4+} - [O^-]_{lattice}$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow OH\bullet$$

Ωστόσο, κάτω από την επιφάνεια σε πλεγματικό οξυγόνο Ti^{+4}-$[O^-]_{(lattice)}$-Ti^{+4}-OH^-, μπορούν να σταθεροποιηθούν οι θετικές οπές από τα επιφανειακά ιόντα υδροξυλίου Ti^{+4}-$[O^{2-}]_{(lattice)}$-Ti^{+4}-OH^-.

$$Ti^{4+} - [O_2^-]_{πλέγμα} – Ti^{4+} - OH^- + h^+ \rightarrow Ti^{4+} - [O^-]_{πλέγμα}\ Ti^{4+} - OH\bullet$$

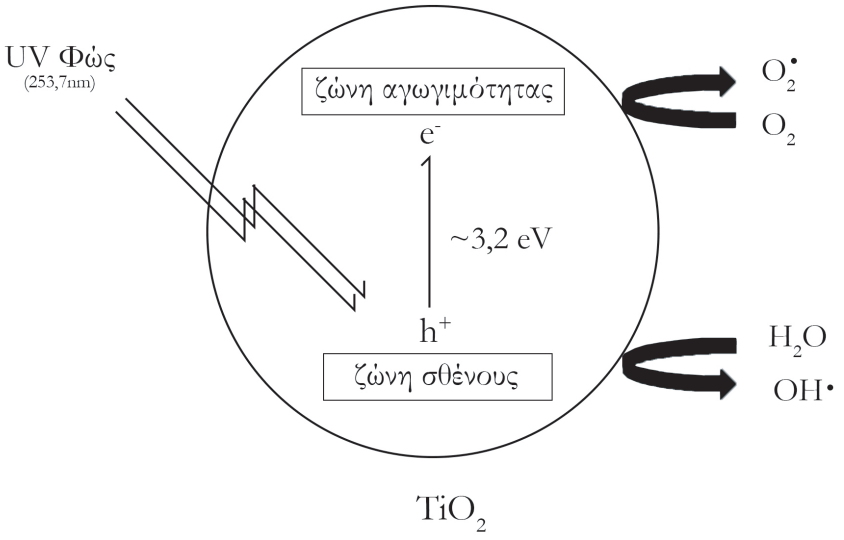
Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι η αποτελεσματικότητα του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού βασίζεται σε δύο μηχανισμούς : στην δημιουργία ιδιαίτερα οξειδωτικών ελευθέρων ριζών που γίνεται με την διεπιφανειακή μεταφορά φορτίων και στον αποδοτικό διαχωρισμό των αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων. [12]

.....

2.3.1 Τροποποίηση του TiO2 για την ευαισθητοποίηση του στο ορατό φως

Όπως προαναφέρθηκε, το διοξείδιο του τιτανίου αντιμετωπίζει δύο βασικά ζητήματα έτσι ώστε να γίνει εφικτή η οξειδωτική του δράση παρουσία φυσικού φωτός και τον περιορισμό επανασύνδεσης φορέων φορτίου. Για να γίνει αυτό εφικτό, πρέπει να μειωθεί το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 και μέχρι στιγμής έχει εφευρεθεί ένας σημαντικός αριθμός στρατηγικών για την τροποποίηση του με κύριες κατηγορίες τις εξής:

1. Εμπλουτισμός με μέταλλα και οξείδια μετάλλων.
2. Εμπλουτισμός με αμέταλλα.
3. Συνδυασμός με άλλα ημιαγώγιμα οξείδια.
4. Ευαισθητοποίηση με ενώσεις/μορίων χρωστικής που λειτουργούν ως φωτοευαισθητοποιητές.



Εικόνα 3: Φωτοκατάλυση σε ένα μόριο Τιτανίας

Με τον εμπλουτισμό του TiO_2 με σωματίδια μετάλλου (Au, Cu, Pt κλπ), τα ηλεκτρόνια παγιδεύονται στα νανοσωματίδια των μετάλλων, αποτρέποντας την επανασύνδεση τους, καθώς δημιουργούνται οπές και διευκολύνεται ο αποτελεσματικός διαχωρισμός των φορέων φορτίου. Γίνεται εφικτή η απορρόφηση

φωτονίων μεγαλύτερου μήκους κύματος στην ορατή περιοχή φάσματος λόγω της εισαγωγής ενεργειακών καταστάσεων, με κατιόντα μετάλλου, με σθένος μεγαλύτερο ή μικρότερο από αυτό του TiO^{4+}, εντός του ενεργειακού φάσματος του ημιαγωγού από τα μέταλλα, και δημιουργούνται έτσι νέες στάθμες στο ενεργειακό πλέγμα του TiO_2. Η απορρόφηση ορατού φωτός επίσης ενισχύεται απο τον συντονισμό των επιφανειακών πλασμονίων.

Με τον εμπλουτισμό αμετάλλων, όπως C, S, N, F, P, μπορεί να επιτευχθεί στένωση του χάσματος μέσω της ανάμειξης των p τροχιακών των προσμείξεων όπως S και N με τα 2p τροχιακά του O, στη ζώνη σθένους του TiO_2. Σε αυτή την περίπτωση το φάσμα απορρόφησης στην ορατή περιοχή επεκτείνεται λόγω της εισαγωγής ενεργειακών καταστάσεων πάνω από την ζώνη σθένους του TiO_2.

Για να πραγματοποιηθεί η σύζευξη του διοξειδίου του τιτανίου με άλλους ημιαγωγούς, γίνεται χρήση ημιαγωγών στενού ενεργειακού χάσματος και ενεργειακών επιπέδων κατάλληλων για την δυνατότητα απορρόφησης στο ορατό φάσμα. Με την σύζευξη αυτή πραγματοποιείται η μεταφορά των διεγερμένων ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2, εξασφαλίζοντας ταυτόχρονα τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των φορέων φορτίου.

Στην τελευταία κατηγορία, το διοξείδιο του τιτανίου μπορεί να ευαισθητοποιηθεί μέσω συμπλοκών ή χρωστικών που συλλέγουν φως. Οι ουσίες αυτές έχουν την δυνατότητα απορρόφησης ορατού φωτός και εγχέουν τα φωτοδιεργεμένα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2, ενώ πάλι παράλληλα μειώνονται τα φαινόμενα επανασύνδεσης των ζευγών ηλεκτρονίων και οπών. [13]

2.3.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική απόδοση

Όπως συμβαίνει σε όλες τις πειραματικές διαδικασίες και εφαρμογές, έτσι και η φωτοκαταλυτική διεργασία επηρεάζεται από μια σειρά φυσικών και χημικών παραγόντων, οι οποίες καθορίζουν την απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων. Η θερμοκρασία, η ακτινοβολία, η διάρκεια επαφής του ρύπου με τον φωτοκαταλύτη αλλά και η υγρασία λαμβάνουν σημαντική θέση στην πορεία μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας και για τον λόγο αυτό, για να προσδιοριστεί η φωτοκαταλυτική δράση ενός υλικού χρειάζεται προσεκτικός σχεδιασμός των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων. Η ταυτόγχρονη βελτιστοποίηση των παραμέτρων αποδίδουν όσο το δυνατόν πιο αξιόπιστα αποτελέσματα. [9]

Όσον αφορά την θερμοκρασία, σε αντίθεση με τα ηλεκτροχημικά και τα ετερογενή καταλυτικά συστήματα, η ενεργοποίηση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων κρίνεται επιτυχής και αποτελεσματική με την απορρόφηση των φωτονίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20°C – 40°C).

Η ακινητοποίηση του φωτοκαταλύτη είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για τον λόγο ότι πρέπει να υπάρξει αποτελεσματικός διαχωρισμός του φωτοκαταλύτη όταν τελειώσει το φωτοκαταλυτικό πείραμα. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως μέσω φυγοκέντρησης ή τεχνολογιών διήθησης, με το υπερκείμενο υδατικό διάλυμα να χρησιμοποιείται για την συλλογή των φωτοκαταλυτικών αποτελεσμάτων. Μέσω των διαδικασιών αυτών ενδέχεται να προκύψουν κάποιες δυσκολίες (απώλεια μέρους, αύξηση κόστους διεργασίας), οι οποίες όμως πλέον αντιμετωπίζονται.

Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης στην υγρή φάση επηρεάζεται απο το pH του διαλύματος του. Η ισορροπία ρόφησης, οι θέσεις των ενεργειακών ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, καθώς και η επιφανειακή φόρτιση του ημιαγωγού επηρεάζονται άμεσα από τις μεταβολές του pH. Γενικά, το TiO_2 όταν φορτίζεται θετικά στην επιφάνεια του ευνοεί την προσρόφηση αρνητικά φορτισμένων ιόντων, ενώ όταν φορτίζεται αρνητικά υπάρχουν αντίθετα αποτελέσματα. Η φόρτιση της επιφάνειας του TiO_2 εξαρτάται απο τις τιμές που παίρνει το pH σε σχέση με το ισοηλεκτρικό σημείο (6,5), υψηλότερες ή χαμηλότερες ανάλογα.[14]

Άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει τον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι η μάζα του φωτοκαταλύτη. Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης οφείλεται στην αύξηση της διαθέσιμης επιφάνειας για την προσρόφηση των αντιδρώντων ενώσεων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Ο ρυθμός όμως της αντίδρασης σταματάει να αυξάνεται όταν ξεπεραστεί η μέγιστη ποσότητα του φωτοκαταλύτη που επιτρέπει την διείσδυση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε όλα τα σωματίδια του, και σταθεροποιείται.

Τέλος, και σημαντικότερος ίσως από όλους τους παράγοντες είναι η ένταση και το είδος της ακτινοβολίας. Χωρίς την ακτινοβολία δεν θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, αφού είναι η μοναδική πηγή ενέργειας που δίνει το έναυσμα στον καταλύτη για να ενεργοποιηθεί. Η ακτινοβολία πρέπει να βρίσκεται σε μήκος κύματος το οποίο μπορεί να παρέχει ενέργεια μεγαλύτερη απο αυτή του ενεργειακού χάσματος στα ηλεκτρόνια σθένους ούτως ώστε να

μεταπηδήσουν στην ζώνη αγωγιμότητας και να σχηματίσουν ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών. Η τιτανία, όπως έχει προαναφερθεί, ενεργοποιείται παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας. Παρόλα αυτά, ακόμα και με την παρουσία ηλιακού φωτός που περιέχει μονο λίγη υπεριωδες ακτινοβολία, το TiO_2 μπορεί να ενεργοποιηθεί και να δράσει καταλυτικά και αυτό δείχνει πόσο σημαντική είναι η δυνατότητα εφαρμογής της φωτοκατάλυσης ακόμα και σε συνθήκες μη επαρκούς φωτισμού. [13]

2.3.3 Methylene Orange

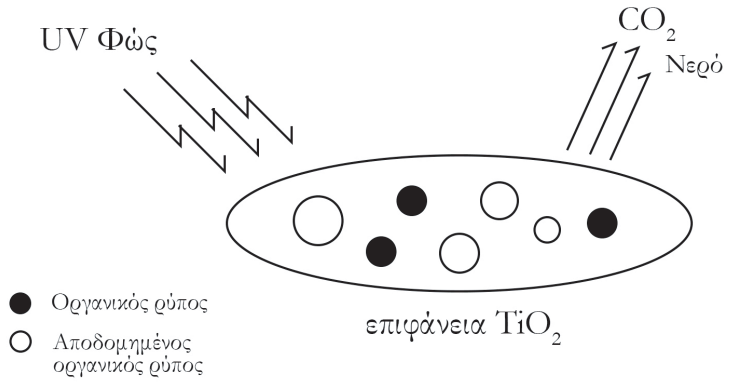
Το Methylene Orange είναι μια οργανική ένωση και χρησιμοποιείται ως ένας δείκτης pH που εφαρμόζεται συχνά στις ογκομετρικές αναλύσεις λόγω της ευδιάκριτης και σαφής διακύμανσης του χρώματός του σε διαφορετικές τιμές pH. Το χρώμα του, αλλάζει σε κόκκινο στην εμφάνιση όξινου διαλύματος και κίτρινο στην εμφάνιση βασικού. Στην περίπτωσή μας, το Methylene Orange, με το οποίο προσομοιάζουμε τους οργανικούς τύπους που θα διασπαστούν με τον καταλύτη TiO_2_C-dots. Με τον αποχρωματισμό του επιβεβαιώνεται η φωτοκαταλυτική αντίδραση του καταλύτη TiO_2_C-dots. Ο μοριακός του τύπος είναι: $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$. [15]

3. Εφαρμογές TiO_2 σε δομικά υλικά

3.1 Αυτοκαθαριζόμενα δομικά υλικά

Η Τιτανία έχει ενταχθεί στη βιομηχανία των δομικών υλικών εδώ και αρκετά χρόνια. Εφαρμόζεται σε δομικά υλικά όπως το τσιμέντο, την άσφαλτο, τα πλακάκια, το γυαλί κλπ. για την δημιουργία φωτοκαταλυτικών αυτοκαθαριζόμενων δομικών υλικών. Τα υλικά αυτά συμβάλουν στην διάσπαση ανόργανων και οργανικών ρύπων της ατμόσφαιρας μέσω της φωτοκαταλυτικής ικανότητας της Τιτανίας, παράγωντας ακίνδυνα και μη τοξικά προϊόντα όσον αφορά τους ανόργανους ρύπους, και νερό και διοξείδιο του άνθρακα από τους οργανικούς.

Τα αποδομημένα αυτά προϊόντα τις πλείστες φορές αναπτύσσουν υπερυδρόφιλη συμπεριφορά, εμποδίζοντας την ανάπτυξη και προσκόλληση ρύπων στην επιφάνεια, και μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα με τη βροχή είτε με απλό ξέπλυμα. [16]



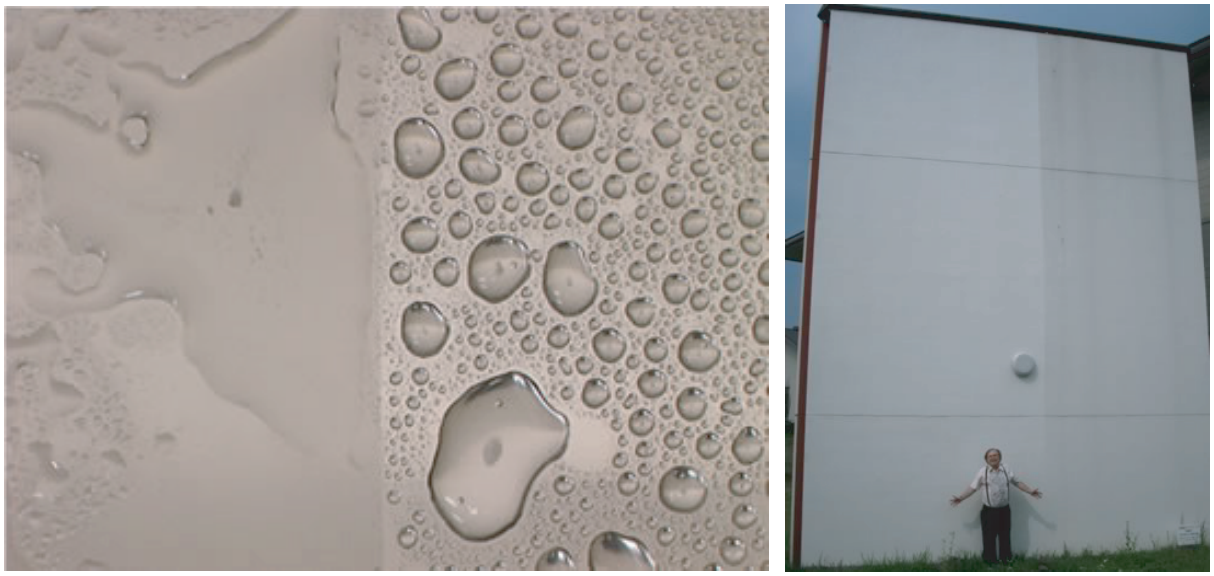
Εικόνα 4: Φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων πάνω σε επιφάνεια Τιτανίας



Εικόνα 5: Σύγκριση της επιφάνειας γρανίτη στην οποία έχει προηγηθεί καθαρισμός και έχει γίνει εφαρμογή σε τμήμα αυτού φωτοκαταλύτης TiO_2

3.2 Κριτήρια ταξινόμησης

Τα Φωτοκαταλυτικά Δομικά Υλικά διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, έχοντας ως κριτήριο ταξινόμησης τον τρόπο ενωμάτωσης της Τιτανίας σε αυτά. Η πρώτη κατηγορία αφορά τα υλικά τα οποία έχουν καλυφθεί επιφανειακά με Τιτανία, όπως τα αυτοκαθαριζόμενα πλακάκια, γυαλιά, λάμπες φωτισμού. Η εναπόθεση της Τιτανίας σε αυτά, γίνεται με τεχνικές Εμβάπτισης (Dip Coating), Περιστροφής (Spin Coating) και Ημίτηξης (Sintering). Στην περίπτωση αυτή, αν και η φωτοκαταλυτική δράση της Τιτανίας τα πρώτα χρόνια είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, με την πάροδο του χρόνου όμως φαίνεται να ελαττώνεται λόγω της μείωσης του ποσοστού του φωτοκαταλύτη στην επιφάνεια. [16] Ευρέως γνωστά είναι τα αυτοκαθαριζόμενα πλακίδια και γυαλιά, τα οποία τοποθετούνται κυρίως σε εξωτερικούς τοίχους δημοσίων κτηρίων και κατοικιών. Η κατασκευή τους γίνεται με ψεκασμό υγρού αιωρήματος με TiO_2 σε μορφή σκόνης ή τζέλ, και ακολούθως θερμαίνεται στους 600-800°C. Μέσω της διαδικασίας αυτής, δημιουργεί ένα μικρότερο παχύ στρώμα, καθώς λόγω του πορώδη χαρακτήρα του, το TiO_2 εφάπτεται στην επιφάνεια του πλακιδίου και δημιουργεί ένα μικρότερο παχύ στρώμα. [12]



Εικόνα 6 : Η εξαιρετικά υδρόφιλη ή ποιοτική επένδυση του TiO_2 προάγει το όφελος αυτοκαθαρισμού (Η επικαλυμμένη επιφάνεια TiO_2 βρίσκεται στα αριστερά) / Τοίχος με εφαρμογή φωτοκαταλυτικού TiO_2 στην αριστερή πλευρά και χωρίς στη δεξιά

Η δεύτερη κατηγορία αναφέρεται στα υλικά στα οποία η Τιτανία αποτελεί αντικατάστατο της πρώτης ύλης και αντικαθιστά και ποσοστό των υπόλοιπων δομικών υλικών. Η Τιτανία σε αυτή την περίπτωση μπορεί να ενσωματωθεί στον ασβέστη, τσιμέντο, άσφαλτο, σκυρόδεμα κ.α. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται κυρίως προσόψεις κτηρίων κατασκευασμένες από λευκό τσιμέντο. Μετά από έρευνες που έχουν διεξαχθεί, η τιτανία φαίνεται να λειτουργεί και ως πληρωτικό υλικό καθώς αυξάνει την συνεκτικότητα και την ομοιογένεια των παστών και κονιών. [16]

Κατηγορίες	Προϊοντα με TiO_2	Ιδιότητες προϊόντων με TiO_2
Εξωτερικά κατασκευαστικά υλικά κτηρίων	Κεραμίδια, γυαλί, πανελς, πλαστικά φιλμς, ίνες PVC, τοίχοι αλουμινίου	Αυτοκαθαρισμός
Εσωτερικά κατασκευαστικά υλικά κτηρίων	Πλακάκια, ταπετσαρίες, κουφώματα παραθύρων, χρώματα, επιστρώσεις φινιρίσματος	Αυτοκαθαρισμός, αντιμικροβιακή δράση
Κατασκευαστικά υλικά δρόμων	Ηχομονωτικά τοιχώματα, επικαλύψεις τουνελ, τσιμεντένια πεζοδρόμια	Απορρύπανση αέρα, αυτοκαθαρισμός

Εικόνα 7: Υλικά που περιέχουν TiO_2

3.3 Αυτοκαθαριζόμενα επιχρίσματα

Τα τελευταία χρόνια το TiO_2 χρησιμοποιείται ως πρόσμικτο στα επιχρίσματα. Η ενσωμάτωση αυτή έχει ως στόχο την αξιοποίηση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης και της φωτοεπαγόμενης υδροφιλικότητας του διοξειδίου του τιτανίου. Όταν η άσβεστος αναμειχθεί με TiO_2 δημιουργείται ένα συμβατό υλικό, από το οποίο δημιουργείται ένα κονίαμα που έχει πολύ καλές εφαρμογές σε διατηρητέα και μη κτίρια.

Έχει αποδειχθεί πως στα επιχρίσματα που ενσωματώνεται το TiO_2, επιτυγχάνεται σημαντική επιτάχυνση του ρυθμού ενανθράκωσης εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) που προκύπτει από την φωτοκατάλυση των οργανικών ρύπων. Το TiO_2 με την προσθήκη του διασφαλίζει ότι μετά την διαδικασία της φωτοκατάλυσης, μεγαλύτερη συγκέντρωση CO_2 υπάρχει στην επιφάνεια του επιχρίσματος που έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση της σκλήρυνσης της επιφάνειας, δηλαδή την μετατροπή του οξειδίου του ασβεστίου σε ανθρακικό ασβέστιο. Το CO_2 που παράγεται διαλύεται στο νερό και απορροφάται από το επίχρισμα μέσω των τριχοειδών σε βάθος μεγαλύτερο των 2mm. Άλλο ένα σημαντικό χαρακτηριστικό με την ύπαρξη της Τιτανίας σε όλες τις στρώσεις του επιχρίσματος είναι οτι η φωτοκαταλυτική διαδικασία λαμβάνει χώρα και μετά την αποκόλληση – υποβάθμιση του επιφανειακού στρώματος.[17]

Όπως φαίνεται απο τα παραπάνω, η ενσωμάτωση του TiO_2 στα ασβεστοκονιάματα βελτιώνει τις ιδιότητες τους, την αντοχή τους και τα αισθητικά χαρακτηριστικά τους αφού αυξάνει το βάθος μέχρι το οποίο γίνεται η ενανθράκωση και επιταχύνει τον ρυθμό της.

Όσον αφορά την φωτοεπαγόμενη υδροφιλικότητα, ο μηχανισμός είναι παρόμοιος με αυτόν της φωτοκατάλυσης επειδή εξακολουθούν να παράγονται ηλεκτρόνια και αντίστοιχες οπές, αλλά οι πραγματοποιούμενες αντιδράσεις είναι διαφορετικές. Μετά το πέρας της απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας, επανέρχεται η υδροφοβική συμπεριφορα του υλικού.

Εν κατακλείδι, η διπλή αυτή φωτοεπαγόμενη δράση φαίνεται να εξασφαλίζει την διάσπαση αλλά και την απομάκρυνση των ρύπων, ενθαρρύνοντας την περαιτέρω έρευνα στις εφαρμογές των φωτοκαταλυτικών δομικών υλικών στην οικοδομική. Οι τεχνικές οι οποίες αναπτυχθήκαν, λαμβάνουν χώρα τόσο στο εξωτερικό περιβάλλον όσο και στους εσωτερικούς χώρους. [9]

3.4 Εφαρμογές σε πραγματοποιημένα έργα

--- Jubilee Church – Richard Meier & Partners LLP, 1996 – 2003

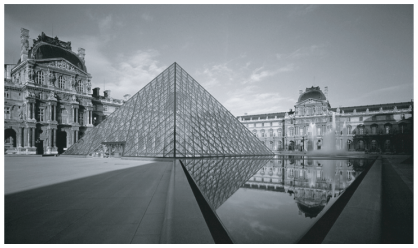
Ο καθολικός ναός Jubilee (La Chiesa del Dio Padre Misericordioso) στη Ρώμη αποτελεί το πρώτο πραγματοποιημένο έργο που χρησιμοποιεί δομικά υλικά τροποποιημένα με TiO_2. Σχεδιασμένη από το αρχιτεκτονικό γραφείο Richard Meier & Partners, κατασκευάστηκε απο φωτοκαταλυτικό, αυτοκαθαριζόμενο λευκό τσιμέντο. [18]

--- Grand Louvre Modernization – Pei Cobb Freed & Partners, 1983 – 1993

Οι πυραμίδες του Λούβρου στο Παρίσι αποτελούν ίσως το γνωστότερο έργο με εφαρμογές εξωτερικής επικάλυψης με TiO_2. Η μορφολογία αυτού του μεταμοντερνιστικού έργου, παρότι πλέον έγκειται στα γνωστότερα τοπόσημα της Γαλλίας, δημιούργησε πρακτικά ζητήματα ως προς τον καθαρισμό και την συντήρηση του. Η λύση ήταν να εναποθετηθούν εξωτερικές επικαλύψεις στα γυαλιά με Τιτανία για να αυτοκαθαρίζεται, διευκολύνοντας έτσι την συντήρηση του σε πολλούς τομείς. [19]

--- Norwegian National Opera and Ballet – Snøhetta, 2000 – 2008

Σχεδιασμένη από το αρχιτεκτονικό γραφείο με έδρα την Νορβηγία Snøhetta, η γνωστή ως *Όπερα του Όσλο* είναι επενδυμένη εξωτερικά με μάρμαρο Carrara, το οποίο μέσα στα χρόνια κιτρίνισε λόγω ακαθαρσιών και ρύπων. Έχουν γίνει εργαστηριακά πειράματα αυτοκαθαριζόμενων επενδυμάτων με στόχο την εφαρμογή τους για τον αποχρωματισμό του κίτρινου χρώματος από τα μάρμαρα, την προστασία και την συντήρηση τους. [20]

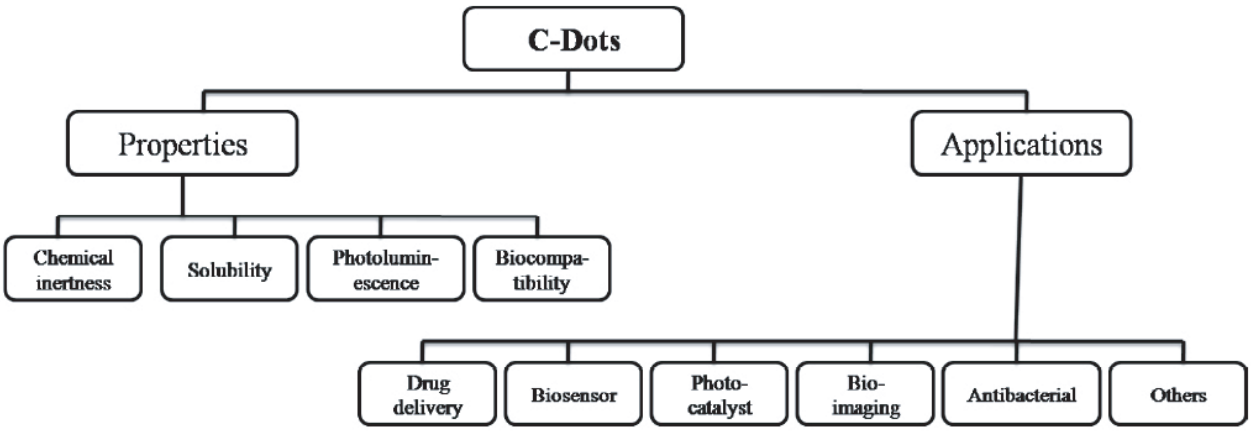

Εικόνα 8: Ο καθολικός ναός Jubilee στη Ρώμη, Εικόνα 9: Η πυραμίδα του Λούβρου στο Παρίσι, Εικόνα 10: Η όπερα του Όσλο

4. Τελείες άνθρακα (C-dots)

4.1 Εισαγωγή

Τα Carbon Dots (C-dots) (τελείες – νανοσωματίδια άνθρακα) ανήκουν σε μια αναπτυσσόμενη οικογένεια νανοσυστημάτων τα οποία εμφανίζουν πληθώρα ιδιοτήτων. Σε γενικές γραμμές μπορούν να χαρακτηριστούν ως μικρά ανθρακικά, επιφανειακά λειτουργικά νανοσωματίδια που χαρακτηρίζονται από έντονο και συντονισμένο φθορισμό, έντονη ευαισθησία στο περιβάλλον και μια σειρά από ενδιαφέρουσες φωτοχημικές ιδιότητες. Επί του παρόντος αποτελούν αντικείμενο εντατικής έρευνας, στηριζόμενη στις πιθανές εφαρμογές τους σε πολλούς τομείς, συμπεριλαμβανομένου της βιοπεξεργασίας, της συλλογής ηλιακής ενέργειας, τους νανοαισθητήρες, τις συσκευές εκπομπής φωτός και τις φωτοκαταλύσεις. Αυτή η ανασκόπηση καλύπτει τις τελευταίες εξελίξεις στον τομέα των C-dots, με έμφαση στη θεμελιώδη κατανόηση της βασικής φωτοφυσικής συμπεριφοράς τους. Ο μηχανισμός φωτοφωταύγειας, η προέλευση της ιδιότητας συντονισμένου φθορισμού και οι φωτοχημικές αλληλεπιδράσεις τους με συζευγμένα συστήματα συζητούνται υπό το φως των τελευταίων εξελίξεων στον τομέα, όπως τα πιο πρόσφατα αποτελέσματα που ελήφθησαν από πειράματα φεμτοδευτερολέπτων, τα οποία οδήγησαν σε σημαντικά βήματα για την κατανόηση των C-dots. Η οπτική ανταπόκριση τους φαίνεται να προκύπτει από μια πολύ περίπλοκη αλληλεπίδραση μεταξύ της ηλεκτρονιακής τους κατάστασης, που σχετίζεται με τη δομή του πυρήνα, και εκείνων που εισάγονται από την λειτουργική επιφάνεια τους.

Επιπλέον, η δομή των επιπέδων ενέργειας των C-dots και η ηλεκτρονική δυναμική που προκαλείται από τη φωτοδιέγερση, εξαρτώνται από την μικροσκοπική δομή οποιουδήποτε συγκεκριμένου υποτύπου C-dots.Από την άλλη πλευρά, αυτή η αξιοσημείωτη μεταβλητότητα καθιστά τα C-dots εξαιρετικά ευπροσάρμοστα, βασικό όφελος ενόψει της πολύ μεγάλης γκάμας εφαρμογών τους.



Εικόνα 11: Χαρακτηριστικά-Ιδιότητες και εφαρμογές των C-dots

Οι τελείες άνθρακα (C-dots), ανακαλύφθηκαν στα μέσα της δεκαετίας του 2000 και αποτελούν ένα απο τους πρωταγωνιστές της νανοεπιστήμης του άνθρακα. Αποτελούν νανοσωματίδια μικρότερα από 10 nm, τα οποία αποτελούνται συνήθως από άνθρακα, οξυγόνο, άζωτο και υδρογόνο. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό τους είναι ένας φωτεινός φθορισμός, συντονισμένος σε όλο το ορατό εύρος, το οποίο έχει φέρει επανάσταση στο παραδοσιακό μοντέλο του άνθρακα ως ένα μαύρο υλικό που δεν μπορεί να εκπέμψει φως. Η φωταύγεια τους συνοδεύεται από πολλά πρόσθετα οφέλη, όπως το χαμηλό κόστος, η ευκολία σύνθεσης, η υψηλή υδατοδιαλυτότητα, η βιοσυμβατότητα, η μη τοξικότητα, η υψηλή ευαισθησία στο εξωτερικό περιβάλλον καθώς και οι σημαντικές δυνατότητες δωρεάς και αποδοχής ηλεκτρονίων. Αυτός ο συνδυασμός ιδιοτήτων επιτρέπει την χρήση των C-dots σε ένα πολύ ευρύ φάσμα εφαρμογών, σε πολλά διαφορετικά πεδία. Στην πραγματικότητα, οι δυνατότητες των C-dots φαίνονται από την απότομη αύξηση του αριθμού των μελετών, που πραγματοποιούνται σήμερα στις χιλιάδες ετησίως. Από πρακτικής απόψεως, οι οπτικές ιδιότητες των C-dots είναι κατά κάποιο τρόπο ανάλογες, και συχνά ανταγωνίσιμες, με τις κβαντικές τελείες ημιαγωγών φθορισμού (QDs). Σε σύγκριση με αυτά, τα φωταυγή C-dots, είναι ανώτερα, από τα QDs, λόγω, της υδατικής τους διαλυτότητας, της υψηλής αντοχής στην φωτολεύκανση, την χαμηλή τοξικότητα και την καλή βιοσυμβατότητα.

Επιπλέον, συνήθως δεν παρουσιάζουν εφέ που αναβοσβήνουν, παρουσιάζουν ισχυρή απορροφητικότητα εντός της UV (υπεριώδη) περιοχής μήκους κύματος καθώς και της γαλάζιας περιοχής του φάσματος (με μήκος κύματος περίπου τα 440 nm) και οι αναφερόμενες ζώνες απορρόφησης (QY) αυξάνονται σταθερά, λόγω της προοδευτικής βελτίωσης των διαδικασιών σύνθεσης.

Από δομικής άποψης, τα C-dots ανήκουν σε μια σχετικά μεγάλη οικογένεια νανοϋλικών, με ποικιλία πιθανών δομών και μεταβλητών οπτικών ιδιοτήτων. Η μορφολογία τους είναι ως επί το πλείστον σχεδόν σφαιρική και η δομή μπορεί να είναι γραφική, άμορφη, ή να χαρακτηρίζεται από τον κρυσταλλικό πυρήνα C3N4. Ακόμη και οι κβαντικές κουκκίδες γραφενίου (GQDs), οι οποίες μπορούν να απεικονιστούν ως θραύσματα μεγέθους νανομέτρου, μονομερούς γραφενίου, μπορεί να θεωρηθούν ως ένας ειδικός υπό-τυπου C-dots , επειδή εμφανίζουν πολύ παρόμοιες φωτοφυσικές ιδιότητες παρά τη δισδιάστατη μορφή τους. [12] Σε όλες τις σύνθετικές προσεγγίσεις, η επιφάνεια των C-dots παθητικοποιείται (κατά τη διάρκεια ή μετά τη σύνθεση) από εξωτερικούς παράγοντες σχηματίζοντας ένα στρώμα λειτουργικών ομάδων ή μορίων τα οποία συνδέονται με τον ανθρακούχο πυρήνα. Το στρώμα παθητικοποίησης θα πρέπει να θεωρείται ως αναπόσπαστο κομμάτι της δομής και της λειτουργίας των C-dots , τα οποία, σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, μπορούν να είναι τόσο μεγάλα όσο μερικά νανόμετρα. [21]

Έτσι, βασιζόμενα στις συγκεκριμένες επιφανειακές δομές, τα C-dots μπορούν να είναι υδρόφιλικά ή υδρόφοβα. Όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες, διαφορετικές διαδικασίες σύνθεσης αποδίδουν υπότυπα C-dots, ικανά να εκπέμπουν φθορισμό σε διαφορετικά μήκη κύματος. Στην πραγματικότητα, τα C-dots μπορούν να εκπέμψουν μπλε, πράσινο ή κόκκινο φως και ο φθορισμός τους μπορεί να είναι είτε ανεξάρτητος του μήκους κύματος διέγερσης, είτε «συντονιζόμενος», με την έννοια ότι η μέγιστη τιμή εκπομπών μετατοπίζεται συνεχώς ως συνάρτηση του μήκους κύματος διέγερσης. Η ένταση φθορισμού τους μπορεί να είναι ευαίσθητη σε ένα συγκεκριμένο ιόν εν διαλύσει είτε μπορεί να ανταποκρίνεται σε μια ποικιλία αλληλεπιδράσεων με άλλα συστήματα, όπως τους νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs).

Συνολικά, τα C-dots υπάρχουν σε διαφορετικούς υποτύπους με διαφορετική δομή πυρήνα και επιφάνειας, στοιχειομετρία (η περιεκτικότητα σε C κυμαίνεται από 50% έως 80%) και διαφορετικές προδιαγραφές οπτικών χαρακτηριστικών. Τα δύο κύρια χαρακτηριστικά τα οποία επαναλαμβάνονται σε κάθε τύπο C-dots είναι το μικρό μέγεθος (10 nm ή λιγότερο) και το επιφανειακό στρώμα λειτουργικότητας, το οποίο είναι

συνήθως πολύ πυκνό και απορυθμισμένο. Και τα δύο αυτά χαρακτηριστικά φαίνεται να έχουν καθοριστική σημασία για την δημιουργία C-dots ορατής φωτοφωταύγειας με εκπομπές υψηλής απόδοσης. Πολλές μελέτες έχουν αποδείξει ότι το παθητικό στρώμα είναι υποχρεωτικό για να εμφανίζουν τα C-dots υψηλή φωταύγεια, αν και τα επιφανειακά στρώματα, από μόνα τους, δεν παρουσιάζουν ιδιότητες φθορισμού.

Ανεξάρτητα από τη δομική πολυπλοκότητα, η φωτοφωταύγεια είναι σίγουρα το πιο ενδιαφέρον και ταυτόχρονα το πιο ασαφές χαρακτηριστικό αυτών των νανοσυστημάτων. Ο φθορισμός των C-dots είναι συνήθως πολύ ισχυρός, συντονιζόμενος και ευαίσθητος με το τοπικό περιβάλλον: τους διαλύτες, τα ιόντα, το pH και τους εξωτερικούς παράγοντες όπως τους νανοσωλήνες άνθρακα. Συνήθως πραγματοποιείται μόνο όταν τα νανοσωματίδια είναι καλά διασκορπισμένα. Στην πραγματικότητα, η μεγάλη συγκέντρωση φαίνεται να απενεργοποιεί τις εκπομπές. Συνήθως, η ηλεκτρονική απορρόφηση των C-dots καλύπτει τόσο το υπεριώδες όσο και το ορατό φάσμα ακτινοβολίας. Αυτό επιτρέπει τη φωτο-διέγερση των C-dots σε ένα πολύ μεγάλο εύρος φάσματος, στο οποίο κάποιος παρατηρεί συνήθως τη δυνατότητα συντονισμού των εκπομπών με την μέγιστη τιμή εκπομπής να μετατοπίζεται συνεχώς ως συνάρτηση του μήκους κύματος διέγερσης. Αυτό παρέχει μια πολύχρωμη εκπομπή η οποία καλύπτει όλα τα ορατά μήκη κύματος, αν και η απόδοση απορρόφησης και εκπομπών συνήθως μειώνεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Αυτή η εκπομπή χαρακτηρίζεται συχνά από υψηλή κβαντική απόδοση, η οποία ωστόσο, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες σύνθεσης. Πολλές έρευνες έχουν αποδείξει ότι αυτή η εκπομπή είναι πολύ ευαίσθητη στο εξωτερικό περιβάλλον και ανταποκρίνεται έντονα στις αλλαγές του. Επιπλέον, τα C-dots δείχνουν μια σαφή εξάρτηση της ζώνης εκπομπών στην πολικότητα τους. Τα C-dots ανταποκρίνονται έντονα σε διαλυόμενα ιόντα μετάλλου. Στην πραγματικότητα, ο φθορισμός τους μπορεί είτε να κατασταλεί είτε να ενισχυθεί στην παρουσία κατιόντων μετάλλου (Hg^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ag^{+}, ...), με την συγκεκριμένη απόκριση να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή των C-dots. Ορισμένα C-dots είναι επίσης ευαίσθητα σε άλλα διαλύματα όπως τους νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) ή άλλα διάφορα μόρια.

Η διερεύνηση των C-dots βρίσκεται ακόμη σε φάση ανάπτυξης, παρά το γεγονός ότι έχουν ήδη δημοσιευτεί χιλιάδες μελέτες σχετικά με το θέμα, και υπάρχουν πολλά επιστημονικά ερωτήματα σχετικά με την οπτική τους συμπεριφορά, τη θεμελιώδη φύση των ηλεκτρονικών καταστάσεων, τους βασικούς παράγοντες που καθορίζουν τον έντονο φθορισμό τους και σχέση τη μεταξύ δομής και εκπομπών.

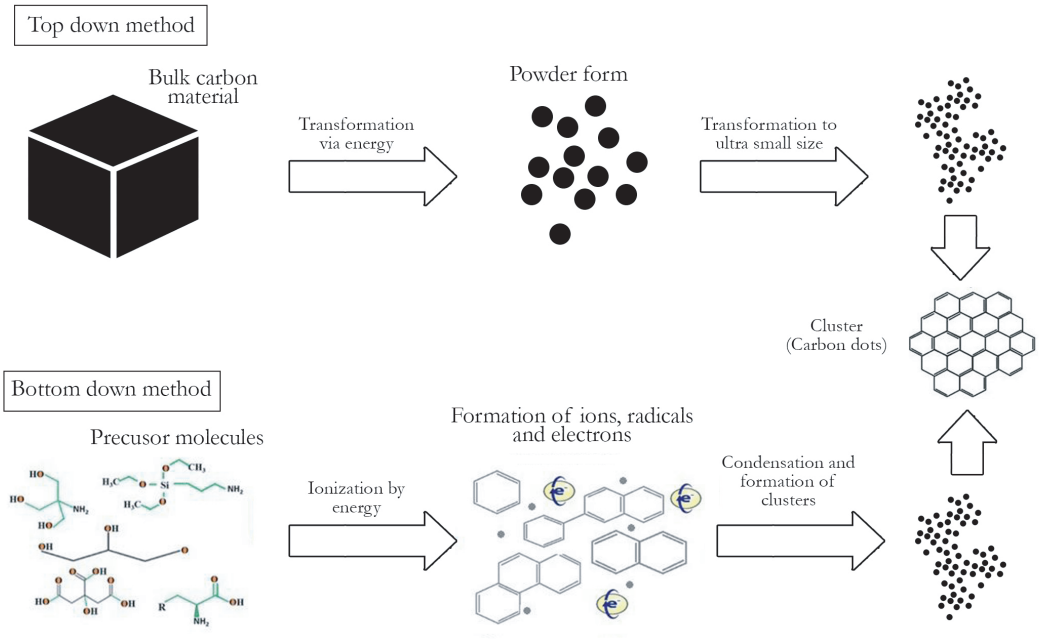
Επομένως, βρίσκεται σε εξέλιξη μια μεγάλη προσπάθεια για την εξεύρεση των πιο αποτελεσματικών τρόπων προσαρμογής των C-dots για συγκεκριμένες εφαρμογές.[22]

4.2 Σύνθεση

Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τρόποι παραγωγής των C-dots. Μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο οικογένειες: καθοδικής προσέγγισης και ανοδικής προσέγγισης. Οι μέθοδοι καθοδικής προσέγγισης περιλαμβάνουν τη διάσπαση των προδρόμων ουσιών άνθρακα ή των νανοϋλικών με μεγαλύτερη διάσταση από τα C-dots, όπως γραφίτη ή νανοσωλήνες άνθρακα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες μέθοδοι για τη μετατροπή αυτών των πρόδρομων ουσιών σε C-dots, όπως η αφαίρεση με τη χρήση λέιζερ, η ηλεκτροχημική σύνθεση, η εκκένωση τόξου ή η χημική οξείδωση. Γενικά, τα προϊόντα που παράγονται με αυτούς τους τρόπους σύνθεσης δεν είναι άμεσα φθορίζοντα. Ωστόσο, μπορούν να μετατραπούν σε C-dots υψηλού φθορισμού, παθητικοποιώντας μετά τη σύνθεση την επιφάνειά τους με διάφορα πολικά τμήματα. Οι συνθέσεις ανοδικής προσέγγισης εκμεταλλεύονται συνήθως την ανθρακοποίηση διαφορετικών μοριακών προδρόμων, όπως το κιτρικό οξύ ή την σακχαρόζη. Η ανθρακοποίηση αυτών των συνθέσεων, οι οποίες συνήθως επιλέγεται λόγω των χαμηλών σημείων τήξης τους, μπορεί να διεξαχθεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες για την παραγωγή των C-dots, τα χαρακτηριστικά των οποίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες αντίδρασης. Επίσης η ανάμιξη πηγών άνθρακα με άλλους μοριακούς προδρόμους, όπως η ουρία και η θειοουρία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέθοδοι ενίσχυσης της δομής των C-dots με άζωτο, θείο ή άλλα ετεροάτομα.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των καθοδικών τρόπων σύνθεσης είναι ότι τα ληφθέντα C-dots έχουν συνήθως απλές και καλά καθορισμένες δομές οι οποίες δεν αφήνουν περιθώρια για δομική ασάφεια. Αντίθετα, οι μεθόδοι ανοδικής προσέγγισης είναι πολύ πιο δύσκολο να ελεγχθούν: διάφορα παράγωγα προϊόντα μπορούν να σχηματιστούν μαζί με τα C-dots (π.χ. μικρά μόρια φθορισμού), εξ ου και η ανάγκη για προσεκτικό καθαρισμό μετά τη σύνθεση. Ωστόσο, η ανοδική προσέγγιση έχει τα δικά της πλεονεκτήματα. Αφενός, είναι ιδιαίτερα απλή και η επιφανειακή παθητικοποίηση μπορεί συνήθως να επιτευχθεί σε "ένα δοχείο" χωρίς την ανάγκη χημικής επεξεργασίας μετά τη σύνθεση. Μάλιστα, η επιφάνεια των C-dots, η οποία έχει συντεθεί μέσω των πιο δημοφιλών διαδικασιών ανιόντων, επιτυγχάνει αυθόρμητα την κατάλληλη δομή που απαιτείται για έντονο φθορισμό. Επιπλέον, ενώ η δομή των C-dots που λαμβάνονται με καθοδική σύνθεση μοιάζει συνήθως με τη δομή των προδρόμων τους, οι ανοδικές

συνθέσεις είναι πιο ευέλικτες και αποδίδουν μια πολύ μεγάλη ποικιλία δομών C-dots, ειδικά σε συνδυασμό με στρατηγικές ντόπινγκ. Οι ακόλουθες παράγραφοι παρέχουν αρκετά αντιπροσωπευτικά παραδείγματα ορισμένων διαδεδομένων μεθόδων προετοιμασίας των C-dots.[24]



Εικόνα 12: Γενικές μέθοδοι σύνθεσης CD. Προσέγγιση από κάτω προς τα πάνω: Τα CD συντίθενται από μικρότερες μονάδες άνθρακα (μικρά οργανικά μόρια) μέσω εφαρμογής ενέργειας (ηλεκτροχημικά / χημικά, θερμικά, λέιζερ κ.λπ.). Τα μόρια πηγής ιονίζονται, διαχωρίζονται, εξατμίζονται ή εξαχνώνονται και στη συνέχεια συμπυκνώνονται για να σχηματίσουν CD. Προσέγγιση από πάνω προς τα κάτω: Τα CD συντίθενται με μετασχηματισμό μεγαλύτερων δομών άνθρακα σε εξαιρετικά μικρά θραύσματα μέσω εφαρμογής ενέργειας (θερμική, μηχανική, χημική, υπερηχητική κ.λπ.)

4.3 Μέθοδοι παραγωγής C-dots

Αφαίρεση με λέϊζερ

Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για ελεγχόμενη παραγωγη C-dots ήταν με την αφαίρεση μέσω λέϊζερ. Ανήκει στην κατηγορία «top – down» μεθόδων που χρησιμοποιείται συχνά για την παραγωγή ποικίλων διαφορετικών τύπων νανοσωματιδίων, μέσω της αλληλεπίδρασης μιας ακτίνας λέϊζερ με την επιφάνεια ενός στόχου (στερεάς μορφής) που έχει ως αποτέλεσμα την εξαγωγή υλικών με την μορφή νανοσωματιδίων. Είναι γνωστό εδώ και καιρό, πως από την αποκόμιση μιας επιφάνειας από γραφίτη κάτω από ορισμένες συνθήκες, παράγεται ένα σύνολο νανοσωματιδίων άνθρακα, αλλά μόνο μετά από επεξεργασία της επιφάνειας με βάση τα οξέα και την ακόλουθη παθητικοποίηση της από οργανικά μόρια,

κάτω από ορισμένες συνθήκες, παράγεται ένα σύνολο νανοσωματιδίων άνθρακα, αλλά μόνο μετά από επεξεργασία της επιφάνειας με βάση τα οξέα και την ακόλουθη παθητικοποίηση της από οργανικά μόρια, τα νανοσωματίδια έχουν την δυνατότητα να απορροφήσουν και να ακτινοβολήσουν φως, μπορούν να περιγραφούν ως «κουκκίδες άνθρακα» (C-dots). Αργότερα διεξήχθησαν αρκετές τεχνικές για την σύνθεση των C-dots με την μέθοδο αυτή, με στόχο να βελτιστοποιήσουν τον έλεγχο στα χαρακτηριστικά των σύνθετων υλικών.

Ηλεκτροχημική σύνθεση

Η ηλεκτροχημική σύνθεση είναι επίσης μια «top – down» μέθοδος η οποία εκμεταλλεύεται μια οξειδωαναγωγική αντίδραση που εμφανίζεται σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο υπό την επίδραση ηλεκτρικής ισχύος, που εφαρμόζεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων (στερεά), διαχωρισμένα από τον ηλεκτρολύτη (υγρό). Από μεταγενέστερες δοκιμές, φάνηκε πως με την χρήση προδρόμων με δομή του γραφίτη, παράγει επικρατέστερα C-dots ή GDC με βάση τον γραφίτη. Επίσης, το αλκαλικό περιβάλλον επιτρέπει την παραγωγή C-dots με φωτεινές εκπομπές, σε αντίθεση με το όξινο περιβάλλον, λόγω της ύπαρξης υδροξυλίου που παίζει καθοριστικό ρόλο στον σχηματισμό και την οξείδωση της επιφάνειας των C-dots που τα κάνει να παράγουν φως.

Αποσύνθεση με θερμότητα ή μέσω μικροκυμάτων

Η αποσύνθεση μέσω θερμότητας η μικροκυμάτων είναι ίσως η πιο ευρέως γνωστή μέθοδος παραγωγής των C-dots. Οι δύο αυτές μεθόδοι παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες μεταξύ τους, καθώς είναι και οι δύο «bottom – up» μεθόδοι, οι οποίες εκμεταλλεύονται την μερική ενανθράκωση μοριακών προδρόμων που προκαλούνται από θερμικές αντιδράσεις, που συνήθως πραγματοποιούνται σε υγρή φάση (υδροθερμική ή διαλυτοθερμική σύνθεση) κατά τη θέρμανση σε φούρνο ή από την έκθεση τους σε μικροκύματα. Οι συνθέσεις αυτές αποδείχτηκαν πολύ οικονομικές (έχουν εξασφαλισθεί C-dots και από χυμό πορτοκάλι και γρασίδι), καθώς και καθόλου χρονοβόρες αφού η διαδικασία απαιτεί μερικά λεπτά μόνο και γενικά δεν χρήζουν περαιτέρω παθητικοποίησης σε αντίθεση με τις περισσότερες «top – down» διαδικασίες. Επιπλέον, οι συνθέσεις αυτές επιτρέπουν την εύκολη εισαγωγή εξωτερικών ατόμων τα οποία ντοπάρουν με αποτέλεσμα να αλλάζουν τα δομικά και οπτικά χαρακτηριστικά του.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, οι «bottom – up» μεθόδοι επιτρέπουν την λήψη των C-dots με τις υψηλότερες αποδόσεις εκπομπών που έχουν αναφερθεί μέχρι στιγμής. Ο πιο κοινός παράγοντας

Ο πιο κοινός παράγοντας ντόπινγκ είναι με άζωτο και θείο αλλά έχουν χρησιμοποιηθεί και βόριο και φωσφόρος. Η εισαγωγή αυτών των παραγόντων ντόπινγκ τροποποιεί ουσιαστικά τη δομή και αυξάνει την κβαντική απόδοση φθορισμού του νανοσυστήματος, αν και οι φυσικοί μηχανισμοί πίσω από αυτό είναι ακόμα ασαφείς και πρόσφατα πολυσυζητημένοι. [21]

Μέθοδος καθαρισμού και διαχωρισμού

Ένα από τα γνωστά προβλήματα στην νανοεπιστήμη των C-dots είναι η ανομοιογένεια των περισσότερων δειγμάτων των C-dots, με την έννοια ότι οι διαφορετικοί τρόποι σύνθεσης τείνουν να αποδίδουν C-dots με μεγάλο βαθμό ανομοιογένους δομής, όπως ευρείες κατανομές μεγέθους, μεγάλες διακυμάνσεις κουκίδων στην επιφανειακή τους δομή, οπτική ανομοιογένεια ή μόλυνση του δείγματος από μικρά φθορίζοντα μόρια που παράγονται μαζί με τα C-dots. Για τον λόγο αυτό, η χρήση της μεθόδου του καθαρισμού είναι κρίσιμη στην επίτευξη του πλήρους ελέγχου της διασποράς μεγέθους των συνθετικών νανοσυστημάτων ή στην επιλογή μερικών υποσυνόλων των C-dots με βάση το μέγεθος ή την επιφανειακή τους δομή. Σε μερικές περιπτώσεις, οι διαχωριστικές μεθόδοι χρησιμοποιήθηκαν απλά για να επιλέξουν το περισσότερο φθορίζον μέρος από δείγμα των C-dots, μέσω μιας ετερογενούς κατανομής κβαντικών αποδόσεων φθορισμού, οδηγώντας σε πολύ υψηλές αποδόσεις. Εκτός από τους πρακτικούς λόγους τους οποίους εξυπηρετεί η μέθοδος αυτή, η εξασφάλιση των C-dots με απλές και καλά καθορισμένες οπτικές δυνατότητες συμβάλλει στο να συσχετιστεί ο μηχανισμός των εκπομπών με μια συγκεκριμένη δομή. Οι πιο συνηθισμένες μεθόδοι καθαρισμού είναι η διάλυση που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό ενός δείγματος από μικρές ακαθαρσίες, η φυγοκέντρηση για την απομάκρυνση τυχόν αδρανών, η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους και η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης. [24]

4.4 Η δομή των C-dots

Το γεγονός ότι οι δομή του πυρήνα και της επιφάνειας των C-dots εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την σύνθεσή τους, οδηγεί σε ένα μεγάλο εύρος δυνατοτήτων σχεδιασμού διαφορετικών τύπων C-dots.. Πρακτικά, τα C-dots θεωρούνται ως μια σχετικά μεγάλη οικογένεια νανοσυστημάτων, που υπάρχουν σε διάφορους πιθανούς δομικούς υπο – τύπους. Καθώς η δομή του πυρήνα τους μπορεί να είναι κρυσταλλική ή άμορφη, η επιφάνεια του κελύφους που περιβάλλει τον πυρήνα μπορεί να φιλοξενήσει διαφορετικές πολικές – και μη – ομάδες, που κυμαίνονται από μικρές λειτουργικές ομάδες έως και μακριές αλυσίδες ατόμων. Στην προσπάθεια εξορθολογισμού αυτής της μεταβλητότητας, ορισμένοι επιστήμονες έκαναν

μια απόπειρα ταξινόμησης από υπάρχον C-dots σε διάφορους υποτύπους. Η ταξινόμηση αυτή, αν και μη καθολική, προτείνεται με βάση τις διαφορετικές βασικές δομές και μορφολογίες τους.

4.5 Εφαρμογές

Τα C-dots ανοίγουν τον δρόμο για ποικίλες εφαρμογές, λόγω των μοναδικών συνδυασμών των δυνατοτήτων τους. Προσφέρουν την προοπτική των οπτικά ενεργών κβαντικών κουκκίδων (QDs) με βάση τον άνθρακα (C) και τα πρόσθετα οφέλη των υλικών με βάση τον άνθρακα, καθώς και την απουσία τοξικών στοιχείων (συνήθως άτομα βαρέων μετάλλων), η οποία περιορίζει την χρήση των QDs σε βιοπροσανατολισμένες εφαρμογές. Η φωτεινή εκπομπή των C-dots, σε συνδυασμό με τον αξιόλογο δότη ηλεκτρονίων που διακατέχουν, μπορούν να αξιοποιηθούν για παράδειγμα σε οπτικοηλεκτρονικές συσκευές. Η ευαισθησία η οποία έχουν της εκπομπής σε μεταλλικά ιόντα σε διάλυμα, μπορεί να αξιοποιηθεί για την δημιουργία νανοαισθητήρων ικανών να αναγνωρίζουν διαφορετικά κατιόντα. Επίσης, η μη τοξικότητά τους είναι ένα βασικό πλεονέκτημα για την εκτέλεση πειραμάτων στον τομέα της βιοϊατρικής για την χρήση εντός ζώντος οργανισμού (in vivo) και εντός δοκιμαστικού σωλήνα (in vitro), και για τη διεξαγωγή πειραμάτων διανομής φαρμάκων.

Το εύρος των C-dots αποδυκνείεται απροσδόκητα μεγάλο. Πρόσφατα ανακαλύφθηκαν αντιικές και αντιβακτηριακές ιδιότητες των C-dots, και χρησιμοποιήθηκαν ακόμη και ως νανο – όπλα κατά των κουνουπιών ή ως συστατικό φθορίζοντος μελανιού. Μέχρι σήμερα, η πλειοψηφία των συσκευών που βασίζονται σε C-dots έχουν αναπτυχθεί και δοκιμαστεί μόνο σε εργαστηριακό περιβάλλον. Ωστόσο όμως, η βιομηχανική και εμπορική εκμετάλλευση τους δεν φαίνεται να είναι μακριά.

Νανοαισθητηριακές εφαρμογές

Οι νανοαισθητήρες με βάση τα C-dots αναπτύχθηκαν με δύο διαφορετικές στρατηγικές : στους νανοαισθητήρες που αποτελούνταν απο «καθαρά» C-dots, όπως συντέθηκαν ή παθητικοποιήθικαν μέσω συγκεκριμένων ομαδικών στόχων και μέσω λειτουργικού ανιχνευτικού νανοσύνθετου υλικού που συνδέει τα C-dots με άλλα νανο – μικροϋλικά.

Η χρήση των C-dots ως «ακατέργαστων» αισθητήρων αποτελεί συνήθης εφαρμογή. Παρασκευασμένα

διαφορετικά C-dots μπορούν να εφαρμοστούν για την ανίχνευση διαφόρων μεταλλικών κατιόντων όπως Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , η μακρομόριων και μικρών μορίων σε διάλυμα, εντός και εκτός βιολογικού πλαισίου. Όταν τα C-dots διαλυθούν σε ένα διάλυμα με συγκεκριμένη αναλυόμενη ουσία, συνήθως η φωτεινότητά τους μειώνεται, επιτρέποντας την ανίχνευση της αναλυόμενης ουσίας με υψηλή ευαισθησία και συχνά υψηλή επιλεκτικότητα, όπως προκύπτει από μια σωστή σχεδίαση των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, αλληλεπιδρώντας μόνο με δεδομένο τύπο μεταλλικού κατιόντος.

Βιολογικές και Νανοϊατρικές εφαρμογές

Προκειμένου να εφαρμοστεί με ασφάλεια η βιοαπεικόνιση, η βιοαισθητοποίηση και η νανοϊατρική, πρέπει πρώτα να διερευνηθούν εκτενώς οι βιολογικές επιδράσεις ενός νανοϋλικού. Τα QDs, όπως και το CdTe έχουν χρησιμοποιηθεί σε ποικίλα πειράματα οπτικής βιοαπεικόνισης αλλά δεδομένου ότι τα QDs περιέχουν συχνά τοξικά βαρεά μέταλλα, η εφαρμογή τους πρέπει να ελέγχεται καλά λόγω της τοξικότητας αυτής αλλά και λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να επιφέρουν. Μέσα από κυτταροτοξικές in vivo και in vitro μελέτες, και λόγω της φωτεινής φωσφορίζουσας ιδιότητας των C-dots, φαίνεται να μην είναι τοξικά.

Οπτικοηλεκτρονικές συσκευές

Τα C-dots δείχνουν να έχουν πολλές προοπτικές εφαρμογής και στις οπτικοηλεκτρονικές συσκευές, λόγω της ισχυρής απορρόφησης τους, της έντονης και συντονισμένης εκπομπής τους αλλά και στον χαρακτήρα δωρεάς και αποδοχής ηλεκτρονίων. Σε ορισμένες έρευνες χρησιμοποίησαν C-dots στην κατασκευή διόδων εκπομπής φωτός (LED), όπου τα μεταχειρίστηκαν με δύο διαφορετικούς τρόπους : ως φθορίζοντες μετατροπείς και ως ενεργό στρώμα σε μια συσκευή ηλεκτροφωταύγειας. Το πρώτο βασίζεται στην ικανότητα των C-dots να φωτοεξαρτώνται από υπεριώδες και μπλε φως και μέσα από τις ακόλουθες ορατές εκπομπές εκμεταλλεύονται την ευελιξία της εκπομπής και την υψηλή κβαντική απόδοση για να αποκτήσουν λευκό χρώμα τα LED. Στο δεύτερο εκμεταλλεύεται την ηλεκτροφωταύγεια από ένα στρώμα C-dots, χρησιμοποιώντας τα C-dots ως στρώμα εκπομπής σε μια πολυστρωματική δομή μετά την εξωτερική έγχυση φορτίων. Εκτός από τα LED, τα λέϊζερ αποτελούν μια άλλη πιθανή συσκευή εκπομπής φωτός που θα μπορούσε να κατασκευαστεί από C-dots και χάρη στην εξέλιξη των μεθόδων σύνθεσης C-dots, η απόδοση τέτοιων συσκευών αυξάνεται μετά την πρώτη επίδειξη λέϊζερ βασιζόμενου σε C-dots.

4.6 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης C-dots

Τα C-dots αποτελούν πλέον ενεργά υλικά στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Η ιδιότητά τους να απορροφούν και να μεταφέρουν ηλεκτρόνια και η ευκολία σύζευξης τους με άλλα υλικά όπως TiO_2 , Fe_2O_3 ή SiO_2 , είναι ιδιαίτερα ωφέλιμες για αυτές τις εφαρμογές. Τα C-dots χρησιμοποιούνται με δύο διαφορετικούς τρόπους: ως φωτοευαισθητοποιητές που μετά την απορρόφηση φωτός μεταφέρουν ένα φωτοδημιουργημένο ηλεκτρόνιο σε ένα συζευγμένο ημιαγωγό που διαφορετικά θα απορροφούσε μόνο υπεριώδες φως, μειώνοντας το ενεργειακό του χάσμα και επεκτείνοντας έτσι την καταλυτική δράση του σύνθετου υλικού σε όλο το ορατό εύρος, και ως αποδέκτες φορέων φορτίου από τον φωτοεξαρτώμενο ημιαγωγό, προκειμένου να επιβραδύνουν ή να καταστείλουν τον ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και οπών, αυξάνοντας την πιθανότητα χημικών αντιδράσεων και ενισχύοντας τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες.[22]

5. Σύνθεση C-dots με TiO_2

Η τεχνική της φωτοκατάλυσης ως εναλλακτική και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος αντιρρύπανσης λαμβάνει χώρα όλο και περισσότερο στο επιστημονικό πεδίο λόγω των πολλαπλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους αντιρρύπανσης. Παρόλο υπήρξε κάποια πρόοδος τα τελευταία χρόνια, οι πρακτικές εφαρμογές ακόμα περιορίζονται λόγω της περίπλοκης διαδικασίας παρασκευής, της τοξικότητας και της χαμηλής απόδοσης στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες παρουσία φυσικού φωτός. Με την εισαγωγή των C-dots στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, τα δεδομένα πλέον αλλάζουν καθώς δίνεται η δυνατότητα ταχείας και φιλικής προς το περιβάλλον σύνθεσης σε μεγάλη κλίμακα και με χαμηλό κόστος.

Τα C-dots μετά από εργαστηριακές δοκιμές, και για τους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως, φαίνεται να μειώνουν το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 βοηθώντας έτσι τα ηλεκτρόνια του να μπορέσουν να ενεργοποιηθούν παρουσία φωτός και στο ορατό φάσμα, ούτως ώστε να ξεκινήσει η φωτοκαταλυτική οξείδωση. Τα αποτελέσματα έδειξαν δραστηριότητα μέχρι και πέντε φορές ισχυρότερη από το TiO_2 μόνο υπό την ακτινοβολία ορατού φωτός, αποδεικνύοντας έτσι την δυνατή απορροφητικότητα που έχουν τα C-dots.[25]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. Εισαγωγή

Στα παρακάτω κεφάλαια γίνεται ανάλυση και περιγραφή των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα ερευνητική εργασία, καθώς και τα σημαντικότερα συμπεράσματα που εξήχθησαν από αυτά. Η κατανόηση και η εκμετάλλευση των βασικών αρχών της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, όπως και η ανάπτυξη και η μελέτη καινοτόμων υλικών με τη χρήση της νέας σύνθεσης TiO_2 ενισχυμένης με C-dots και η προώθησή της σε πρακτικές εφαρμογές αποτέλεσαν κύριο μέλημα της πειραματικής μελέτης.

Η πειραματική διαδικασία εστιάζει στην φωτοκαταλυτική ιδιότητα του TiO_2 ενισχυμένου με C-dots, καθώς με την εφαρμογή του σε υλικά δίνει δυνατότητες αποδόμησης ρύπων, μέσω της εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας ή ορατού φωτός, καθιστώντας τα ως αυτοκαθαριζόμενα.

Το πεδίο της φωτοκατάλυσης πλέον έχει ενεργό ρόλο στην αντιμετώπιση της ρύπανσης του περιβάλλοντος, αλλά η έρευνά του επικεντρώθηκε περισσότερο στην αντιμετώπιση χημικών ενώσεων σε λύματα και γενικότερα σε υδατικά συστήματα, με αποτέλεσμα η διερεύνηση των ανόργανων ενώσεων και η μελέτη των οργανικών ρύπων στον αέρα να είναι ανεπαρκής. Ωστόσο οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ένα πολύ αποτελεσματικό εργαλείο για την αντιμετώπιση και των ατμοσφαιρικών ρύπων.

Το πειραματικό κομμάτι επικεντρώθηκε στην διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης του TiO_2 για την ενεργοποίηση του

Το πειραματικό κομμάτι επικεντρώθηκε στην διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης του TiO_2 για την ενεργοποίηση του παρουσία ακτινοβολίας και στο ορατό φάσμα απορρόφησης, για την μεγαλύτερη δυνατή φωτοκαταλυτική οξείδωση έναντι των οργανικών ρύπων. Για να πραγματοποιηθεί αυτό χρειάστηκε να γίνουν προσμίξεις TiO_2 με συστήματα νανοσωματιδίων του άνθρακα (C-dots). Η χρωστική ουσία Methylene Orange (M.O) χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά για την μελέτη της ικανότητας των προσμίξεων αυτών να αποδομούν φωτοκαταλυτικά ρύπους, καθώς αποτελεί μία οργανική χρωστική ουσία, γιαυτό και χρησιμοποιήθηκε ως προσομοιωτής ρύπων.

Σε προηγούμενη ερευνητική εργασία εξετάστηκαν επιχρίσματα με προσμίξεις ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με σίδηρο (Fe).Στην παρούσα ερευνητική εργασία επιλέχθηκαν να εξεταστούν οι προσμίξεις του TiO_2 με C-dots, λόγω της πληθώρας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν τα C-dots, όπως η γρήγορη, οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον παραγωγή τους, καθώς και η δυνατότητα τους να διευρύνουν το φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και στην ορατή ακτινοβολία, γεγονός που είναι πολύ σημαντικό και ενθαρρυντικό για τις πρακτικές εφαρμογές τους σε σύγχρονα και παραδοσιακά αρχιτεκτονικά έργα.

Επομένως στόχος της ερευνητικής εργασίας αποτέλεσε η δημιουργία ενός νέου, μη ενεργοβόρου και οικονομικού φωτοκαταλυτικού συστήματος που θα εφαρμόζεται ως πρόσμικτο σε επιχρίσματα/σοβάδες, με σκοπό την αναβάθμιση των οικοδομικών υλικών των κτιρίων χωρίς περιβαλλοντικές επιπτώσεις, τόσο για λόγους υγιεινής όσο και για λόγους αισθητικής.

Για την επίτευξη των πάραπάνω στόχων μελετήθηκαν τα εξής:

--- Η επίδραση παραγόντων όπως η θερμοκρασία πύρωσης του καταλύτη όσον αφορά την φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 με C-dots σε ορατό και υπεριώδες φάσμα.

--- Η πρόσμιξη TiO_2 με συστήματα νανοσωματιδίων του άνθρακα (C-dots), εφαρμόστηκε στη συνέχεια ώς πρόσμικτο υλικό σε κονιάματα για έλεγχο της επίδρασης της διαδικασίας της φωτοκατάλυσης.

--- Η οξειδωτική ικανότητα της ενισχυμένης νανοτιτανίας στα δοκίμια κονιαμάτων, με την εφαρμογή της οργανικής χρωστικής Methylene Blue. Η διαδικασία αυτή εξετάστηκε με την τεχνική της χρωματομετρίας.

Μέσω λοιπόν της συσχέτισης των εν λόγω αποτελεσμάτων (φωτοκαταλυτική επίδραση των εν λόγω καταλυτών), προτείνεται ένα νέο υλικό νανοτεχνολογίας για τα επιχρίσματα, το οποίο θα παρέχει αυτό-καθαρισμό των κονιαμάτων σε ορατό φωτισμό.

Οργανολογία και Χημικές Ενώσεις

Στη συνέχεια αναφέρονται οι χημικές ενώσεις που εφαρμόστηκαν για την εκτέλεση των πειραμάτων:

---Methyl Orange-MO

---Titanium iso-propoxide - TTIP, 97%

---Ethanol - EtOH

---Citric acid - $C_6H_8O_7$

---Hydroxylamine - NH_3O

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλυτικές μεθόδους ήταν τα παρακάτω:

---Φασματόμετρο ορατού/υπεριώδους Cary 1E



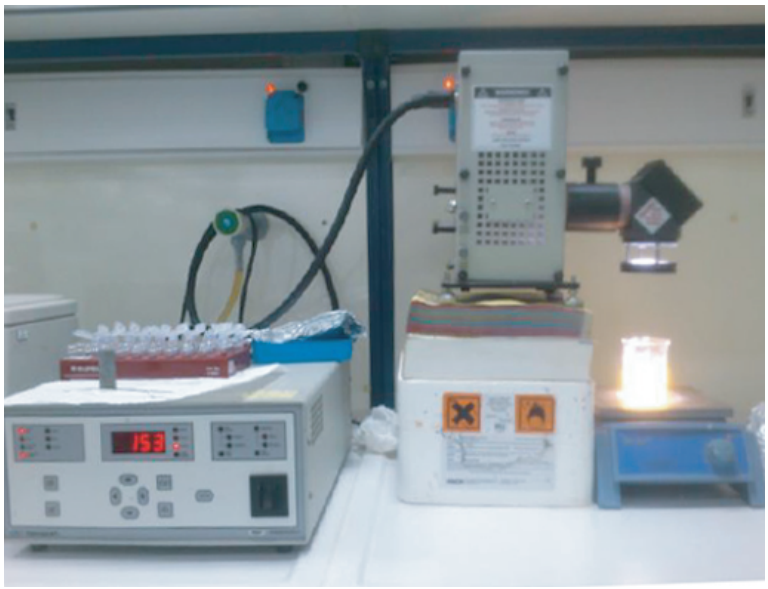
Εικόνα 13: Φασματόμετρο ορατού-υπεριώδους Cary 1E

---Ζυγός ABT 220 5DM



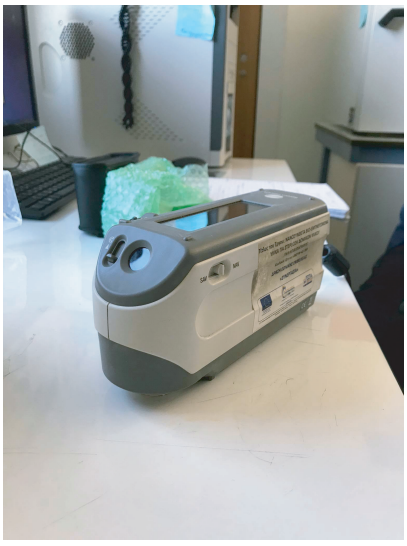
Εικόνα 14: Ζυγός ABT 220 5DM

---Αντιδραστήρας προσομοίωσης ηλιακής ακτινοβολίας Newport 67005 Solar Simulator system με ισχύ λάμπας 150 watt με χρήση φίλτρου στα 420 nm ή χωρίς.



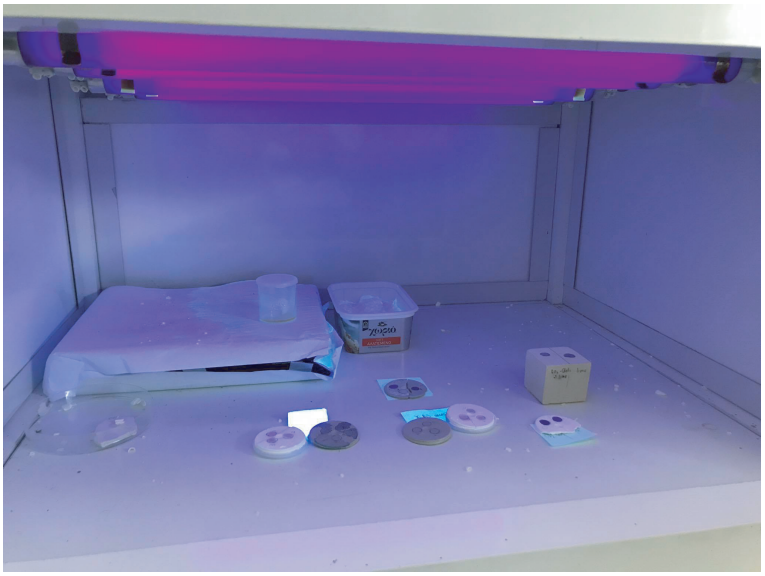
Εικόνα 15: Αντιδραστήρας προσομοίωσης ηλιακής ακτινοβολίας Newport 67005 Solar Simulator system

---Φορητό φασματοφωτόμετρο Konica-Minolta CM-2600d



Εικόνα 16: Φορητό φασματοφωτόμετρο Konica-Minolta CM 2600d

---Αντιδραστήρας υπεριώδους ακτινοβολίας.



Εικόνα 17: Αντιδραστήρας υπεριώδους ακτινοβολίας

7. Πειραματική Διαδικασία

7.1 Εισαγωγή

Παρακάτω γίνεται μια αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας σύνθεσης των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots. Έπειτα ακολουθεί η αξιολόγηση του βαθμού της φωτοκαταλυτικής δράσης των ενισχυμένων νανοσωματιδίων στο χρωστικό διάλυμα Methylene Orange στο ορατό και υπεριώδες φώς, μετρώντας το ποσοστό απορρόφησης του Methylene Orange στο διάλυμα με την μέθοδο της ανακλαστικής φασματοφωτομετρίας. Ακολούθως αναφέρεται η πρακτική εφαρμογή της νέας ενισχυμένης σύνθεσης της νανοτιτανίας με την παρασκευή επιχρισμάτων ασβέστη και τσιμέντου με πρόσμιξεις των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots, αλλά και η εφαρμογή της σύνθεσης αυτής ως επίστρωση (coating) στις επιφάνειες δειγμάτων τσιμέντου, ασβέστη και αλφά. Τέλος γίνεται αξιολόγηση και σύγκριση της συμπεριφοράς της ενισχυμένης σύνθεσης ανάλογα με τον τρόπο εφαρμογής της και της ικανότητας της να αποικοδομεί την χρωστική Methylene Blue, η οποία εφαρμόστηκε στις επιφάνειες των δοκιμίων, και αφού τοποθετήθηκαν σε αντιδραστήρα υπεριώδους ακτινοβολίας, αξιολογήθηκε η οξειδωτική τους ικανότητά τους με την χρήση του φορητού φασματοφωτόμετρου Konica – Minolta CM – 2600.

Βασική αναφορά για την μελέτη των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots υπήρξε η θερμοκρασία πύρωσης της σύνθεσης, η οποία έγινε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες : στους 100, 200 και 300°C. Τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν στην συνέχεια δείχνουν πως η σύνθεση με θερμοκρασία πύρωσης στους 200°C ήταν η αποτελεσματικότερη.

7.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots

---Η πρόδρομη ένωση του τιτανίου, το ισοπροξείδιο του τιτανίου (TTIP) , διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη (99%).

---Η πρόδρομη ένωση πρόσμιξης C-dots, διαλύεται σε διάλυμα απιονισμένου νερού και άνυδρης αιθανόλης (99%).

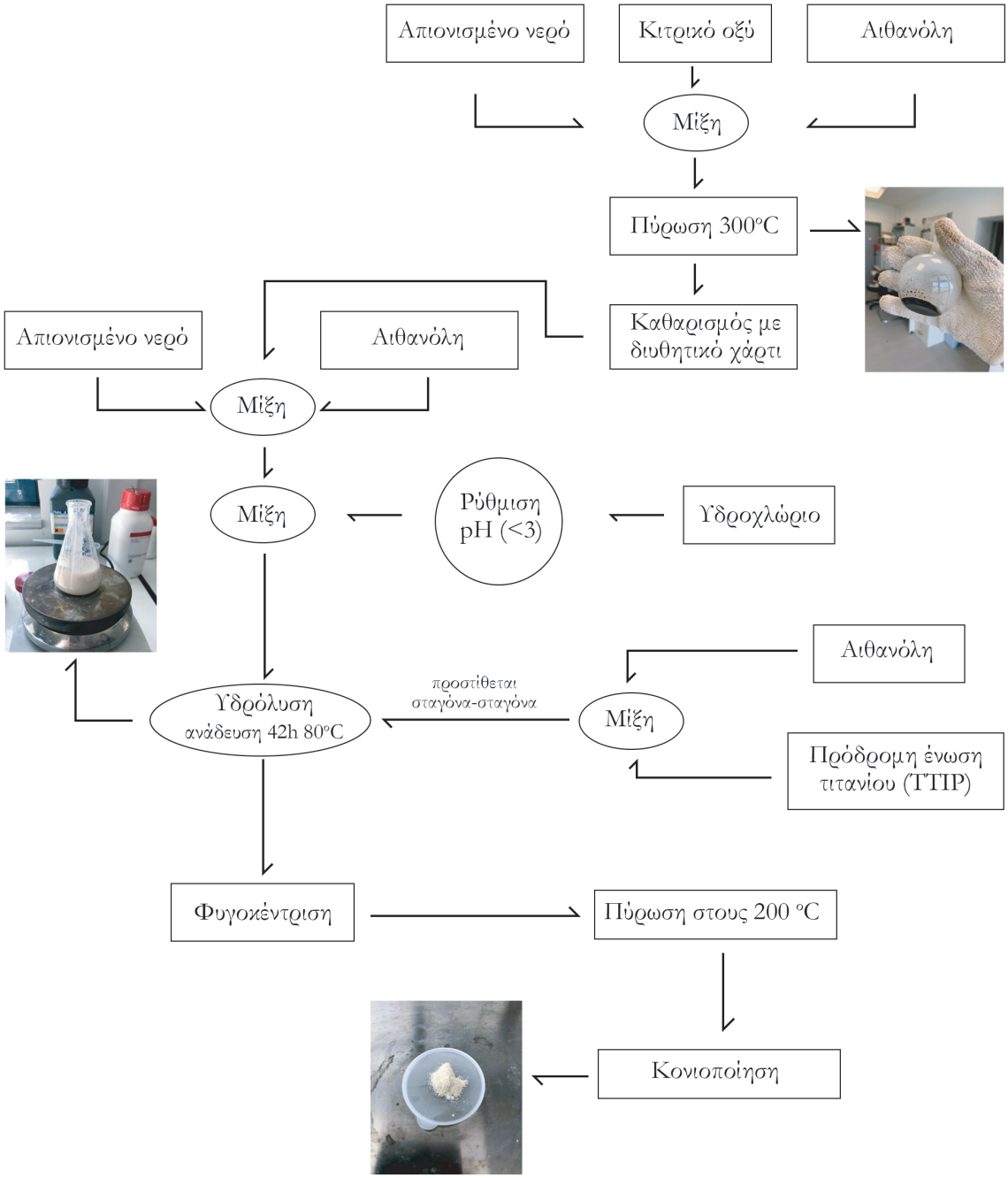
---Γίνεται ρύθμιση του pH σε όξινο (<3), με την απαραίτητη ποσότητα υδροχλωρίου στο διάλυμα απιονισμένου νερού, άνυδρης αιθανόλης και πρόδρομης ένωσης πρόσμιξης C-dots.

--- Το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης ισοπροξειδίου του τιτανίου (TTIP) και άνυδρης αιθανόλης (EtOH), προστίθεται αργά σε σταγόνες, και αναμιγνύεται με το διάλυμα απιονισμένου νερού, άνυδρης αιθανόλης και πρόδρομης ένωσης πρόσμιξης στο οποίο έχει γίνει η απαραίτητη προσθήκη οξέως.

--- Το μείγμα αφήνεται σε ανάδευση για 48 ώρες και έπειτα ακολουθεί φυγοκέντριση.

--- Τέλος το ίζημα πυρώνεται στους 200°C για 4 ώρες

Παρακάτω ακολουθεί διάγραμμα ροής στο οποίο παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση νανοσωματιδίων TiO_2 , C-dots και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots.



Διάγραμμα ροής: Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots

Οι συνθέσεις νανοσωματιδίων TiO_2 και C-dots είχαν ώς αναφορά τις θερμακρασίες πύρωσης του ιζήματος οι οποίες ήταν οι εξής:

---C-dots χωρίς διαδικασία πύρωσης
---C-dots με πύρωση στους 100 °C
---C-dots με πύρωση στους 200 °C
---C-dots με πύρωση στους 300 °C

Οι ονομασίες των συνθέσεων, που έγιναν στο εργαστήριο και θα χαρακτηρισθούν, βασίστηκαν στις θερμοκρασίες πύρωσης του καταλύτη και έχουν τους ακόλουθους κωδικούς:

TiO_2_C-dots_100
TiO_2_C-dots_200
TiO_2_C-dots_300

Ο βαθμός απορρόφησης των νανοσωματιδίων μετρήθηκε με την μέθοδο της φασματοφωτομετρίας. Μέσω αυτής καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός του ενεργειακού χάσματος των νανοσωματιδίων, δηλαδή της απαιτούμενης ενέργειας για την μετάβαση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους. Οι μετρήσεις έγιναν με τη χρήση του φασματόμετρου ορατού/υπεριώδους Cary 1E σε φάσμα απορρόφησης 200-800nm. Ο έλεγχος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των νανοσωματιδίων έγινε με βάση τον αποχρωματισμό της χρωστικής Methylene Orange, στην οποία είχε χορηγηθεί ο εν λόγω καταλύτης.

7.3 Έλεγχος φωτοκαταλυτικής δράσης ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots στο Uv - Vis

Η φωτοκαταλυτική δραστικότητα των καταλυτών εξετάστηκε με βάση την διάσπαση της χρωστικής ουσίας Methylene Orange, με την εξής διαδικασία:

---Χρησιμοποιείται διάλυμα Methylene Orange, με τελική συγκέντρωση 5ppm, και απιονισμένο νερό, για τη διεξαγωγή πειραμάτων προσομοίωσης ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας.

---Ανάβει η λάμπα εκπεμπόμενης ακτινοβολία προσομοίωσης ορατού ή υπεριώδους φωτός, του συστήματος Newport 67005 Solar Simulator system με ισχύ λάμπας 150 watt, και τοποθετείται το δείγμα σε απόσταση 10 cm από την πηγή.

----Ακολούθως προστίθεται στο διάλυμα 0.03gr καταλύτη TiO_2 ενισχυμένου με C-dots και αναδεύεται. Αυτό το χρόνικό σημείο θεωρείται ως ο χρόνος εκκίνησης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας

---Ανα 15 λεπτά λαμβάνεται δείγμα όγκου 4 ml. Η διαδικασία αυτή διαρκεί 2 ώρες.

---Τα δείγματα τοποθετούνται σε σκοτεινό μέρος για να αποφευχθούν οποιεσδήποτε αλλοιώσεις των αποτελεσμάτων.

---Ο βαθμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης μετριέται από την απορροφητικότητα των διαλυμάτων στο φασματοφωτόμετρο ορατού/υπεριώδους Cary 1E με σημείο αναφοράς διάλυμα απιονισμένου νερού.

7.4 Παρασκευή επιχρισμάτων με με νανοτιτανία ενισχυμένη με νανοσωματίδια άνθρακα

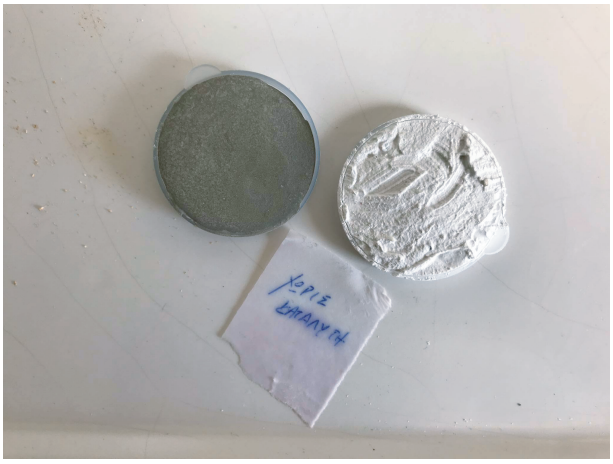
Παρασκευάστηκαν 4 διαφορετικές συνθέσεις επιχρισμάτων ως εξής:

---Πάστα τσιμέντου + Πάστα ασβέστη χωρίς νανοσωματίδια

---Παστα τσιμέντου + Πάστα ασβέστη με TiO_2_C-dots_200 (Το ποσοστό του πρόσθετου καταλύτη στις συγκεκριμένες συνθέσεις ήταν 3%).

Οι πάστες επιχρίσματος παρασκευάστηκαν ώς εξής:

Για τις πάστες ασβέστη, η ποσότητα ασβέστη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 4 gr, με 12% άμμο (0.48gr). Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε καταλύτης, η ποσότητα αυτού αποτελούσε το 3%, (0.12gr). Μετά την ανάμειξη αυτών, προστέθηκαν 3ml νερού, για να γίνει ένα ομοιογενές μείγμα.



Εικόνα 17: Πάστες τσιμέντου και ασβέστη χωρίς καταλύτη



Εικόνα 18: Πάστες τσιμέντου και ασβέστη με καταλύτη TiO_2_C-dots_200

7.5 Παρασκευή ασβεστόνερου με νανοτιτανία ενισχυμένη με νανοσωματίδια άνθρακα για επικάλυψη επιχρισμάτων

Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα τσιμέντου, ασβέστη και αλφά, στα οποία έγινε επικάλυψη στο μισό μέρος της επιφάνειάς τους από ασβεστόνερο με νανοσωματίδια TiO_2 ενισχυμένα με C-dots και στο άλλο μισό απλώθηκε μόνο ασβεστόνερο. Για την παρασκευή του μείγματος ασβεστόνερου χρησιμοποιήθηκαν 50ml απιονισμένου νερού και 0.2gr υδροξειδίου του ασβεστίου Ca(OH)2. Έπειτα έγινε ανάδευση του μείγματος για μερικά λεπτά ούτως ώστε να γίνει ένα ομοιογενές μείγμα. Στην περίπτωση όπου το ασβερστόνερο ενισχύθηκε με την φωτοκαταλυτική σύνθεση TiO_2_C-dots_200 προστέθηκαν για 1ml ασβεστόνερου, 0.03gr καταλύτη. Ακολούθως τα δείγματα επικαλυφθηκαν με το μείγμα που παρασκευάστηκε .



Εικόνα 19: Διαδικασία ανάδευσης του ασβεστόνερου



Εικόνα 20: Ασβεστόνερο με καταλύτη

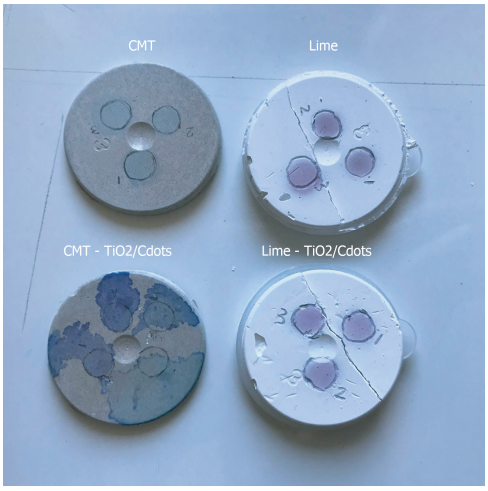
7.6 Έλεγχος της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των ενισχυμένων νανοσωματιδίων με την τεχνική της χρωματομετρίας

---Χρησιμοποιείται η χρωστική ουσία Methylene Blue, για τη διεξαγωγή πειραμάτων ελέγχου αποικοδόμησης της χρωστικής απο τα επιχρίσματα.

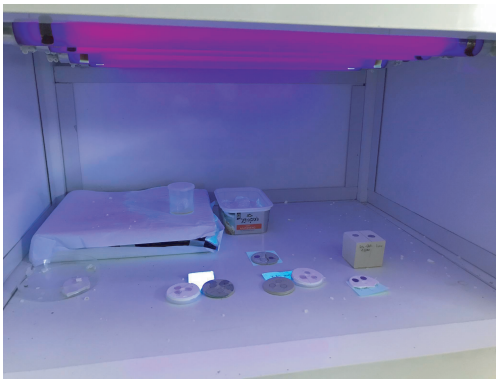
---Γίνεται εφαρμογή της χρωστικής ουσίας σε όλα τα δείγματα.

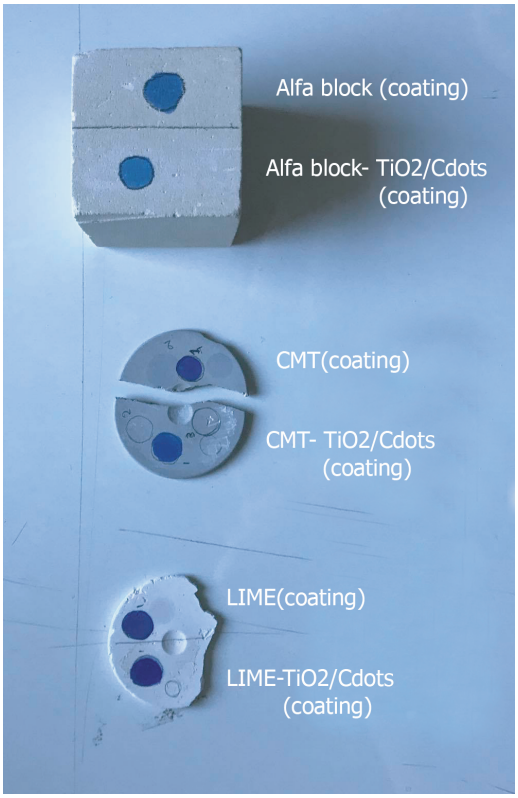
---Τα δείγματα τοποθετούνται σε αντιδραστήρα υπεριώδους ακτινοβολίας και λαμβάνονται μετρήσεις την 1η, 3η, 6η και 10η μέρα εφαρμογής.

---Ο βαθμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης μετρήθηκε με το φορητό φασματοφωτόμετρο Konica-Minolta CM-2600d.



Εικόνα 21: Επιχρίσματα ασβέστη και τσιμέντου (πάνω) και επιχρίσματα ασβέστη και τσιμέντου με TiO_2_C-dots_200 (κάτω), μετά την εφαρμογή της χρωστικής MB - 1η μέρα εφαρμογής





Εικόνα 22: Επιχρίσματα τσιμέντου, ασβέστη και αλφά επικαλυμμένα με ασβεστόνερο ενισχυμένο με TiO_2_C-dots_200 στην κάτω πλευρά και επικαλυμμένα με απλό ασβεστόνερο στην πάνω πλευρά, μετά την εφαρμογή της χρωστικής MB - 1η μέρα εφαρμογής

Εικόνα 23: Τα επιχρίσματα στον αντιδραστήρα υπεριώδους ακτινοβολίας μετά την εφαρμογή της χρωστικής MB

Αποτελέσματα

8. Χαρακτηρισμός και έλεγχος ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots

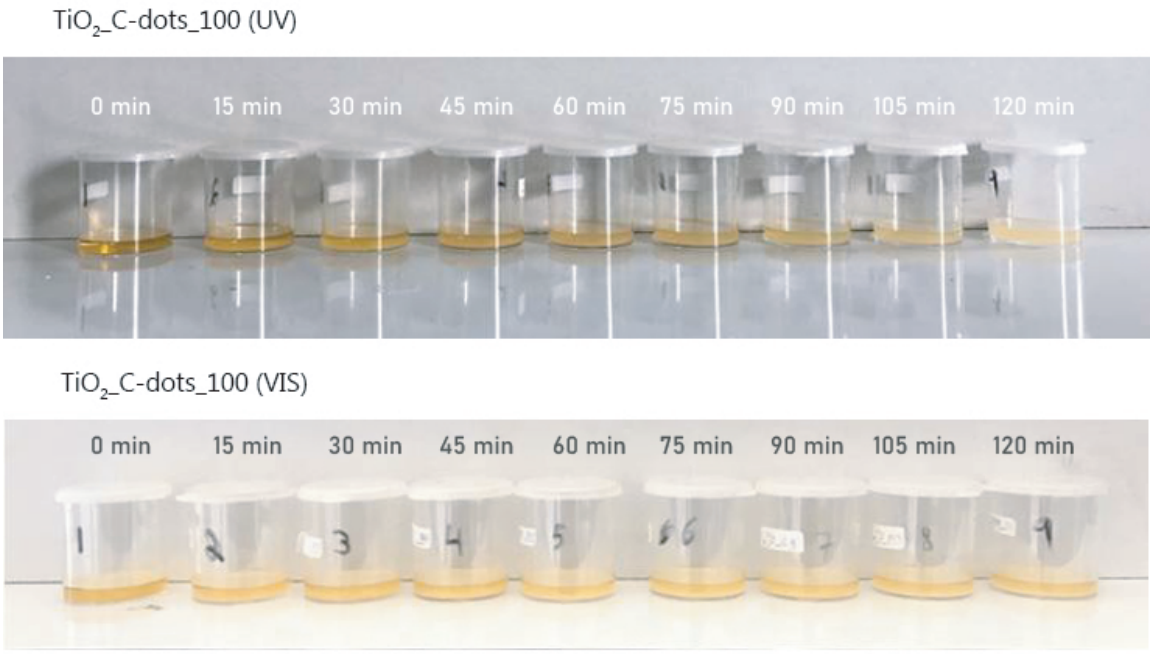
Σε αυτό το κεφάλαιο αναφέρονται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής ικανότητας της σύνθεσης νανοσωματιδίων TiO_2 ενισχυμένων με C-dots σε υδατικά διαλύματα αλλά και σε στερεά μορφή με την εφαρμογή τους σε δοκίμια επιχρισμάτων. Ο χαρακτηρισμός των ενισχυμένων νανοσωματιδίων έγινε με την μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους και της χρωματομετρίας, για να προσδιοριστεί ο βαθμός αποικοδόμησης των υδατικών χρωστικών διαλυμάτων Methylene Orange και Methylene Blue. Η ανάλυση των φυσικοχημικών μεθόδων μελέτης καθώς και των πειραματικών συνθηκών έγινε στα προηγούμενα κεφάλαια.

9. Αποτελέσματα φασματοφωτομετρίας Uv-Vis

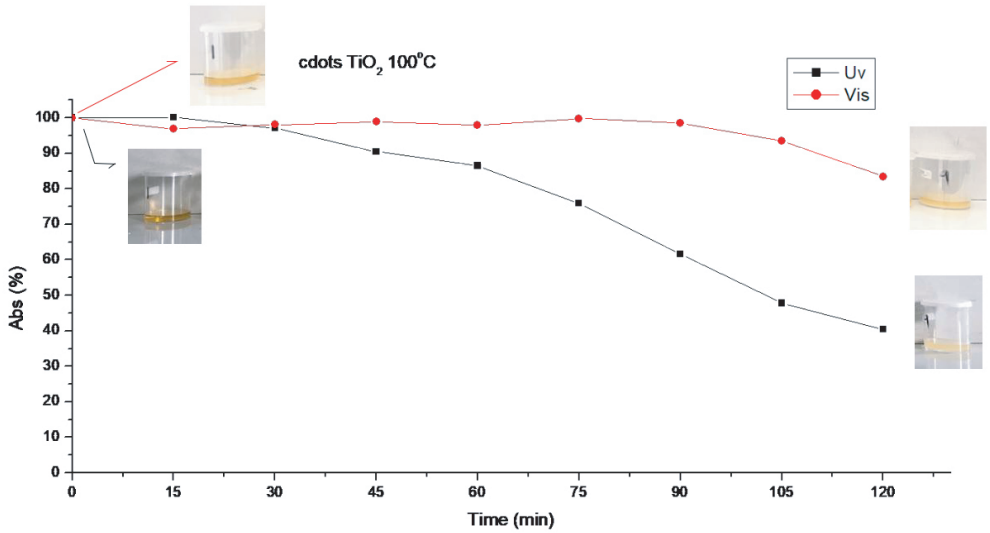
Για να επιβεβαιωθεί η ικανότητα διάσπασης ρύπων της νέας ενισχυμένης φωτοκαταλυτικής σύνθεσης TiO_2 με C-dots, πρέπει οι συνθέσεις των ενισχυμένων αυτών νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν στα πειράματα, να χρησιμοποιήθουν για να διαπιστωθεί εάν έχουν την ικανότητα να αποικοδομήσουν το υδατικό διάλυμα της χρωστικής Methylene Orange. Όπως προαναφέρθηκε, έγιναν συνθέσεις δειγμάτων TiO_2 παρουσία C-dots. Τα δείγματα αυτά στην συνέχεια ψήθηκαν σε φούρνο στους 100, 200 και 300°C ξεχωριστά για να εξεταστεί επίσης κατά πόσο η θερμοκρασία πύρωσης της σύνθεσης επηρεάζει τον βαθμό της φωτοκαταλυτικής της ικανότητάς. Οι συνθέσεις οι οποίες ψήθηκαν στους 100 και 200°C – όπου φαίνεται αναλυτικότερα πιο κάτω – παρουσίασαν μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δραστικότητα απο αυτή που ψήθηκε στους 300°C, με καλύτερη την σύνθεση των 200°C. Επίσης στις συνθέσεις που ψήθηκαν στους 200 και 300°C παρατηρήθηκε η δημιουργία σωματιδίων τα οποία προέκυψαν πιθανόν λόγω νέων χημικών

ενώσεων στο υπεριώδες φάσμα απορρόφησής τους. Στα πάρακάτω διαγράμματα φαίνονται ο βαθμός αποικοδομησης (%) του Methylene Orange από τα νανοσωματίδια TiO_2 ενισχυμένων με C-dots σε υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία, σε συνάρτηση με τον χρόνο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ανα σύνθεση με βάση την θερμοκρασία πύρωσης της σύνθεσης.

--Σύνθεση ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2_C-dots_100



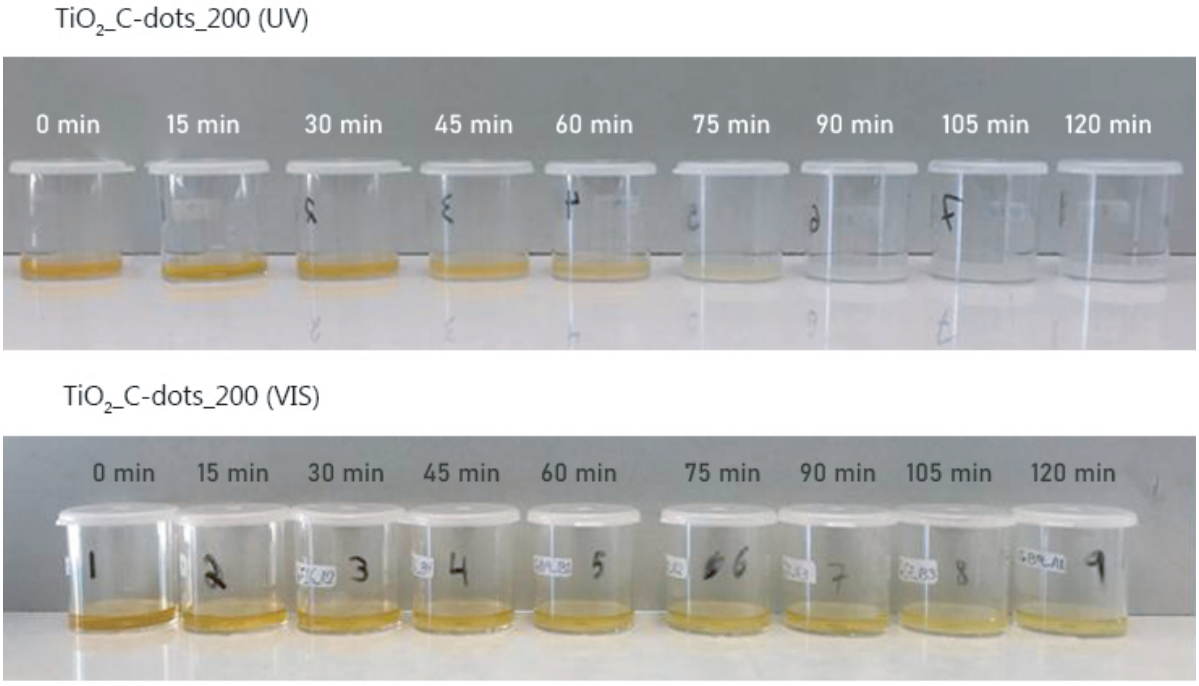
Εικόνα 24: Η διαδικασία αποχρωματισσμού της χρωστικής ΜΟ κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής δράσης των νανοσωματιδίων TiO_2_C-dots_100 στο UV και VIS, σε διάρκεια 2 ωρών



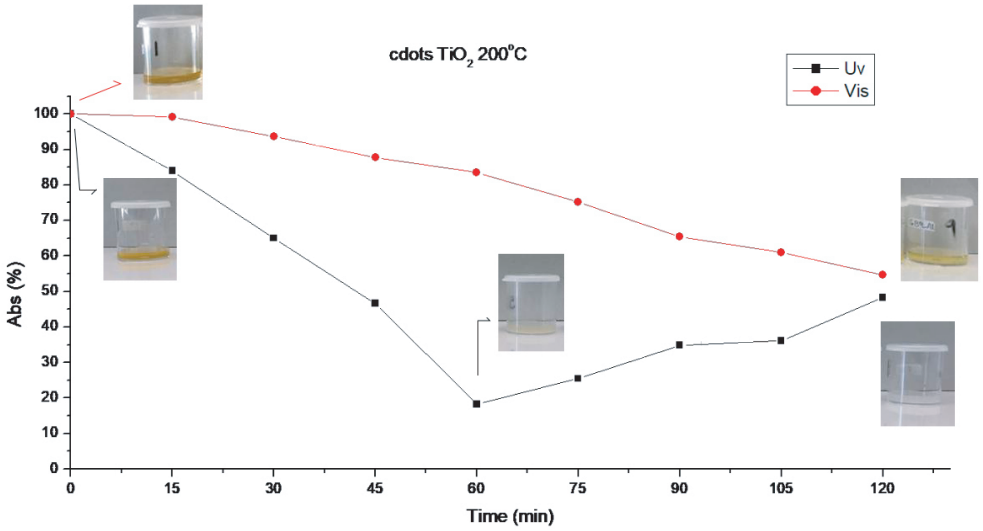
Διάγραμμα 1: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. υπό την επίδραση του TiO_2 _C-dots_100 σε προσομοίωση ηλιακής και ορατής ακτινοβολίας.

Η σύνθεση των ενισχυμένων νανοσωματιδίων με πύρωση στους 100°C παρουσίασε καλύτερη φωτοκαταλυτική ικανότητα υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε σχέση με την ορατή, όπως φαίνεται και από τις φωτογραφίες, όπου στο διάλυμα που εκτέθηκε σε υπεριώδη ακτινοβολία, η διαφορά φαίνεται και με γυμνό μάτι, ενώ στο άλλο όχι. Πιο συγκεκριμένα παρατηρούμε ότι τα νανοσωματίδια TiO_2_C-dots_100 αποικοδόμησαν κατα 20% τη χρωστική Μ.Ο στο ορατό φάσμα της ακτινοβολίας σε διάστημα 120 λεπτών. Παρατηρείται επίσης, ότι στην αρχή η αποικοδόμιση είναι σχετικά σταθερή και στα 90 λεπτά φαίνεται να επιταγχύνεται. Όσο αφορά το δείγμα το οποίο εκτέθηκε σε υπεριώδη ακτινοβολία, τα νανοσωματίδια αποικοδομούσαν σταθερά την χρωστική καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος με ποσοστο αποχρωματισμού 60%. Από τα 60 λεπτά και μετά ο ρυθμός της αποικοδόμησης της χρωστικής φαίνεται να επιταγχύνεται αρκετά.

--Σύνθεση ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2_C-dots_200



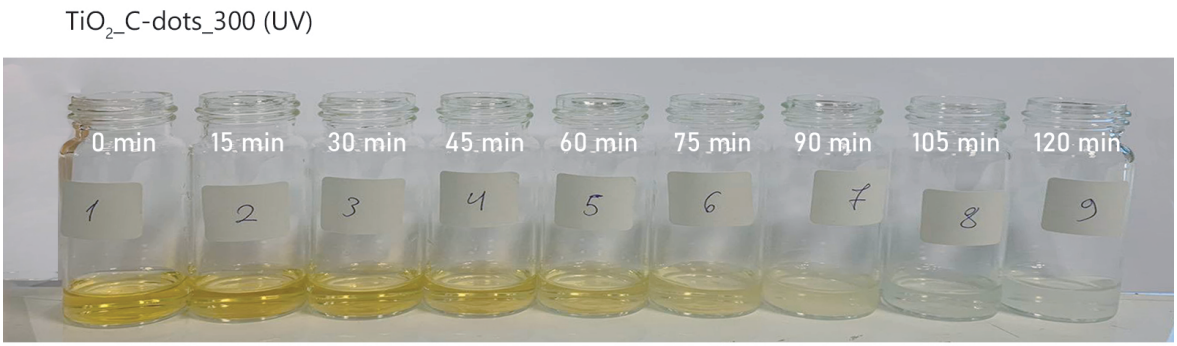
Εικόνα 25: Η διαδικασία αποχρωματισσμού της χρωστικής ΜΟ κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής δράσης των νανοσωματιδίων TiO_2 _C-dots_200 στο UV και VIS, σε διάρκεια 2 ωρών



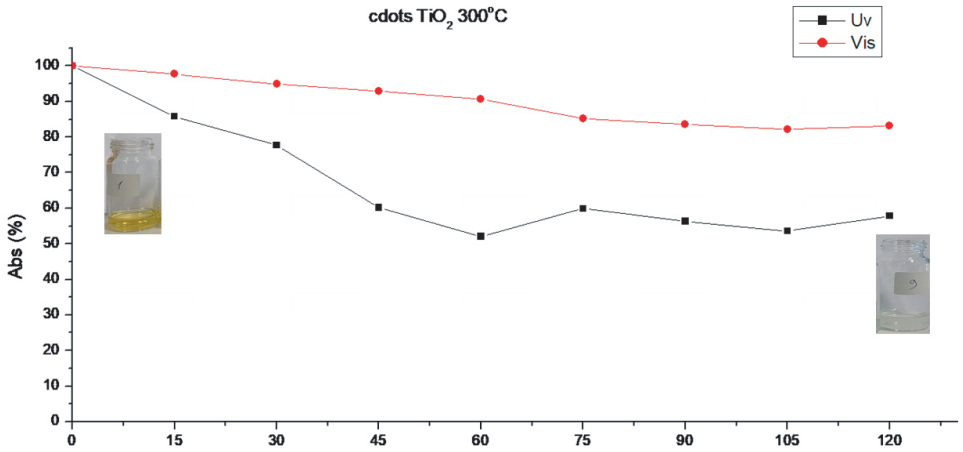
Διάγραμμα 2: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. υπό την επίδραση του TiO_2_C-dots_200 σε προσομοίωση ηλιακής και ορατής ακτινοβολίας.

Η σύνθεση των ενισχυμένων νανοσωματιδίων με πύρωση στους 200°C παρουσίασε επίσης μεγαλύτερη δραστικότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία, αλλά στο σύνολό τους έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα. Από τις φωτογραφίες είναι εμφανής η διαφορά και στα δύο διαλύματα. Συγκεκριμένα, στο πείραμα όπου εκτέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία, αποικοδόμησαν το Μ.Ο κατά 85% σε διάστημα 60 λεπτών, εντούτοις στο διάστημα των 60-120 λεπτών παρουσιάζεται άυξηση του ποσοστού απορρόφησης στο 50%. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στον σχηματισμό νέων χημικών ενώσεων στο δείγμα, γιαυτό και το διάλυμα παρόλο που αποικοδόμησε την χρωστικη έγινε πιο θαμπό. Το δείγμα το οποίο εκτέθηκε σε όρατή ακτινοβολία σημείωσε σταθερή μείωση της απορρόφησης φτάνοντας στο 45% στο διάστημα των 120 λεπτών.

--Σύνθεση ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 _C-dots_300



Εικόνα 26: Η διαδικασία αποχρωματισμού της χρωστικής ΜΟ κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής δράσης των νανοσωματιδίων TiO_2_C-dots_300 στο UV και VIS, σε διάρκεια 2 ωρών



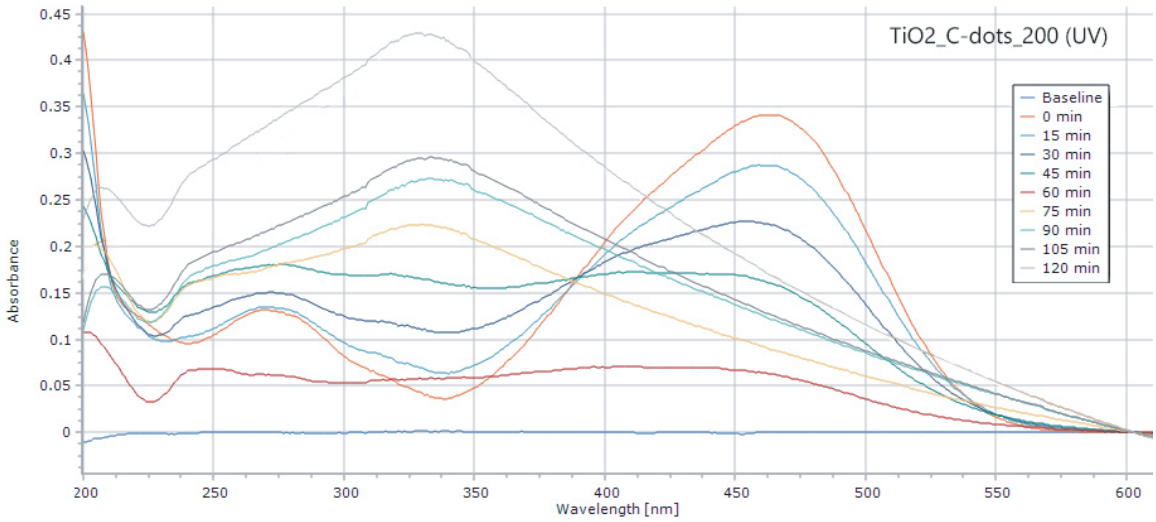
Διάγραμμα 3: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του M.O. υπό την επίδραση του TiO_2_C-dots_300 σε προσομοίωση ηλιακής και ορατής ακτινοβολίας.

Η σύνθεση των ενισχυμένων νανοσωματιδίων με πύρωση στους 300°C παρουσίασε επίσης περισσότερη δραστικότητα υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε σχέση με την ορατή. Το μεγαλύτερο ποσοστό αποικοδόμησης στο υπεριώδες φάσμα ακτινοβολίας σημειώθηκε στα 60 λεπτά φτάνοντας στο 50%. Όμως και σε αυτή την περίπτωση, στο διάστημα των 60-120 λεπτών παρατηρείται αύξηση του ποσοστού απορρόφησης στο 45% πιθανόν λόγω της δημιουργίας νέων χημικών ενώσεων στο δείγμα, όπως και στο δείγμα της σύνθεσης με πύρωση στους 200°C. Όπως φαίνεται και στην φωτογραφία η ενισχυμένη σύνθεση αποικοδομεί το Methylene Orange αλλά προς το τέλος το διάλυμα φαίνεται ξανά πιο θαμπό. Όσο αφορά το ορατό φάσμα της ακτινοβολίας, τα νανοσωματίδια δεν έδειξαν κάποια ιδιαίτερη δραστικότητα καθώς αποικοδόμισαν με σταθερό ρυθμό την χρωστική κατα 15% σε διάστημα 120 λεπτών.

--Σύνοψη αποτελεσμάτων φασματοφωτομετρίας Uv-Vis

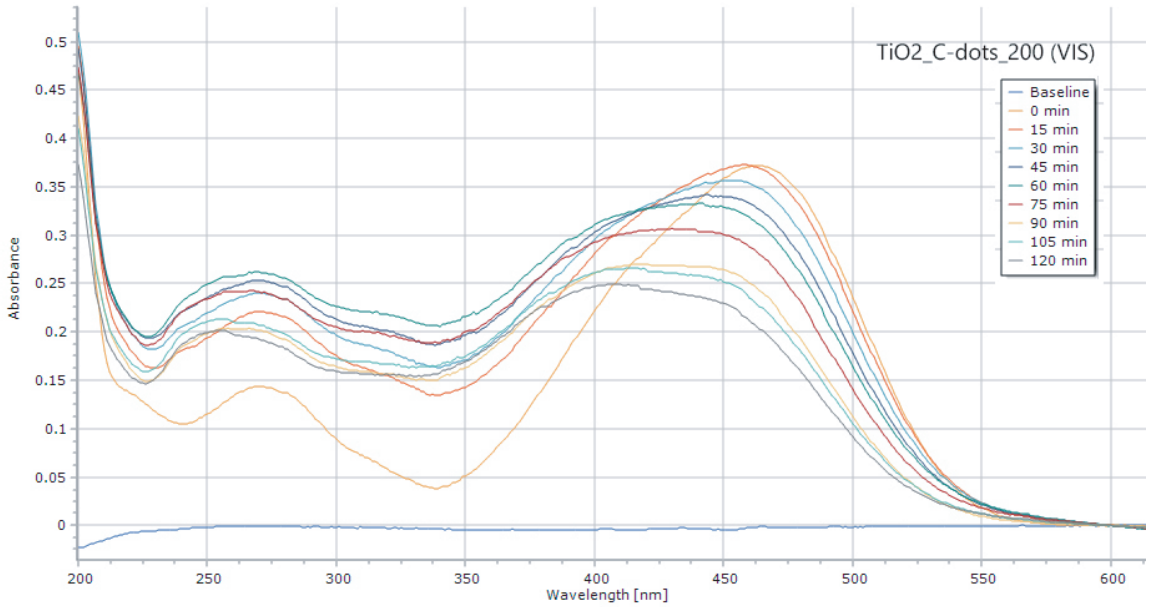
Τα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα που λαμβάνονται σε αυτήν τη μελέτη δείχνουν ότι τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με C-dots έχουν καλύτερη φωτοκαταλυτική ικανότητα στο φάσμα εκπομπής της υπεριώδους ακτινοβολίας σε σχέση με την ορατή ακτινοβολία. Συγκεκριμένα η πρόσμιξη TiO_2_C-dots_200, παρουσιάζει εντονότερη φωτοκαταλυτική δράση και στα δύο φάσματα (UV-Vis), σε σχέση με τις προσμίξεις TiO_2_C-dots_100 και TiO_2_C-dots_300. Ειδικότερα στο διάλυμα TiO_2_C-dots_200 σημειώθηκε ο μεγαλύτερος αποχρωματισμός του διαλύματος με την χρωστική Methylene Orange στα 60 min, μετά από την έκθεσή του στην υπεριώδη ακτινοβολία, με ποσοστό 85%.

Παρακάτω φαίνονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις που έγιναν μέσω του φασματόμετρου ορατού/υπεριώδους του αιωρήματος TiO_2_C-dots_200 σε UV και VIS.



Διάγραμμα 4: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. υπό την επίδραση των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2_C-dots_200 στην υπεριώδη ακτινοβολία.

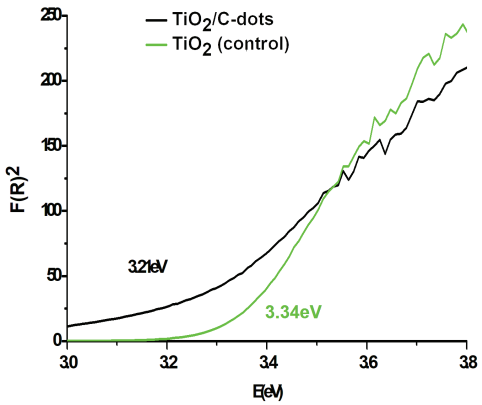
Στο διάγραμμα 4 διακρίνεται ο αποχρωματισμός της χρωστικής Methylene Orange, σε υπεριώδη ακτινοβολία, σε διάρκεια 2 ωρών, λόγω της φωτοκαταλυτικής δράσης της ενισχυμένης νανοτιτανίας με νανοσωματίδια άνθρακα. Αυτό φαίνεται απο τη μείωση της απορροφησης του διαλύματος σε συνάρτηση με τον χρόνο. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μείωση της απορροφησης στο διάστημα 0 min – 60 min σε μήκος κύμματος 450-500 nm, φτάνοντας από 0.34 στο 0.06 (abs). Από τα 60min όμως μέχρι και το τέλος της διεξαγωγής του πειράματος στα 120 min παρατηρείται αύξηση της απορρόφησης, φτάνοντας μέχρι και το 0.43 (abs) στο δείγμα των 120 min, σε μήκος κύμματος 300-350 nm. Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε νέες χημικές ενώσεις που δημιουργήθηκαν κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία στο δείγμα.



Διάγραμμα 5: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. υπό την επίδραση των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2_C-dots_200 στην ορατή ακτινοβολία

Στο διάγραμμα 5 διακρίνεται ο αποχρωματισμός της χρωστικής Methylene Orange, σε ορατή ακτινοβολία. Όπως και στην περίπτωση του πειράματος που έγινε σε υπεριώδη ακτινοβολία, παρατηρείται μείωση της απορρόφησης του διαλύματος ώς αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής δράσης του καταλύτη. Σε αυτή την περίπτωση διακρίνεται μια πιο σταθερή μείωση της απορρόφησης σε συνάρτηση με τον χρόνο, και δεν παρατηρείται σχηματισμός οποιωνδήποτε νέων χημικών ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται σταθερή μείωση της απορρόφησης στο διάστημα 0 min – 120 min σε μήκος κύματος 450-500 nm, φτάνοντας από 0.37 στο 0.23 (abs).

Συμπερασματικά και σύμφωνα με τα αποτελέσματα τα C-dots φαίνεται να μειώνουν το ενεργειακό χάσμα του TiO_2, βοηθώντας έτσι τα νανοσωματίδια του να ενεργοποιηθούν και σε παρουσία ορατού φωτός. Δηλαδή η μετάβαση των ηλεκτρονίων και η δημιουργία οπών ευνοείται έχοντας ώς αποτέλεσμα την εκκίνηση των αντιδράσεων οξείδωσης. Από μετρήσεις που έγιναν το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 μειώνεται μετά από την ενίσχυση του με C-dots από 3.34eV σε 3.21eV.



Διάγραμμα 6: Το ενεργειακό χάσμα του TiO2 μειώνεται μέσα από την ενίσχυση του με C-dots από 3.34eV σε 3.21eV

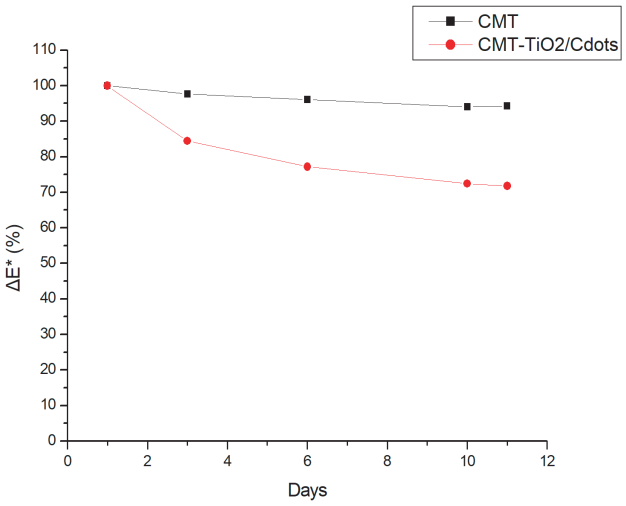
10. Αποτελέσματα χρωματομετρίας επιχρισμάτων

Στα πάρακάτω διαγράμματα φαίνεται ο βαθμός αποχρωματισμού της χρωστικής Methylene Blue που εφαρμόστηκε στις επιφάνειες επιχρισμάτων τσιμέντου και ασβέστη όπου είχαν ενσωματωμένη την σύνθεση TiO_2_C-dots_200 και των επιχρισμάτων τσιμέντου, ασβέστη και αλφά όπου η σύνθεση εφαρμόστηκε επιφανειακά ως επικάλυψη με ασβεστόνερο (coating). Τα δοκίμια τοποθετηθηκαν σε αντιδραστήρα υπεριώδους ακτινοβολίας για διάστημα 11 ημερών και οι μετρήσεις λήφθηκαν την 1η, 3η, 6η, 10η και 11η μέρα. Για την διεξαγωγή της συγκεκριμένης πειραματικής διεργασίας και για την σύγκριση της συμπεριφοράς και της ικανότητας του ενισχυμένου φωτοκαταλυτικού συστήματος παρασκευάστηκαν συνολικά 6 δοκίμια από τσιμέντο και ασβέστη και χωρίστηκαν ως εξής : 2 δοκίμια ασβέστη και τσιμέντου στα οποία ενσωματώθηκε κατά την παρασκευή τους η ενισχυμένη σύνθεση TiO_2_C-dots_200, και 2 δοκίμια ασβέστη και τσιμέντου στα οποία δεν έγινε κάποια εισαγωγή. Τα άλλα 2 δοκίμια ασβέστη και τσιμέντου που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή ασβεστόνερου ενισχυμένου με την σύνθεση TiO_2 _C-dots_200 ως επικάλυψη στο μισό κομμάτι της επιφάνειάς τους, όπου στο άλλο μισό έγινε επικάλυψη μόνο με ασβεστόνερο. Τέλος, έγινε σε δοκίμιο αλφά η ίδια επικάλυψη του ενισχυμένου μείγματος στην επιφάνειά του.

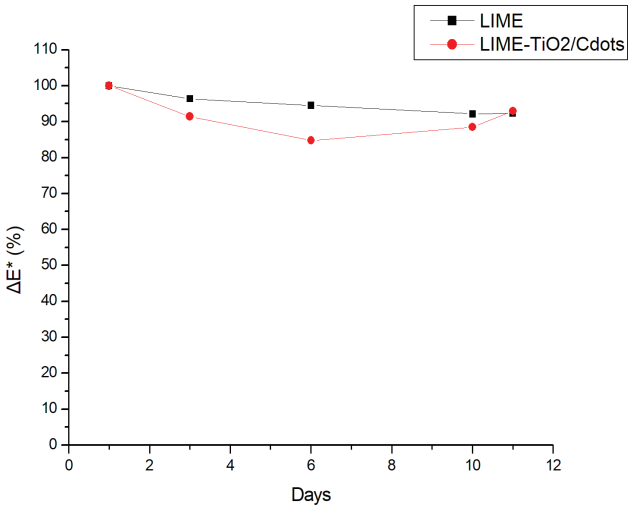
Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αναλυτικότερα πάρακάτω, ο καλύτερος τρόπος εφαρμογής φαίνεται να είναι η εναπόθεση της ενισχυμένης σύνθεσης TiO_2 με C-dots ως επικάλυψη στην επιφάνεια των δοκιμίων, καθώς έδειξε την μεγαλύτερη ικανότητα αποχρωματισμού της χρωστικής Methylene Blue κατά την διάρκεια έκθεσής της στον αντιδραστήρα υπεριώδους ακτινοβολίας, με τον ασβέστη να σημειώνει το μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού από τα άλλα 2 υλικά. Όσον αφορά τα δοκίμια στα οποία η σύνθεση είχε χορηγηθεί κατά την διάρκεια παρασκευής τους, το δοκίμιο τσιμέντου σημείωσε μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού του M.B από το δοκίμιο του ασβέστη.

Αναλυτικότερα:

Για τα διαγράμματα 7 και 8 χρησιμοποιήθηκαν επιχρίσματα ασβέστη και τσιμέντου και επιχρίσματα ασβέστη και τσιμέντου ενισχυμένα με TiO_2_C-dots_200. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα τα επιχρίσματα τα οποία είχαν ενισχυθεί με TiO_2_C-dots_200 σημείωσαν μεγαλύτερη αποικοδόμηση της χρωστικής Methylene Blue σε σχέση με τα επιχρίσματα τα οποία δεν είχαν ενισχυθεί με καταλύτη, κατά την διάρκεια της έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία. Πιο συγκεκριμένα το δείγμα CMT-TiO_2/C-dots σε διάστημα 11 ημερών, σημείωσε πτώση 28,23%, ενώ το δείγμα CMT σημείωσε



Διάγραμμα 7: Επίχρισμα τσιμέντου και επίχρισμα τσιμέντου ενισχυμένο με TiO_2_C-dots_200



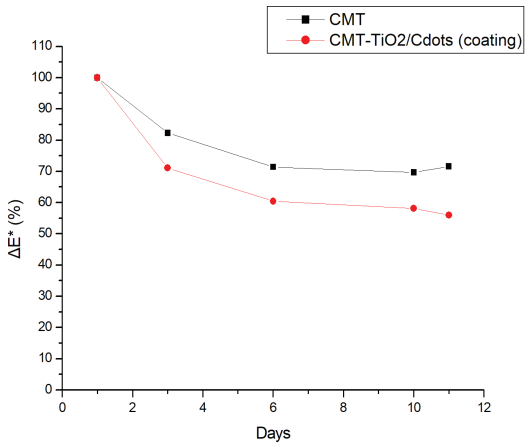
Διάγραμμα 8: Επίχρισμα ασβέστη και επίχρισμα ασβέστη ενισχυμένο με TiO_2_C-dots_200

ελάχιστη μεταβολή 5,7%. Στην περίπτωση του δείγματος LIME-TiO2/C-dots σημειώνεται μείωση 15,22% του ΔE* μέχρι την 6η ημέρα,. Μετά την 6η ημέρα και μέχρι την 11η παρατηρείται απότομη αύξηση του ΔE*, από 15,22% σε 7,01%. Στο δείγμα LIME παρατηρείται αποικοδόμηση της χρωστικής με ποσοστό 7,7%.

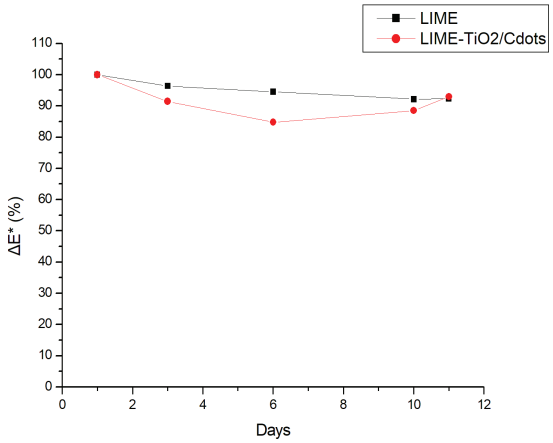
Στα διαγράμματα 9, 10 και 11 χρησιμοποιήθηκαν δείγματα τσιμέντου, ασβέστη και αλφά, στα οποία έγινε επικάλυψη με ασβεστόνερο και επικάλυψη με ασβεστόνερο ενισχυμένο με TiO_2_C-dots_200 στην επιφάνειά τους. Παρατηρείται αποκοδόμηση της χρωστικής Methylene Blue σε όλα τα δείγματα μετά την έκθεσή τους στην υπεριώδη ακτινοβολία, με εντονότερη αυτή των δειγμάτων στα οποία προηγήθηκε επικάλυψη με ασβεστόνερο ενισχυμένο με καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα στο δείγμα CMT-TiO_2/C-dots (coating) σημειώθηκε ποσοστό αποχρωματισμού 44,01%, ενώ το δείγμα CMT χωρίς επικάλυψη με καταλύτη 28,36%. Στο δείγμα LIME-TiO_2/C-dots (coating) σημειώθηκε αποχρωματισμός 50,7%, ενώ στο δείγμα χωρίς καταλύτη 20,41%. Τέλος στο δείγμα ALFA BLOCK – TiO_2/C-dots το ποσοστό αποχρωματισμού έφτασε μέχρι το 15.84%, ενώ χωρίς καταλύτη έφτασε μόλις το 6,51%. Μεγαλύτερη μείωση σημείωσε το δείγμα LIME-TiO_2/C-dots (coating).

Από τα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνεται πως τα επιχρίσματα τα οποία είχαν ενισχυθεί με την σύνθεση TiO_2_C-dots_200, είτε μέσω της ενσωμάτωσής της κατά την διάρκεια παρασκευής τους, είτε ως επιφανειακή επικάλυψη, αποικοδόμησαν σε μεγαλύτερο βαθμό την χρωστική Methylene Blue μέσω της έκθεσής τους στον αντιδραστήρα υπεριώδους ακτινοβολίας, σε σχέση με τα επιχρίσματα στα οποία δεν έγινε οποιαδήποτε ενίσχυση. Το γεγονός αυτό δείχνει πως η ενισχυμένη σύνθεση της νανοτιτανίας

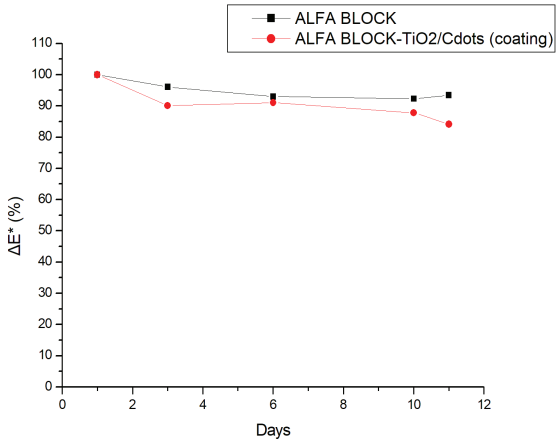
ενεργοποιήθηκε παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας και αποικοδόμησε την χρωστική μέσω της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Στα δείγματα στα οποία η ενισχυμένη νανοτιτανία ενσωματώθηκε στην σύνθεση τους, μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού σημείωσε το δείγμα CMT-TiO_2/Cdots με ποσοστό 28,23%, ενώ στην περίπτωση που ο καταλύτης προστέθηκε ώς επικάλυψη στις επιφάνειες των επιχρισμάτων, καλύτερα αποτελέσματα σημείωσε το δείγμα LIME-TiO_2/Cdots (coating) με ποσοστό 50,7%.



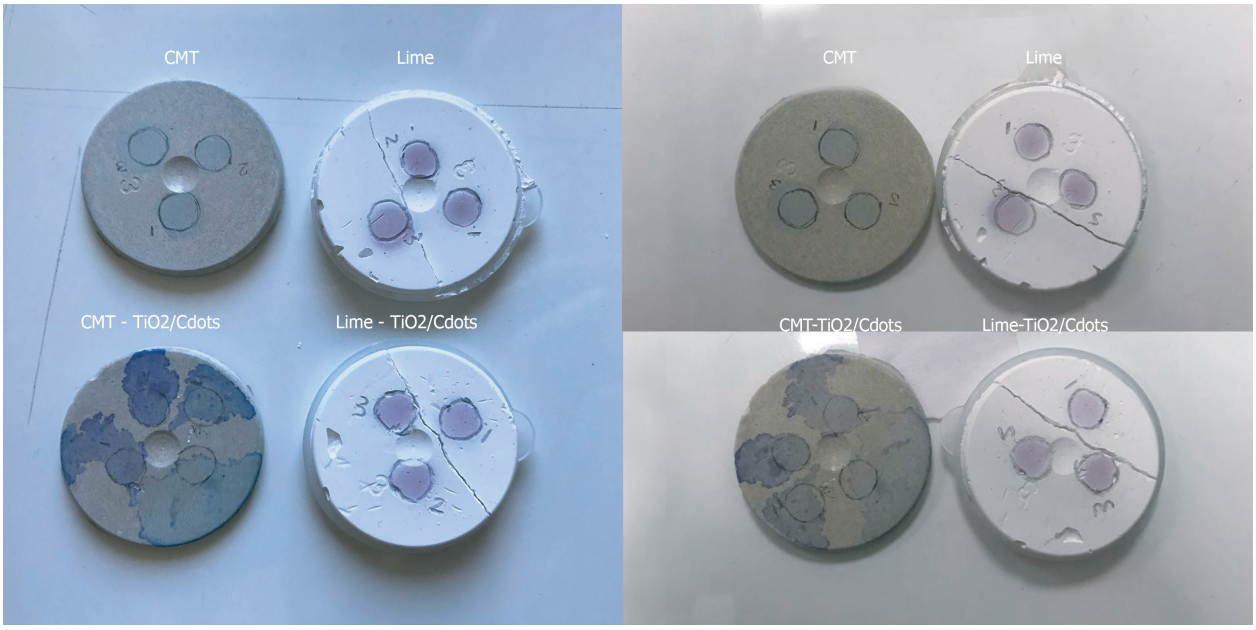
Διάγραμμα 9: Επίχρισμα τσιμέντου και επίχρισμα τσιμέντου με επίστρωση $Ca(OH)_2/TiO_2$_C-dots_200



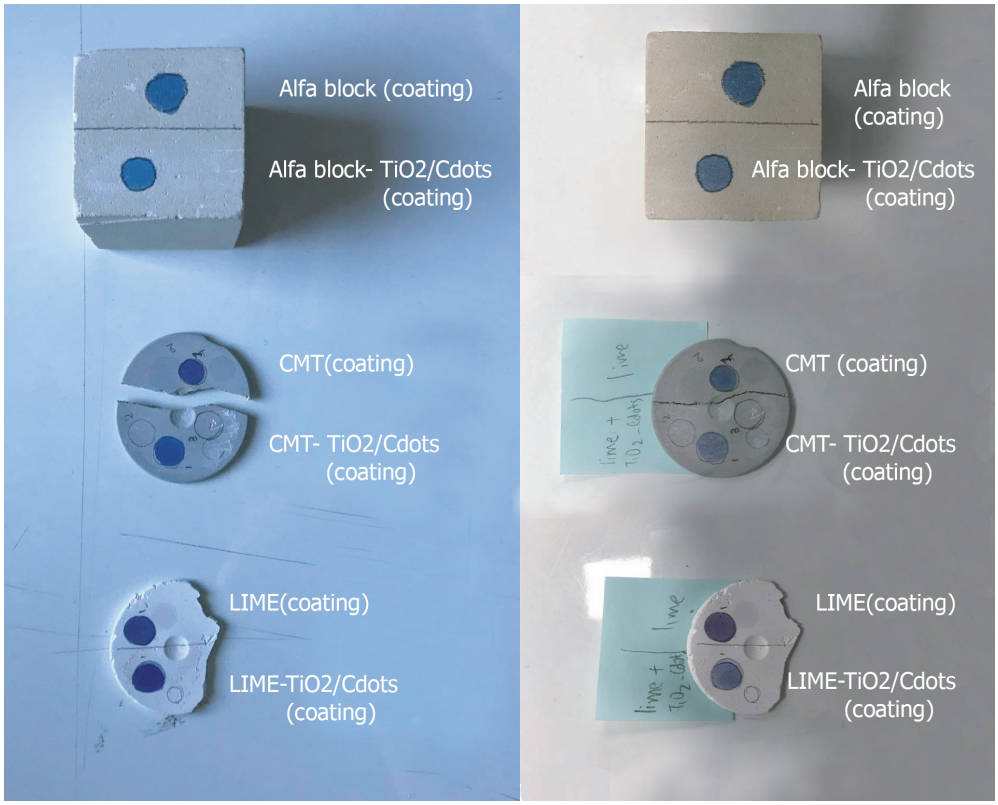
Διάγραμμα 10: Επίχρισμα ασβέστη και επίχρισμα ασβέστη με επίστρωση $Ca(OH)_2/TiO_2$_C-dots_200



Διάγραμμα 11: Αλφάς και αλφάς με επίστρωση $Ca(OH)_2/TiO_2$_C-dots_200



Εικόνα 27: Επιχρίσματα ασβέστη και τσιμέντου με τη χρωστική MB και επιχρίσματα ασβέστη και τσιμέντου με νανοτιτανία ενισχυμένη με νανοσωματίδια άνθρακα με τη χρωστική MB την 1η και 6η μέρα εφαρμογής. Στα επιχρίσματα με καταλύτη ο αποχρωματισμός της χρωστικής MB είναι εντονότερος απ'ότι στα επιχρίσματα χωρίς ενίσχυση με καταλύτη



Εικόνα 28: Επιχρίσματα αλφά, ασβέστη και τσιμέντου με επικάλυψη ασβεστόνερου και με επικάλυψη ασβεστόνερου με νανοτιτανία ενισχυμένη με νανοσωματίδια άνθρακα, με τη χρωστική MB την 1η και 6η μέρα εφαρμογής. Στα επιχρίσματα τα οποία έχουν επικαλυφθεί με ασβεστόνερο ενισχυμένο με καταλύτη παρατηρείται εντονότερος αποχρωματισμός της χρωστικής απ'ότι στα επιχρίσματα επικαλυπτόμενα με απλό ασβεστόνερο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

11.Συμπεράσματα εφαρμογής νανοτιτανίας ενισχυμένης με νανοσωματίδια άνθρακα

Η συγκεκριμένη ερευνητική εργασία επικεντρώθηκε στην σύνθεση χαμηλού κόστους και φιλικής προς το περιβάλλον νανοτιτανίας ενισχυμένης με νανοσωματίδια άνθρακα, για την εφαρμογή της σε επιχρίσματα ούτως ώστε να αποκτήσουν ιδιότητες αυτοκαθαρισμού, μέσω της διαδικασίας της φωτοκατάλυσης. Ο αποχρωματισμός των διαλυμάτων με τη χρωστική Methylene Orange αποτέλεσε σημείο αναφοράς για τον χαρακτηρισμό και την μελέτη της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του καταλύτη. Στη συνέχεια ακολούθησε η εφαρμογή του σε επιχρίσματα ασβέστη και τσιμέντου, και ως επικάλυψη σε διάλυμα ασβεστόνερου σε δοκίμια ασβέστη, τσιμέντου και αλφά έτσι ώστε να εξεταστεί η δυνατότητα αποχρωματισμού της χρωστικής Methylene Blue, με σκοπό την εφαρμογή τους σε σύγχρονα και παραδοσιακά αρχιτεκτονικά έργα.

Η σύνθεση νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots ήταν επιτυχής, αφού όλοι οι καταλύτες εμφάνισαν μείωση της απορρόφησης του διαλύματος Methylene Orange στα φάσματα UV-Vis. Τα C-dots με την εισαγωγή τους στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες δίνουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα καθώς εκτός από το ότι μειώνουν το ενεργειακό χάσμα της νανοτιτανίας ούτως ώστε να ενεργοποιηθεί παρουσία ορατού φωτός, συμβάλλουν και σε μια μη ενεργοβόρα, φιλική πρός το περιβάλλον και χαμηλού κόστους σύνθεση, προσφέροντας περιβαλλοντικά και αισθητικά οφέλη.

Τα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα της έκθεσης των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots έχουν μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δραστικότητα για την διάσπαση του Methylene Orange στο υπεριώδες φάσμα σε σχέση με το ορατό. Η δραστικότητα των ενισχυμένων νανοσωματιδίων με πύρωση στους 20°C παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα και στα δύο φάσματα. Η σύνθεση TiO_2_C-dots_100 παρουσιάζει σταθερή μείωση της απορρόφησης καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος ενώ οι συνθέσεις TiO_2_C-dots_200 και TiO_2_C-dots_300 παρουσιάζουν σημαντική αύξηση της αποικοδόμησης του Methylene Orange υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Παράλληλα παρατηρείται από τα φάσματα UV η δημιουργία κάποιας χημικής ένωσης – παραπροϊόντος κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης του Methylene Orange. Όσον αφορά τα αποτελέσματα της φωτοκατάλυσης στην ορατή ακτινοβολία, η δραστικότητα του καταλύτη είναι αποτελεσματική αλλά μειωμένη. Η σύνθεση TiO_2_C-dots_200 παρουσιάζει την μεγαλύτερη δραστικότητα αφού η απορρόφηση φτάνει μέχρι και το 40%. Τα

δείγματα TiO_2_C-dots_100 και TiO_2_C-dots_300 έχουν παρόμοια αποτελέσματα με την απορρόφηση τους να κυμαίνεται στο 15-20%. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν στην παρούσα εργασία, φαίνεται πως η θερμοκρασία πύρωσης της σύνθεσης των ενισχυμένων νανοσωματιδίων έχει σημαντικό ρόλο όσον αφορά την φωτοκαταλυτική ικανότητά τους.

Τα αποτελέσματα της χρωματομετρίας των επιχρισμάτων έδειξαν πως τα δοκίμια στα οποία έγινε εφαρμογή της νανοτιτανίας ενισχυμένης με νανοσωματίδια άνθρακα παρουσίασαν μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού της χρωστικής Methylene Blue από τα δοκίμια στα οποία δεν έγινε ενίσχυση με καταλύτη. Συγκεκριμένα, το μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού σημειώθηκε στο δείγμα ασβέστη LIME-TiO_2/Cdots (coating), στο οποίο προηγήθηκε επικάλυψη στην επιφάνειά του με ασβεστόνερο ενισχυμένου με καταλύτη, με ποσοστό 50,7%, ενώ το αμέσως επόμενο είναι το δείγμα τσιμέντου CMT-TiO_2/Cdots στο οποίο ο καταλύτης ήταν ενσωματομένος στην σύνθεσή του, με ποσοστό 28,23%. Τα δείγματα τα οποία επικαλύφθηκαν με ασβεστόνερο ενισχυμένο με TiO_2 και C-dots στην επιφάνειά τους έδειξαν καλύτερα αποτελέσματα στο σύνολο τους σε σχέση με αυτά όπου η νανοτιτανία ήταν ενσωματωμένη. Το γεγονός ότι η μέθοδος της επιφανειακής επικάλυψης στα επιχρίσματα έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα, είναι ενθαρρυντικό αφού με τον τρόπο αυτό καθίσταται δυνατή και η in situ εφαρμογή τους σε υφιστάμενα κελύφη και μνημεία.

Πρόταση βέλτιστου ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με C-dots :

---Η φωτοκαταλυτική δράση νανοσωματιδίων TiO_2 ενισχύεται στο φάσμα του ορατού και του υπεριώδες με την προσθήκη C-dots στη δομή τους. Η βέλτιστη θερμοκρασία πύρωσης της σύνθεσης έχοντας υπόψιν την φωτοκαταλυτική δραστικότητα θεωρείται αυτή των 200°C.

---Η εναπόθεση της ενισχυμένης νανοτιτανίας ως επίστρωση στις επιφάνειες των επιχρισμάτων δίνει τις περισσότερες δυνατότητες αποικοδόμισης ρύπων.

Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα ερευνητική εργασία θα μπορούσε να διερευνηθεί περαιτέρω μέσω της εξέτασης της θερμοκρασίας πύρωσης της ενισχυμένης σύνθεσης TiO_2 με C-dots, και της εφαρμογής της στα επιχρίσματα. Η διαδικασία σύνθεσης των ενισχυμένων νανοσωματιδίων θα μπορούσε να διερευνηθεί μελετώντας περαιτέρω την θερμοκρασία πύρωσης της σύνθεσης μεταξύ των

θερμοκρασιών 100 – 200°C, θερμοκρασίες που είχαν τα καλύτερα αποτελέσματα στην συγκεκριμένη εργασία, ούτως ώστε να επιτευχθεί η μεγαλύτερη μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 προς το ορατό φάσμα απορρόφησης. Επίσης ο έλεγχος των νέων χημικών ενώσεων που σχηματίζονται υπό την υπεριώδη ακτινοβολία ενδεχομένως να βοηθούσε στην καλυτερη κατανόηση της λειτουργίας της φωτοκαταλυτικής διεργασίας της συγκεκριμένης σύνθεσης, αλλά και των C-dots γενικά. Όσον αφορά τις τεχνικές εφαρμογής της ενισχυμένης νανοτιτανίας σε επιχρίσματα, προτείνεται η in situ εφαρμογή του καταλύτη στις επιφάνειες υφιστάμενων κτιρίων με την τεχνική της επίστρωσης, για να εξεταστεί η φωτοκαταλυτική του ικανότητα σε παρουσία ορατού φωτός. Τέλος, η διαδικασία σύνθεσης επιχρισμάτων ενισχυμένων με TiO_2_C-dots θα μπορούσε να τροποποιηθεί επιλέγοντας διαφορετικές ποσότητες πρόσμιξης του καταλύτη, και να εξεταστεί η ενσωματωσή του και σε άλλα είδη κονιαμάτων.

Βιβλιογραφία

[1] R. Kelishadi, "Environmental Pollution: Health Effects and Operational Implications for Pollutants Removal", Journal of Environmental and Public Health, vol. 2012, pp. 1-2, Mar. 2012

[2] https://www.eea.europa.eu/el/themes/air/intro

[3] Τ. Νικολάου M.Sc. , " Το πρόβλημα της ποιότητας αέρα στο εσωτερικό των κτιρίων", Πολυτεχενείο Κρήτης, Χανιά

[4] https://www.safenano.org/knowledgebase/resources/faqs/what-is-a-nanomaterial/

[5] https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-a-nanomaterial

[6] Αποστόλου Γ. Αντωνιάδη, "Φωτοκαταλυτική επεξεργασία φωτογραφικών αποβλήτων", Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2010

[7] Γ. Λέκκας, "Ετερογενής Φωτοκατάλυση-Μια νέα μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων", Πανεπιστήμιο Κρήτης

[8] Ν.Τριγώνης, "Φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδείου του τιτανίου στο δομημένο περιβάλλον", Πολυτεχνείο Κρήτης, 2017

[9] Ν. Ξυνίδης, "Επιχρίσματα με προσμίξεις ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO2 με Fe", Πολυτεχνείο Κρήτης, 2015

[10] Μ. Αντωνίου, "Το διοξείδιο του τιτανίου στη σύγχρονη βιομηχανία", Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2016

[11] Α.Δαλαμάγκας, "Κατασκευή φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας", Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, 2013

[12] Ε.Τσιριγωτάκη, "Το διοξείδιο του Τιτανίου TiO2 ως φωτοκαταλύτης και η εφαρμογή του σε κατασκευαστικά υλικά", Πολυτεχνείο Κρήτης, 2011

[13] Ν. Μουστάκας, "Φωτοκαταλυτική μετατροπή CO2 σε υδρογονάνθρακες με χρήση τροποποιημένων νανοϋλικών τιτανίας", Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2017

[14] Α.Πεταλά, "Ανάπτυξη και μελέτη φωτοκαταλυτικών υλικών με υψηλή απόκριση στην ηλιακή ακτινοβολία για την παραγωγή υδρογόνου και την καταστροφή των ρύπων στην υγρή φάση", Πανεπιστημίου Πατρών, 2017

[15] https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_orange

[16] Δρ. Μ.Σ. Κατσιώτης, " Μελέτη του πορώδους νανοκρυσταλλικών υλικών και της ενυδάτωσης φωτοκαταλυτικών κονιαμάτων που περιέχουν τιτανία με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009

[17] Σ.Καουρής, "Ανάπτυξη και ενσωμάτωση νέων πολύ-λειτουργικών υλικών και τεχνικών σε δομικά υλικά για βελτίωση της περιβαλλοντικής επίδοσης των κατασκευών", Πανεπιστήμιο Πατρών, 2020

[18] https://www.richardmeier.com/?projects=jubilee-church-2

[19] https://www.pcf-p.com/projects/grand-louvre-modernization/

[20] https://snohetta.com/projects/42-norwegian-national-opera-and-ballet

[21] P. Bhartiyaa, A. Singha, H. Kumara, T. Jain, B. Kumar Singha,P. K. Dutta, "Carbon dots : Chemistry, properties and applications", Motilal Nehru National Institute of Technology, 2017

[22] A. Sciortino, A. Cannizzo, Fabrizio Messina, "Carbon Nanodots: A Review—From the Current Understanding of the Fundamental Photophysics to the Full Control of the Optical Response",Journal of Carbon Research, Dec. , 2018

[23] Chunlei Xia, Shoujun Zhu, Tanglue Feng, Mingxi Yang, and Bai Yang, "Evolution and synthesis of carbon dots: From carbon dots to carbonized polymer dots", Advanced Science, 2019

[24] Chularat Sakdaronnarong, Amornrat Sangjan, Suthida Boonsith, Dong Chung Kim, Hyeon Suk Shin, "Recent Developments in Synthesis and Photocatalytic Applications of Carbon Dots", Mahidol University, 2020

[25] A. Wang, X. Xiao, C. Zhou, Fucong Lyu,b Li Fu,e Chundong Wang, S. Ruana, "Large-scale synthesis of carbon dots/TiO2 nanocomposites for the photocatalytic color switching system", Royal Society of Chemistry, pp.1819–1825, 2019

Εικόνα 1: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337315001794

Εικόνα 2: E.Baranowska-Wójcik, D.Szwajgier, P. Oleszczuk, A. Winiarska-Mieczan, Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles Exposure on Human Health—a Review, Biological Trace Element Research, 2020

Εικόνα 3,4: Δρ. Μ.Σ. Κατσιώτης, " Μελέτη του πορώδους νανοκρυσταλλικών υλικών και της ενυδάτωσης φωτοκαταλυτικών κονιαμάτων που περιέχουν τιτανία με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009

Εικόνα 5,7: Ν. Ξυνίδης, "Επιχρίσματα με προσμίξεις ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO2 με Fe", Πολυτεχνείο Κρήτης, 2015

Εικόνα 6: http://www.thegreenconcept.net/titanium_dioxide_benefits.html

Εικόνα 8: https://www.archdaily.com/20105/church-of-2000-richard-meier

Εικόνα 9: https://www.pcf-p.com/projects/grand-louvre-modernization/

Εικόνα 10: https://snohetta.com/project/42-norwegian-national-opera-and-ballet

Εικόνα 11: P. Bhartiyaa, A. Singha, H. Kumara, T. Jain, B. Kumar Singha,P. K. Dutta, "Carbon dots : Chemistry, properties and applications", Motilal Nehru National Institute of Technology, 2017

Εικόνα 12: https://jnanobiotechnology.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12951-019-0525-8#:~:text=Top%2Ddown%20approach%20refers%20to,adopted%20by%20Wang%20et%20al.

Εικόνα 13-28: Προσωπικό αρχείο