

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

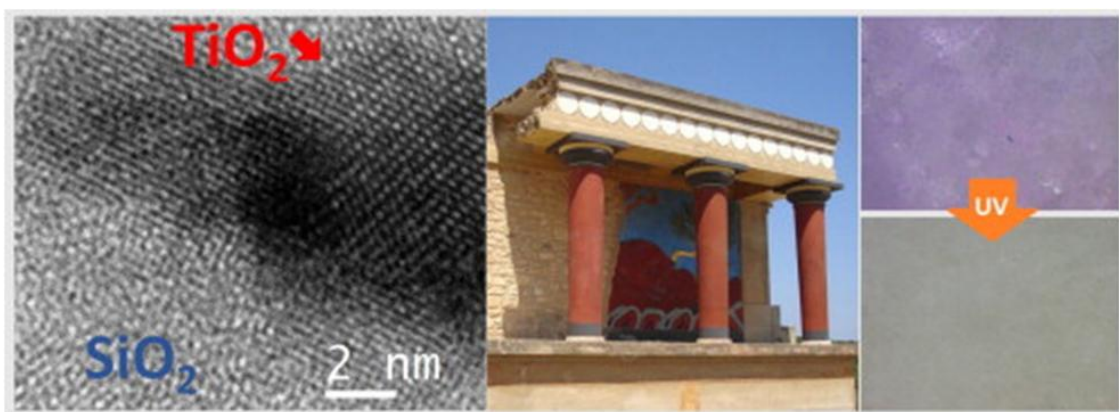
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ ΚΑΙ ΣΥΓΧΡΟΝΗΣ
ΔΟΜΗΣΗΣ

&

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΛΕΓΧΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΣΤΕΡΕΩΤΙΚΩΝ ΛΙΘΟΥ ΜΕ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

Διδακτορική διατριβή



Χρυσή Μ. Καπριδάκη

Χημικός, MSc

Επιβλέπουσα:

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Παγώνα Μαραβελάκη

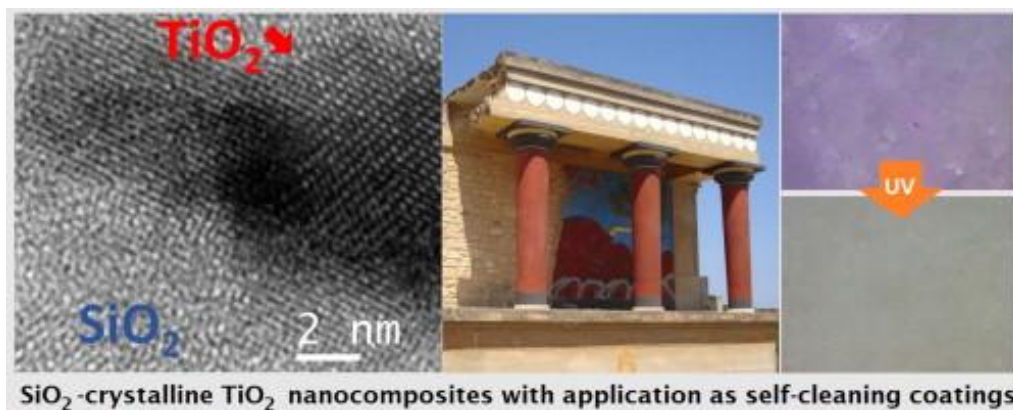
ΧΑΝΙΑ 2015

TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE
SCHOOL OF ARCHITECTURAL ENGINEERING

LABORATORY OF MATERIALS FOR CULTURAL HERITAGE
&
LABORATORY OF ANALYTICAL AND ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

**ASSESSMENT OF CHEMICAL COMPATIBILITY AND
AMELIORATION OF STONE CONSOLIDANTS WITH
NANOTECHNOLOGY**

PhD Thesis



Chrysi M. Kapridaki
Chemist, MSc

Supervisor: Associate Professor Pagona Maravelaki

CHANIA 2015

Εικόνα εξωφύλλου

SiO₂-TiO₂ νανοςύνθετα υλικά με εφαρμογή ως αυτό-καθαριζόμενα υμένια δομικών υλικών

Θερμές ευχαριστίες στην ΚΓ' Εφορεία Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων για την χορήγηση άδειας δημοσίευσης φωτογραφίας μνημείου της Κνωσού.

ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Κτήριο Επιστημών, Πολυτεχνειούπολη Ακρωτηρίου, 73100 Χανιά

τηλ. 28210-37761/37663

fax. 2821037841

e-mail: pmaravelaki@isc.tuc.gr, www.elci.tuc.gr/noni

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Παγώνα (Νόννη) Μαραβελάκη (Πολυτεχνείο Κρήτης)-Επιβλέπουσα

Καθηγήτρια Αντωνία Μοροπούλου (Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)

Professor Guido Biscontin (Dipartimento di Scienze Ambientali, Università Ca' Foscari di Venezia)

Associate Professor Elisabetta Zendri, (Dipartimento di Scienze Ambientali, Università Ca' Foscari di Venezia)

Μέλη Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

1 Παγώνα Μαραβελάκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών Πολυτεχνείου Κρήτης (Επιβλέπουσα)

2 Αντωνία Μοροπούλου, Καθηγήτρια Σχολής Χημικών Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

3 Elisabetta Zendri, Associate Professor Dipartimento di Scienze Ambientali, Università Ca' Foscari di Venezia

4 Νικόλαος Καλλίθρακας-Κόντος, Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης

5 Ιωάννης Γεντεκάκης, Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης

6 Μιχαήλ Κονσολάκης, Επίκουρος Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης Πολυτεχνείου Κρήτης

7 Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης, Επίκουρος Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης

Ημερομηνία εξέτασης: 9/02/2015

© Χρυσή Μ. Καπριδάκη

e-mail: ckapridaki@gmail.com

© Πολυτεχνείο Κρήτης

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) - Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

στο Σταύρο
&
στη Βαγγελιώ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελ.

Πρόλογος και ευχαριστίες	vii
Εργαστηριακός εξοπλισμός	x
Περίληψη	xii
Abstract	xiv
Στοιχεία καινοτομίας	xvi
Ανακοινώσεις	xvii
Κατάλογος σχημάτων	xxi
Κατάλογος πινάκων	xxvii
Εισαγωγή	1
Υφιστάμενη Στάθμη (State of the Art) / Θεωρητικό Μέρος	
Κεφάλαιο 1^ο	
1 Διάβρωση δομικών υλικών και συντήρηση με προϊόντα νανοτεχνολογίας	7
1.1 Εισαγωγή	7
1.2 Διάβρωση δομικών υλικών	7
1.3 Νανοτεχνολογία και η σχέση της με δομικά υλικά.....	9
1.4 Στερεωτικά και προστατευτικά υλικά λίθων	12
1.4.1 Αναγκαιότητα επεμβάσεων συντήρησης - κριτήρια στερέωσης και προστασίας	12
1.4.2 Υλικά προστασίας και στερέωσης.....	14

Κεφάλαιο 2°

2	Διοξείδιο του τιτανίου	21
2.1	Εισαγωγή	21
2.2	Βασική θεωρία ημιαγωγών	21
2.3	Περιγραφή διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2)	24
2.3.1	Σύνθεση διοξειδίου του τιτανίου με sol-gel διαδικασία	25
2.3.1.1	Σύνθεση TiO_2 από υδρόλυση του ισοπροποξειδίου του τιτανίου	28
2.4	Φωτοκαταλυτική δράση διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2)	30
2.4.1	Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής δράσης TiO_2	30
2.4.2	Ενίσχυση φωτοκαταλυτικής δράσης TiO_2	34
2.4.2.1	Περιορισμός επανασύνδεσης φωτο-παραγόμενων ιόντων	34
2.4.2.2	Ενίσχυση δραστηριότητας TiO_2 στην ορατή περιοχή	35
2.5	Υδροφιλικότητα διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2)	39
2.6	Χρήσεις TiO_2 σε προστατευτικά υλικά δόμησης	40

Κεφάλαιο 3°

3	Νανοϋλικά SiO_2 - TiO_2 συντήρησης μνημείων και κτιρίων	43
3.1	Εισαγωγή	43
3.2	Αλκοξυσιλάνια	43
3.2.1	Διαδικασία πολυμερισμού αλκοξειδίων	44
3.2.1.1	Μηχανισμοί υδρολύσεως και συμπύκνωσης	47
3.2.1.2	Αντιστρεπτές αντιδράσεις υδρολύσεως και συμπύκνωσης	50
3.2.2	Μειονεκτήματα αλκοξυσιλανίων και τρόποι αντιμετώπισης τους	51
3.3	Συστήματα SiO_2 - TiO_2	53

3.4	Υδροφοβικότητα επιφανειών	55
3.5	Χαρακτηρισμός δομών συστημάτων SiO ₂ -TiO ₂	56
Κεφάλαιο 4^ο		
4	Μέθοδοι και τεχνικές μελέτης χαρακτηρισμού νανοσύνθετων υλικών	59
4.1	Εισαγωγή	59
4.2	Βασικές αρχές αναλυτικών τεχνικών	60
4.2.1	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (InfraRed spectroscopy, IR)	60
4.2.1.1	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	62
4.2.2	Φασματοσκοπία RAMAN	64
4.2.3	Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)	66
4.2.4	Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης (TA)	69
4.2.5	Μέτρηση ειδικών επιφανειών και όγκου πόρων με ρόφηση-εκρόφηση N ₂	71
4.2.6	Ηλεκτρονική μικροσκοπία	75
4.2.6.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).....	76
4.2.6.2	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	80
4.2.6.3	Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM)	81
4.2.7	Φασματοφωτομετρία ορατού υπεριώδους (UV-Vis)	83
4.3	Μακροσκοπική και φωτοκαταλυτική αξιολόγηση των νανοϋλικών	86
4.3.1	Έλεγχος χρόνου ζελατινοποίησης και παρουσίας μικρορωγμών.....	86
4.3.2	Έλεγχος φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας	87
4.4	Μέθοδοι αξιολόγησης προστασίας, στερέωσης και αυτό-καθαρισμού δομικών υλικών.	89
4.4.1	Μέθοδος προσδιορισμού υδατοαπορρόφησης μέσω της τριχοειδούς αναρριχήσεως	89
4.4.2	Μέθοδος μέτρησης γωνιών επαφής.....	90

4.4.3	Μέθοδος προσδιορισμού υδατοαπορρόφησης με κορεσμό.....	92
4.4.4	Μέθοδος ελέγχου διαπερατότητας υδρατμών	92
4.4.5	Έλεγχος χρωματικών παραμέτρων και μέθοδος ελέγχου αυτό-καθαρισμού.....	93
4.4.6	Εκτίμηση της αντίστασης στη μικροδιάτρηση	95
4.4.7	Δοκιμή έμμεσου εφελκυσμού.....	96

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 5^ο

5	Σύνθεση νανοϋλικών: SiO ₂ -TiO ₂ -PDMS.....	99
5.1	Εισαγωγή	99
5.2	Χημικά αντιδραστήρια και εργαστηριακός εξοπλισμός	100
5.3	Σχεδιασμός συνθέσεων νέων νανοϋλικών	102
5.4	Αναλυτική περιγραφή βέλτιστων συνθέσεων	105
5.4.1	Σύνθεση βέλτιστου νανοϋλικού STP-1.....	106
5.4.2	Σύνθεση νανοϋλικών STP-2 και STP-4.....	107
5.5	Χαρακτηρισμός και μελέτη των νανοδομών: STP-1, STP-2 και STP-4	109

Κεφάλαιο 6^ο

6	Αποτελέσματα και σχολιασμός του χαρακτηρισμού των νανοϋλικών: SiO ₂ -TiO ₂ -PDMS	112
6.1	Εισαγωγή	112
6.2	Μακροσκοπικός χαρακτηρισμός νανοϋλικών	113
6.2.1	Χρόνοι ζελατινοποίησης, ομοιογένεια και συρρίκνωση	113
6.2.2	Συνεκτικότητα νανοϋλικών	117
6.3	Μελέτη νανοϋλικών με Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)..	119

6.3.1	Μελέτη χημικής δομής με FTIR του νανοϋλικού STP-1	123
6.3.2	Μελέτη χημικής δομής με FTIR των νανοϋλικών STP-2 και STP-4.....	128
6.3.3	Συμπεράσματα μελέτης νανοϋλικών με FTIR	132
6.4	Μελέτη νανοςύνθετων υλικών με Φασματοσκοπία Raman	133
6.5	Έλεγχος θερμικής σταθερότητας των νανοϋλικών	135
6.6	Μέτρηση ειδικών επιφανειών και μεγέθους όγκου πόρων με ρόφηση/εκρόφηση N ₂	136
6.7	Μελέτη νανοϋλικών μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)	138
6.8	Μελέτη κρυσταλλικότητας με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)	145
6.9	Σύγκριση αποτελεσμάτων ρόφησης/εκρόφησης N ₂ και TEM	146
6.10	Μελέτη επιφανειών νανοϋλικών με SEM και AFM	148
6.10.1	Μελέτη νανοϋλικών μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)	148
6.10.2	Μελέτη νανοϋλικών μέσω Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM).....	149
6.11	Μελέτη νανοςύνθετων με Φασματοφωτομετρία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis, DRS)	153
6.12	Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των νανοςύνθετων	155

Κεφάλαιο 7°

7	Εφαρμογή και αποτίμηση των νανοϋλικών ως προστατευτικά δομικών υλικών	162
7.1	Εισαγωγή	162
7.2	Εφαρμογή των νανοϋλικών SiO ₂ -TiO ₂ -PDMS σε δομικά υλικά	163
7.2.1	Προστασία και αυτό-καθαρισμός μαρμάρων με: STP-1, STP-2 και STP-4.....	164
7.2.2	Στερέωση και αυτό-καθαρισμός ασβεστόλιθων με: STP-2 και STP-4	166
7.3	Αποτίμησης προστατευτικών και στερεωτικών νανοϋλικών: SiO ₂ -TiO ₂ -PDMS	168
7.3.1	Αποτελέσματα εφαρμογής νανοϋλικών σε μάρμαρα	169
7.3.1.1	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων προστασίας μαρμάρων	169

7.3.1.2	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων αυτό-καθαρισμού μαρμάρων	176
7.3.2	Αποτελέσματα εφαρμογής νανοϋλικών σε ασβεστόλιθους	180
7.3.2.1	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων προστασίας και στερέωσης ασβεστόλιθων	180
7.3.2.2	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων αυτό-καθαρισμού ασβεστόλιθων	186
Κεφάλαιο 8°		
8	Συμπεράσματα και μελλοντικές προτάσεις	190
8.1	Εισαγωγή	190
8.2	Γενικά συμπεράσματα.....	190
8.2.1	Συμπεράσματα ανάπτυξης και χαρακτηρισμού νανοϋλικών	191
8.2.2	Συμπεράσματα εφαρμογών συντεθειμένων νανοϋλικών	195
8.3	Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	196
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α		200
Π.1	Πειραματικές συνθέσεις νανοςύνθετων SiO ₂ -TiO ₂ -PDMS.....	200
Π.1.1	Πειραματικές συνθέσεις Α πειραματικού άξονα.....	200
Π.1.2	Πειραματικές συνθέσεις Β άξονα.....	207
Π.2	Ταυτοποίηση μικροοργανισμών μαρμάρων.....	210
Βιβλιογραφία		213

Πρόλογος και ευχαριστίες...

Η εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής με θέμα: «Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με νανοτεχνολογία» ξεκίνησε στο εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του πρώην Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης και ολοκληρώθηκε στο Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης της Αρχιτεκτονικής Σχολής του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η διατριβή χρηματοδοτήθηκε στα πλαίσια του Ερευνητικού Χρηματοδοτούμενου Έργου: Ηράκλειτος II. Αδιαμφισβήτητα η ολοκλήρωση μίας διδακτορικής διατριβής αποτελεί το επιστέγασμα σκληρής αλλά ταυτόχρονα εποικοδομητικής εργασίας. Φτάνοντας και εγώ σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους εκείνους που με βοήθησαν και με στήριξαν, καθένας με τον δικό του τρόπο, όλα αυτά τα χρόνια.

Πάνω από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επιβλέπουσα Καθηγήτρια μου, Αν. Καθηγήτρια Νόννη Μαραβελάκη. Καταρχάς, την ευχαριστώ θερμά και της εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου για την άρτια επιστημονική επίβλεψη, υπομονή, επιμονή και αμέριστη υποστήριξη της όλα αυτά τα χρόνια. Την ευχαριστώ για την καθοδήγηση, που πάντα απλόχερα μου έδινε, σε επιστημονικό αλλά και σε προσωπικό επίπεδο. Την ευχαριστώ γιατί την ένιωθα κοντά μου συνεχώς, σε όλο αυτό το δύσκολο, αλλά δημιουργικό ταξίδι μου προς τη μάθηση. Ένα τεράστιο Ευχαριστώ για όλα!

Ξεχωριστές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κ. Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο, Δ/ντή του Εργαστηρίου Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας και Μέλους της Επταμελούς Εξεταστικής επιτροπής μου. Τον ευχαριστώ θερμά για την άψογη συνεργασία μας, την επιστημονική του συμβολή, το ενδιαφέρον του και τις σημαντικές υποδείξεις του κατά τη διάρκεια της υλοποίησης της διατριβής μου. Τον ευχαριστώ για τη βοήθεια που πάντα μου προσέφερε γενναιόδωρα όλα αυτά τα χρόνια. Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Ομότιμο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κ. Βασίλειο Περδικάτση για τις πολύτιμες επιστημονικές υποδείξεις του και την ουσιαστική βοήθεια του που πάντα πρόθυμα μου προσέφερε. Τον ευχαριστώ θερμά για όλα.

Ξεχωριστές ευχαριστίες εκφράζω στην Καθηγήτρια María Jesús Mosquera Díaz, University of Cádiz, και στον Dr. Luis Pinho για την άψογη συνεργασία μας, μα πάνω από όλα τους ευχαριστώ γιατί μου μετέδωσαν επιστημονική γνώση.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλα τα Μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής επιτροπής και τα Μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής επιτροπής. Καταρχάς ευχαριστώ την Καθηγήτρια του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου της Σχολής Χημικών Μηχανικών κ. Αντωνία Μοροπούλου τόσο για την αποδοχή της να διατελέσει Μέλος της Τριμελούς και της Επταμελούς επιτροπής της διατριβής μου, όσο και για την ουσιαστική και σημαντική στήριξη της. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Guido Biscontin του Παν/μιου Βενετίας CA FOSCARI για την αποδοχή του επίσης, να διατελέσει μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής μου επιτροπής και για τις σημαντικές υποδείξεις του. Επίσης, ευχαριστώ την Αν. Καθηγήτρια Elisabetta Zendri του Παν/μιου Βενετίας CA FOSCARI η οποία αποδέχτηκε να αντικαταστήσει, λόγω συνταξιοδότησης τον Καθηγητή Guido Biscontin, στα μέσα της διατριβής μου και να ενταχθεί στην Τριμελή Συμβουλευτική επιτροπή μου δίνοντας μου πολύτιμες υποδείξεις. Επίσης, την ευχαριστώ για τη συμμετοχή της στην Επταμελή εξεταστική επιτροπή. Ευχαριστώ θερμά τον Επίκ. Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Μιχαήλ Κονσολάκη τόσο για την άμεση στήριξη και βοήθεια που μου πρόσφερε, όποτε του τη ζήτησα, όσο και για τη συμμετοχή του στην Επταμελή Εξεταστική επιτροπή. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Ιωάννη Γεντεκάκη και τον Επικ. Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης, κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη για την συνεργασία μας καθώς και για ευγένεια και την προθυμία τους να συμμετέχουν στην Επταμελή Εξεταστική επιτροπή.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου σε όλα τα Μέλη της επιστημονικής κοινότητας του Πολυτεχνείου Κρήτης που κάποια στιγμή συναντηθήκαμε και με βοήθησαν απλόχερα. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τους καθηγητές του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Νικόλαο Πασαδάκη, κ. Κωνσταντίνο Μπάλα, κ. Δανάη Βενιέρη, κ. Ζαχαρία Αγιουτάντη, κ. Αριστομένη Αντωνιάδη για τη διάθεση εργαστηριακού εξοπλισμού των εργαστηρίων τους καθώς και τα Μέλη των ερευνητικών τους ομάδων για την άψογη συνεργασία μας. Θερμές ευχαριστίες εκφράζω στην κ. Ελένη Χαμιλάκη, στον μεταπτυχιακό φοιτητή Γεώργιο Επιτρόπου και στον κ. Αντώνιο Στρατάκη για την βοήθειά που μου προσέφεραν όταν τους τη ζητούσα.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω προς το Προσωπικό του Εργαστηρίου μας, στην κ. Γεωργία Βλαμάκη, κ. Αργυρώ Γεωργιακάκη, κ. Γεωργία Καβελάκη και κ. Σμαράγδη Νικολακάκη. Τις ευχαριστώ όλες για τη στήριξη και την αρμονική μας συνύπαρξη.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη συνάδελφο Υπ. Διδάκτωρ Αναστασία Βεργανελάκη για την άψογη συνεργασία που είχαμε και τη στήριξη της όλα αυτά τα χρόνια. Ήταν συνοδοιπόρος σε αυτό το ταξίδι και την ευχαριστώ από καρδιάς. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον συνάδελφο κ. Ευστράτιο Λιονάκη και τον συνεργάτη κ. Νικόλαο Ξυνίδα για την πολύ καλή συνύπαρξη και συνεργασία μας.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου προς το Ερευνητικό Πρόγραμμα Ηράκλειτος II για τη χρηματοδότηση της διατριβής μου αλλά και προς το διοικητικό προσωπικό του Πολυτεχνείου Κρήτης για την στήριξη που παρείχε στους υπότροφους του προγράμματος. Ευχαριστίες επίσης οφείλω και στη Μονάδα Καινοτομίας και Επιχειρηματικότητας του Πολυτεχνείου Κρήτης για την στήριξη και την ανάδειξη της παρούσας έρευνας.

Ολοκληρώνοντας, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τους δικούς μου Ανθρώπους, που ήταν η δύναμή μου όλα αυτά τα χρόνια. Ένα μεγάλο Ευχαριστώ στους γονείς μου και στα αδέρφια μου, που ξέρω ότι πάντα είναι δίπλα μου στηρίζοντάς με, με τον δικό τους μοναδικό τρόπο. Τους ευχαριστώ γιατί χωρίς τη βοήθειά τους δεν θα έφτανα ως εδώ. Ευχαριστώ τη Σοφία που στέκεται δίπλα μου και είναι πάντα, έτσι απλά και με αγάπη, το στήριγμα μου. Ευχαριστώ τα ξαδέρφια μου για τη βοήθεια και την αγάπη τους. Ευχαριστώ τους αληθινούς φίλους μου για την υπομονή και την συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής μου.

Τέλος, ένα θερμό Ευχαριστώ στο σύζυγο και σύντροφό μου, Σταύρο, για την αμέριστη συμπαράσταση και ψυχολογική υποστήριξή του όλα αυτά τα χρόνια. Τον ευχαριστώ για την τεράστια υπομονή, κατανόηση και **σιωπηρή αφοσίωσή** του μέχρι το τέλος.

Σταύρο, ευχαριστώ για όλα...

Χρυσή Καπριδάκη

Χανιά, 2015

Εργαστηριακός εξοπλισμός

Οι αναλύσεις των νανოსύνθετων υλικών διεκπεραιώθηκαν με τη βοήθεια εργαστηριακού εξοπλισμού των Ιδρυμάτων-Εργαστηρίων:

1. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) της ερευνητικής μονάδας Χημείας & Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων, Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης.
2. Φασματοσκοπία RAMAN του University of Cádiz.
3. Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης (TA-DTA) του εργαστηρίου Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης, Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών Πολυτεχνείου Κρήτης.
4. Μέτρηση ειδικών επιφανειών και όγκου πόρων με ρόφηση-εκρόφηση N₂ του University of Cádiz.
5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) του University of Cádiz.
6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών “Δημόκριτος”
7. Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) του Εργαστηρίου Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας, Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης.
8. Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM) του University of Cádiz.
9. Φασματοφωτομετρία ορατού υπεριώδους (UV-Vis), Εργαστηρίου Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας, Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης.
10. Μετρήσεις γωνιών επαφής, Εταιρία NanoPhos A.E.
11. Οπτικό μικροσκόπιο εργαστηρίου Μικροκοπής & Κατασκευαστικής Προσομοίωσης, Σχολής Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης Πολυτεχνείου Κρήτης.
12. Φορητό φασματοφωτόμετρο, εργαστηρίου Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης, Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών Πολυτεχνείου Κρήτης.

13. Σύστημα εκτίμησης αντίστασης στη μικροδιάτρηση (DRMS), Εργαστήριο Μελέτης & Σχεδιασμού Εκμεταλλεύσεων, Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης
14. Σύστημα δοκιμής έμμεσου εφελκυσμού, Εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων, Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης

Περίληψη

Η αναγκαιότητα για ανάπτυξη καινοτόμων υλικών προστασίας, στερέωσης και αυτό-καθαρισμού δομικών υλικών πηγάζει από την ολοένα και αυξανόμενη ατμοσφαιρική ρύπανση του περιβάλλοντος, η οποία επιφέρει σημαντικές διαβρώσεις σε αυτά. Προς αυτή την κατεύθυνση και με γνώμονα τη διατήρηση της αειφορίας των μνημείων αλλά και των παραδοσιακών και σύγχρονων κατασκευών, η παρούσα διδακτορική διατριβή προσέδωσε καινοτόμα υλικά νανοτεχνολογίας με προηγμένες ιδιότητες, τα οποία δύναται να αναπτυχθούν ακόμα και σε βιομηχανικό επίπεδο (*scale up*).

Στα πλαίσια της παρούσας έρευνας αναπτύχθηκαν τρία καινοτόμα νανοϋλικά (STP-1, STP-2 και STP-4) προστασίας και στερέωσης, τα οποία συνδυάζουν ταυτόχρονα αυτό-καθαρισμό, αδιαβροχοποίηση και επανασύνδεση της συνεκτικότητας της δομής των δομικών υλικών. Τα νανοϋλικά STP-1, STP-2 και STP-4 παρουσιάζουν χαμηλό ενεργειακό αποτύπωμα κατά τη σύνθεσή τους, φιλικότητα προς το περιβάλλον και αποτελεσματική εφαρμογή σε υποστρώματα λίθων σύγχρονων κτιρίων και μνημείων. Η πειραματική μελέτη της διατριβής διαχωρίζεται στα επιμέρους τμήματα: (α) τη σύνθεση **διάφανων, υδρόφοβων και φωτοκαταλυτικά δραστικών** νανοςύνθετων υλικών $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PDMS}$, χωρίς την απαίτηση υψηλών ενεργειακών αναγκών, (β) τον ενδεδειγμένο φυσικοχημικό χαρακτηρισμό τους, (γ) την εφαρμογή τους σε πραγματικά υποστρώματα και (δ) αποτίμηση της δραστηρότητας τους ως **προστατευτικά, στερεωτικά και αυτό-καθαριζόμενα** υλικά.

Οι συνθέσεις των νανοϋλικών βασίστηκαν στην διαδικασία λύματος-πηκτής (*sol-gel*) μετά από ανάμειξη των αλκοξειδίων τιτανίου (τετρα-ισοπροποξειδίο του τιτανίου, TTIP) και πυριτίου (τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο, TEOS) και ενός οργανοσιλανίου (πολυ-διμεθυλο-σιλοξάνιο με υδροξυλιωμένα άκρα, PDMS). Οι συνθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό την παρουσία οξαλικού οξέος (Ox), του οποίου η συγκέντρωση αυξάνεται κλιμακωτά στις τρεις συνθέσεις, STP-1, STP-2 και STP-4. Οι αριθμοί που συνοδεύουν τις

συνθέσεις 1,2 και 4 αντιπροσωπεύουν τη μικρή, μεσαία και μεγάλη συγκέντρωση Οx αντίστοιχα. Μετά τη σύνθεση τους τα νανοϋλικά μελετήθηκαν διεξοδικά, τόσο ως προς τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά με σκοπό να ελεγχθεί και να τεκμηριωθεί η χημική τους συμβατότητα με τα δομικά υλικά όσο και ως προς τη φωτοκαταλυτική τους δραστικότητα.

Η μελέτη των νανοδομών των διάφανων καινοτόμων υλικών επιβεβαίωσε τη δραστικότητα του οξαλικού οξέος ως προς τη δημιουργία ομοιογενών πηκτωμάτων και τον σχηματισμό φωτοκαταλυτικά ενεργών κρυσταλλικών δομών **ανατάση TiO_2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος**. Το μέγεθος των ανεξάρτητων νανοσωματιδίων ανατάση TiO_2 υπολογίστηκε από 5 έως και 10 nm και από 2 έως 5 nm στα νανοςύνθετα υλικά STP-2 και STP-4 αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, η **απουσία ρωγμών** και η ύπαρξη πηκτωμάτων με **ενιαία δομή** οφείλεται στη συνεργειακή δράση του Οx και του PDMS. Αξιοσημείωτος είναι και ο υδρόφοβος χαρακτήρας των νανοςύνθετων υλικών ο οποίος βασίζεται στη παρουσία του PDMS, το οποίο αντιστρέφει τον υδρόφιλο χαρακτήρα του συστήματος $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Τέλος, η φωτοκαταλυτική δραστικότητα των τριών νανοϋλικών διαμορφώνεται ως εξής: $\text{STP-2} > \text{STP-4} > \text{STP-1}$. Η αυξημένη δραστικότητα του STP-2 οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό ανεξάρτητων και διακριτών νανοσωματιδίων TiO_2 εντός της πυριτικής μήτρας (5-10 nm). Σημαντική όμως φαίνεται να είναι και η συνεισφορά του οξαλικού οξέος ως *hole-scavenger*, στη φωτοκαταλυτική δραστικότητα των νανοςύνθετων STP-2 και STP-4.

Τέλος, αφού ολοκληρώθηκε η μελέτη του φυσικοχημικού ελέγχου και της φωτοκαταλυτικής δράσης των νανοςύνθετων υλικών, τα τελευταία εφαρμόστηκαν και αποτιμήθηκαν επιτυχώς ως στερεωτικά, αδιαβροχοποιητικά και αυτό-καθαριζόμενα υλικά μαρμάρων και ασβεστόλιθων.

Abstract

The necessity of developing novel materials for protection, consolidation and self-cleaning of building materials originates from the ever increasing atmospheric pollution, which induces considerable corrosion. To this end, and aiming at preserving the sustainability of monuments, as well as traditional and modern constructions, the present doctoral thesis developed novel nanotechnology materials, which show advanced properties and can be further produced on an **industrial scale**.

Into this context, three novel consolidant and protective nanomaterials (STP-1, STP-2 and STP-4) were developed, which simultaneously combine self-cleaning, waterproofing and restoring the cohesion of the structure of building materials. The nanomaterials STP-1, STP-2 and STP-4 are environmentally friendly, their synthesis exhibits a small energy fingerprint and they are effectively applied on stone substrates of both monuments and modern buildings. The experimental study of this thesis consists of the following parts: (a) synthesis of **transparent**, **hydrophobic** and **photocatalytically** active nanocomposite materials $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PDMS}$ with low energetic demand, (b) thorough physicochemical characterization, (c) application on real substrates and (d) evaluation of their effectiveness as **protective, consolidating and self-cleaning** materials.

The synthesis of these nanomaterials was based on the sol-gel process after mixing titanium alkoxide (titanium tetra-isopropoxide, TTIP), silica alkoxide (tetraethyl orthosilicate, TEOS) and an organosilane (hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane, PDMS). The synthesis was conducted in room temperature in the presence of oxalic acid (Ox), the concentration of which increases gradually in the three compositions, STP-1, STP-2 and STP-4. The numbers accompanying the compositions 1, 2 and 4 represent the low, intermediate and high concentration of Ox, respectively. Following their synthesis, the nanomaterials were thoroughly

studied with respect to their physicochemical characteristics in order to test and establish their chemical compatibility with the building materials, as well as their photocatalytic efficiency.

Examination of the nanostructures of the transparent novel materials confirmed the effectiveness of oxalic acid with respect to both creating homogeneous gels and forming photocatalitically active **anatase TiO₂** in **room temperature**. The size of the independent TiO₂ nanoparticles has been estimated between 5 to 10 nm and 2 to 5 nm in the nanocomposite materials STP-2 and STP-4, respectively. Moreover, the **lack of cracks** and the **cohesive structure** of gels are due to the synergetic action of Ox and PDMS. The hydrophobic character of the nanocomposite materials is also noteworthy and is attributed to the presence of PDMS, which reverses the hydrophilic character of the SiO₂-TiO₂ system. Finally, the three nanomaterials have ranked according to their photocatalytic efficiency as following: STP-2 > STP-4 > STP-1. The increased efficiency of STP-2 is due to the high proportion of independent TiO₂ nanoparticles within the silica matrix (5-10 nm). However, the contribution of the “hole-scavenger” oxalic acid to the increased photocatalytic efficiency of STP-2 and STP-4 seems to be very significant.

After completing the physicochemical study and the evaluation of the photocatalytic action of the nanocomposite materials, the latter were applied to marbles and limestones. The assessment of the treatment revealed that the studied nanocomposite materials can successfully be used as strengthening, waterproofing and self-cleaning agents for marbles and limestones.

Στοιχεία καινοτομίας

Τα στοιχεία καινοτομίας τα οποία χαρακτηρίζουν την παρούσα διδακτορική διατριβή εστιάζονται:

1. Στη σύνθεση νανοσωματιδίων TiO_2 , δομής ανατάση, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με την παρουσία οξαλικού οξέος.
2. Στην ανάπτυξη ομοιογενών, διάφανων και φωτοκαταλυτικά ενεργών νανοϋλικών πυριτικής μήτρας με ενσωματωμένα νανοσωματιδίων TiO_2 .
3. Στη σύνθεση νανοϋλικών χωρίς την απαίτηση ιδιαίτερου εργαστηριακού εξοπλισμού με δυνατότητα ανάπτυξής τους ακόμα και σε βιομηχανική κλίμακα.
4. Στην ανάπτυξη προηγμένων υλικών τα οποία παρέχουν προστασία από την αποσάθρωση και αδιαβροχοποίηση των επιφανειών ενώ ταυτόχρονα εξασφαλίζουν αυτό-καθαρισμό των επιφανειών.

Ανακοινώσεις

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής προέκυψαν οι ακόλουθες δημοσιεύσεις και διακρίσεις.

Δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά

1. «Producing photoactive, transparent and hydrophobic SiO₂-crystalline TiO₂ nanocomposites at ambient conditions with application as self-cleaning coatings», **Chrysi Kapridaki**, Luís Pinho, Maria J. Mosquera, Pagona Maravelaki-Kalaitzaki, **Applied Catalysis B: Environmental** 156–157 (2014) 416–427.
2. «TiO₂-SiO₂-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection», **C. Kapridaki** and N. Maravelaki-Kalaitzaki, **Progress in Organic Coatings**, 76, 2013, pp. 400-410.
(Η δημοσίευση βρίσκεται μέχρι και τον Ιανουάριο 2014 (14^η θέση) στα Άρθρα του Περιοδικού *Progress in Organic Coatings* με τις περισσότερες λήψεις - *Most Downloaded Progress in Organic Coatings Articles* (14th))

Δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά βιβλία με κριτές

3. «TiO₂-SiO₂-PDMS nanocomposites with self-cleaning properties for stone protection and consolidation» **Chrysi Kapridaki** & Noni-Pagona Maravelaki [2015]. In: Přikryl, R., Török, Á, Gómez-Heras, M., Miskovsky, K. & Theodoridou, M. (eds) **Sustainable Use of Traditional Geomaterials in Construction Practice**. Geological Society, London, Special Publications, 416. First published online [March], [2015], <http://dx.doi.org/10.1144/SP416.6>
4. «Improvement of properties of hydraulic mortars with addition of nano-titania», N. Maravelaki, **C. Kapridaki**, E. Lionakis, A. Verganelaki. In D. Croccolo (eds) **Adhesives, Mechanical Properties Technologies and Economic Importance**, Nova Science Publishers, Inc, 2014, p.79-92.

Δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά συνέδρια με κρίση στο πλήρες κείμενο

5. «SiO₂-crystalline TiO₂ Photoactive and Hydrophobic Nanocomposites with Application as Self-cleaning Coatings on Buildings», Luís Pinho, **Chrysi Kapridaki**, Maria J. Mosquera, Pagona Maravelaki-Kalaitzaki, 8th European Meeting on Solar chemistry and photocatalysis: Environmental Applications, 25-28 June, 2014, Thessaloniki, Greece
6. «Improvement of properties of hydraulic mortars with addition of nano-titania», N. Maravelaki, **C. Kapridaki**, E. Lionakis, A. Verganelaki, 3rd Historic Mortars Conference, 11-14 September 2013, Glasgow, Scotland.
7. «TiO₂-SiO₂-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection», **C. Kapridaki** and N. Maravelaki-Kalaitzaki, 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, 22-26 October, 2012, New York.
8. «Characterization of hydraulic mortars containing nano-titania for restoration applications», N. Maravelaki, E. Lionakis, **C. Kapridaki**, Z. Agioutantis, A. Verganelaki, E. Aggelakopoulou and V. Perdikatsis, 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, 22-26 October, New York .
9. «Physico-chemical and mechanical characterization of hydraulic mortars containing nano-titania for restoration applications», P. Maravelaki-Kalaitzaki, E. Lionakis, Z. Agioutantis, **C. Kapridaki**, A. Verganelaki, S. Mayrigianakis, M. Stavroulaki, V. Perdikatsis, N. Kallithrakas-Kontos, 4th International Symposium on Nanotechnology in Construction-NICOM 4, May 20-22, 2012, Agios Nicolaos, Crete, Greece

Δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά συνέδρια με κρίση στη περίληψη

10. «Photoactive, hydrophobic, self-cleaning TiO₂-SiO₂-PDMS nanocomposites for building protection», Luís Pinho, **Chrysi Kapridaki**, Maria J. Mosquera, Pagona Maravelaki-Kalaitzaki, European Materials Research Society (E-MRS), 2014 Fall Meeting, September 15-18, Warsaw University of Technology, Poland

11. «Novel hybrid nanocomposites for building materials' strengthening and protection», Pagona-Noni Maravelaki, **C. Kapridaki**, A. Verganelaki, 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN13), 9-12 July 2013, Thessaloniki, Greece
12. «Synthesis and characterization of a bio-inspired calcium oxalate-silica nano-composite for stone conservation», N. Maravelaki, A. Verganelaki, V. Kilikoglou, I. Karatasios, **C. Kapridaki**, 6th International Congress, Science and Technology for the safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin, 22-25 October, 2013, Athens, Greece
13. «Υδραυλικά κονιάματα με νανο-τιτανία για τη συγκόλληση πώρινων αρχιτεκτονικών μελών των Μνημείων Ακροπόλεως», Μελέτη: Π. Μαραβελάκη, Ζ. Αγιουτάντης, Ε. Λιονάκης, **Χ. Καπριδάκη**, Α. Βεργανελάκη, 6^η Διεθνής συνάντηση για την αποκατάσταση των μνημείων Ακροπόλεως, 4-5 Οκτωβρίου 2013, Αθήνα, Ελλάδα.
14. «Νέα Υβριδικά νάνο-σύνθετα για στερέωση και προστασία δομικών υλικών», Π. Μαραβελάκη, **Χ. Καπριδάκη**, Α. Βεργανελάκη, «9^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 23-25 Μαΐου, 2013, Αθήνα.
15. «Φυσικοχημικός και μηχανικός χαρακτηρισμός υδραυλικών κονιαμάτων με νανο-τιτανία για εφαρμογές σε εργασίες συντήρησης», Ν. Μαραβελάκη, Ε. Λιονάκης, Ζ. Αγιουτάντης, **Χ. Καπριδάκη**, Μ. Σταυρουλάκη, Α. Βεργανελάκη, Β. Περδικάτσης, 3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Αναστηλώσεων, 1-3 Νοεμβρίου 2012, Αθήνα, Ελλάδα
16. «Νάνο-σύνθετα -TiO₂-SiO₂-PDMS-, υδρόφοβα και αυτοκαθαριζόμενα υμένια μαρμάρων», **Χ. Καπριδάκη**, Ν. Μαραβελάκη, 12^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, 25-27 Οκτωβρίου 2012, Χανιά, Πρακτικά Συμποσίου, Ο15.
17. «Physico-chemical and mechanical characterization of hydraulic mortars containing nano-titania for restoration applications», P. Maravelaki, Z. Agioutantis, E. Lionakis, **C. Kapridaki**, S. Mayrigianakis, M. Stavroulaki, V. Perdikatsis, A. Verganelaki, N. Kallithrakas-Kontos, 8th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies-NN11, July 12-15, 2011, Thessaloniki, Greece
18. «Evaluation of hybrid TEOS/colloidal silica/TiO₂/GPTMS composites as stone consolidants», P. Maravelaki, L. Kalogerakis, A. Verganelaki, **C. Kapridaki**, A. Gotsis, EuroNanoForum 2011, 30th-31st May, 2011, Budapest, Hungary

19. «Titania-silica sol-gel bactericide coatings on marble», **C. Kapridaki**, P. Maravelaki. Proceedings of the 7th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN10) 11-14 July 2010, July 11-14, 2010, Ouranoupolis-Halkidiki, Greece
20. «Hybrid TEOS/colloidal silica/TiO₂/PDMS composites for stone consolidation», L. Kalogerakis, A. Verganelaki, **C. Kapridaki**, A. Gotsis, P. Maravelaki, 7th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies- NN10, July 11-14, 2010, Ouranoupolis-Halkidiki, Greece

Διακρίσεις

- Το Πρόγραμμα της Μονάδας Καινοτομίας και Επιχειρηματικότητας του Πολυτεχνείου Κρήτης επέλεξε και χρηματοδότησε μερικώς την έρευνα με τίτλο: **«Νάνο-σύνθετα αυτοκαθαριζόμενα-προστατευτικά υμένα δομικών υλικών»** στα πλαίσια του προγράμματος, Φυτώριο Ιδεών Ι, 2011-2012, που αφορούσε καινοτόμες ιδέες φοιτητών. Το παρόν έργο υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευσης και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους»
- **Πρώτο βραβείο** για την ερευνητική πρόταση **«Οικολογικά νανο-υλικά για την προστασία σύγχρονων και παραδοσιακών κτιρίων από την φθορά»**, κ. Μαραβελάκη Παγώνα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Πολυτεχνείου Κρήτης, Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Εργαστήριο Αναλυτικής & Περιβαλλοντικής Χημείας (Τομέας: Περιβάλλον), 2^{ος} Διαγωνισμός Εφαρμοσμένης Έρευνας και Καινοτομίας, που διοργανώθηκε από το Μεσογειακό Αγρονομικό Ινστιτούτο Χανίων (MAIX), στο πλαίσιο του έργου «Ενθάρρυνση και Υποστήριξη των Ακαδημαϊκών και Ερευνητικών Ιδρυμάτων για Έρευνα και Ανάπτυξη (E&A) στη Βιομηχανία - R&D INDUSTRY», 2013, το οποίο συγχρηματοδοτείται από το πρόγραμμα Εδαφικής Συνεργασίας MED 2007-2013 και εθνικούς πόρους.

Κατάλογος σχημάτων

Σελ.

Σχήμα 1.1: Σύγκριση μεγέθους ανθρώπινης τρίχας με δίκτυο νανοσωλήνων άνθρακα [17].	10
Σχήμα 2.1: Απεικόνιση: (α) ημιαγωγού έμμεσου ενεργειακού χάσματος και (β) άμεσου ενεργειακού χάσματος [60].	23
Σχήμα 2.2: Απεικονίσεις κρυσταλλικών δομών TiO_2 : (α) ρουτηλίου, (β) ανατάση και (γ) μπρουκίτη. Ως κόκκινες σφαίρες απεικονίζονται τα Ti^{4+} , ως μπλε τα O^{2-} και οι κίτρινες γραμμές δείχνουν τις δομικές τους μονάδες [62].	24
Σχήμα 2.3: Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης αλκοξειδίου [83].	27
Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 [96].	32
Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση φαινομένου υδροφιλικότητας του TiO_2 [106].	39
Σχήμα 3.1: Μηχανισμός όξινης υδρολύσεως αλκοξειδίου του Si [84].	48
Σχήμα 3.2: Μηχανισμός όξινης συμπύκνωσης αλκοξειδίου του Si [116].	48
Σχήμα 3.3: Μηχανισμός βασικής υδρολύσεως αλκοξειδίου του Si [84].	49
Σχήμα 3.4: Μηχανισμός βασικής συμπύκνωσης αλκοξειδίου του Si [35, 116].	49
Σχήμα 3.5: Δραστικότητα ατόμων Si στην αποπρωτονίωση (βασική συμπύκνωση) [35].	50
Σχήμα 3.6: Σχηματική παράσταση ασκούμενων τριχοειδών πιέσεων πυριτικού δικτύου [120].	52
Σχήμα 3.7: Φωτογραφική απεικόνιση των υπερυδροφόρων φύλλων του Λωτού [149, 150].	55
Σχήμα 4.1: Μοριακές δονήσεις τάσεως και κάμψεως στο IR [158].	62
Σχήμα 4.2: Διάταξη υπέρυθρου φασμοφωτομέτρου με μετασχηματισμό κατά Fourier (FT-IR) [159].	63
Σχήμα 4.3: Μηχανισμός φαινομένου σκέδασης Raman [162].	65

Σχήμα 4.4: Τυπική διάταξη φαμστοσκοπίας Raman [164].	66
Σχήμα 4.5: Περίθλαση ακτίνων Χ από έναν κρύσταλλο [166].	68
Σχήμα 4.6: Τυπική διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων Χ [168].	69
Σχήμα 4.7: Σχηματικό διάγραμμα διάταξης θερμικού αναλυτή [170].	71
Σχήμα 4.8: Ταξινόμηση των (α) ισόθερμων καμπυλών και (β) τύπων βρόχων υστέρησης [171].	72
Σχήμα 4.9: Σχηματική απεικόνιση αλληλεπιδράσεων δέσμης ηλεκτρονίων με την ύλη [176].	76
Σχήμα 4.10: Σχηματική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) [176].	77
Σχήμα 4.11: Διαθέσιμοι ανιχνευτές της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης με Σάρωση (STEM) [181].	79
Σχήμα 4.12: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) [176].	81
Σχήμα 4.13: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης Μικροσκοπίου Ατομικών δυνάμεων (AFM) [187].	82
Σχήμα 4.14: Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης [189].	84
Σχήμα 4.15: (α) Είδη ανακλαστικής φασματοφωτομετρίας και (β) τρόπος λειτουργίας σφαίρας ολοκλήρωσης [191].	85
Σχήμα 4.16: Συντακτικός τύπος της οργανικής ουσίας Πορτοκαλί του Μεθυλίου (MO).	87
Σχήμα 4.17: (α) Γωνία επαφής μεταξύ σταγόνας και επιφάνειας και (β) σχηματική αναπαράσταση γωνιομέτρου [40], [197].	91
Σχήμα 4.18: Συσκευή μέτρηση διαπερατότητας σε υδρατμούς δομικών υλικών.	93
Σχήμα 4.19: Συντακτικός τύπος της οργανικής ουσίας Μπλε του μεθυλενίου (MB).	95
Σχήμα 4.20: Απεικόνιση δοκιμής έμμεσου εφελκυσμού (Brazilian test) [203].	97
Σχήμα 5.1: Σχεδιάγραμμα πειραματικών διεργασιών των δύο πειραματικών αξόνων με τις βέλτιστες συνθέσεις.	105
Σχήμα 5.2: Τυπική πειραματική διαδικασία σύνθεσης του STP-1 (α-δ) και φωτογραφία του STP1 <i>xerogel</i> μορφή απαλλαγμένο από ρωγμές (ε).	106

Σχήμα 5.3: Τυπική πειραματική διαδικασία σύνθεσης των STP-2 και STP-4 (α-γ) και φωτογραφίες <i>xerogels</i> απαλλαγμένων από μικρορωγμές (δ και ε).	107
Σχήμα 6.1: Φωτογραφικές απεικονίσεις των <i>xerogels</i> , απαλλαγμένων από μικρορωγμές.....	118
Σχήμα 6.2: Φάσματα FTIR των PDMS, EtOH, O _x , TTIP και TEOS: (α) συμβατικά φάσματα (absorbance mode) και (β) φάσματα <i>deconvolution</i>	122
Σχήμα 6.3: Φάσματα FTIR του νανοϋλικού STP-1 στα διαστήματα 0, 60, 120 και 140 min: (α) συμβατικά φάσματα (absorbance mode) και (β) τα αντίστοιχα φάσματα <i>deconvolution</i>	124
Σχήμα 6.4: Φάσματα FTIR του νανοϋλικού STP-1 στα διαστήματα 1 ^η , 4 ^η , 5 ^η , και 35 ^η ημέρα: (α) συμβατικά φάσματα (absorbance mode) και (β) τα φάσματα <i>deconvolution</i> (1 ^η και 4 ^η μέρα). ...	125
Σχήμα 6.5: Φάσματα FTIR (absorbance mode) του νανοϋλικού STP-2 για τα χρονικά διαστήματα σύνθεσης: (α) διάλυμα PDMS-EtOH-O _x 90 min, (β1) αμέσως μετά την προσθήκη του TTIP, (β2) 24 h μετά την προσθήκη του TTIP, (γ) μετά την προσθήκη του TEOS και (δ) STP-4 <i>xerogel</i>	129
Σχήμα 6.6: Φάσματα FTIR (absorbance mode) του νανοϋλικού STP-4 για τα χρονικά διαστήματα σύνθεσης: (α) διάλυμα PDMS-EtOH-O _x 90 min, (β1) αμέσως μετά την προσθήκη του TTIP, (β2) 24 h μετά την προσθήκη του TTIP, (γ) μετά την προσθήκη του TEOS και (δ) STP-4 <i>xerogel</i>	130
Σχήμα 6.7: Φάσματα Raman των νανοϋλικών: STP-1, STP-2 και STP-4.....	133
Σχήμα 6.8: Καμπύλες θερμικής ανάλυσης (TGA και DTA) των νανოსύνθετων υλικών STP-1, STP-2 και STP-4.	135
Σχήμα 6.9: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης/εκρόφησης N ₂ των νανοϋλικών (STP-1, STP-2 και STP-4). Στο ένθετο διάγραμμα φαίνεται η κατανομή των πόρων κατά NLDFT των νανოსύνθετων (STP-1 και STP-4).	137
Σχήμα 6.10: Απεικονίσεις TEM των νανοϋλικών: (α) STP-1, (β) STP-2 και (γ) STP-4.....	139
Σχήμα 6.11: STEM-HAADF απεικόνιση του STP-1 και τα αντίστοιχα φάσματα X-EDS.	141
Σχήμα 6.12: STEM-HAADF απεικόνιση του STP-2 και τα αντίστοιχα φάσματα X-EDS.	141
Σχήμα 6.13: STEM-HAADF απεικόνιση του STP-4 και τα αντίστοιχα φάσματα X-EDS.	142

Σχήμα 6.14: HREM απεικόνιση του STP-2 νανოსύνθετου. Η ανάλυση της κρυσταλλικής δομής επιβεβαιώνει την παρουσία ανατάση TiO_2 .	144
Σχήμα 6.15: Φάσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X των νανοςύνθετων: (α) STP-1 και (β) STP-2 και STP-4.	146
Σχήμα 6.16: Μικροφωτογραφίες SEM των τριών νανοςύνθετων υλικών (STP-1, STP-2 και STP-4)	149
Σχήμα 6.17: Απεικονίσεις Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων STP-1: (α) δύο διαστάσεων (2-D) και (β) τριών διαστάσεων (3-D).	150
Σχήμα 6.18: Απεικονίσεις Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM) STP-2: (α) δύο διαστάσεων (2-D) και (β) τριών διαστάσεων (3-D).	151
Σχήμα 6.19: Απεικονίσεις Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM) STP-4: (α) δύο διαστάσεων (2-D) και (β) τριών διαστάσεων (3-D).	151
Σχήμα 6.20: (α) Κατανομή του ύψους της τραχύτητας (Z) και (β) γραφική απεικόνιση της τραχύτητας των νανοςύνθετων υπό μελέτη υλικών.	153
Σχήμα 6.21: (α) Φάσματα Διάχυτης Ανάκλασης (DRS) των νανοϋλικών και (β) τα μετασχηματισμένα διαγράμματα: $(F(R)E)^{1/2}$ προς E. (Εσωτερικά παρατίθενται τα αντίστοιχα διαγράμματα P25, ως δείγμα αναφοράς).	155
Σχήμα 6.22: Φωτοκαταλυτική διάσπαση του Πορτοκαλί του Μεθυλίου (MO) από τα νανοϋλικά. Οι καμπύλες πρόεκυψαν από την προσαρμογή (<i>fitting</i>) των πειραματικών δεδομένων σε ψευδο-πρώτης τάξης αντίδρασης.	156
Σχήμα 6.23: Φωτοκαταλυτική διάσπαση του MO από: TiO_2 -P25 (μπλε), TiO_2 -d (κόκκινο), Ox (ροζ) TiO_2 -d (μαύρο) και MO-blank (πράσινο) υπό UV ακτινοβολία. Οι καμπύλες πρόεκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε ψευδο-πρώτης τάξης αντίδρασης.	159
Σχήμα 7.1: Σχηματική αναπαράσταση εφαρμογών νανοϋλικών και μεθόδων αποτίμησής τους.	163
Σχήμα 7.2: Ενδεικτική φωτογραφία κατάλληλα διαμορφωμένων δοκιμίων μαρμάρων προς εφαρμογή των νανοϋλικών και μάρμαρα με επεξεργασμένα τη μισή τους επιφάνεια.	164

Σχήμα 7.3: (α) Προετοιμασία εφαρμογής των προστατευτικών υλικών και (β) εφαρμογή των υλικών με πινέλο.	165
Σχήμα 7.4: Ενδεικτικές φωτογραφίες διαμορφωμένων δοκιμών βιοκλαστικού ασβεστόλιθου (BCL) προς εφαρμογή των νανοϋλικών καθώς και των επεξεργασμένων επιφανειών τους.	167
Σχήμα 7.5: Φωτογραφίες: (α), (β) των νανοϋλικών που εφαρμόστηκαν σε μορφή διαλυμάτων και τα πηκτώματα αυτών και (γ) από την εφαρμογή του υλικού STP-4 μέσω της διαδικασίας της τριχοειδούς αναρριχήσεως.	167
Σχήμα 7.6: Σχηματική αναπαράσταση σταγόνων νερού (CA) στις επεξεργασμένες και μη επιφάνειες μαρμάρων.	172
Σχήμα 7.7: Ενδεικτικό διάγραμμα τριχοειδούς αναρριχήσεως μη επεξεργασμένου και επεξεργασμένου μαρμάρου Θάσου με STP-1.	173
Σχήμα 7.8: Μικροφωτογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) επεξεργασμένων επιφανειών με STP-1, STP-2 και STP-4.	174
Σχήμα 7.9: FT-IR φάσματα μη επεξεργασμένου και επεξεργασμένου μαρμάρου με STP-1, STP-2 και STP-4.	175
Σχήμα 7.10: Εκτίμηση του αυτό-καθαρισμού μέσω της διάσπασης του MB μετά την εφαρμογή τους σε επιφάνειες των μαρμάρων.	177
Σχήμα 7.11: Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου χρωματισμένων επιφανειών επεξεργασμένων και μη μαρμάρων πριν και μετά την έκθεση 116 h σε UV ακτινοβολία.	178
Σχήμα 7.12: Μακροσκοπικές φωτογραφίες χρωματισμένων επιφανειών επεξεργασμένων (STP-2) και μη μαρμάρων πριν και μετά την έκθεση σε UV ακτινοβολία.	179
Σχήμα 7.13: Αυτό-καθαρισμός διαβρωμένων μαρμάρων, μετά την εφαρμογή του STP-1.	180
Σχήμα 7.14: Σχηματική αναπαράσταση σταγόνων νερού (CA) στις επεξεργασμένες και μη επιφάνειες ασβεστόλιθων.	182
Σχήμα 7.15: Ενδεικτικά διαγράμματα τριχοειδούς απορρόφησης πριν και μετά την εφαρμογή του STP-2 σε δοκίμιο ασβεστόλιθου.	184

Σχήμα 7.16: Διαγράμματα αντίστασης μικροδιάτρησης (DRMS) μη επεξεργασμένου και επεξεργασμένων με STP-2 και STP-4 βιοκλαστικών ασβεστόλιθων (αφορούν στις μέσες τιμές τριών δοκιμών).	185
Σχήμα 7.17: Φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας για τον έλεγχο βάθους διείσδυσης του STP-2 στον βιοκλαστικό ασβεστόλιθο. Στο ένθετο φαίνονται τα φάσματα της δεύτερης παραγωγού. .	186
Σχήμα 7.18: Εκτίμηση του αυτό-καθαρισμού μέσω της διάσπασης του MB μετά την εφαρμογή των νανοϋλικών σε βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους.	187
Σχήμα 7.19: Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου χρωματισμένων επιφανειών επεξεργασμένων ασβεστόλιθων πριν και μετά την έκθεση 250 h σε UV ακτινοβολία.	188
Σχήμα Π.1: Τυπική πειραματική διαδικασία σύνθεσης των STPA1, STPA2 και STPA3 (α-δ), και οι αντίστοιχες φωτογραφίες των κολλοειδών τους διαλυμάτων (ε-η).	201
Σχήμα Π.2: Εμφάνιση μικρορωγμών, μετά την πάροδο 5 ημερών, στο πήκτωμα του STPA1.....	202
Σχήμα Π.3: Τυπική πειραματική διαδικασία σύνθεσης των STPA4 και STPA5 (α-γ), φωτογραφίες των αντίστοιχων κολλοειδών τους διαλυμάτων (δ και ε) και φωτογραφία του πηκτώματος του STPA4 (ζ).	203
Σχήμα Π.4: Μακροσκοπικές φωτογραφίες των κολλοειδών διαλυμάτων των υλικών: STPA6, STPA7, STPA8, STPA9 και STPA10.	206
Σχήμα Π.5: Τυπική πειραματική διαδικασία σύνθεσης των STPB1, STPB2 και STPB3 (α-γ), φωτογραφίες: του κολλοειδούς διαλύματος και πηκτώματος του STPB1 (δ), του διαλύματος STPB2 (ε) και του διαλύματος και πηκτώματος του STPB3 (ε).	208
Σχήμα Π.6: Διαβρωμένο μάρμαρο και καλλιέργειες μικροοργανισμών.....	210
Σχήμα Π.7: Φωτογραφίες ανακαλλιιεργειών μικροοργανισμών και ταυτοποίησή τους με API tset... ..	211

Κατάλογος πινάκων

Σελ.

Πίνακας 1.1: Ευρέως χρησιμοποιούμενα εμπορικά προϊόντα προστασίας και στερέωσης δομικών υλικών.	18
Πίνακας 5.1: Χημική σύσταση των νανοϋλικών ως προς τη συγκέντρωση του Οx.	108
Πίνακας 5.2: Εκατοστιαίες αναλογίες των τελικών νανοςύνθετων υλικών.....	109
Πίνακας 6.1: Χρόνοι ζελατινοποίησης και συρρίκνωση των νανοςύνθετων υλικών	114
Πίνακας 6.2: Απορροφήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας χαρακτηριστικών κορυφών των TEOS, EtOH, PDMS και TiO ₂	120
Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας και όγκου πόρων των υλικών.	138
Πίνακας 6.4: Σταθερές ταχυτήτων φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων ψευδό-πρώτης τάξεως (k) και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης (r^2) της διάσπασης του MO από τα νανοϋλικά.	156
Πίνακας 6.5: Σταθερές ταχυτήτων φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων ψευδό-πρώτης τάξεως (k) και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης (r^2) της διάσπασης του MO των συστημάτων TiO ₂	160
Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα εφαρμογής νανοϋλικού STP-1 σε μάρμαρα Θάσου. ^α	170
Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα εφαρμογής νανοϋλικών STP-2 και STP-4 σε μάρμαρα Νάξου. ^β	170
Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα εφαρμογής νανοϋλικών STP-2 και STP-4 σε ασβεστόλιθους. ^γ	181
Πίνακας Π.1: Μοριακές αναλογίες αντιδρώντων για τις πειραματικές συνθέσεις STPA1-5.....	203
Πίνακας Π.2: Μοριακές αναλογίες αντιδρώντων για τις πειραματικές συνθέσεις STPA6-10.....	205
Πίνακας Π.3: Μοριακές αναλογίες αντιδρώντων για τις πειραματικές συνθέσεις STPB1-4.	207

Εισαγωγή

Η ολοένα και αυξανόμενη ατμοσφαιρική ρύπανση σε συνδυασμό το νερό, επιφέρουν σημαντική υποβάθμιση των ιδιοτήτων των δομικών υλικών μνημειακών, σύγχρονων και αρχιτεκτονικών κατασκευών. Τα αποτελέσματα των φθορών γίνονται εμφανή εξωτερικά λόγω της αποσάθρωσης των δομών των δομικών υλικών, τη δημιουργία μαύρης κρούστας αλλά και την ανάπτυξη έντονης βιοφθοράς. Ως επακόλουθο αυτών αποτελεί η άμεση υποβάθμιση της πολιτιστικής κληρονομιάς, και του κατασκευαστικού τομέα γενικότερα, του εκάστοτε τόπου.

Επομένως, επεμβάσεις προστασίας και στερέωσης δομικών υλικών κρίνονται απαραίτητες με σκοπό τη διατήρηση της αειφορίας τόσο των μνημειακών, με γνώμονα το σεβασμό στη πολιτιστικής μας κληρονομιάς, όσο και των συγχρόνων κτιριακών κατασκευών. Η αύξηση του χρόνου ζωής και της ανθεκτικότητας των δομικών υλικών απέναντι στους εξωγενείς παράγοντες, αποτελούν τους κύριους στόχους της αποκατάστασης της συνοχής των φυσικών λίθων. Στην αγορά διατίθενται ήδη και εφαρμόζονται υλικά συντήρησης και προστασίας δομικών υλικών, των οποίων τα αποτελέσματα των εφαρμογών τους βρίσκονται υπό συνεχή έλεγχο. Ταυτόχρονα όμως, υπάρχει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον ανάπτυξης βελτιωμένων, έξυπνων, πολυλειτουργικών και αποτελεσματικών υλικών με σκοπό την αύξηση της ανθεκτικότητας των δομικών υλικών αλλά με μειωμένο κόστος αποκατάστασης αυτών. Η συνεισφορά της νανοτεχνολογίας στον τομέα της δόμησης χαρακτηρίζεται σημαντική λόγω της δυνατότητα να παρέχει υλικά με ενισχυμένες ιδιότητες προστασίας και στερέωσης.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως **στόχο** την ανάπτυξη καινοτόμων οικολογικών νανοσύνθετων υλικών με εφαρμογή ως προστατευτικά, στερεωτικά και αυτό-καθαριζόμενα υλικά δομικών υλικών αρχιτεκτονικών κατασκευών, μνημείων και σύγχρονων κτιρίων. Η επίτευξη του βασικού σκοπού της διατριβής περιελάμβανε την σύνθεση νανοϋλικών με γνώμονα: (α) τη δυνατότητα εφαρμογής τους στο πεδίο της συντήρησης της πολιτιστικής μας κληρονομιάς, ώστε να περιορίζονται στο μέγιστο δυνατό βαθμό οι οποιεσδήποτε ανεπιθύμητες αλλοιώσεις (όπως η αλλοίωση του χρώματος, ο εγκλεισμός των πόρων και ο

περιορισμός της διαπερατότητας σε υδρατμούς) και (β) τη χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και τη χρήση οικολογικών συστατικών κατά την σύνθεση τους, δίνοντάς τους έτσι τη δυνατότητα για ανάπτυξη ακόμα και σε βιομηχανική κλίμακα (*scale-up*).

Πιο συγκεκριμένα, οι επιμέρους στόχοι της παρούσας διδακτορικής διατριβής μπορούν να συνοψιστούν στους κάτωθι:

1. Σύνθεση ομοιογενών κολλοειδών διαλυμάτων $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ τα οποία να διατηρούν το χαμηλό τους ιξώδες ώστε να επιτυγχάνεται μεγάλο βάθος διείσδυσης στα δομικά υλικά.
2. Σύνθεση διάφανων νανοϋλικών με αυτό-καθοριζόμενες και αδιαβροχοποιητικές ιδιότητες.
3. Σύνθεση φωτοκαταλυτικά ενεργών νανοϋλικών χωρίς την απαίτηση ιδιαίτερου εργαστηριακού εξοπλισμού.
4. Σύνθεση νανοϋλικών τα οποία να είναι αποτελεσματικά και δραστικά ως προς τον σκοπό για τον οποίο σχεδιάστηκαν (προστατευτικά και αυτό-καθαριζόμενα υλικά).

Δομή διδακτορικής διατριβής

Η διδακτορική διατριβή απαρτίζεται από δύο κύρια μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό, τα οποία αναπτύσσονται σε οκτώ Κεφάλαια. Στο Θεωρητικό Μέρος (Κεφάλαια 1 έως 4) παρουσιάζεται η Υφιστάμενη Στάθμη Τεχνικής (*State of the art*) και στο Πειραματικό Μέρος όπου παρουσιάζονται οι πειραματικές διαδικασίες και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν. Το Πειραματικό Μέρος χωρίζεται σε δύο επιμέρους τμήματα, το πρώτο τμήμα περιλαμβάνει τη σύνθεση και τη μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των νανοσύνθετων υλικών και το δεύτερο την εφαρμογή σε δομικά υποστρώματα και την αποτίμησή τους ως προστατευτικά και αυτό-καθαριζόμενα υλικά.

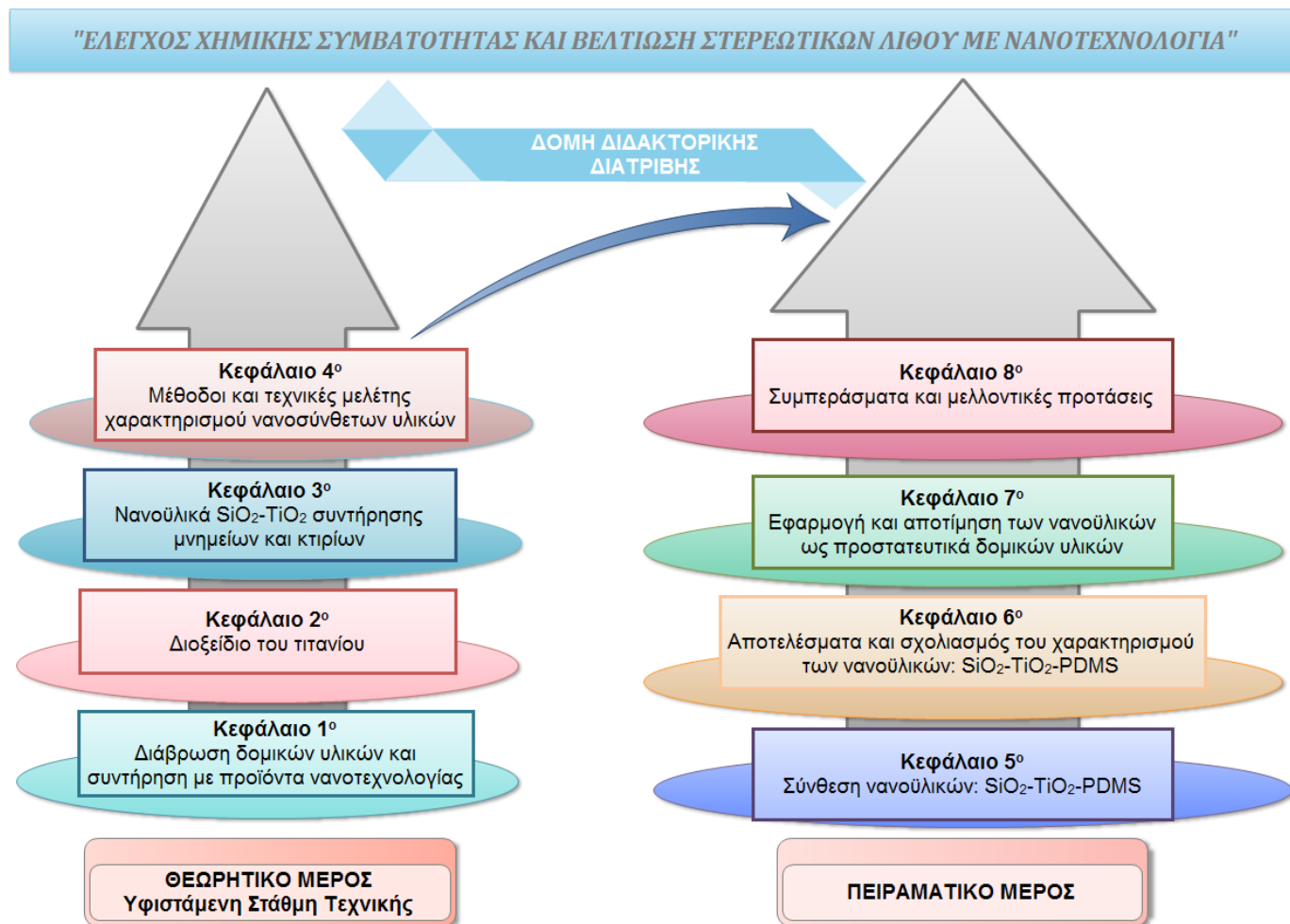
Ειδικότερα, στο Κεφάλαιο 0 παρουσιάζεται το μεγάλο πρόβλημα της διάβρωσης των δομικών υλικών και η αναγκαιότητα για επεμβάσεις και συντηρήσεις μνημειακών και σύγχρονων κατασκευών. Επίσης, γίνεται αναφορά στα εμπορικά υλικά προστασίας και στερέωσης των λίθινων υποστρωμάτων αλλά και στον ουσιώδη ρόλο της νανοτεχνολογίας σε

αυτά. Στη συνέχεια στο Κεφάλαιο 0, παρουσιάζονται τα γενικά χαρακτηριστικά των ημιαγωγών αλλά και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του διοξειδίου του τιτανίου όπως η σύνθεσή του, οι φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες και τρόποι ενίσχυσης αυτών αλλά και η ιδιότητα της υδροφιλικότητάς του. Επιπλέον, γίνεται αναφορά στις εφαρμογές του ως πρόσθετο συστατικό στα προστατευτικά υλικά δομικών υποστρωμάτων. Στο Κεφάλαιο 0, ολοκληρώνεται η ανασκόπηση της υφιστάμενης στάθμης τεχνικής με την παρουσίαση των βασικών υλικών προστασίας και στερέωσης, των αλκοξυσιλανίων. Η πλήρης κατανόηση των μηχανισμών πολυμερισμού των αλκοξυσιλανίων αποτελεί βασικό σταθμό για την σύνθεση και τη βελτιστοποίηση αυτών. Τέλος, γίνεται αναφορά στα συστήματα $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, στις υδρόφοβες επιφάνειες και στους τρόπους επίτευξης αυτών αλλά και στις δυνατότητες χαρακτηρισμού των πολύπλοκων αυτών συστημάτων. Το Θεωρητικό μέρος, όπως ήδη αναφέρθηκε, συμπεριλαμβάνει και το Κεφάλαιο 0 στο οποίο αναφέρονται συνοπτικά οι αρχές μεθόδων των αναλυτικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των νέο-συντεθειμένων υλικών. Επιπρόσθετα, σε αυτό το Κεφάλαιο παρουσιάζονται και οι μεθοδολογίες που ακολουθήθηκαν για την αποτίμηση των νανოსύνθετων υλικών ως στερεωτικά, προστατευτικά και αυτό-καθαριζόμενα καινοτόμα υλικά.

Το Πειραματικό μέρος της διατριβής αρχίζει με το Κεφάλαιο 0, όπου αρχικά γίνεται η παρουσίαση των χημικών αντιδραστηρίων και του εργαστηριακού εξοπλισμού. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ο σχεδιασμός των συνθέσεων που πραγματοποιήθηκαν, με μέρος αυτών να παρατίθενται στο Παράρτημα της διατριβής. Εκτενής αναφορά στις πειραματικές διαδικασίες πραγματοποιείται μόνο για τις τρεις βέλτιστες συνθέσεις (STP-1, STP-2 και STP-4). Το Κεφάλαιο αυτό ολοκληρώνεται με την συνολική παρουσίαση της φυσικοχημικής μελέτης των νανοϋλικών αυτών που θα ακολουθήσει στο Κεφάλαιο 0. Αναλυτικότερα, στο Κεφάλαιο 0 μελετώνται, σχολιάζονται και συγκρίνονται τα φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά και οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των τριών βέλτιστων νανοςύνθετων υλικών. Εν συνεχεία, στο Κεφάλαιο 0, περιγράφονται οι εφαρμογές των τριών νανοςύνθετων υλικών σε πραγματικά υποστρώματα με σκοπό την αποτίμησή τους ως προστατευτικά υλικά μαρμάρων και ως στερεωτικά υλικά ασβεστιτικών λίθων. Και στις δύο περιπτώσεις εξετάστηκε επίσης η δυνατότητα των νανοϋλικών να παρέχουν αυτό-καθαρισμό στις επιφάνειες των

υποστρωμάτων. Το Πειραματικό μέρος ολοκληρώνεται με την συνολική παρουσίαση των συμπερασμάτων της διδακτορικής διατριβής καθώς και με μελλοντικές προτάσεις ολοκλήρωσης της παρούσας έρευνας (Κεφάλαιο 8). Τέλος, η διδακτορική διατριβή πλαισιώνεται με το Παράρτημα στο οποίο παρουσιάζονται εκτενέστερα οι προκαταρκτικές συνθέσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν κατά το στάδιο της ανάπτυξης των νανοσύνθετων υλικών.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η δομή της διδακτορικής διατριβής:



1^ο Κεφάλαιο

Διάβρωση δομικών
υλικών και συντήρηση με
προϊόντα νανοτεχνολογίας

Διάβρωση δομικών υλικών και συντήρηση με προϊόντα νανοτεχνολογίας

1.1 Εισαγωγή

Η διάβρωση δομικών υλικών βασίζεται στη συνεργειακή δράση φυσικών, χημικών και βιολογικών παραγόντων, οι οποίοι επιφέρουν σημαντικές αλλοιώσεις στις μνημειακές και σύγχρονες κατασκευές. Η ανάπτυξη και βελτιστοποίηση προστατευτικών και στερεωτικών υλικών με προηγμένες ιδιότητες στηρίζεται στην εκμετάλλευση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων. Αδιόρατη σαν σκόνη και πανταχού παρούσα η νανοτεχνολογία επιτρέπει στα σύγχρονα υλικά δόμησης και προστασίας να αναπαραγάγουν διεργασίες της φύσης με σκοπό τη βελτίωση τους και κάποιες φορές ακόμα και την τελειοποίησή τους. Προς αυτή την κατεύθυνση υπάρχει απεριόριστο ενδιαφέρον εξέλιξης και αξιοποίησης των δυνατοτήτων της νανοτεχνολογίας στην ανάπτυξη νανοϋλικών με ενισχυμένες ιδιότητες, όπως αυξημένες αντοχές, ανθεκτικότητα, αυτό-καθαρισμό και προστασία. Στα επόμενα Υποκεφάλαια παρουσιάζονται αποτελέσματα της νανοτεχνολογίας στο τομέα της δόμησης, καθώς και υλικά τα οποία εφαρμόζονται ως προστατευτικά και στερεωτικά μνημειακών και σύγχρονων αρχιτεκτονικών κατασκευών.

1.2 Διάβρωση δομικών υλικών

Οι αλλοιώσεις των ιδιοτήτων των δομικών υλικών οφείλονται στη διάβρωσή τους από εξωγενείς φυσικό-χημικούς και βιολογικούς παράγοντες. Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη και κατ'έκταση βεβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής, μηχανικής και βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας (εξωτερικής και εσωτερικής) των υλικών που οδηγεί σε

απώλεια υλικού [1]. Η αποσάθρωση των επιφανειών επέρχεται έπειτα από την υποβάθμιση των φυσικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων των λίθων, κυρίως μετά την επίδραση εξωγενών παραγόντων, όπως η ατμοσφαιρική ρύπανση, η υγρασία, οι έντονες εναλλαγές θερμοκρασίας και το θαλάσσιο περιβάλλον. Η αυξημένη ατμοσφαιρική ρύπανση των τελευταίων χρόνων, έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση της φθοράς μνημείων και κτιρίων μεγάλων αστικών κέντρων.

Τα συστατικά της ατμόσφαιρας, το καθένα με το δικό του μηχανισμό δράσης, είναι ικανά να προκαλέσουν φθορά στα απροστάτευτα δομικά υλικά μνημείων και κτιρίων. Το νερό μέσω άμεσων ή/και έμμεσων μηχανισμών αποτελεί τον κυριότερο παράγοντα φθορών των δομικών υλικών [2– 4]. Ταυτόχρονα, αέριοι ρύποι και επικαθήσεις αιωρούμενων σωματιδίων δύνανται να προκαλέσουν αλλαγή στη σύσταση και χρωματικές αλλοιώσεις στις εκτεθειμένες επιφάνειες με εμφάνιση κρουστών.

Ως εκ τούτου, δομικά υλικά τα οποία είναι εκτεθειμένα στην ατμοσφαιρική υγρασία εμφανίζουν φαινόμενα γυψοποίησης στην επιφάνειά τους, μετά την αντίδραση του ανθρακικού ασβεστίου με οξείδια θείου. Εγκλωβισμός αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας, όπως σωματίδια του άνθρακα, οξείδια αργιλίου, σιδήρου και άλλων μετάλλων, έχει ως αποτελέσματα τον έντονο χρωματισμό των επιφανειών αυτών και τελικά την αλλοίωση του αρχικού τους χρώματος, αλλά και την επιτάχυνση της γυψοποίησης λόγω καταλυτικής δράσης [5-6]. Αέριοι επιβλαβείς ρύποι της ατμοσφαίρας (SO_x , NO_x), επίσης, κατακρημνίζονται στις επιφάνειες δομικών λίθων μέσω της βροχής (όξινη βροχή) προκαλώντας χημική διάβρωση αυτών [7–9]. Σημαντικό ρόλο στη διάβρωση διαδραματίζουν και τα ευδιάλυτα άλατα τα οποία μεταφέρονται μέσω σταγονιδίων νερού, κοντά σε παράκτιες περιοχές, ή μέσω του φαινομένου της τριχοειδούς αναρριχήσεως. Οι κύκλοι εξάτμισης και επανακρυστάλλωσης αλάτων (όπως θειούχα, χλωριούχα, νιτρικά και ανθρακικά) μέσα στους πόρους έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση μεταβαλλόμενων τάσεων μέσα στα πετρώματα δημιουργώντας έντονα μακροσκοπικά φαινόμενα διάβρωσης (εξάνθιση, μηχανική διάρρηξη) [10]–[12].

Η διάβρωση λίθινων επιφανειών κατά τις έντονες θερμοκρασιακές εναλλαγές οφείλεται στην πήξη του προσροφημένου νερού, η οποία έχει ως επακόλουθο την εμφάνιση

φθορών όπως ρηγματώσεις, αποφλοιώσεις και αποκολλήσεις. Η παρουσία υψηλού ποσοστού νερού στο εσωτερικό των πόρων έχει ως αποτελέσματα το νερό να αρχίζει να πήζει από το εξωτερικό προς το εσωτερικό, ειδικά δε όταν εμποδίζεται η διαπνοή των λίθων, όπου τελικά ασκούνται υψηλές εσωτερικές πιέσεις στα τοιχώματα οι οποίες συνοδεύονται με ρωγμές. Επίσης, θερμοκρασιακές εναλλαγές μεταξύ ορίων της πήξης του νερού καταπονούν τους λίθους λόγω της συνεχούς συμπίεσης-αποσυμπίεσης [13, 14].

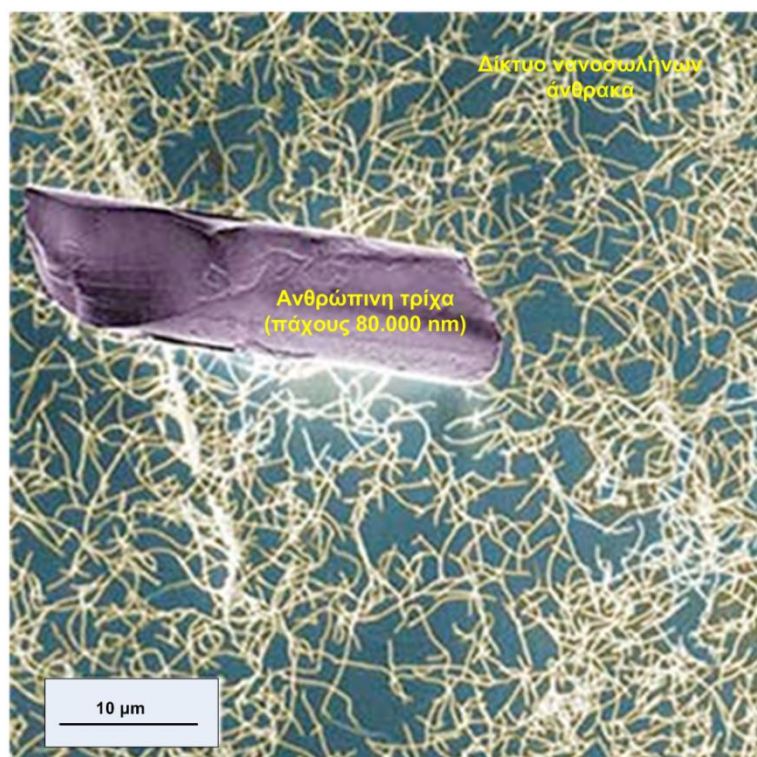
Μία επίσης συχνή και σημαντική παρατηρούμενη φθορά δομικών υλικών είναι η ανάπτυξη μικροοργανισμών, γνωστή και ως βιοφθορά. Η παρουσία μικροοργανισμών, φυτών και ζώων έχει ως άμεσο επακόλουθο την εμφάνιση φθορών μηχανικής και χημικής φύσεως. Πιο συγκεκριμένα, βακτήρια, μύκητες, λειχήνες, βρύα, βρυόφυλλα και άλγη είναι οι κύριοι λόγοι ανάπτυξης βιοφθοράς, της οποίας η παρουσία οφείλεται στην ύπαρξη απαραίτητων συνθηκών για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, όπως θρεπτικά συστατικά και υγρασία [10, 15].

Λαμβάνοντας υπόψη τις ανωτέρω φθορές δομικών υλικών διαφαίνεται η ανάγκη για προστασία αλλά και συντήρηση των δομικών υλικών μνημείων και κτιρίων από τον κύριο παράγοντα διάβρωσης αυτών, το νερό. Ταυτόχρονα, σημαντικό στοιχείο προστασίας είναι και η διατήρηση καθαρών επιφανειών μνημειακών και αρχιτεκτονικών κατασκευών. Για τους λόγους αυτούς υπάρχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον προς την κατεύθυνση αυτή. Σημαντική συνεισφορά προς την δημιουργία έξυπνων, πολυλειτουργικών και αποτελεσματικών υλικών παρουσιάζει η συμβολή της νανοτεχνολογίας όπως περιγράφεται και στο επόμενο Υποκεφάλαιο.

1.3 Νανοτεχνολογία και η σχέση της με δομικά υλικά

Η νανοτεχνολογία είναι η επιστήμη εκείνη η οποία μελετά και εφαρμόζει υλικά σε νανοκλίμακα, σε επιστημονικά πεδία όπως η φυσική, η χημεία, η επιστήμη των υλικών και οι μηχανικές επιστήμες. Η αφετηρία της εποχής της νανοτεχνολογίας ήταν το 1959, όπου ο Richard Feynman πραγματοποίησε την πρώτη του έμμεση αναφορά σε αυτήν με την παρουσίαση του: «*There's plenty of room at the bottom*» στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας της

Καλιфорνίας, ενώ ο όρος νανοτεχνολογία πρωτοαναφέρθηκε από τον καθηγητή του Πανεπιστημίου Επιστημών του Τόκιο Norio Taniguchi το 1974. Ο πιο ακριβής όμως ορισμός της νανοτεχνολογίας δόθηκε τη δεκαετία του '80 από Eric Drexler, εισάγοντας πραγματικές και αξιόπιστες διαστάσεις των νανοϋλικών [16]. Συνοπτικά λοιπόν, μέσω της νανοτεχνολογίας παράγονται και εφαρμόζονται υλικά της νανοκλίμακας, όπου 1 nm (νανόμετρο) είναι ίσο με το 1 δισεκατομμυριοστό του μέτρου (10^{-9} m). Στο Σχήμα 1.1, παρουσιάζεται η σύγκριση μεταξύ των διαστάσεων μίας ανθρώπινης τρίχας (πάχους 80.000 nm) με δίκτυο νανοσωλήνων άνθρακα.



Σχήμα 1.1: Σύγκριση μεγέθους ανθρώπινης τρίχας με δίκτυο νανοσωλήνων άνθρακα [17].

Η νανοτεχνολογία βρίσκει εφαρμογή στα υλικά δόμησης καθώς και στα υλικά προστασίας αυτών απογειώνοντας τις ιδιότητες τους. Η συνεισφορά της νανοτεχνολογίας σε πρώτο επίπεδο αφορά στη βελτίωση και εξέλιξη των αναλυτικών τεχνικών καθώς και στη ανάπτυξη νέων εργαλείων, όπου μέσω της αξιοποίησής τους παρέχονται δυνατότητες για καλύτερη κατανόηση της νανοδομής και τελικά τη βελτιστοποίησή της [18, 19]. Υψηλή ευαισθησία και διακριτική ικανότητα στη νανοκλίμακα επιτυγχάνεται με την εφαρμογή των

ολοένα και περισσότερο αξιόπιστων τεχνικών νανοτεχνολογίας. Τεχνικές όπως η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (TEM, SEM, AFM), ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR), οι Τεχνικές Σκέδασης νετρονίων και ακτίνων Χ (SANS/SAXS), και η Νανοσκληρομέτρηση είναι κάποιες από τις εφαρμοζόμενες τεχνικές για τη μελέτη και τον χαρακτηρισμό των νανοϋλικών [16, 19, 20].

Σε δεύτερο επίπεδο έρχεται η άμεση εφαρμογή νανοϋλικών στα υλικά του τομέα της δόμησης, είτε πρόκειται για δομικά υλικά είτε για υλικά προστασίας και στερέωσης των τελευταίων. Η συνεισφορά αυτή είναι αξιοσημείωτη και βρίσκεται στη πρώτη γραμμή επιστημονικής έρευνας σε αυτόν τον τομέα. Ενσωματώσεις νανοσωματιδίων σε δομικά υλικά, ασβεστοκονιάματα, τσιμεντοκονιάματα αλλά και σε χρώματα, επιχρίσματα, προστατευτικά και στερεωτικά υλικά προσδίδουν: βελτιωμένες ιδιότητες αντοχών, αντιβακτηριδιακές ιδιότητες, αυτό-καθοριζόμενες επιφάνειες και υδρόφοβες επιφάνειες.

Πιο συγκεκριμένα, μελέτες έχουν δείξει βελτίωση μηχανικών αντοχών κονιαμάτων με την παρουσία πρόσθετων νανοσωματιδίων όπως SiO_2 [21, 22], TiO_2 [23]–[26], Al_2O_3 [27], Fe_2O_3 [28, 29], CNTs (νανοσωλήνες άνθρακα) [30]. Συνδυασμός επίσης βιομηχανικών αποβλήτων και νανοσωματιδίων SiO_2 , CNTs ως πρόσθετα κονιαμάτων επιδεικνύουν αυξημένες αντοχές [31, 32]. Επιπρόσθετα, η παρουσία μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων, όπως Ag, TiO_2 , ZnO, Cu, CuO, MgO αλλά και ενισχυμένα οξείδια TiO_2 με μέταλλα, σε χρώματα και κονιάματα, προσδίδουν αντιβακτηριδιακές ιδιότητες δίνοντας τη δυνατότητα για καθαρά δομικά υλικά [20]. Υδρόφοβες επιφάνειες εμπνευσμένες από τη φύση, όπως το φαινόμενο του Λωτού, (*Lotus Effect*) βρίσκουν εφαρμογή στα δομικά υλικά. Επεμβάσεις στη δομή των επιχρισμάτων νανοτεχνολογίας, με ειδικά πρόσθετα και νανοσωματίδια, επιτρέπουν αλλαγές στη τραχύτητα των επιφανειών και την επιφανειακή τάση επιφέροντας έτσι υδροφοβικότητα στις επιφάνειες τους [33, 34]. Αντίστοιχα, υδρόφιλα υμένια βρίσκουν επίσης εφαρμογές σε επιφάνειες δομικών υλικών, λειτουργώντας ταυτόχρονα και ως αυτό-καθαριζόμενα υλικά εκμεταλλευόμενα την ακτινοβολία UV. Βασικό συστατικό τέτοιου είδους υμενίων είναι το TiO_2 το οποίο παρουσιάζει αυξημένη υδροφιλικότητα και παρουσία UV ακτινοβολίας δρα ως αυτό-καθοριζόμενο συστατικό απέναντι σε ρύπους της ατμόσφαιρας. Αναλυτική όμως περιγραφή του τρόπου δράσης αυτού του οξειδίου παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 0. Τέλος, υλικά

στερέωσης των δομικών υλικών βασίζονται κατά κύριο λόγο στη νανοτεχνολογία, με τα αλκοξυσιλάνια να έχουν τον κύριο λόγο όπου σημαντική είναι και η βελτίωση των χαρακτηριστικών τους με ενσωμάτωση νανოსωματιδίων στη μήτρα τους [35–39].

Υλικά δόμησης με νανოსωματίδια καθώς και νανοσύνθετα υλικά στερέωσης και προστασίας δομικών υλικών βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στον οικοδομικό τομέα και στον τομέα συντήρησης πολιτιστικής κληρονομιάς. Τα νανοσύνθετα υλικά συντήρησης και προστασίας δομικών υλικών μνημειακών κατασκευών απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή, όσον αφορά στα χαρακτηριστικά και τη χημική συμβατότητά τους με αυτά. Εκτενέστερη περιγραφή των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών ακολουθεί στα επόμενα Υποκεφάλαια.

1.4 Στερεωτικά και προστατευτικά υλικά λίθων

Η επιτακτική ανάγκη για προστασία και στερέωση πηγάζει, όπως ήδη αναφέρθηκε, από την αύξηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης επηρεάζει άμεσα και έμμεσα τη διάβρωση των δομικών υλικών. Τα τελευταία χρόνια, μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον εστιάζεται στη βελτιστοποίηση ιδιοτήτων υλικών που προορίζονται για τον τομέα της συντήρησης.

1.4.1 Αναγκαιότητα επεμβάσεων συντήρησης - κριτήρια στερέωσης και προστασίας

Η ολοένα και αυξανόμενη ατμοσφαιρική ρύπανση σε συνδυασμό με την ατμοσφαιρική υγρασία και το νερό, επιφέρουν στα δομικά υλικά (λίθους, επιχρίσματα, κονιάματα, μάρμαρα κ.α.) αποσάθρωση των δομών τους. Άμεση συνέπεια των φθορών αυτών αποτελεί η υποβάθμιση των μνημειακών, παραδοσιακών και σύγχρονων κατασκευών. Επεμβάσεις προστασίας και στερέωσης κρίνονται απαραίτητες με σκοπό τη διατήρηση της αειφορίας τόσο των μνημειακών, με γνώμονα το σεβασμό της πολιτιστικής μας κληρονομιάς, όσο και των συγχρόνων κτιριακών κατασκευών. Προς αυτή την κατεύθυνση υπάρχει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον το οποίο αποσκοπεί στην ανάπτυξη υλικών με στόχο αφενός την αύξηση της ανθεκτικότητας των δομικών υλικών και το αφετέρου μειωμένο κόστος αποκατάστασης

αυτών. Η αύξηση του χρόνου ζωής και της ανθεκτικότητας των δομικών υλικών απέναντι στους εξωγενείς παράγοντες, αποτελεί τον κύριο στόχο της αποκατάστασης της συνοχής των φυσικών λίθων μέσω της στερέωσης και της προστασίας αυτών από μετέπειτα αποσάθρωση.

Τα υλικά προστασίας και στερέωσης δύνανται να εφαρμοστούν σε δομικά υλικά μνημειακών κατασκευών εφόσον πληρούν συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Οι βασικές προδιαγραφές των εν λόγω υλικών είναι οι εξής [3, 40]:

- Να παρουσιάζουν χημική συμβατότητα με τα δομικά υλικά και να μην αλλάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των δομικών υλικών.
- Να διεισδύουν εύκολα και σε όσο το δυνατόν σε μεγαλύτερο βάθος εντός του δομικού υλικού.
- Να μην συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του δομικού υλικού, αλλά ταυτόχρονα να προστατεύουν την επιφάνεια από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, την σκόνη και την υγρασία.
- Να επιτρέπουν τη διαφυγή της υγρασίας και να μην την εγκλωβίζουν στο εσωτερικό ώστε να αποφεύγονται περαιτέρω διαβρώσεις.
- Να μην αλλοιώνουν χρωματικά την επεξεργασμένη επιφάνεια και να την αλλάζουν αισθητικά.
- Να μην αντιδρούν με τα δομικά υλικά.
- Να διατηρούν τη δραστηρότητά τους επί μακρόν.
- Να έχουν χαμηλό θερμικό συντελεστή.
- Να εφαρμόζονται εύκολα και να είναι ασφαλή για τον χρήστη.
- Να είναι οικονομικά.
- Να περιέχουν χαμηλά ποσοστά πτητικών διαλυτών VOCs.

Οι παραπάνω προϋποθέσεις αποτελούν βασικά συστατικά ανάπτυξης υλικών με προορισμό την προστασία από το νερό και την αποσάθρωση. Οι βασικοί τρόποι εφαρμογής των υλικών αυτών είναι: με πινέλο, με σπρέι, με πιπέτα, με εμβάπτιση ή μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης [3, 41].

1.4.2 Υλικά προστασίας και στερέωσης

Τα υλικά προστασίας και στερέωσης τα οποία εφαρμόζονται στους δομικούς λίθους, και ιδιαίτερα σε αυτούς των μνημειακών κατασκευών, επιδιώκεται να ακολουθούν τις ανωτέρω προϋποθέσεις. Όμως η δραστηκότητά τους εξαρτάται από τη χημική σύσταση και τη φύση των υλικών αυτών. Παρακάτω αναφέρονται τα κυριότερα είδη στερεωτικών και προστατευτικών υλικών σε ερευνητικό και εμπορικό επίπεδο:

❖ **Αλκοξυσιλάνια ή πυριτικοί αιθυλεστέρες (Alkoxysilane)**

Τα αλκοξυσιλάνια ή πυριτικοί αιθυλεστέρες αποτελούν αναμφίβολα τα πιο ευρέως εφαρμοζόμενα υλικά στερέωσης και προστασίας εξωτερικών δομικών υλικών, κυρίως λόγω του χαμηλού ιξώδους που επιτρέπει να διεισδύουν εις βάθος του εσωτερικού των λίθινων υποστρωμάτων [3, 35]. Οι πυριτικοί αιθυλεστέρες: μεθυλ-τριμεθυλσιλάνιο (MTMOS) και τετρα-αιθοξυσιλάνιο (TEOS) αποτελούν τη βάση των περισσότερων εμπορικών προϊόντων, όπως αναφέρεται και παρακάτω. Τα αλκοξυσιλάνια μετά την εφαρμογή τους στα δομικά υλικά, πολυμερίζονται, επιτόπια (*in situ*), στο εσωτερικό των λίθων, μέσω της διαδικασίας λύματος-πηκτής (*sol-gel*) βελτιώνοντας τις μηχανικές αντοχές των υλικών και προσδίδοντας χαρακτηριστικά υδροφοβικότητας ή αυτό-καθαρισμού. Οι κύριες αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό των λίθων είναι: (1) υδρόλυση των αλκόξυ ομάδων και δημιουργία σιλανολών, (2) πολυμερισμός και συμπύκνωση τόσο μεταξύ των δημιουργούμενων σιλανολών όσο και μεταξύ των σιλανολών και των πυριτικών συστατικών των λίθων. Αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας λύματος-πηκτής (*sol-gel*) των αλκοξυσιλανίων και των βασικών χαρακτηριστικών αυτών περιγράφονται στο Κεφάλαιο 0 (Υποκεφάλαιο 3.2.1). Τα κύρια πλεονεκτήματα των αλκοξυσιλανίων είναι: (α) το μικρό ιξώδες των μονομερών ή των олиγομερών που ευνοεί τη διείσδυση τους σε μεγάλο βάθος των λίθων, (β) η ατμοσφαιρική υγρασία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της υδρολύσεως επιδρώντας στην επιτόπια (*in situ*) σκλήρυνση του πηκτώματος (γ) τα σχηματιζόμενα πολυμερή σιλοξανίων είναι σταθερά και χημικά συμβατά με δομικά, κυρίως πυριτικά, υλικά [3, 35, 42]. Τα αλκόξυσιλάνια παρουσιάζουν και μειονεκτήματα λόγω δημιουργίας μικρο-

ρωγμών κατά την ξήρανση και απομάκρυνση των διαλυτών. Λεπτομερής περιγραφή του φαινομένου καθώς και τρόποι αντιμετώπισής του αναφέρεται στο Υποκεφάλαιο 3.2.2.

❖ Εποξειδικές ρητίνες (Epoxyies)

Οι εποξειδικές ρητίνες είναι πολυμερή συστήματα αποτελούμενα από δύο κύρια συστατικά τα οποία περιέχουν εποξειδικές ομάδες και παρουσιάζουν εξαιρετική σκληρότητα, πρόσφυση και χημική σταθερότητα [43]. Η εφαρμογή τους ως στερεωτικά υλικά επιφέρει αύξηση των μηχανικών αντοχών συγκριτικά με τα αλκοξυσιλάνια και τα ακρυλικά πολυμερή. Εντούτοις, σημαντικά μειονεκτήματα όπως, το μεγάλο τους ιξώδες (παχύρευστα), και η ευαισθησία τους στην έκθεση στον ήλιο που συνοδεύεται από μεγάλες χρωματικές αλλαγές (κιτρίνισμα) τα καθιστούν στερεωτικά υλικά υπό προϋποθέσεις [3, 44]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση του Selwitz [43], η αξιοποίηση των εποξειδικών ρητινών στη στερέωση λίθων έχει επιφέρει επιτυχημένες αλλά και αποτυχημένες εφαρμογές. Η επιλογή των διαλυτών, η διαδικασία εφαρμογής αλλά και η μετέπειτα προστασία συνιστούν ζωτικής σημασίας κριτήρια για την αποτελεσματικότητα της εφαρμογής των ρητινών [45, 46].

❖ Ακρυλικά πολυμερή (Acrylics)

Τα πολυακρυλικά και πολυμεθακρυλικά πολυμερή συγκαταλέγονται μεταξύ των πλέον ευρέως διαδεδομένων υλικών στερέωσης και προστασίας. Η ανθεκτικότητά τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες (όπως υγρασία, ηλιοφάνεια, ατμοσφαιρικοί ρύποι). Τα ακρυλικά πολυμερή παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως διαφάνεια, καλή πρόσφυση με τα υποστρώματα παρέχοντας ταυτόχρονα υψηλή αδιαβροχοποίηση των δομικών υλικών [47–49]. Τα τελευταία σαράντα χρόνια πραγματοποιούνται ενδελεχείς μελέτες σχετικές με τη χημική και φυσική σταθερότητα των ακρυλικών πολυμερών και συμπολυμερών αυτών, λόγω της περιορισμένης σταθερότητας τους σε παράγοντες όπως η UV ακτινοβολία και η υγρασία. Η έκθεση των ακρυλικών πολυμερών στην ηλιακή ακτινοβολία επιφέρει σχάση της μακρομοριακής αλυσίδας του πολυμερούς και απομάκρυνση των εστερικών ομάδων με αποτέλεσμα τόσο τη δημιουργία μικρότερων

κομματιών (μονομερών) όσο και το σχηματισμό νέων δεσμών διασύνδεσης (*cross-linking*) μεταξύ αυτών. Η οξειδωση των μονομερών ευνοείται από την παρουσία ατόμων υδρογόνου στον τριτοταγή άνθρακα των ακρυλικών ομάδων ή από την εύκολη απομάκρυνση των εστερικών ομάδων λόγω της παρουσίας ριζών στο σύστημα [48, 50]. Ενσωμάτωση νανოსωματιδίων SiO_2 και TiO_2 σε ακρυλικά πολυμερή επιφέρουν βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους με: αύξηση της υδροφοβικότητας και εμφάνιση ιδιοτήτων όπως ο αυτό-καθαρισμός [51, 52]. Τέλος, ακρυλικό-πυριτικό μείγμα, γνωστό και ως *Bologna Cocktail*, αποτελείται από το εμπορικό συμπολυμερές Paraloid B72 (μεθυλ-ακρυλικό και αιθυλ-μεθυλ-ακρυλικό) με μερικώς υδρολυμένο μεθυλ-σιλοξάνιο. Αρκετές είναι οι μελέτες αποτίμησης του εν λόγω μίγματος σχετικά με την αποτελεσματικότητά του, τη μακροπρόθεσμη σταθερότητά του, για το βάθος διεύθυνσης του και για τη σταθερότητα του προς την οξειδωτική διάβρωση [53].

❖ Φθοριωμένα πολυμερή/συμπολυμερή (*Fluoropolymers*)

Τα φθοριωμένα πολυμερή παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες λόγω της παρουσίας του ατόμου του φθορίου στο μόριο που έχει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Η αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου από τα άτομα φθορίου δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές στην κινητικότητα και στη στερεοχημική παρεμπόδιση του μορίου. Όμως έχει την ικανότητα να προσδίδει στο πολυμερές ιδιότητες όπως: (α) υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, (β) μικρές τιμές διηλεκτρικής σταθεράς, δείκτη διάθλασης, επιφανειακής ενέργειας και ευφλεκτότητας, και (γ) απωθητική δράση σε νερό και έλαια [50], [54]. Λόγω αυτών των ιδιαιτέρων χαρακτηριστικών τους αυτά τα υλικά βρίσκουν εφαρμογές ως ανθεκτικά επιχρίσματα, αντιδιαβρωτικά υλικά, αντιρρυπαντικά υλικά και ως ενδιάμεσα διηλεκτρικά υλικά. Τα φθοριωμένα πολυμερή δείχνουν μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με τα ακρυλικά πολυμερή. Οι εφαρμογές τόσο των φθοριωμένων πολυμερών όσο και των συμπολυμερών αυτών, στον τομέα της συντήρησης είναι σημαντικές γιατί η σταθερότητά τους αντιμετωπίζει το φαινόμενο της φώτο-οξειδωσης που παρουσιάζουν τα αντίστοιχα ακρυλικά πολυμερή [50]. Πιο συγκεκριμένα, βιβλιογραφικά φαίνεται ότι τα φθοριωμένα πολυμερή και συμπολυμερή

τους επιφέρουν στερέωση, προστασία, αδιαβροχοποίηση αλλά ακόμα και *anti-graffiti* ιδιότητες σε επιφάνειες δομικών υλικών [55–57].

❖ Εμπορικά προϊόντα

Συνηθέστερος τρόπος αποκατάστασης δομικών υλικών αποτελεί αδιαμφισβήτητη η εφαρμογή χημικών υλικών. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα ευρέως διαδεδομένα εμπορικά υλικά προστασίας και στερέωσης δομικών υποστρωμάτων. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα αυτόν τα εμπορικά προϊόντα κατηγοριοποιούνται ως: στερεωτικά, υδρόφοβα, υπερ-υδρόφοβα, αυτό-καθαριζόμενα και αντιβακτηριδιακά υλικά.

Τα εμπορικά προϊόντα αποτελούν αντικείμενο μελέτης της επιστημονικής κοινότητας, η οποία εστιάζεται στην αξιολόγηση της δραστηρότητας τους, του χρόνου ζωής τους αλλά και της συμβατότητας τους με τα δομικά υλικά. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι έχει παρατηρηθεί επιτάχυνση της διάβρωσης μετά την εφαρμογή ορισμένων προϊόντων συντήρησης. Οργανικά προϊόντα όπως ακρυλικά πολυμερή και εποξειδικές ρητίνες αποτελούν δημοφιλή προϊόντα συντήρησης αλλά παρουσιάζουν σημαντικά μειονεκτήματα ως προς τη συμβατότητά τους με τα δομικά υλικά και συχνά δημιουργούν επικίνδυνα υμένια στις επιφάνειες τα οποία εμποδίζουν τη διαπνοή των λίθων. Επιπλέον, τα υλικά αυτά λόγω του μεγάλου ιξώδους απαιτούν την παρουσία μεγάλων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών ώστε να επιτευχθεί μεγάλο βάθος διείσδυσης με αποτέλεσμα να μην είναι φιλικά ούτε ως προς το περιβάλλον ούτε και ως προς τον χρήστη. Σημαντικό μειονέκτημα, όπως ήδη αναφέρθηκε, αυτών των προϊόντων αποτελεί και το γεγονός ότι δεν παρουσιάζουν σταθερότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία. Τα προϊόντα με βάση το αλκοξυσιλάνιο TEOS συγκαταλέγονται στα πιο σημαντικά εμπορικά υλικά λόγω του μεγάλου βάθους διείσδυσης αρκεί να υπερνικούνται μειονεκτήματα όπως η εμφάνιση μικρορωγμών κατά την ξήρανση τους. Τέλος, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.1 υδατικές αλλά και αλκοολούχες διασπορές νανοσωματιδίων βρίσκονται ήδη στο εμπόριο προσφέροντας, είτε αδιαβροχοποίηση, είτε αυτό-καθαρισμό.

Πίνακας 1.1: Ευρέως χρησιμοποιούμενα εμπορικά προϊόντα προστασίας και στερέωσης δομικών υλικών.

Εμπορική ονομασία	Εταιρία	Εφαρμογή	Σύσταση
Wacker OH100	Wacker	Στερεωτικό	75% προ-υδρολυμένο διάλυμα TEOS παρουσία οργανικού καταλύτη
Tegovakon V100	Evonik	Στερεωτικό	Προ-υδρολυμένο διάλυμα TEOS παρουσία οργανικού καταλύτη και απουσία διαλύτη
NanoRestore	CTS	Στερεωτικό	Διασπορά νανο-Ca(OH) ₂ σε ισο-προπανόλη
NanoEstel	CTS	Στερεωτικό	Υδατική διάλυμα διασποράς νάνο-πυριτίας σταθεροποιημένο με υδροξείδιο του νατρίου
CaLoSiL E25	IBZ-Freiberg	Στερεωτικό	Διασπορά νανოსωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου (25 g/L) αιθανόλη
Paraloid B-72	Röhm & Haas	Στερεωτικό	Συμπολυμερές μεθυλ-ακρυλικού και αιθυλ-ακρυλικού εστέρα, διαλυτού σε οργανικό διαλύτη
Tegosivin HL100	Evonik	Υδρόφοβο	Ρητίνη σιλοξανίου με αιθόξυ- και μεθόξυ-υποκατάστατες παρουσία οργανικού διαλύτη
Silres BS 290	Wacker	Υδρόφοβο	Αδιαβροχοποιητικό υλικό με βάση το TEOS. Απαιτείται οργανικός διαλύτης
Rhodorsil Consolidant (RC90)	BlueStar Silicones	Υδρόφοβο	Διάλυμα πυριτικού αιθυλεστέρα και μεθυλ-φαινυλικής ρητίνης
Conservado SP	Sika	Υδρόφοβο	Αδιαβροχοποιητικό υλικό με βάση το TEOS παρουσία οργανικού διαλύτη
Tecnadis PRS SHINE	Tecnan	Υπερ-υδρόφοβο	Διασπορά νανοςωματιδίων πυριτίας σε οργανικό διαλύτη
Aquashield Ultimate	Tecnan	Υπερ-υδρόφοβο	Υδατική διασπορά νανοςωματιδίων πυριτίας
Fluoline HY	CTS	Υπερ-υδρόφοβο	Συμπολυμερές φθοριούχων σε μίγμα διαλυτών ακετόνη/οξικό βουτυλεστέρα (3% δραστικής ουσίας)
PARNASSOS	Colorobbia	Αυτό-καθαριζόμενο	Διασπορά ανατάση νάνο-TiO ₂ (6%) σε οργανικό διαλύτη
E503	Nanocer	Αυτό-καθαριζόμενο	Υδατικό διάλυμα νάνο-TiO ₂ (7500-10000 ppm)

Εμπορική ονομασία	Εταιρία	Εφαρμογή	Σύσταση
SurfaShield	NanoPhos	Αυτό-καθαριζόμενο,	Διασπορά νάνο-ΤiO ₂ με εφαρμογές
Rocima 103	Röhm & Haas	Αντιβακτηριδιακό	Μίγμα 2-οκτυλ-2-ισοθειοζολιν-3-όνης και δι-δεκυλ-διμεθυλ-αμμώνιο του χλωρίδιου σε ισοπροπανόλη και μυρμηκικού οξέος
Mirecide TF/580 ECO	Lamirsa	Αντιβακτηριδιακό	Μίγμα υδατικής διασποράς 3-ιωδο-2-προπυλ βουτυλεστέρα και 2-οκτυλ-2-ισοθειοζολιν-3-όνης

2^ο Κεφάλαιο

Διοξείδιο του τιτανίου

Διοξείδιο του τιτανίου

2.1 Εισαγωγή

Το διοξείδιο του τιτανίου ή γνωστό και ως τιτανία (TiO_2) αποτελεί έναν από τους πιο διαδεδομένους ημιαγωγούς λόγω των ιδιαιτέρων γνωρισμάτων του, με εφαρμογές σε πληθώρα επιστημονικών πεδίων. Το χαμηλό του κόστος, η ευκολία σύνθεσης του και η αποτελεσματικότητα της λειτουργίας του το καθιστούν κυρίαρχο σε σημαντικές εφαρμογές, όπως του αυτό-καθαρισμού, της παραγωγής καυσίμων, του καθαρισμού υδατικών και αέριων συστημάτων, την αποστείρωση κ.α.. Οι διαδικασίες σύνθεσης του ποικίλουν και είναι ανάλογες με τον σκοπό εφαρμογής του. Στον παρόν Κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα γενικά χαρακτηριστικά του, οι κύριες εφαρμογές του και ο ιδιαίτερα αποτελεσματικός μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής του δράσης καθώς και τρόποι ενίσχυσης αυτού. Επιπρόσθετα, θα παρουσιαστεί συνοπτικά ένα επιπλέον ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του TiO_2 , αυτό της υδροφιλικότητάς του. Τέλος, θα παρουσιαστούν βασικές εφαρμογές του στον τομέα της σύγχρονης και μνημειακής δόμησης.

2.2 Βασική θεωρία ημιαγωγών

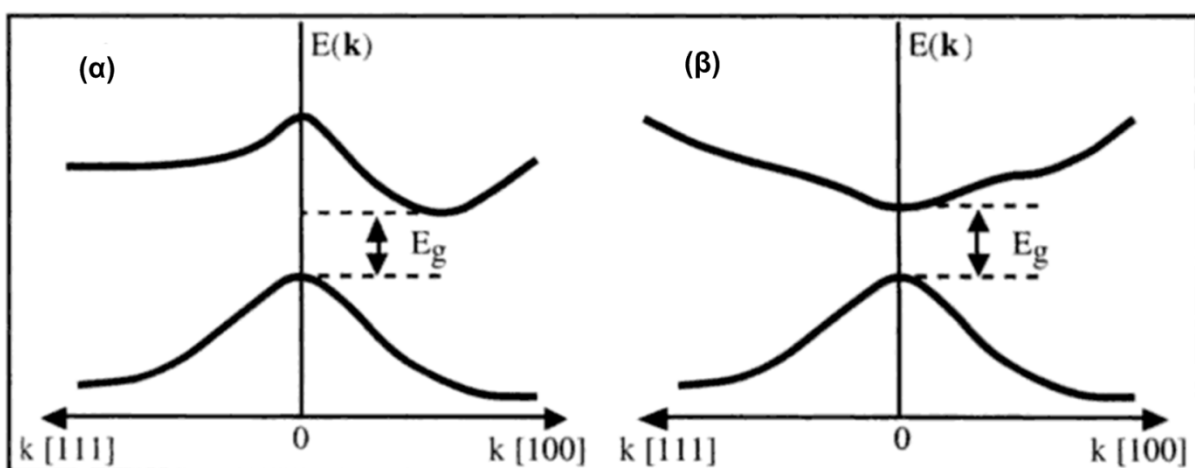
Στις κρυσταλλικές δομές η αλληλεπίδραση ατόμων επιφέρει δημιουργία ενεργειακών ζωνών αποτελούμενων από μεγάλο αριθμό τροχιακών τα οποία ενεργειακά βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Η ενεργειακή ζώνη η οποία είναι κατειλημμένη με τα εξωτερικά ηλεκτρόνια καλείται ζώνη σθένους (Valance Band, VB) και η επόμενη μη κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (Conductive Band, CB). Το πλάτος των ζωνών αυτών εξαρτάται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων, όσο μεγαλύτερη είναι αυτή

τόσο μεγαλύτερο είναι αντίστοιχα και το πλάτος τους. Όταν η αλληλεπίδραση αυτή είναι πολύ ισχυρή υπάρχει αλληλοεπικάλυψη των δύο ζωνών και δίνεται η δυνατότητα στα ηλεκτρόνια να κινούνται διά μέσου αυτών. Αυτό είναι και το κύριο χαρακτηριστικό των αγώγιμων υλικών. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο προαναφερόμενων ζωνών καλείται ενεργειακό χάσμα (*Energy gap*, E_g) των υλικών [58–60]. Στην περίπτωση που το ενεργειακό χάσμα είναι πολύ υψηλό και δεν υπάρχει δυνατότητα μεταπήδησης ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας τα υλικά ονομάζονται μονωτές. Τέλος, όταν η τιμή του ενεργειακού χάσματος είναι σχετικά χαμηλή τότε τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους είναι δυνατόν να διεγερθούν στη ζώνη αγωγιμότητας υπό την επίδραση θερμοκρασίας ή ακτινοβολίας. Υλικά με αυτά τα χαρακτηριστικά αποτελούν τους ημιαγωγούς.

Οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τους ενδογενείς ημιαγωγούς (*intrinsic semiconductors*) και στους εξωγενείς ημιαγωγούς (*extrinsic semiconductors*) [58–60]. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα είναι πολύ μικρό και υπό την επίδραση θερμότητας, ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργώντας ταυτόχρονα θετικά φορτισμένες οπές στη πρώτη ζώνη. Το υλικό μετατρέπεται σε αγώγιμο λόγω της κίνησης των οπών και των ηλεκτρονίων, μετά τη διέγερση των τελευταίων, ενώ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσιάζει πολύ μικρή αγωγιμότητα. Από την άλλη πλευρά οι εξωγενείς ημιαγωγοί επιδεικνύουν αγώγιμες ιδιότητες μετά την προσθήκη προσμίξεων. Οι εξωγενείς ημιαγωγοί διαχωρίζονται στους *n*-τύπου (*n-type, negative*) και *p*-τύπου (*p-type, positive*) ημιαγωγούς ανάλογα με το ηλεκτρικό φορτίο των ατόμων νόθευσης. Πιο συγκεκριμένα, στους *n-type* ημιαγωγούς τα στοιχεία νόθευσης προσφέρουν ηλεκτρόνια (δότες ηλεκτρονίων) και δημιουργούν μία επιπλέον στάθμη εντός του ενεργειακού χάσματος λίγο χαμηλότερα ενεργειακά από τη ζώνη αγωγιμότητας. Σε αυτή την περίπτωση τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν με ευκολία παρουσία θερμότητας ή ακτινοβολίας στη ζώνη αγωγιμότητας [58–60]. Στην περίπτωση των *p-type* ημιαγωγών δημιουργείται μία άδεια στάθμη λίγο πιο πάνω από τη ζώνη σθένους η οποία φιλοξενεί διεγερμένα, μετά από κατάλληλη διαδικασία, ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των δημιουργούμενων οπών. Όσον αφορά τα οξείδια των μετάλλων, εκείνα με μέταλλα

υψηλού αριθμού οξείδωσης είναι *n-type* ημιαγωγοί, ενώ εκείνα με μικρότερο αριθμό οξείδωσης χαρακτηρίζονται ως *p-type* ημιαγωγοί [58].

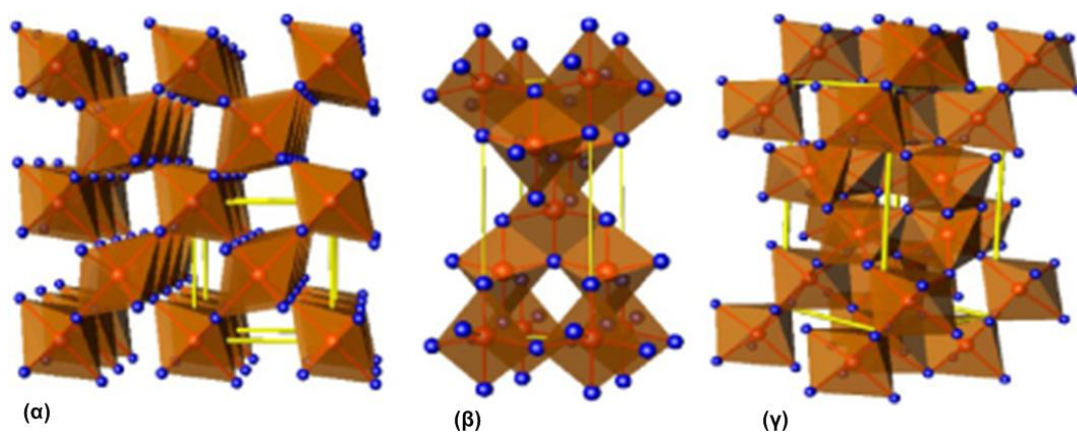
Τέλος, οι ημιαγωγοί διαχωρίζονται σε έμμεσου και άμεσου ενεργειακού χάσματος ανάλογα με τον τύπο του ενεργειακού τους χάσματος, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1 [60]. Η ελάχιστη ενεργειακή στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας και η μέγιστη ενεργειακή στάθμη της ζώνης σθένους χαρακτηρίζονται από τον παράγοντα της κρυσταλλικής ορμής (k), άμεσα συσχετιζόμενο με τα ηλεκτρόνια των κρυστάλλων. Όταν οι τιμές των δύο παραγόντων των δύο ζωνών (CB και VB) ταυτίζονται, παρουσιάζεται ο ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος, όπου η επαναφορά του ηλεκτρονίου στη ζώνη σθένους γίνεται με ευκολία χωρίς μεταβολή της κρυσταλλικής ορμής και με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας ίσης ενεργειακά με το E_g . Στην αντίθετη περίπτωση που οι τιμές k διαφέρουν, ο ημιαγωγός χαρακτηρίζεται ως έμμεσου ενεργειακού χάσματος [60]. Σε αυτή την περίπτωση η επαναφορά του ηλεκτρονίου στην VB απαιτεί αλλαγή της κρυσταλλικής ορμής και δεν είναι εύκολη η ολοκλήρωση της. Στον ημιαγωγό άμεσου ενεργειακού χάσματος η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και των οπών πραγματοποιείται πολύ γρήγορα, ενώ στον ημιαγωγό έμμεσου ενεργειακού χάσματος η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα με πολύ αργούς ρυθμούς. Οι ταχύτητες επανασύνδεσης των φώτο-παραγόμενων ιόντων επηρεάζουν άμεσα τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των ημιαγωγών.



Σχήμα 2.1: Απεικόνιση: (α) ημιαγωγού έμμεσου ενεργειακού χάσματος και (β) άμεσου ενεργειακού χάσματος [60].

2.3 Περιγραφή διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2)

Το διοξείδιο του τιτανίου ή ευρέως γνωστό και ως τιτανία με χημικό τύπο TiO_2 , είναι οξείδιο μετάλλου μετάπτωσης και απαντάται σε τρεις διαφορετικές πολυμορφικές κρυσταλλικές δομές: ρουτηλίου, ανατάση και μπρουκίτη. Όλες οι κρυσταλλικές δομές του TiO_2 συντίθενται εργαστηριακά με βασικότερη και πιο σταθερή δομή αυτή του ρουτηλίου. Οι σχετικά μετασταθείς δομές του ανατάση και του μπρουκίτη μετατρέπονται στη θερμοδυναμικά σταθερή δομή του ρουτηλίου σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $600\text{ }^\circ\text{C}$ [61]. Σε όλες τις κρυσταλλικές δομές τα άτομα του τιτανίου (Ti^{4+}) συντονίζονται με 6 άτομα οξυγόνου (O^{2-}) σχηματίζοντας οκτάεδρα, TiO_6 , όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.2. Πιο συγκεκριμένα, τα οκτάεδρα του ρουτηλίου και του ανατάση συμβάλουν στη δημιουργία τετραγωνικής δομής, ενώ στην περίπτωση του μπρουκίτη η σύνδεση των οκταέδρων οδηγεί σε ορθορομβική κρυσταλλική δομή [61, 62].



Σχήμα 2.2: Απεικονίσεις κρυσταλλικών δομών TiO_2 : (α) ρουτηλίου, (β) ανατάση και (γ) μπρουκίτη. Ως κόκκινες σφαίρες απεικονίζονται τα Ti^{4+} , ως μπλε τα O^{2-} και οι κίτρινες γραμμές δείχνουν τις δομικές τους μονάδες [62].

Το διοξείδιο του τιτανίου σε θερμοκρασία δωματίου είναι ένας *n-type* ημιαγωγός (*semiconductor*) λόγω της δραστηρότητας του οξυγόνου (όπως αναφέρθηκε στο Υποκεφάλαιο 2.2). Σε υψηλές θερμοκρασίες ($> 1273\text{ K}$) και χωρίς προσμίξεις, το TiO_2 είναι δυνατόν να δείξει ασθενή συμπεριφορά *p-type* ημιαγωγού η οποία όμως δεν εμφανίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες [63]. Οι διαφοροποιήσεις στις κρυσταλλικές δομές του TiO_2 ευθύνονται για τις

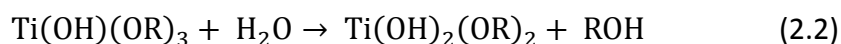
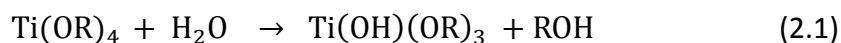
διαφορές των πυκνοτήτων της μάζας και των ενεργειακών χασμάτων τους. Οι τιμές των ενεργειακών χασμάτων κυμαίνονται για το ρουτήλιο στα 3.0 eV και για τον ανατάση και τον μπρουκίτη στα ~3.2 eV [61]. Οι υψηλές σχετικά αυτές τιμές εκφράζουν και την ακτινοβολία η οποία απαιτείται για την ενεργοποίηση των εν λόγω ημιαγωγών στο εγγύς υπεριώδες.

Το TiO_2 είναι ένα έξυπνο υλικό το οποίο συνδυάζοντας τη φωτοκαταλυτική του δράση με την υδροφιλικότητα του αποτελεί τον πλέον ευρέως μελετημένο φωτοκαταλύτη. Η υψηλή φωτο-δραστικότητα του, το χαμηλό κόστος του, η χαμηλή τοξικότητά του, η υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα του καθώς και η μη διαλυτότητα του στο νερό είναι χαρακτηριστικά στα οποία στηρίζεται η σημαντική έρευνα και εφαρμογή του TiO_2 . Ποικιλομορφία νανοδομών του διοξειδίου του τιτανίου, όπως σφαιρικά νανοσωματίδια, νανοσωλήνες, “νανολουλούδια” και νανοϊνες, έχουν ήδη συντεθεί εργαστηριακά μέσω διαφόρων πειραματικών διαδικασιών [64], [65]. Τα νανοϋλικά TiO_2 , λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους (φωτοκαταλυτική δράση και υδροφιλικότητα) βρίσκουν ολοένα και περισσότερες εφαρμογές στους τομείς του περιβάλλοντος και της ενέργειας, όπου επιδεικνύουν αποτελεσματική δράση [66, 67]. Μεταξύ άλλων οι εφαρμογές του TiO_2 επικεντρώνονται: στον αυτό-καθαρισμό (*self-cleaning*) [68, 69], στον καθαρισμό υδατικών και αέριων συστημάτων [70, 73], στην αποστείρωση [74], στη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου [75], στη διάσπαση νερού [76], στα φωτοβολταϊκά συστήματα [77], σε υδρόφιλα-υδρόφοβα υμένια [78–80] και στα συστήματα εκτύπωσης [81], [82].

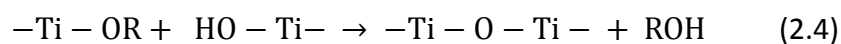
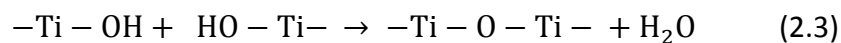
2.3.1 Σύνθεση διοξειδίου του τιτανίου με sol-gel διαδικασία

Όπως ήδη αναφέρθηκε νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου έχουν ήδη συντεθεί μέσω ποικίλων διαδικασιών, οι οποίες επιλέγονται με βάση τις επιθυμητές ιδιότητες των νανοϋλικών. Πιο συγκεκριμένα, οι μέθοδοι, μεταξύ άλλων, οι οποίες έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί είναι: λύματος-πηκτής (*sol-gel*), μικκυλίων και αντιστροφής μικκυλίων, υδροθερμικής, μικροκυμάτων, θερμικής διαλυτόλυσης, άμεσης οξείδωσης, χημικής εναπόθεσης ατμών, φυσικής εναπόθεση ατμών, ηλεκτροαπόθεση και υπερηχητική [65].

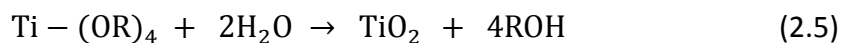
Η εφαρμογή της μεθόδου μετατροπής λύματος (κolloειδούς διαλύματος) σε πηκτή (*sol-gel*) εστιάζεται στον σχηματισμό ανόργανων κεραμικών και πηκτωμάτων υάλων με ευρεία εφαρμογή στην παρασκευή οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης. Η διαδεδομένη εφαρμογή της εν λόγω μεθόδου στηρίζεται στην απλή πειραματική διαδικασία, στο χαμηλό κόστος, στις χαμηλές θερμοκρασίες και στη φιλικότητά της προς το περιβάλλον. Μέσω της διαδικασίας *sol-gel* συντίθενται φωτοκαταλύτες με ομοιογένεια, υψηλή καθαρότητα και με ελεγχόμενη ομοιομορφία [64]. Αρκετοί φωτοκαταλύτες έχουν παραχθεί με τη βοήθεια της *sol-gel* διαδικασίας συμπεριλαμβανομένων των ZrO_2 , $SrTiO_3$, ZnO , WO_3 και TiO_2 . Η διαδικασία *sol-gel* περιλαμβάνει τα κύρια στάδια της υδρολύσεως (*hydrolysis*) και της πολυ-συμπύκνωσης/πολυμερισμού (*poly-condensation/polymerization*), όπου δημιουργούνται νέοι δεσμοί (M-O-M) μεταξύ των μετάλλων, M, σχηματίζοντας τα τελικά οξείδια αυτών. Στην περίπτωση σχηματισμού νανοσωματιδίων TiO_2 , ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιούνται συνήθως αλκοξείδια αυτού όπως είναι το τετρα-ισοπροποξείδιο του τιτανίου και το βουτοξείδιο του τιτανίου. Κατά τη *sol-gel* διαδικασία το αλκοξείδιο αναδεύεται για αρκετό χρονικό διάστημα, παρουσία αλκοόλης, νερού και οξέος, με αποτέλεσμα αρχικά τον σχηματισμό πυκνών και τρισδιάστατων δομών με διασταυρούμενες συνδέσεις (*cross-linked*). Εν συνεχεία, μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού λαμβάνεται το τελικό πήκτωμα TiO_2 [64, 65]. Οι αντιδράσεις οι οποίες που λαμβάνουν χώρα κατά την υδρόλυση του αλκοξειδίου του τιτανίου περιγράφονται με τις χημικές αντιδράσεις (2.1) και (2.1):



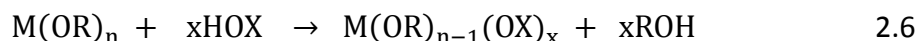
Οι παραπάνω αντιδράσεις συνεχίζονται έως ότου μείνει $TiOH$. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η διαδικασία της πολυ-συμπύκνωσης/πολυμερισμού μέσω των αντιδράσεων (2.3) και (2.4):



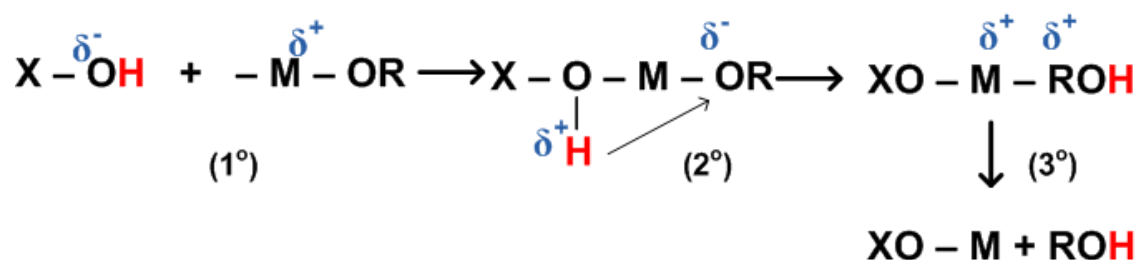
Η συνολική αντίδραση της υδρολύσεως και του πολυμερισμού των αλκοξειδίων του Ti περιγράφεται ως εξής (2.5):



Η δραστηριότητα γενικότερα των αλκοξειδίων του τιτανίου οφείλεται στην ηλεκτροαρνητικότητα των αλκόξυ ομάδων τους αλλά και στην τάση των αλκοξειδίων αυτών να επεκτείνουν τον αριθμό συντάξεως τους, καθιστώντας το αλκοξείδιο επιρρεπή σε πυρηνόφιλη υποκατάσταση (Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή στο Υποκεφάλαιο 6.2). Η χημική αντίδραση μεταξύ ενός αλκοξειδίου μετάλλου και πυρηνόφιλου αντιδραστήριου μπορεί να περιγραφεί με τη χημική εξίσωση (2.6):



όπου M είναι Ti^{4+} και R είναι η ομάδα $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ για την περίπτωση του τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου. Στην περίπτωση που το X είναι οργανική ομάδα R' τότε η αντίδραση αυτή αποτελεί χημική τροποποίηση του αλκοξειδίου, ενώ στις περιπτώσεις όπου X είναι H ή M τότε παρατηρείται υδρόλυση ή πολυμερισμός, αντίστοιχα [83, 84]. Ο μηχανισμός ο οποίος ακολουθείται είναι αυτός της πυρηνόφιλης υποκατάστασης και περιγράφεται στο Σχήμα 2.3. Ο μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης ακολουθεί 3 στάδια: (1) πυρηνόφιλη προσθήκη της ομάδας XOH στο θετικά φορτισμένο μέταλλο, (2) μεταφορά πρωτονίου από το προσβάλλον πυρηνόφιλο στην αποχωρούσα ομάδα και (3) απομάκρυνση της ομάδας.



Σχήμα 2.3: Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης αλκοξειδίου [83].

Το μέγεθος και η τελική μορφολογία των νανοσωματιδίων TiO_2 σχετίζεται άμεσα με τις συνθήκες των εν λόγω αντιδράσεων, όπως: το pH, οι μοριακοί λόγοι των αντιδρώντων (αλκοξειδίου του Ti και νερού), η θερμοκρασία, η παρουσία οργανικών οξέων και ο χρόνος ωρίμανσης [64]. Τα άμεσα σχηματιζόμενα νανοσωματίδια TiO_2 έχουν μικρή πυκνότητα, και μεγάλη ειδική επιφάνεια, είναι θερμοδυναμικά μετασταθή και συνήθως δεν παρουσιάζουν

κρυσταλλικότητα αλλά είναι άμορφα. Μετά τη *sol-gel* διαδικασία, τα σωματίδια ξηραίνονται και εν συνεχεία υπόκεινται σε όπτηση, ούτως ώστε να δημιουργηθούν οι τελικές κρυσταλλικές και φωτοκαταλυτικά δραστικές δομές του TiO_2 [64, 65].

2.3.1.1 Σύνθεση TiO_2 από υδρόλυση του ισοπροποξειδίου του τιτανίου

Στην παρούσα διδακτορική έρευνα εφαρμόστηκε η μέθοδος λύματος-πηκτής (*sol-gel*) για τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου, με πρόδρομη ένωση το (τετρα-)ισοπροποξειδίο του τιτανίου $[\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ (titanium tetra-isopropoxide, TTIP). Η *sol-gel* διαδικασία του εν λόγω αλκοξειδίου του τιτανίου ακολουθεί τις βασικές αντιδράσεις υδρολύσεως και πολυμερισμού (2.1-2.4), οι οποίες αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Η δραστικότητα του τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου είναι αρκετά υψηλή και η άμεση αντίδρασή του με το νερό, έχει ως αποτέλεσμα τη βίαιη καταβύθιση του υδροξειδίου του τιτανίου ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) και σχηματισμό μεγάλου μεγέθους νανοσωματιδίων με ανομοιομορφή και κακή ποιότητας μορφή πηκτωμάτων [85, 86].

Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης 2.3 και 2.4 ακολουθούν διαφορετικούς μηχανισμούς πολυμερισμού, οι οποίοι τελικά καθορίζουν και την τελική δομή των πηκτωμάτων [84, 85, 87]. Πιο συγκεκριμένα, οι μηχανισμοί που κάθε φορά λαμβάνουν χώρα βασίζονται στα αντιδρώντα, τα οποία εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από την αρχική ποσότητα του νερού. Η παρουσία μικρής ποσότητας νερού έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη ταχύτητα υδρολύσεως του αλκοξειδίου και τελικά συμπύκνωση μέσω της αντίδρασης 2.4. Λόγω του ότι το Ti συνδέεται με έξι άτομα O, δημιουργούνται δεσμοί Ti-O-Ti τρισδιάστατης πολυμερικής δομής με πολύ συνεκτική δομή. Η έναρξη της υδρολύσεως σε υδατικό διάλυμα μεγαλύτερης ποσότητας νερού ευνοεί τον άμεσο σχηματισμό $\text{Ti}(\text{OH})_4$ επιφέροντας μείωση της συνεισφοράς της αντίδρασης συμπύκνωσης 2.4 στην τελική δομή, ενώ ταυτόχρονα ενισχύεται η αντίδραση συμπύκνωσης 2.3. Ως άμεση συνέπεια της κύριας δράσης της αντίδρασης 2.3 είναι ο σχηματισμός δεσμών Ti-O-Ti, χαλαρής συνεκτικότητας και ανομοιομορφίας με αποτέλεσμα τον περιορισμό σχηματισμού τρισδιάστατου πολυμερούς. Τέλος, η πολύ μεγάλη ποσότητα νερού

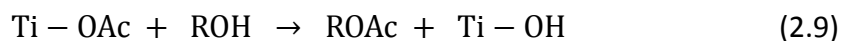
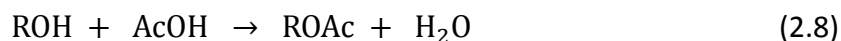
συνεισφέρει, όπως ήδη αναφέρθηκε, στον σχηματισμό $\text{Ti}(\text{OH})_4$ αλλά ταυτόχρονα συμμετέχει στην ενυδάτωση οπότε ενισχύεται ο σχηματισμός μεγάλων συσσωματωμάτων [85, 87].

Όπως διαφαίνεται, ο έλεγχος της ταχύτητας υδρολύσεως του αλκοξειδίου του Ti κρίνεται απαραίτητος τόσο για τον σχηματισμό ομοιόμορφων πηκτωμάτων όσο και για την ομοιογενή ανάμιξη με άλλα αλκοξείδια (όπως Si). Εδώ αξίζει να τονιστεί ότι η ταχύτητα υδρολύσεως των αλκοξειδίων του Ti είναι πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με εκείνη των αλκοξειδίων του Si, όπως θα παρουσιαστεί στο Υποκεφάλαιο 6.2.2.

Με σκοπό την ελεγχόμενη υδρόλυση του TTIP ακολουθούνται διάφορες μέθοδοι ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες. Έλεγχος της υδρολύσεως μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο αντιστρόφων μικκυλίων [86, 88], αλλά και με την προσθήκη κατάλληλων χημικών πρόσθετων όπως οργανικά οξέα, σταθεροποιητικά μέσα, επιφανειοδραστικές ουσίες και Χημικά Πρόσθετα Ελέγχου Ξήρανσης (*Drying Control Chemical Additives, DCCA*) [86, 87, 89–91].

Η χημική τροποποίηση του αλκοξειδίου του τιτανίου με οργανικά οξέα αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο ελέγχου της υδρολύσεως τους και συγκεκριμένα οξέα όπως το οξικό οξύ, προπανοϊκό οξύ, βουτανοϊκό οξύ και μυριστικό οξύ έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί. Η χημική τροποποίηση των αλκοξειδίων ακολουθεί τον μηχανισμό της πυρηνόφιλης υποκατάστασης (Σχήμα 2.3) όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα.

Η χημική τροποποίηση του τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου με οξικό οξύ (AcOH) θεωρείται ότι ακολουθεί τις χημικές αντιδράσεις (2.7) έως (2.10):



όπου R είναι η ομάδα $-(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)$ και για λόγους συντομίας στις παραπάνω αντιδράσεις αναφέρεται η μία ομάδα από τις τέσσερεις [86, 92]. Λαμβάνοντας υπόψη όλες τις προαναφερθείσες χημικές αντιδράσεις τεκμηριώνεται η δράση του οξικού οξέος ως μέσο

ελέγχου της υδρολύσεως του αλκοξειδίου του τιτανίου: δηλ. δεσμεύοντας το περιορίζει την υδρόλυση και αυξάνει τον χρόνο πολυμερισμού του. Επίσης, μέσω της εστεροποίησης η οποία λαμβάνει χώρα μέσα από την αντίδραση του οξέος με την αλκοόλη (χημική αντίδραση 2.8) παράγεται μικρή ποσότητα νερού η οποία είναι ικανή να υδρολύσει περαιτέρω το αλκοξείδιο. Εκτιμάται ότι αντίστοιχος είναι και ο μηχανισμός δράσης του οξαλικού οξέος ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), το οποίο χρησιμοποιήθηκε τόσο ως καταλύτης όσο και ως χημικός τροποποιητής του τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου στην παρούσα διατριβή [93].

2.4 Φωτοκαταλυτική δράση διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2)

Το διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί έναν *n-type* ημιαγωγό και θεωρείται από τους πιο ευρέως μελετημένους ημιαγωγούς. Η φωτοκαταλυτική του δράση ενεργοποιείται με την επίδραση ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος και αναλόγου με το ενεργειακό του χάσμα. Πληθώρα βιβλιογραφικών μελετών περιγράφουν το μηχανισμό της δράσης του TiO_2 με σκοπό την πλήρη κατανόηση αυτού, ώστε με περαιτέρω επεμβάσεις να επιτυγχάνεται η ενίσχυσή του. Η ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 περιλαμβάνει τόσο τον περιορισμό της επανασύνδεσης των φωτο-παραγόμενων ιόντων (ηλεκτρονίων και οπών) όσο και την επέκταση της δράσης αυτής ακόμα και στην ορατή περιοχή της ηλιακής ακτινοβολίας. Στα παρακάτω Υποκεφάλαια παρουσιάζεται ο μηχανισμός δράσης της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας καθώς και οι τρόποι ενίσχυσης αυτής.

2.4.1 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής δράσης TiO_2

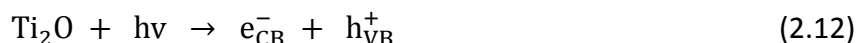
Ορόσημο της φωτοκάλυσης αποτελεί η μελέτη από τους Fujishima και Honda το 1972 για τη διάσπαση του νερού χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο ανόδου TiO_2 και Pt ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, εισάγοντας τις έννοιες της απορρόφησης ακτινοβολίας από το TiO_2 και τη δημιουργία ηλεκτρονίων και οπών [94]. Σημαντική επίσης είναι και η συμβολή των Frank και Bard όπου έρευνα τους το 1977 αφορούσε στην εφαρμογή του TiO_2 ως μέσω αποκατάστασης

οργανικών περιβαλλοντικών ρύπων με μείωση των CN^- στο νερό, αποτελώντας επίσης ορόσημο για τη μετέπειτα έρευνα σε αυτό το πεδίο [61].

Το διοξείδιο του τιτανίου, όπως ήδη αναφέρθηκε, αποτελεί έναν *n-type* ημιαγωγό, ο οποίος απαιτεί απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (μήκους κύματος λ) μεγαλύτερης ή ίσης ενέργειας με το ενεργειακό του χάσμα (E_g) ώστε να επιτευχθεί διέγερση των ηλεκτρονίων του στη ζώνη αγωγιμότητας, σύμφωνα και με την εξίσωση (2.11):

$$\lambda \text{ (nm)} = \frac{h\nu}{E_g} \quad (2.11)$$

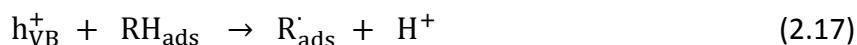
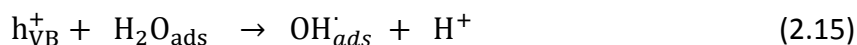
όπου h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα ακτινοβολίας. Άμεση συνέπεια της φωτοδιέγερσης του TiO_2 αποτελεί η δημιουργία ζευγών: ηλεκτρονίων (e^-) και οπών (h^+), στα οποία και οφείλεται η αξιοσημείωτη φωτοκαταλυτική ιδιότητα του εν λόγω ημιαγωγού. Πιο συγκεκριμένα, με την απορρόφηση ακτινοβολίας, e^- τα οποία βρίσκονται στο υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο ζώνης σθένους (*Valance Band, VB*) μεταπηδούν στη χαμηλότερη ενεργειακά άδεια ζώνη αγωγιμότητας (*Conduction Band, CB*) δημιουργώντας μία ισοδύναμη θέση αντιθέτου φορτίου στη πρώτη ζώνη, τη λεγόμενη οπή, h^+ , όπως περιγράφεται με τη χημική αντίδραση (2.12) [61, 95].



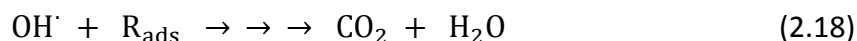
Εν συνεχεία, τα δημιουργούμενα e_{CB}^- και h_{VB}^+ είτε επανασυνδέονται (χημική αντίδραση 2.13) εντός μερικών νανοδευτερολέπτων εκλύοντας θερμότητα, είτε συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με προσροφημένα, στην επιφάνεια του TiO_2 , μόρια.



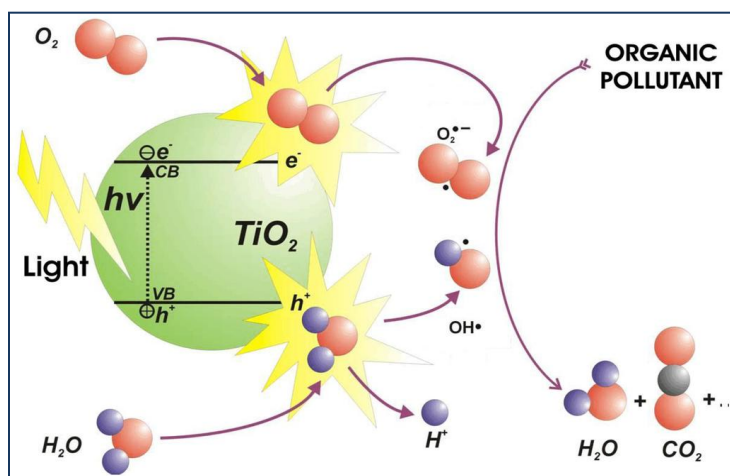
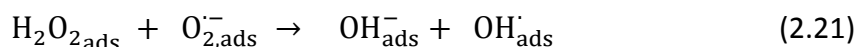
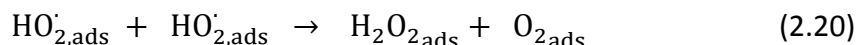
Η έναρξη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων απαιτεί αρχικά την προσρόφηση μορίων (O_2 , H_2O και ρύπων) στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη TiO_2 . Το οργανικό μόριο R προσροφάται από ενεργό κέντρο του TiO_2 (R_{ads}) και είναι διαθέσιμο για τη συμμετοχή του στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Αρχικά τα e_{CB}^- αντιδρούν με προσροφημένα μόρια $O_{2,ads}$ σχηματίζοντας υπεροξειδικές ρίζες (O_2^-) (χημική αντίδραση (2.14)). Ταυτόχρονα, οι h_{VB}^+ αντιδρούν με τα προσροφημένα μόρια και ιόντα: H_2O_{ads} , OH_{ads}^- και R_{ads} , σύμφωνα με τις αντιδράσεις (2.15)-(2.17):



Όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις (2.15)-(2.16), οι δημιουργούμενες σπές h_{VB}^+ οξειδώνουν το H_2O_{ads} και τα ιόντα OH_{ads}^- παράγοντας ρίζες OH^\cdot οι οποίες κατατάσσονται στα ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Οι υδροξυλικές ρίζες στη συνέχεια οξειδώνουν τα προσροφημένα οργανικά μόρια παράγοντας CO_2 και H_2O (χημική αντίδραση 2.18). Ταυτόχρονα όμως, οι σπές h_{VB}^+ είναι ικανές και άμεσα να οξειδώσουν τα προσροφημένα οργανικά μόρια (2.17).



Συγχρόνως, οι υπεροξειδικές ρίζες (O_2^-) προερχόμενες από τη χημική αντίδραση (2.14) αντιδρούν με κατιόντα H^+ παράγοντας υδροπεροξειδικές ρίζες ($HO_{2,ads}^\cdot$) (χημική αντίδραση 2.19). Οι εν λόγω ρίζες συνεισφέρουν στην αλληλουχία των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων παράγοντας το ισχυρό οξειδωτικό μέσο H_2O_2 (χημικές αντιδράσεις 2.20 και 2.21).



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 [96].

Συμπερασματικά οι προαναφερόμενες αντιδράσεις δύνανται να ομαδοποιηθούν σε τρία κύρια βήματα: (1) προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων, (2) πραγματοποίηση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στην επιφάνεια και (3) απομάκρυνση των τελικών προϊόντων (Σχήμα 2.4).

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η κρυσταλλική δομή ανατάση TiO_2 επιδεικνύει μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με τις δομές ρουτηλίου και μπρουκίτη αλλά και του άμορφου TiO_2 . Οι διαφορές στην πυκνότητα των δομών τους, στη μορφολογία των ζωνών τους, στην πυκνότητα και θέση των φωτο-δραστικών τους φορτίων αποτελούν τους κύριους λόγους της διαφοροποίησης της φωτοκαταλυτικής δράσης των δομών του TiO_2 . Σημαντικός παράγοντας για τη μειωμένη φωτοκαταλυτική δράση αποτελεί η αυξημένη τάση για επανασύνδεση των e_{CB}^- με τα h_{VB}^+ , κάτι το οποίο παρουσιάζεται έντονα τόσο στις περιπτώσεις του ρουτηλίου και μπρουκίτη όσο και στην περίπτωση του άμορφου TiO_2 . Πρόσφατη έρευνα απέδειξε ότι η κρυσταλλική δομή ανατάση αποτελεί έναν ημιαγωγό έμμεσου ενεργειακού χάσματος ενώ το ρουτήλιο και ο μπρουκίτης χαρακτηρίζονται ως άμεσοι ημιαγωγοί (Υποκεφάλαιο 2.2) [97]. Ο έμμεσος ημιαγωγός TiO_2 με δομή ανατάση δείχνει μεγαλύτερο χρόνο ζωής διεγερμένων e_{CB}^- και δημιουργούμενων h_{VB}^+ συγκριτικά με τους άμεσους ημιαγωγούς ρουτηλίου και μπρουκίτη. Στην περίπτωση του ανατάση η άμεση επαναφορά στην περίπτωση των e_{CB}^- στη ζώνη σθένους (VB) είναι πολύ περιορισμένη. Επιπρόσθετα, η δομή του ανατάση παρουσιάζει ηπιότερη μέση φωτο-δραστική μάζα e^- και h^+ συγκριτικά με τις άλλες δύο δομές. Η ήπια αυτή δραστική μάζα οδηγεί σε μεγαλύτερη ταχύτητα μετανάστευσης ηλεκτρονίων και οπών από το εσωτερικό των σωματιδίων στην επιφάνεια τους, με αποτέλεσμα να περιορίζεται και η επανασύνδεση τους [97]. Συνδυασμός δράσης ρουτηλίου και ανατάση έχει να επιδείξει τη μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δράση. Πιθανή εξήγηση για αυτόν το αποτελεσματικό συνδυασμό είναι η δράση του ρουτηλίου ως *συλλέκτη* των φωτο-παραγόμενων ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση. Θεωρείται ότι η επαφή των δύο αυτών κρυσταλλικών δομών επιφέρει καλύτερο τελικά διαχωρισμό των φωτο-παραγόμενων ιόντων με αποτέλεσμα και την επιβράδυνση της επανασύνδεσης τους [61]. Η ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δράσης του ημιαγωγού TiO_2 , η οποία περιγράφεται στην επόμενη ενότητα, βασίζεται κατά κύριο λόγο στον περιορισμό της επανασύνδεσης

ηλεκτρονίων και οπών αλλά και στην επέκταση της φωτοκαταλυτικής δράσης στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

2.4.2 Ενίσχυση φωτοκαταλυτικής δράσης TiO_2

Η ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής ιδιότητας του TiO_2 έγκειται σε επέμβαση στον μηχανισμό φωτοκατάλυσης με απώτερο στόχο την αύξηση της δραστηριότητάς του και τη διεύρυνση των εφαρμογών του. Οι επεμβάσεις αυτές αφορούν: (α) στον περιορισμό του ρυθμού επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και οπών μέσω παρουσίας χημικών μέσων και (β) στην επέκταση της δραστηριότητας του φωτοκαταλύτη στην ορατή περιοχή του φάσματος (*Visible Light Active, VLA*). Γενικότερα, πολλές είναι οι στρατηγικές οι οποίες έχουν ακολουθηθεί για την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δράσης του ημιαγωγού TiO_2 . Οι στρατηγικές αυτές περιλαμβάνουν είτε μορφολογικές τροποποιήσεις του καταλύτη, αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια και το πορώδες του, είτε χημικές ή φυσικές τροποποιήσεις με ενσωμάτωση χημικών πρόσθετων στη δομή του [61, 98]. Παρακάτω αναπτύσσονται εν συντομία οι δυνατότητες ενίσχυσης της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 .

2.4.2.1 Περιορισμός επανασύνδεσης φωτο-παραγόμενων ιόντων

Η γρήγορη επανασύνδεση (*recombination*) των φωτο-παραγόμενων ιόντων αποτελεί τον κύριο περιορισμό φωτοκαταλυτικής δράσης των ημιαγωγών. Η επανασύνδεση αυτή λαμβάνει χώρα όταν τα e_{CB}^- επανέρχονται στη ζώνη σθένους, χωρίς να έχει προηγηθεί αντίδραση με τα προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια (χημική αντίδραση 2.14), ελευθερώνοντας κάποιες φορές ενέργεια υπό μορφή θερμότητας ή ακτινοβολίας [61, 98]. Τυχόν ακαθαρσίες αλλά και ατέλειες των δομών συνεισφέρουν στην επανασύνδεση αυτή η οποία εξελίσσεται είτε στην επιφάνεια του καταλύτη, είτε σε όλον το όγκο του. Μελέτη των χρόνων επανασύνδεσης των ιόντων έδειξε ότι, για την κρυσταλλική δομή του ανατάση ο χρόνος ζωής των e_{CB}^- είναι της τάξεως των ms, ενώ για το ρουτήλιο περίπου 24 ns, επίσης η εξάντληση των h_{VB}^+ είναι της τάξεως των ns και στις δύο δομές [99].

Ο περιορισμός της επανασύνδεσης των ιόντων πραγματοποιείται τόσο με νόθευση του καταλύτη (*doping*) με μέταλλα ή αμέταλλα όσο και με την προσθήκη χημικών μέσων. Ο βασικός ρόλος των χημικών αυτών μέσων είναι η δέσμευση των εκάστοτε φωτο-παραγόμενων h_{VB}^+ και ονομάζονται “συλλέκτες” οπών (*hole scavengers*) ή δότες ηλεκτρονίων (*electron donors*). Στην επόμενη ενότητα αναφέρονται οι δυνατές νοθεύσεις του TiO_2 με σκοπό την επιβράδυνση της επανασύνδεσης αλλά και την επέκταση της δραστηριότητας στην ορατή περιοχή. Χημικά πρόσθετα όπως το οξαλικό οξύ, η ισοπροπανόλη, το φορμικό οξύ, η μεθανόλη, η γλυκερόλη, η αιθυλένογλυκόλη και το ιωδιούχο κάλιο είναι μεταξύ άλλων ενώσεις οι οποίες δεσμεύουν τις φωτο-παραγόμενες οπές αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο, όπως ήδη αναφέρθηκε, τον χρόνο ζωής των ηλεκτρονίων [100, 101]. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή ως “συλλέκτης” οπών χρησιμοποιήθηκε το οξαλικό οξύ ($H_2C_2O_4$). Το οξαλικό οξύ το οποίο είναι ένας ισχυρός δισχιδής υποκαταστάτης προσροφάται αποτελεσματικά στην επιφάνεια του TiO_2 και δεσμεύει τις h_{VB}^+ . Το οξαλικό οξύ τόσο μέσω της αντίδρασης με τις οπές, όσο και με τη συμμετοχή των προϊόντων της εν λόγω αντίδρασης, συνεισφέρει αποτελεσματικά στην ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δράσης του διοξειδίου του τιτανίου [100, 102–104]. Στο Υποκεφάλαιο 6.12 παρουσιάζεται λεπτομερέστερα η συμμετοχή του οξαλικού οξέος στη φωτοκαταλυτική διαδικασία.

2.4.2.2 Ενίσχυση δραστηριότητας TiO_2 στην ορατή περιοχή

Η ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δράσης του ημιαγωγού TiO_2 στην περιοχή του ορατού φάσματος βασίζεται είτε στη χημική του νόθευση με: μέταλλα, αμέταλλα, είτε στη συνεργειακή δράση δύο ημιαγωγών. Τα νοθευμένα σωματίδια TiO_2 (*doped- TiO_2*) απορροφούν στην ορατή περιοχή και μάλιστα επιδεικνύουν και αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση. Με αποτέλεσμα τα *doped- TiO_2* σωματίδια να καθίστανται κατάλληλα σε πολυάριθμες εφαρμογές, όπως στην περιβαλλοντική απορρύπανση, παραγωγή καυσίμων, φωτοβολταϊκά συστήματα. Πληθώρα διαφορετικών χημικών διαδικασιών έχουν ήδη εφαρμοστεί για τη νόθευση (*doping*) νανοσωματιδίων TiO_2 , με μέταλλα και αμέταλλα, με σκοπό την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής

τους δράσης απέναντι σε οργανικούς ρύπους και διάσπαση νερού υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

Νόθευση με μέταλλα (*metal doping*)

Μέταλλα όπως Fe, Cu, Co, Ni, Cr, V, Mn, Mo, Nb, W, Ru, Pt and Au έχουν χρησιμοποιηθεί για νόθευση του TiO_2 [61, 98]. Η ενσωμάτωση των μετάλλων αυτών εντός του κρυσταλλικού πλέγματος του TiO_2 έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων ενεργειακών επιπέδων μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, επιφέροντας έτσι μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης στην ορατή περιοχή. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, συνήθως, εξαρτάται από τη φύση και τη συγκέντρωση του μέσου νόθευσης. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η μείωση του ενεργειακού χάσματος δεν συνοδεύεται πάντα από ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, λόγω του ότι τα μέταλλα δεν ενσωματώνονται μέσα στη δομή του TiO_2 . Εντούτοις, τα doped- TiO_2 εμφανίζουν μειονεκτήματα όπως: η μη θερμική σταθερότητα και η λειτουργία των νοθευμένων μετάλλων ως ενεργών κέντρων επανασύνδεσης φωτο-παραγόμενων ιόντων με αποτέλεσμα μείωση του κβαντικού φορτίου και κατ' επέκταση περιορισμό της φωτοκαταλυτικής δράσης. Τα τελευταία χρόνια επιδιώκεται η ενσωμάτωση στο TiO_2 κατιόντων τιτανίου, Ti^{3+} , γνωστό και ως αυτο-νόθευση (*self-doped TiO_2*) αποκλείοντας έτσι σε μεγάλο ποσοστό την επανασύνδεση των ιόντων [98].

Νόθευση με αμέταλλα (*non metal doping*)

Σημαντική όμως είναι και η συμβολή των αμετάλλων, ενδεχομένως μέσω αντικατάστασης οξυγόνου, ως μέσων νόθευσης του TiO_2 , τα οποία επίσης υπόσχονται ενισχυμένες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες στην ορατή περιοχή. Το άζωτο εμφανίζεται ως το πλέον ευρέως διαδεδομένο αμέταλλο νόθευσης του TiO_2 , λόγω του παρόμοιου μεγέθους με το οξυγόνο, της μικρής ενέργειας ιονισμού του και της υψηλής σταθερότητας του. Αμέταλλα όπως B, C, F, S και P έχουν χρησιμοποιηθεί ως τροποποιητές του ημιαγωγού [61, 98]. Η παρουσία του F δεν μετατοπίζει το φάσμα απορρόφησης του ημιαγωγού αλλά ενισχύει τον διαχωρισμό των φορτίων και τη φωτοεπαγόμενη διαδικασία, λόγω της εμφάνισης υψηλής ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ F^- και Ti^{4+} . Ενσωμάτωση του F εντός του κρυσταλλικού

πλέγματος έχει δείξει ότι βελτιώνει επίσης και τη μετατροπή του ανατάση σε ρουτήλιο. Η νόθευση με αμέταλλα “στενεύει” δραστικά το ενεργειακό χάσμα λόγω αλλαγών στο κρυσταλλικό πλέγμα και δημιουργεί επιπρόσθετες “παγίδες” εντός του χάσματος [61].

Νόθευση με συνεργασία αμετάλλων (non-metal co-doping)

Με σκοπό την περαιτέρω βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δράσης ακόμα και υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας στην περιοχή του ορατού, πραγματοποιούνται χημικές τροποποιήσεις του φωτοκαταλύτη TiO_2 με νόθευση δύο διαφορετικών αμετάλλων (*co-doping*). Μελέτες έχουν δείξει ότι τα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα με διπλή νόθευση επιδεικνύουν βελτιωμένες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες συγκριτικά με τη μονή νόθευση. Η διαφορά αυτή έγκειται στη συνεργειακή δράση μεταξύ των στοιχείων νόθευσης, με αποτέλεσμα να μετατοπίζεται το φάσμα απορρόφησης, αλλά και να διευκολύνεται ο διαχωρισμός των φωτο-παραγόμενων ιόντων. Αμέταλλα όπως, N, C, S, P προσφέρουν επιπρόσθετες ενεργειακές ζώνες, χαμηλότερες ενεργειακά από την αντίστοιχη ζώνη αγωγιμότητας και πάνω από τη ζώνη σθένους, με αποτελέσματα να ενισχύουν τη φωτοκαταλυτική δράση. Στην περίπτωση όπου συνυπάρχουν δύο διαφορετικά αμέταλλα δημιουργούνται επιπλέον ενεργειακές στάθμες με τη συνεισφορά των 2p τροχιακών τους. Η διπλή νόθευση TiO_2 με C και N έδειξε πολύ σημαντική αύξηση στη φωτοκαταλυτική δράση. Επίσης, και η παρουσία B με N φαίνεται να αποτελεί έναν αποτελεσματικό συνδυασμό ενίσχυσης της δράσης του TiO_2 [61, 98].

Νόθευση με εναπόθεση μετάλλων (deposition of metals)

Εναπόθεση μετάλλων όπως Ag, Au, Pt και Pd στην επιφάνεια του TiO_2 ενισχύει την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στην ορατή περιοχή του φάσματος προωθώντας τη διεπιφανειακή μεταφορά των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια την επιβράδυνση της επανασύνδεσης των ιόντων. Μελέτη έδειξε ότι η εναπόθεση Pt λειτουργεί σαν παγίδα φωτο-παραγόμενων ηλεκτρονίων αυξάνοντας την ταχύτητα μεταφοράς τους στη διεπιφάνεια. Χαρακτηριστική επίσης είναι και η δράση του τροποποιημένου TiO_2 με Ag, όπου πραγματοποιούνται αντιστρεπτές φωτο-εναλλαγές της οξειδωτικής κατάστασης του Ag. Ειδικότερα, οξείδωση του Ag ($\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+$) στην επιφάνεια του TiO_2 υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας επιφέρει αντίθετη ροή ηλεκτρονίων από τον Ag στον ημιαγωγό [61].

Ευαισθητοποίηση με χρωστικές ουσίες (dye sensitization)

Η ευαισθητοποίηση με χρωστικές ουσίες έχει μελετηθεί και θεωρείται ως τον πιο αποτελεσματικό τρόπο φωτο-απόκρισης του TiO_2 στην ορατή περιοχή του φάσματος. Αυτού του τύπου οι τροποποιήσεις εκμεταλλεύονται τη φωτοχημική συμπεριφορά συγκεκριμένων χημικών ουσιών. Ο μηχανισμός δράσης τους στηρίζεται στη διέγερση ηλεκτρονίων των χρωστικών από τα υψηλότερα κατειλημμένα τροχιακά (HOMO) προς τα χαμηλότερα μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (LUMO), εάν αυτά βρίσκονται ενεργειακά χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Εν συνεχεία, τα διεγερμένα μόρια χρωστικών μεταφέρουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , και αυτά μετατρέπονται σε κατιοντικές ρίζες. Σε αυτή την περίπτωση το TiO_2 λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων στην επιφάνειά του, χωρίς όμως να έχει υποστεί διέγερση, ενώ η ζώνη σθένους του παραμένει ανεπηρέαστη. Τα μεταφερόμενα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το O_2 και προωθούν την έναρξη της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Η μελέτη της μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των διεπιφανειών αποτελεί το κύριο ενδιαφέρον αυτού του είδους των υλικών. Η μεταφορά αυτή πραγματοποιείται πολύ γρήγορα και εξαρτάται από τη φύση των χρωστικών και του ημιαγωγού αλλά και τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση [61].

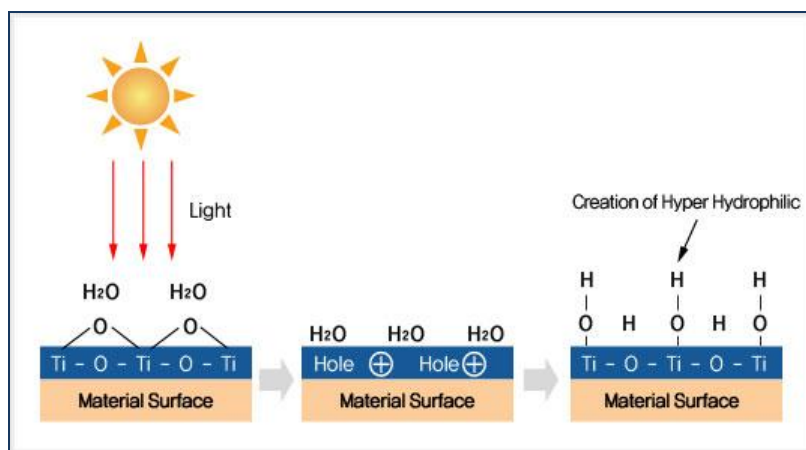
Συνδυασμός ημιαγωγών (coupled semiconductors)

Πολλές προσπάθειες έχουν ήδη πραγματοποιηθεί με σκοπό τη σύνθεση ενισχυμένων φωτοκαταλυτών με τη συμβολή δύο διαφορετικών ημιαγωγών όπως ZnO/TiO_2 , CdS/TiO_2 , και $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ [61]. Ο συνδυασμός δύο ημιαγωγών προσφέρει σημαντική ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 , λόγω περιορισμού της επανασύνδεσης των φωτο-παραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών και βρίσκουν ήδη εφαρμογές στη διάσπαση νερού και οργανικών ρύπων αλλά και σε φωτοβολταϊκά συστήματα. Επίσης, αυτά τα υλικά θεωρούνται ελπιδοφόρα για υψηλή απόδοση φωτοκαταλυτικών συστημάτων ακόμα και στην ορατή περιοχή. Με τον συνδυασμό δύο ημιαγωγών, λόγω της συνεργειακής δράσης τους, ξεπερνιούνται μειονεκτήματα των αυτόνομων ημιαγωγών όπως αυτό της φωτοσταθερότητας.

2.5 Υδροφιλικότητα διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2)

Σημαντικό χαρακτηριστικό του διοξειδίου του τιτανίου είναι η ικανότητα του να παρουσιάζει δύο διακριτά αλλά εξίσου σημαντικά φαινόμενα: (α) της φωτοκατάλυσης, η οποία περιγράφηκε στο Υποκεφάλαιο 2.4 και αποσκοπεί στη διάσπαση οργανικών ουσιών και (β) της υψηλής υδροφιλικότητας του.

Η ιδιότητα της υδροφιλικότητας επιφανειών TiO_2 ανακαλύφθηκε τυχαία στο TOTO Inc, το 1995, όπου διαπιστώθηκε ότι υμένια TiO_2 τα οποία περιείχαν μικρή ποσότητα σωματιδίων SiO_2 απέκτησαν υπερυδρόφιλες ιδιότητες μετά την ακτινοβολήση της επιφάνειάς τους με υπεριώδη ακτινοβολία [105]. Ακόμα και σε αυτές τις περιπτώσεις ουσιαστικό ρόλο διαδραματίζουν τα φωτο-παραγόμενα ηλεκτρόνια (e^-) και οι οπές (h^+) αλλά με διαφορετικό τρόπο από την φωτοκατάλυση. Τα e^- ανάγουν τα κατιόντα Ti(IV) στην οξειδωτική κατάσταση Ti(III) και αντίστοιχα τα h^+ οξειδώνουν τα ανιόντα O^{2-} . Αποτέλεσμα της οξείδωσης αυτής είναι η απομάκρυνση ατόμων οξυγόνου και η δημιουργία κενών θέσεων, οι οποίες καταλαμβάνονται από μόρια νερού και ομάδες OH^- με άμεση συνέπεια την εμφάνιση υδροφιλικότητας (Σχήμα 2.5). Όσο περισσότερο χρονικό διάστημα η επιφάνεια ακτινοβολείται με UV ακτινοβολία τόσο μικρότερες γωνίες επαφής μεταξύ των μορίων του νερού και της επιφάνειας δημιουργούνται. Η μικρή γωνία επαφής συνεπάγεται την πλήρη διασπορά του νερού στην επιφάνεια χωρίς να σχηματίζονται σταγόνες.



Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση φαινομένου υδροφιλικότητας του TiO_2 [106].

Η υδροφιλικότητα του διοξειδίου του τιτανίου δίνει τη δυνατότητα να εφαρμόζεται ως αυτό-καθαριζόμενο υλικό σε επιφάνειες όπως παράθυρα, ηλιακά συστήματα στα οποία είναι εφικτός ο φωτισμός τους. Καθαρές και “μη θολωμένες” (*anti-fogging*) επιφάνειες επιτυγχάνονται με τον συνδυασμό της υδροφιλικότητας των επιφανειών και τη φωτοκαταλυτική διάσπαση των οργανικών ουσιών [105].

2.6 Χρήσεις TiO_2 σε προστατευτικά υλικά δόμησης

Η εφαρμογή του φωτοκαταλύτη TiO_2 σε συνδυασμό με τα υλικά δόμησης ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του 1990. Τόσο οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες όσο και οι χαρακτηριστικές ιδιότητες της δομής του TiO_2 , παρέχουν ευελιξία και δυνατότητα εφαρμογής του σε εξωτερικούς και εσωτερικούς χώρους αρχιτεκτονικών και σύγχρονων κατασκευών. Ειδικότερα, εφαρμόζεται ως πρόσθετο υλικό τσιμεντοκονιαμάτων, συμβατών οικολογικών κονιαμάτων, κεραμικών υλικών, πλακιδίων πεζοδρομίου, υάλινων κατασκευών αλλά και ως αποτελεσματικό πρόσθετο συστατικό πλαστικών υλικών [107].

Η εφαρμογή του νανο- TiO_2 σε τσιμεντοκονιάματα και ασβεστοκονιάματα πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια παρασκευής τους προσδίδοντας τους έτσι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες και αύξηση μηχανικών αντοχών [24, 25, 108]. Στην περίπτωση των ασβεστοκονιαμάτων επιβεβαιώθηκε επιπρόσθετο όφελος από την ενσωμάτωση της νανοτιτανίας στην ενίσχυση της ενανθράκωσης και στη δημιουργία υδραυλικών φάσεων [25]. Σημαντική είναι η εφαρμογή της τιτανίας ως μέσο ενίσχυσης της ενανθράκωσης συμβατού και οικολογικού κονιάματος συγκόλλησης το οποίο εφαρμόζεται από τον τομέα συντήρησης της ΥΣΜΑ (Υπηρεσία Συντήρησης Μνημείων Ακρόπολης) [109]. Εντούτοις, περιορισμένες είναι οι εφαρμογές του TiO_2 ως υλικό προσόψεων μνημειακών και σύγχρονων κατασκευών γιατί σε αυτές τις περιπτώσεις ο φωτοκαταλύτης δεν είναι δυνατόν να προστεθεί στο εσωτερικό των ήδη τοποθετημένων υλικών δόμησης [42, 110, 111]. Επίσης, σημαντικός περιοριστικός παράγοντας της εφαρμογής του TiO_2 ως προστατευτικό υλικό δόμησης είναι οι χρωματικές αλλοιώσεις των υποστρωμάτων που είναι δυνατόν να προκύψουν, λόγω του έντονου χαρακτηριστικού άσπρου χρώματος του. Ταυτόχρονα ανασταλτικός παράγοντας της

εφαρμογής των υλικών αυτών θεωρούνται και οι διαφορετικές συνθήκες ανάπτυξης και επιτόπιας εφαρμογής. Επίσης, στις τελευταίες εφαρμογές δεν υπάρχει δυνατότητα θέρμανσης ή επιτάχυνσης/επιβράδυνσης εξάτμισης διαλυτών. Για αυτό τον λόγο προτιμώνται υλικά: (α) των οποίων η βιομηχανική σύνθεση θα είναι χαμηλού κόστους και χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης, (β) των οποίων η εφαρμογή δεν θα απαιτεί ιδιαίτερες διαδικασίες, όπως π.χ. θέρμανση και (γ) τα οποία θα επηρεάζουν στο ελάχιστο δυνατόν τις χρωματικές παραμέτρους των υποστρωμάτων.

Ο αριθμός βιβλιογραφικών αναφορών εφαρμογής του διοξειδίου του τιτανίου σε δομικά υλικά είναι, όπως ήδη αναφέρθηκε, σχετικά περιορισμένος. Αλλά τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ανοδική πορεία λόγω των ενδιαφέροντων αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την αποτίμηση των εφαρμογών τους. Ειδικότερα, διασπορές διοξειδίου του τιτανίου σε νερό και συνδυασμένο με ακρυλικά πολυμερή εμπορικών προϊόντων αλλά και διαλύματα τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου έχουν δοκιμαστεί ως προς τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες σε δομικά υλικά [112–115]. Κύριο όμως μειονέκτημα αυτών των εφαρμογών αποτελεί η εύκολη απομάκρυνση/αποσυγκόλληση τους από την επιφάνεια των υποστρωμάτων. Μια εναλλακτική προσέγγιση εφαρμογής υλικών τιτανίας αποτελεί η αρχική ενσωμάτωση έτοιμων νανοσωματιδίων TiO_2 σε διάλυμα πυριτικών ολιγομερών παρουσία της επιφανειοδραστικής ουσίας n-οκτυλαμίνης [110]. Αποτέλεσμα αυτής της μελέτης είναι ο σχηματισμός μεσοπορώδους πυριτικού υλικού με ενσωματωμένα νανοσωματίδια TiO_2 απαλλαγμένο από ρωγμές και κατάλληλο για εφαρμογές σε λίθινα υποστρώματα. Όπως θα αναφερθεί και στο Υποκεφάλαιο 3.3 ένας επίσης διαδεδομένος τρόπος ενσωμάτωσης TiO_2 σε πυριτική μήτρα βασίζεται στην ανάμειξη αλκοξειδίων Ti και Si.

3^ο Κεφάλαιο

*Νανοϋλικά $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$
συντήρησης μνημείων και
κτιρίων*

Νανοϋλικά $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ συντήρησης μνημείων και κτιρίων

3.1 Εισαγωγή

Τα αλκοξυσιλάνια ή πυριτικοί αιθυλεστέρες, όπως ήδη αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 0, αποτελούν αναμφίβολα τα πιο διαδεδομένα υλικά στερέωσης και προστασίας δομικών υλικών. Στο παρόν Κεφάλαιο θα αναπτυχθούν τα βασικά φυσικό-χημικά χαρακτηριστικά αλλά και τα βασικά μειονεκτήματά τους κατά την εφαρμογή τους σε δομικά υλικά. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν συνθέσεις συστημάτων $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, που τα τελευταία χρόνια γίνονται επιτυχείς προσπάθειες ένταξης τους στο πεδίο της συντήρησης λίθων. Επίσης, θα γίνει αναφορά στα κύρια χαρακτηριστικά των δομών αυτών των συστημάτων που προκύπτουν. Τέλος, θα παρουσιαστούν υδρόφοβα συστήματα και ο τρόπος δράσης αυτών σε επιφάνειες λίθινων υποστρωμάτων.

3.2 Αλκοξυσιλάνια

Η πρώτη εφαρμογή αλκοξυσιλανίου (τέτρα-αιθόξυσιλανίου, TEOS) προτάθηκε το 1861 από τον A.W. von Hoffman ως στερεωτικό υλικό λίθων για την αποκατάσταση του Κτιρίου του Κοινοβουλίου του Λονδίνου. Στη συνέχεια, μετά το 1920 άρχισε να επανέρχεται η μελέτη τους και οι δειλές εφαρμογές τους, με τα τέλη της δεκαετίας 1960, να αποτελούν την εποχή σταθμό για τα αλκοξυσιλάνια. Ακόμα και μέχρι σήμερα πραγματοποιούνται ενδελεχείς μελέτες των φυσικο-χημικών χαρακτηριστικών τους και προσπάθειες βελτίωσης αυτών [35]. Τα αλκοξυσιλάνια έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον στο τομέα της συντήρησης λόγω των ιδιαίτερων γνωρισμάτων τους όπως το χαμηλό ιξώδες, το οποίο τους επιτρέπει τη διείσδυση στο

εσωτερικό των πόρων των λίθινων υποστρωμάτων. Μετά τη διείσδυση επέρχεται, με τη βοήθεια και της ατμοσφαιρικής υγρασίας, η υδρόλυσή τους και ο πολυμερισμός στους μέσα στο δίκτυο των πετρωμάτων. Στο επόμενο Υποκεφάλαιο (3.2.1) παρουσιάζεται αναλυτικά η διαδικασία σύνθεσης πηκτωμάτων πυριτικής μήτρας. Εντούτοις, τα αλκοξυσιλάνια παρουσιάζουν και σημαντικά μειονεκτήματα για τα οποία πραγματοποιούνται συνεχώς ερευνητικές μελέτες με σκοπό τον περιορισμό ή ακόμα και την εξάλειψη αυτών (3.2.2).

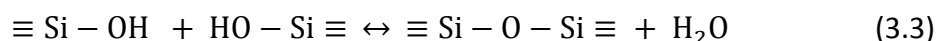
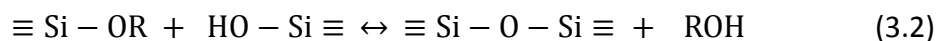
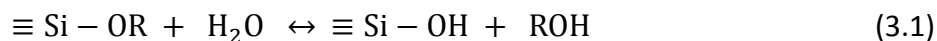
3.2.1 Διαδικασία πολυμερισμού αλκοξειδίων

Το χαμηλό ιξώδες των αρχικών κολλοειδών διαλυμάτων των αλκοξειδίων και η σταθερότητα του τελικού πηκτώματος αποτελούν τα κύρια χαρακτηριστικά τους ως στερεωτικά και προστατευτικά δομικών υλικών. Σημαντική όμως είναι η διαδικασία η οποία ακολουθείται για τη μετάβαση από τη κολλοειδή κατάσταση (*sol*) στη στερεή-πηκτή κατάσταση (*gel/xerogel*) γνωστή και ως διαδικασία λύματος-πηκτής (*sol-gel process*). Βασικά χαρακτηριστικά της διαδικασίας αυτής περιγράφηκαν στο Υποκεφάλαιο 2.3.1, όπου παρουσιάστηκε η σύνθεση TiO₂ μέσω της εν λόγω διαδικασίας. Τα βασικά στάδια της υδρολύσεως και της πολυ-συμπύκνωσης/πολυμερισμού ακολουθούν τις ίδιες βασικές χημικές αντιδράσεις. Πληθώρα αλκοξυσιλανίων χρησιμοποιούνται μέσω της *sol-gel* διαδικασίας για την παρασκευή πυριτικών δικτύων.

Για να είναι ικανοποιητική η χρήση τέτοιων υλικών ως πληρωτικά συστατικά λίθων πρέπει κατά τον πολυμερισμό τους να δημιουργείται ένα τρισδιάστατο δίκτυο και για αυτό το λόγο θα πρέπει το αλκοξείδιο να περιέχει τουλάχιστον τρεις δραστικές ομάδες. Με αυτόν τον περιορισμό αποκλείονται τα σιλάνια εκείνα τα οποία δίνουν γραμμικά πολυμερή. Μεταξύ άλλων τα πιο σημαντικά και ευρέως χρησιμοποιούμενα αλκοξείδια για προστασία από την αποσάθρωση δομικών υλικών είναι το μεθυλ-τριμεθυλσιλάνιο, CH₃Si(OCH₃)₃, (MTMOS) και τετρα-αιθοξυσιλάνιο, Si(OCH₂CH₃)₄, (TEOS) [35]. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή ως πυριτική μήτρα των νανοϋλικών χρησιμοποιήθηκε το TEOS.

Τα πυριτικά πηκτώματα, προοριζόμενα για τη στερέωση λίθων, προέρχονται από την υδρόλυση μονομερών τετραεδρικών αλκοξειδίων παρουσία καταλυτών οξέων ή βάσεων.

Απαραίτητη είναι η παρουσία νερού αλλά και αλκοόλης ως μέσο ομογενοποίησης στο διάλυμα αλκοξειδίου του Si [84]. Οι τρεις κύριες χημικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα είναι οι (3.1)-(3.3), όπου για λόγους ευκολίας περιγραφής τους φαίνεται μόνο η μία αλκόξυ ομάδα :



όπου R είναι η άλκυλο ομάδα, C_xH_{2x+1}. Η αντίδραση 3.1 δείχνει την υδρόλυση του αλκοξειδίου κατά την οποία μία αλκόξυ ομάδα του αντικαθίστανται από μία υδροξυλομάδα, παράγοντας σιλανόλες ($\equiv \text{Si} - \text{OH}$) και αλκοόλη (ROH). Στη συνέχεια λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις πολυ-συμπύκνωσης με αντιδρώντα είτε δύο σιλανόλες (αλκοολική συμπύκνωση) (3.2) είτε μία σιλανόλη και το αρχικό μονομερές (υδατική συμπύκνωση) (3.3), μέσω των οποίων δημιουργούνται οι νέοι δεσμοί Si-O-Si [35, 84]. Η δομή και οι ιδιότητες των τελικών πηκτωμάτων εξαρτώνται από την αλληλουχία των χημικών αντιδράσεων υδρολύσεως και πολυμερισμού. Η αλληλουχία αυτών των τριών αντιδράσεων εξαρτάται από διάφορες συνθήκες, όπως: τον μοριακό λόγο H₂O/Si (r), τον τύπο και τη συγκέντρωση του καταλύτη, τον διαλύτη, τη θερμοκρασία και την πίεση. Ειδικότερα, υπό την όξινη υδρόλυση και με χαμηλό μοριακό λόγο r παράγονται ασθενώς διακλαδισμένα πολυμερικά δίκτυα. Αντίθετα, κατά τη βασική κατάλυση και με μεγάλο μοριακό λόγο r προκύπτουν υψηλής συμπύκνωσης κολλοειδή σωματίδια [84].

Η υδρόλυση των αλκοξειδίων του Si ακολουθεί τον μηχανισμό πυρηνόφιλης υποκατάστασης όπου το H₂O είναι το εισερχόμενο πυρηνόφιλο και η αλκόξυ ομάδα του αλκοξυσιλανίου αποτελεί την αποχωρούσα ομάδα. Η ταχύτητα της υδρολύσεως επηρεάζεται από την παρουσία ή όχι καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Οξέα ή βάσεις χρησιμοποιούνται ως καταλύτες της υδρολύσεως με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός της αντίδρασης και να επιταχύνεται η ολοκλήρωση της υδρολύσεως.

Σημαντικοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τις αντιδράσεις της υδρολύσεως και του πολυμερισμού των αλκοξυσιλανίων είναι οι εξής:

Στερεοχημική παρεμπόδιση, τάση ατμών, επαγωγικά φαινόμενα

Η δραστικότητα των αλκοξειδίων εξαρτάται από παράγοντες όπως είναι η στερεοχημική παρεμπόδιση, επαγωγικά φαινόμενα και η τάση ατμών. Στην ιδιαίτερη περίπτωση της εφαρμογής αλκοξειδίων του Si ως πληρωτικό μέσο λίθινων υποστρωμάτων θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι προαναφερόμενοι παράγοντες. Οι παράγοντες αυτοί θα πρέπει να εκτιμηθούν ούτως ώστε να προλαμβάνεται το φαινόμενο της πλήρους εξάτμισης του μονομερούς πριν την υδρόλυσή του. Αλκόξυ ομάδες με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα και με πολλές διακλαδώσεις, δηλαδή με μεγάλη στερεοχημική παρεμπόδιση επιβραδύνουν την υδρόλυση και κατά συνέπεια τον πολυμερισμό [35, 84]. Για αυτό το λόγο αλκοξείδια μεγάλου μοριακού βάρους δεν ενδείκνυται για την εφαρμογή τους σε λίθους [35]. Κατά περιπτώσεις όμως θα πρέπει να λαμβάνεται συνδυαστικά υπόψη και η τάση ατμών των μονομερών, γιατί είναι δυνατόν κάποιο αλκοξείδιο με μικρή στερεοχημική παρεμπόδιση να παρουσιάζει μεγαλύτερη τάση ατμών, να εξατμίζεται γρήγορα και τελικά να μην πραγματοποιείται η υδρόλυση. Επιπρόσθετα, σημαντικό ρόλο στη δραστικότητα της υδρολύσεως διαδραματίζουν και τα επαγωγικά φαινόμενα, τα οποία δημιουργούνται με την αντικατάσταση μίας αλκόξυ ομάδας του αλκοξειδίου από μία άλκυλο ομάδα. Αυτή η αντικατάσταση έχει σαν άμεσο αποτέλεσμα την αύξηση του ηλεκτρονιόφιλου χαρακτήρα του Si με αποτέλεσμα κάτω από όξινες συνθήκες να αυξάνεται η ταχύτητα υδρόλυσής του [35, 84].

Λαμβάνοντας υπόψη τους παραπάνω περιορισμούς για εφαρμογές σε λίθους ενδείκνυται τα: μεθυλ και αιθυλ-τριμεθοξυσιλάνιο, τετρα-μεθυξυσιλάνιο καθώς και όλα τα αιθοξυσιλάνια (μεθυλ-τριαιθοξυσιλάνιο, αιθυλ-τριαιθοξυσιλάνιο, τετρα-αιθοξυσιλανιο) [35].

Παρουσία νερού

Η παρουσία μόνο της ατμοσφαιρικής υγρασίας δεν επιφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στο ρυθμό της ταχύτητας υδρολύσεως του αλκοξυσιλανίου. Για το λόγο αυτό απαιτείται η προσθήκη νερού με ταυτόχρονη όμως παρουσία οργανικού διαλύτη, όπως αιθανόλη. Ο μοριακός λόγος του νερού προς το αλκοξείδιο, r , όπως ήδη αναφέρθηκε αποτελεί

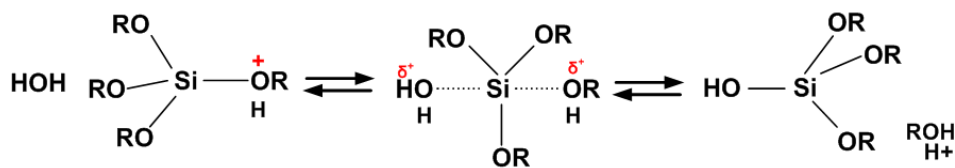
έναν σημαντικό παράγοντα της υδρολύσεως και τελικά της ολοκλήρωσης του πολυμερισμού (χρόνος ζελετινοποίησης). Η παρουσία του νερού είναι απαραίτητη για την έναρξη της υδρολύσεως των αλκοξυσιλανίων. Όταν ο λόγος r είναι πολύ μικρότερος από 2 λαμβάνει χώρα η αλκοολική συμπύκνωση (αντίδραση 3.2) γιατί ο ρυθμός της ταχύτητας υδρολύσεως είναι μικρός με αποτέλεσμα την περιορισμένη παραγωγή σιλανολών. Ενώ όταν το r είναι μεγαλύτερο από 2 τότε πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο η υδατική συμπύκνωση (αντίδραση 3.3). Εντούτοις, πολύ μεγάλες τιμές του λόγου αυτού, υπό σταθερό λόγο αλκοξειδίου και διαλύτη, επιφέρουν μείωση της υδρολύσεως και τελικά του χρόνου ζελατινοποίησης [35, 84].

3.2.1.1 Μηχανισμοί υδρολύσεως και συμπύκνωσης

Οι μηχανισμοί των χημικών αντιδράσεων της υδρολύσεως και της συμπύκνωσης καθορίζουν την τελική δομή των πηκτωμάτων και βασίζονται κατά κύριο λόγο στον εκάστοτε καταλύτη. Διαφορετικοί μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα κάτω από όξινες και βασικές συνθήκες.

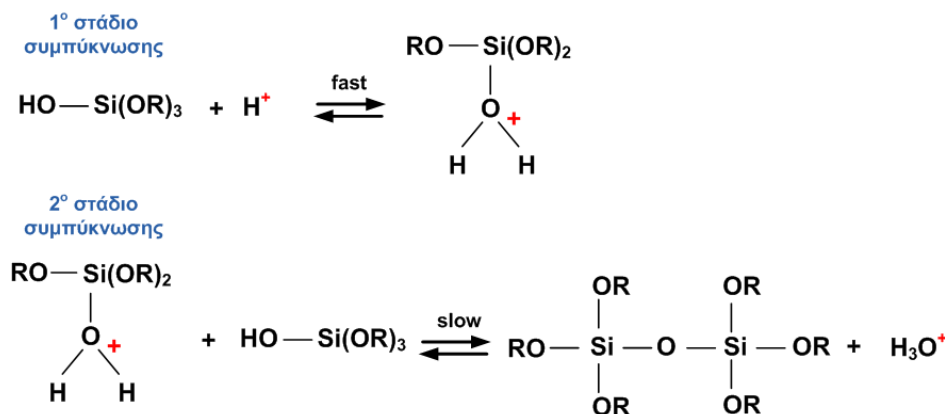
Όξινη κατάλυση

Κατά το πρώτο στάδιο της όξινης υδρολύσεως, μία αλκόξυ ομάδα του αλκοξειδίου του Si πρωτονιώνεται πολύ γρήγορα με αποτέλεσμα να μεταφέρεται η ηλεκτρονική πυκνότητα και το Si να γίνεται περισσότερο ηλεκτρονιόφιλο και ευάλωτο σε πυρηνόφιλο αντιδραστήριο. Το μόριο του νερού πλησιάζει το Si από την αντίθετη κατεύθυνση και αποκτά θετικό φορτίο. Το θετικό φορτίο της αλκόξυ ομάδας μειώνεται μετατρέποντας την αλκοόλη σε αποχωρούσα ομάδα (Σχήμα 3.1). Ο μηχανισμός της υδρολύσεως είναι αυτός της πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Σύμφωνα και με τον μηχανισμό αυτόν, η ταχύτητα υδρολύσεως αυξάνεται όσο μικρότερη είναι η στερεοχημική παρεμπόδιση των υποκαταστατών. Οι αλκόξυ ομάδες οι οποίες δρουν ως δότες ηλεκτρονίων επηρεάζουν σε μικρό μόνο βαθμό την υδρόλυση, γιατί το πυρίτιο χρειάζεται πολύ μικρό ποσοστό αρνητικού φορτίου (από το προσβάλλον πυρηνόφιλο) για να υποστεί υποκατάσταση [35, 84].



Σχήμα 3.1: Μηχανισμός όξινης υδρολύσεως αλκοξειδίου του Si [84].

Στην όξινη κατάλυση η έναρξη της συμπύκνωσης πραγματοποιείται με την πρωτονίωση των σιανολών (Σχήμα 3.2). Οι πρωτονιωμένες σιλανόλες αποδίδουν περισσότερο ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα στο Si με αποτέλεσμα να εμφανίζεται επιρρεπής σε μετέπειτα πυρηνόφιλη υποκατάσταση (Σχήμα 3.2). Μετά την πυρηνόφιλη υποκατάσταση από μία άλλη σιλανόλη δημιουργούνται οι συμπυκνωμένες σιλανόλες. Οι μονομερές σιλανόλες είναι πιο δραστικές στην πρωτονίωση συγκριτικά με τις συμπυκνωμένες με αποτέλεσμα αρχικά να καταναλώνονται τα μονομερή αυτών και στη συνέχεια να συμπυκνώνονται μεταξύ τους τα ολιγομερή, όπου στα ολιγομερή παρατηρείται πρωτονίωση στο περισσότερο βασικό άτομο πυριτίου [35, 84].

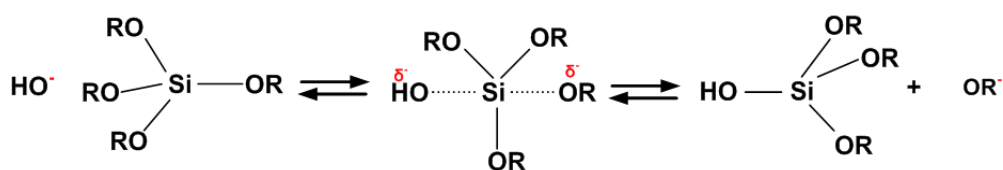


Σχήμα 3.2: Μηχανισμός όξινης συμπύκνωσης αλκοξειδίου του Si [116].

Κατά την όξινη κατάλυση των αλκοξυσιλανίων προωθείται ο σχηματισμός νέων δεσμών Si-O-Si μεταξύ: (α) μονομερούς-μονομερούς, (β) μονομερούς-με ακραία ομάδα ολιγομερούς και (γ) ακραία ομάδα ολιγομερούς με ακραία ομάδα ολιγομερούς. Υπό αυτές τις συνθήκες δημιουργείται γραμμικό και με σχετικά μικρό βαθμό διακλαδώσεων χαλαρό πυριτικό δίκτυο [35, 116].

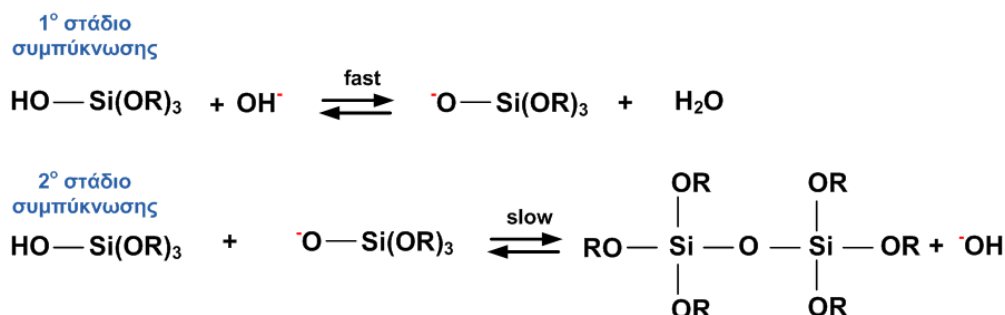
Βασική κατάλυση

Κατά τη βασική υδρόλυση οι υδροξυλομάδες διαπράττουν πυρηνόφιλη υποκατάσταση μίας αλκόξυ ομάδας του αλκοξυσιλανίου με αποτέλεσμα την αποχώρηση της τελευταίας, όπως δείχνει και ο μηχανισμός του Σχήματος 3.3. Όπως αναφέρθηκε και στο μηχανισμό της όξινης υδρολύσεως σημαντικό ρόλο στην υποκατάσταση αυτή διαδραματίζουν η στερεοχημική παρεμπόδιση και το επαγωγικό φαινόμενο [84].



Σχήμα 3.3: Μηχανισμός βασικής υδρολύσεως αλκοξειδίου του Si [84].

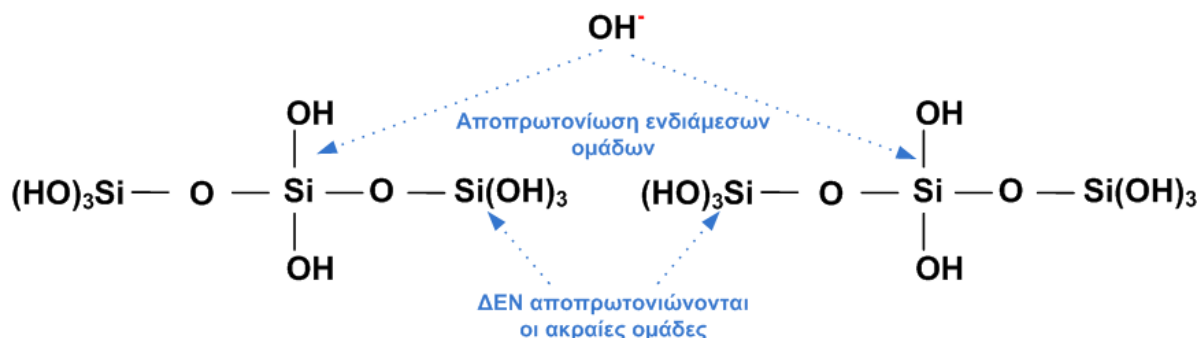
Το πρώτο στάδιο της συμπύκνωσης είναι η αποπρωτονίωση μονομερών σιλανολών λόγω παρουσίας των υδροξυλομάδων, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ιοντικές σιλανόλες. Τα ιόντα αυτά είναι ισχυρά πυρηνόφιλα αντιδραστήρια και αντιδρούν με τις μη αποπρωτονιωμένες σιλανόλες δημιουργώντας νέους δεσμούς Si-O-Si και παράγοντας νέες υδροξυλοομάδες (Σχήμα 3.4) [35, 84].



Σχήμα 3.4: Μηχανισμός βασικής συμπύκνωσης αλκοξειδίου του Si [35, 116].

Στη συνέχεια οι νέες υδροξυλομάδες θα αποπρωτονιώσουν νέες σιλανόλες κ.ο.κ. Όμως περισσότερο δραστικές στην αποπρωτονίωση είναι οι συμπυκνωμένες σιλανόλες και μάλιστα με τα άτομα Si τα οποίο βρίσκονται στη μέση της αλυσίδας. Τα εν λόγω άτομα Si

παρουσιάζουν περισσότερο όξινα χαρακτήρα συγκριτικά με τα αντίστοιχα Si τα οποία βρίσκονται στην άκρη (Σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.5: Δραστικότητα ατόμων Si στην αποπρωτονίωση (βασική συμπύκνωση) [35].

Η αυξημένη δραστικότητα των ενδιάμεσων ατόμων Si στην αποπρωτονίωση κατά τη βασική συμπύκνωση έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται πυριτικά δίκτυα μεγάλου βαθμού διακλάδωσης σε αντίθεση με τις αντίστοιχες περισσότερο γραμμικές αλυσίδες της όξινης κατάλυσης [35].

3.2.1.2 Αντιστρεπτές αντιδράσεις υδρολύσεως και συμπύκνωσης

Οι αντιδράσεις υδρολύσεως και συμπύκνωσης (3.1)-(3.3), όπως φαίνεται είναι αντιστρεπτές αντιδράσεις επανεστεροποίησης ή αποπολυμερισμού. Ειδικότερα, η αντιστρεπτή αντίδραση της 3.1 αποτελεί η επανεστεροποίηση η οποία ακολουθεί μηχανισμό πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Η ταχύτητα της αντίδρασης αυτής είναι μεγαλύτερη στην όξινη κατάλυση. Για το λόγο αυτόν θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι παρόλο που είναι δυνατή η ολοκλήρωση της υδρολύσεως είναι επίσης δυνατόν, κυρίως υπό όξινες συνθήκες, να επέλθει η επανεστεροποίηση [84]. Επιπρόσθετα, υπάρχει περίπτωση να λάβει χώρα και μετεστεροποίηση κατά την οποία αλκοόλη δύναται να αντικαταστήσει μία αλκόξυ ομάδα. Η μετεστεροποίηση εμφανίζεται συχνά όταν τα αλκοξυσιλάνια υδρολύονται παρουσία αλκοόλης με διαφορετικές άλκυλο ομάδες. Η μετεστεροποίηση επηρεάζει στη συνέχεια την κινητική της υδρολύσεως του νέο-σχηματιζόμενου αλκοξυσιλανίου λόγω εμφάνισης του επαγωγικού φαινομένου, όπως ήδη αναφέρθηκε. Κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης επίσης είναι δυνατόν

να λάβουν χώρα αντιστρεπτές αντιδράσεις αλκοόλυσης και υδρολύσεως των (3.3) και (3.2) αντίστοιχα. Αποτέλεσμα αυτών των αντιδράσεων είναι σπάσιμο δεσμών και συνεχή αναδιάρθρωση του πυριτικού δικτύου [84].

3.2.2 Μειονεκτήματα αλκοξυσιλανίων και τρόποι αντιμετώπισης τους

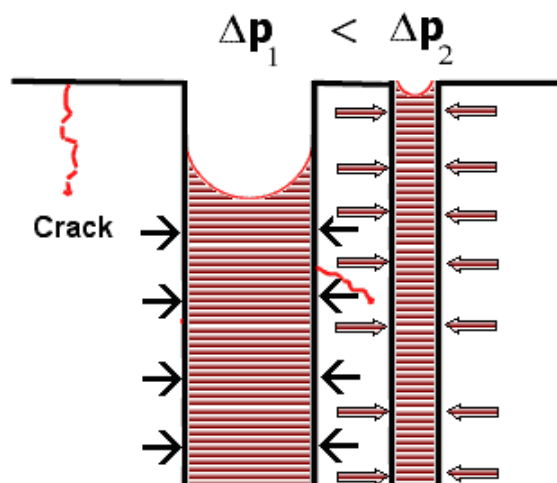
Η ολοκλήρωση της *sol-gel* διαδικασίας επέρχεται μετά την απομάκρυνση των διαλυτών από το πήκτωμα, οπότε και εμφανίζεται σε ξηρή μορφή (*xerogel*). Όμως, όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα αλκοξυσιλάνια παρουσιάζουν και σημαντικά μειονεκτήματα όπως η δημιουργία ρωγμών, λόγω της εμφάνισης διαφορετικών τάσεων κατά τη διάρκεια της ξήρανσής τους [117].

Για την κατανόηση της εμφάνισης των μικρορωγμών κατά την ξήρανσή τους, απαραίτητη είναι η μελέτη του μηχανισμού που λαμβάνει χώρα. Ειδικότερα, το πήκτωμα αποτελείται από δύο φάσεις: το πολυμερικό δίκτυο και τον διαλύτη ο οποίος βρίσκεται εγκλωβισμένος στο εσωτερικό του πλέγματος. Όταν ο διαλύτης εξατμίζεται, εμφανίζεται η διεπιφάνεια υγρού-ατμών στους πόρους του πηκτώματος. Ο διαλύτης διαβρέχει όλους τους εσωτερικούς πόρους και δημιουργεί μηνίσκους, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6. Οι εμφανιζόμενες ρωγμές οφείλονται στην παρουσία μηνίσκων στη διεπιφάνεια μεταξύ υγρού-ατμού, η οποία επιφέρει διαφορετικής εντάσεως τριχοειδείς πιέσεις εντός του πυριτικού δικτύου. Οι διαφορές των πιέσεων συνεχίζουν να υφίστανται καθόλη τη διάρκεια της συρρίκνωσης και έως ότου το πήκτωμα γίνει δύσκαμπτο, σκληρό και ικανό να αντισταθεί σε αυτές. Σε αυτό το σημείο εμφανίζεται και η μέγιστη τριχοειδής πίεση εντός του πυριτικού πλέγματος, της οποίας η τιμή δίνεται από την εξίσωση Young-Laplace (αναφερόμενοι σε κυλινδρικούς πόρους) (3.4):

$$P_c = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{r_p} \quad (3.4)$$

όπου γ_{LV} είναι η πίεση της διεπιφάνειας η υγρού-ατμού, θ η γωνία επαφής του υγρού με τα τοιχώματα του πόρου και r_p είναι η ακτίνα του πόρου. Όπως φαίνεται και από την εξίσωση

(3.4), οι μικροί πόροι εμφανίζουν μεγαλύτερη τριχοειδή πίεση. Η δημιουργία ρωγμών στο δίκτυο προέρχεται κυρίως από τη διαβάθμιση των διαφορετικών τριχοειδών πιέσεων εντός του πλέγματος [118, 119]. Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζονται επίσης σχηματικά και οι τριχοειδείς πιέσεις (ΔP) που δέχεται το πήκτωμα και πώς τελικά δημιουργούνται οι ρωγμές.



Σχήμα 3.6: Σχηματική παράσταση ασκούμενων τριχοειδών πιέσεων πυριτικού δικτύου [120].

Άρα, εάν οι τριχοειδείς πιέσεις ήταν ομοιόμορφες σε όλη την έκταση του πηκτώματος, τότε το δίκτυο θα δεχόταν ομοιόμορφη συμπίεση και κατά συνέπεια αποφυγή δημιουργίας μικρορωγμών. Με βάση αυτή την παραδοχή επιβάλλεται να πραγματοποιούνται προσπάθειες περιορισμού της εμφάνισης των ρωγμών κατά τη δημιουργία μονολιθικών πηκτωμάτων. Η διαβάθμιση των πιέσεων είναι δυνατόν να περιοριστεί με τη μείωση του ρυθμού εξάτμισης των διαλυτών, η οποία αποτελεί την πιο άμεση και αποτελεσματική λύση στην εμφάνιση μικρορωγμών και τη δημιουργία μονολιθικών πηκτωμάτων [118, 119].

Επιπλέον, είναι προφανές ότι δομές οι οποίες δεν εμφανίζουν συνεκτικότητα αλλά εκτεταμένες ρωγμές, δεν θεωρούνται ικανές για στερέωση και προστασία δομικών υλικών. Προς αυτή την κατεύθυνση, τροποποιημένα αλκοξυσιλάνια ξεπερνούν το βασικό μειονέκτημα των μικρορωγμών. Χημικά πρόσθετα (*Drying Control Chemical Additives, DCCA*) όπως φορμαμίδιο, γλυκερόλη, οξαλικό οξύ [121–123] αλλά και επιφανειοδραστικές ουσίες (*Surfactants*) όπως η οκτυλαμίνη χρησιμοποιούνται για να ελέγξουν την εξάτμιση των

διαλυτών και να δημιουργήσουν μεγάλους πόρους με σκοπό να ληφθούν τελικά συνεκτικά και απαλλαγμένα από ρωγμές υλικά [36, 38, 118, 124]. Επιπρόσθετα, σωματιδιακά τροποποιημένα στερεωτικά (*Particle Modified Consolidants, PMCs*) επηρεάζουν τη συρρίκνωση καθώς και την απουσία μικρορωγμών. Πιο συγκεκριμένα, σε αυτά τα στερεωτικά πυριτικής φύσεως ενσωματώνονται νανοσωματίδια, όπως Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους [37, 125–128]. Νανοσωματίδια οξαλικού ασβεστίου και υδρόξυ-απατίτη, επίσης φαίνεται να βελτιώνουν τις ιδιότητες των στερεωτικών της κατηγορίας των αλκοξυσιλανίων [36, 129] ή συμπεριλαμβανομένων και των νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου να λειτουργούν ακόμα και χωρίς την πυριτική μήτρα [39, 130–133]. Τέλος, μείωση της επιφανειακής τάσης των πολυμερών και αύξηση της τραχύτητάς τους επέρχεται με την ενσωμάτωση οργανοσιλανίων επιτρέποντας την εφαρμογή αυτών των απαλλαγμένων από ρωγμών υλικών ως αδιαβροχοποιητικά υλικά [124, 129, 134].

3.3 Συστήματα SiO₂-TiO₂

Η πυριτική μήτρα συχνά επιλέγεται ως βάση υλικών για στερέωση και προστασία λίθων λόγω του ότι νανοσωματίδια ενσωματώνονται χημικά ή φυσικά εντός του τρισδιάστατου δικτύου βελτιώνοντας τις ιδιότητες τους [135]. Για αυτό το λόγο ο συνδυασμός των νανοσωματιδίων SiO₂-TiO₂ αποτελεί ένα ελκυστικό σύστημα και για τον τομέα της συντήρησης δομικών υλικών λόγω της ιδιαίτερης δραστικότητάς τους ως ένα αποτελεσματικό φωτοκαταλυτικό σύστημα [91].

Οι διαδικασίες συνθέσεις συστημάτων πυριτίας – τιτανίας (SiO₂-TiO₂) ποικίλουν και εξαρτώνται από τις μετέπειτα εφαρμογές τους. Οι διαδικασίες αυτές περιλαμβάνουν την ανάμειξη: είτε αλκοξειδίων Si και Ti είτε προ-συντεθειμένων νανοσωματιδίων SiO₂ και TiO₂. Η ανάμειξη των δύο αλκοξειδίων Si και Ti η οποία ακολουθείται από τη διαδικασία λύματος-πηκτής (*sol-gel*), όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα Υποκεφάλαια (2.3.1.1 και 3.2.1), αποτελεί σημαντική και αποτελεσματική μέθοδο παρασκευής αυτού του είδους των συστημάτων [136–139]. Επίσης, μελέτες έχουν δείξει ότι συστήματα SiO₂-TiO₂ βασίζονται στη “μεταμόσχευση” προ-συντεθειμένου πυριτικού δικτύου με αλκοξείδιο του Ti [140, 141]. Όμως η σύνθεση SiO₂-

TiO₂ μέσω των διαδικασιών *sol-gel* των δύο διαφορετικών αλκοξειδίων ενέχει δυσκολίες οι οποίες επικεντρώνονται στο ότι: (α) τα αλκοξείδια του Ti υδρολύονται με πολύ μεγαλύτερη ταχύτητα συγκριτικά με τα αλκοξείδια του Si, λόγω του ότι το Ti⁴⁺ έχει μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο από ότι το Si⁴⁺ αλλά και λόγω της δυνατότητας επέκτασης του αριθμού συντάξεως στην περίπτωση του στοιχείου μετάπτωσης [91, 142] και (β) ο σχηματισμός φωτο-δραστικών νανοσωματιδίων TiO₂ απαιτεί υψηλές θερμοκρασίας (>400 °C) και αποτελεί σημαντικό ανασταλτικό παράγοντα εφαρμογής του σε υποστρώματα όπως υφάσματα, πλαστικά, γυαλιά [107, 143–147].

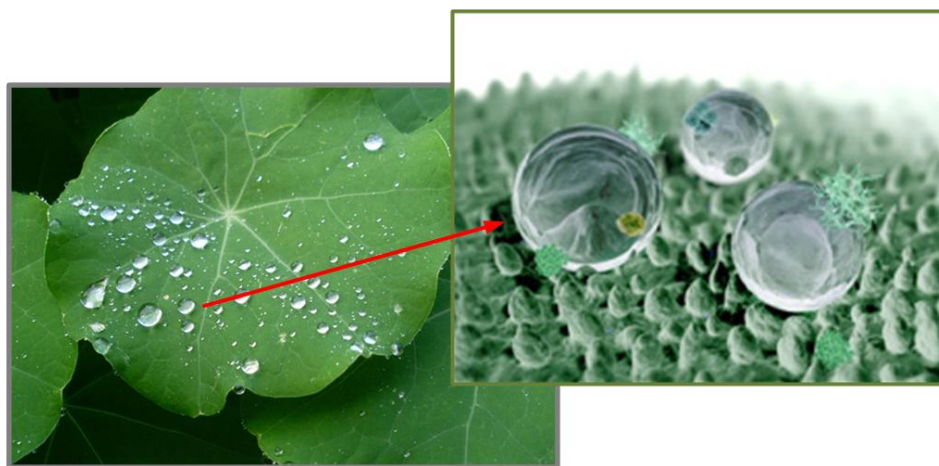
Επιπλέον τρόποι παρασκευής αυτών των δυαδικών συστημάτων είναι και η ανάμειξη νανοσωματιδίων πυριτίας με αλκοξείδιο του Ti ή προ-συντεθειμένων SiO₂ και TiO₂ σωματιδίων [148]. Η “μεταμόσχευση” νάνο-TiO₂ (προερχόμενων από υδρόλυση αλκοξειδίου) εντός της προ-συντεθειμένης πυριτικής μήτρας αποτελεί μία χρονοβόρα διαδικασία με την εναλλαγή αρκετών κύκλων εναπόθεσής τους [140]. Ακόμα όμως και σε αυτές τις μεθοδολογίες απαραίτητη είναι η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες είτε για τον σχηματισμό δραστικών κρυσταλλικών δομών του TiO₂, είτε για την ενίσχυση της πρόσφυσης των συστημάτων αυτών στα εκάστοτε υποστρώματα.

Λαμβάνοντας υπόψη τόσο τις προαναφερόμενες μεθοδολογίες όσο και τους περιορισμούς τους, επιδιώκεται ανάπτυξη νέων υλικών, τα οποία να μην να υπερνικούν τα εκάστοτε εμπόδια αλλά ταυτόχρονα να διατηρούν τη δραστικότητά τους. Στην περίπτωση σύνθεσης νανοϋλικών τα οποία προορίζονται για συντήρηση και προστασία δομικών υλικών προτιμώνται κολλοειδή διαλύματα χαμηλού ιξώδους. Η δυνατότητα αξιοποίησης των ιδιοτήτων των αλκοξειδίων στη θέση έτοιμων νανοσωματιδίων SiO₂ και TiO₂ μέσω βελτιωμένων μεθοδολογιών υπόσχεται σημαντικές μελλοντικές εφαρμογές. Τα συστήματα SiO₂-TiO₂ προερχόμενα από προ-συντεθειμένα νανοσωματίδια περιορίζουν σημαντικά το βάθος διείσδυσής τους στο εσωτερικό των λίθινων υποστρωμάτων. Οπότε έλεγχος των κρίσιμων παραγόντων περιορισμού των αλκοξειδίων Si και Ti όπως: ρύθμιση της υδρολύσεως του αλκοξειδίου του Ti, ώστε να λαμβάνονται ομοιογενή πηκτώματα και παρασκευή φωτοκαταλυτικών κρυσταλλικών δομών TiO₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες, ακόμα και σε

θερμοκρασία περιβάλλοντος αποτελούν τα κρίσιμα σημεία. Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορική διατριβής πραγματοποιείται η σύνθεση συστημάτων SiO₂-TiO₂, μέσω *sol-gel* διαδικασίας, υπό την παρουσία ενός οργανοσιλανίου με ταυτόχρονο έλεγχο των προαναφερόμενων περιορισμών.

3.4 Υδροφοβικότητα επιφανειών

Όπως ήδη παρουσιάστηκε στο Υποκεφάλαιο 1.2 η υγρασία αποτελεί κύριο παράγοντα διάβρωσης δομικών υλικών και κατά συνέπεια η ανάπτυξη υλικών που προσφέρουν αδιαβροχοποίηση στις επιφάνειες είναι αναγκαία. Υδρόφοβες και υπερυδρόφοβες επιφάνειες εμπνευσμένες από τη φύση, όπως το φαινόμενο του Λωτού (*Lotus Effect*) βρίσκουν εφαρμογή στα δομικά υλικά. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο συνδυασμό μικρο και νάνο δομών των επιφανειών τους, ο οποίος συνδυασμός αυξάνει την επιφανειακή τραχύτητα μειώνοντας τη γωνία επαφής του νερού με την επιφάνεια των φύλλων (Σχήμα 3.7) [134].



Σχήμα 3.7: Φωτογραφική απεικόνιση των υπερυδρόφοβων φύλλων του Λωτού [149, 150].

Υδρόφοβες επιφάνειες είναι εκείνες στις οποίες η γωνία επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια είναι μεγαλύτερη από 90°, ενώ στις υπερυδρόφοβες αντίστοιχα η γωνία είναι 150°. Η επίτευξη υδρόφοβων/υπερυδρόφοβων επιφανειών επιτυγχάνεται με τον συνδυασμό δύο παραγόντων: μείωση της επιφανειακής τάσης των υλικών και αύξηση της τραχύτητάς τους. Πολυάριθμες βιο-εμπνευσμένες μελέτες από τα φαινόμενα της φύσης αναπτύσσουν υλικά με

υδρόφοβες ιδιότητες μέσω διαδικασιών (χαρακτική λιθογραφία, αυτό-συγκρότηση με διαδικασία λύματος-πηκτής, ηλεκτροχημική αντίδραση και εναπόθεση κ.α), οι οποίες όμως είναι αρκετά χρονοβόρες [134]. Στην περίπτωση ανάπτυξης υλικών προοριζομένων για εφαρμογές τους σε δομικά υλικά, οι διαδικασίες σύνθεσης και εφαρμογής τους υπόκεινται σε περιορισμούς. Παρόλα αυτά ανάπτυξη υπερυδρόφοβων και υδρόφοβων υλικών έχουν επιτευχθεί και για τον τομέα της συντήρησης. Οι μελέτες αυτές αφορούν στη σύνθεση αδιαβροχοποιητικών υλικών με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σε πολυμερή, με ανάμειξη αλκοξειδίων και προσθήκη νανοσωματιδίων πυριτίας ή με την εφαρμογή οργανικά τροποποιημένων σιλανίων (*Organically Modified Silicates, ORMOSILs*) [34, 134, 151, 152].

Η τροποποίηση της πυριτικής μήτρας με οργανοσιλάνιο αποτελεί επίσης έναν σημαντικό τρόπο επίτευξης υδροφοβικότητας συνδυάζοντας και το γεγονός ότι το προστιθέμενο σιλάνιο θα συμβάλλει και στο σχηματισμό σκληρών και εύκαμπτων πηκτωμάτων (*xerogels*), ενισχύοντας έτσι και την αντίσταση της εμφάνισης ρωγμών κατά την ξήρανση. Το πολύ-διμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) έχει ενσωματωθεί με επιτυχία σε πυριτική μήτρα (αλκοξυσιλανίων) δίδοντας ομοιογενή συστήματα, SiO₂-PDMS, απαλλαγμένα από μικρορωγμές και ενίσχυση της υδροφοβικότητάς τους. Η υδροφοβικότητα αυτή προέρχεται από την παρουσία των μέθυλο ομάδων του οργανοσιλανίου επιφέροντας μείωση στην επιφανειακή τάση και αύξηση της τραχύτητας των επιφανειών [127, 134, 151]. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε τροποποίηση του συστήματος SiO₂-TiO₂ με το οργανοσιλάνιο, PDMS.

3.5 Χαρακτηρισμός δομών συστημάτων SiO₂-TiO₂

Ο πλήρης φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των νανοςύνθετων υλικών SiO₂-TiO₂ με ή χωρίς πρόσθετα συστατικά αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την εκτίμηση των ιδιοτήτων τους, της φωτοκαταλυτικής τους συμπεριφοράς τους και των δυνατοτήτων εφαρμογών τους. Τα κύρια χαρακτηριστικά αυτών των συστημάτων τα οποία χρήζουν έλεγχο είναι: οι χημικοί δεσμοί τους, οι ιδιότητες της υφής τους (*textural properties*), όπως η ειδική επιφάνεια και το μέγεθος πόρων και όγκων, η νανοδομή και οι κρυσταλλικές φάσεις αυτής [153].

Η ενδελεχής μελέτη των χημικών δεσμών των νανοϋλικών αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά στάδια μελέτης υλικών, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για τους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα κατά τη σύνθεση τους, τα προϊόντα (ή και παραπροϊόντα) που σχηματίζονται και τις τελικές χημικές τους ιδιότητες. Η Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό κατά Fourier (FTIR) και η Φασματοσκοπία Raman, αποτελούν σημαντικές αναλυτικές τεχνικές μελέτης των χημικών δεσμών.

Η μελέτη νανოსύνθετων υλικών μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) και ιδιαίτερα μέσω της δυνατότητας της να παρέχει δισδιάστατες (2D) και τρισδιάστατες (3D) εικόνες, παρέχει αξιόπιστο χαρακτηρισμό των νανοδομών. Η εν λόγω τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στον χαρακτηρισμό τόσο ανεξάρτητων νανοσωματιδίων SiO₂ και TiO₂ όσο και συστημάτων αυτών (SiO₂-TiO₂) [141]. Οι τρισδιάστατες εικόνες, οι οποίες λαμβάνονται μέσω του ανιχνευτή Υψηλής Γωνίας Δακτυλιοειδούς Σκοτεινού πεδίου (HAADF) της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης με σάρωση (STEM) απεικονίζουν με μεγάλη ακρίβεια την τρισδιάστατη δομή των νανοϋλικών (Υποκεφάλαιο 4.2.6.1). Επιπλέον, βασικό πλεονέκτημα των εικόνων αυτών είναι η δυνατότητα τους να προσφέρουν διαχωρισμό ακόμα και σε ατομικό επίπεδο, λόγω του ότι οι παρατηρούμενες αντιθέσεις οφείλονται στον διαφορετικό ατομικό αριθμό (Z) των στοιχείων αφού η ένταση των σκεδάσεων είναι ανάλογη με τον Z^2 . Μέσω της τεχνικής αυτής δύναται να προσδιοριστούν οι ακριβείς θέσεις των νανοσωματιδίων SiO₂ και TiO₂ αλλά ακόμα και να διευκρινιστεί ο τρόπος αλληλεπίδρασής τους. Μέσω επίσης της τεχνικής της προσρόφησης N₂ δύναται να ληφθούν οι ισόθερμες καμπύλες και μέσω της κατανομής των πόρων να κατηγοριοποιούνται τα νανοςύνθετα υλικά (μικροπορώδη, μεσοπορώδη). Τέλος, ουσιαστική είναι και η συμβολή της Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM) μέσω της οποίας παρέχονται σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία των επιφανειών των εκάστοτε νανοςύνθετων υλικών. Στο επόμενο (Κεφάλαιο 0) παρουσιάζονται εν συντομία οι βασικές αρχές των μεθόδων και των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

4^ο Κεφάλαιο

*Μέθοδοι και τεχνικές
μελέτης χαρακτηρισμού
νανοσύνθετων υλικών*

Μέθοδοι και τεχνικές μελέτης χαρακτηρισμού νανοσύνθετων υλικών

4.1 Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν οι βασικές αρχές των αναλυτικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των νανοσύνθετων υλικών της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Στις τεχνικές αυτές περιλαμβάνονται: η Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), η Φασματοσκοπία Raman, η Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD), η Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA, DTA), η Ρόφηση/Εκρόφηση N_2 , η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM), η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης με Σάρωση (STEM), η Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM) και η Φασματοφωτομετρία ορατού - υπεριώδους (Uv-Vis).

Επιπρόσθετα, σε αυτό το Κεφάλαιο θα παρουσιαστούν οι μέθοδοι οι οποίες εφαρμόστηκαν ώστε να ελεγχθούν οι χρόνοι ζελατινοποίησης των κολλοειδών διαλυμάτων, τα μακροσκοπικά τους χαρακτηριστικά των νανοϋλικών, όπως η παρουσία μικρορωγμών στην επιφάνειά τους καθώς και η φωτοκαταλυτική τους δράση.

Στο Κεφάλαιο 4, παρουσιάζονται επίσης οι δοκιμές αξιολόγησης των νανοσύνθετων υλικών ως προστατευτικά, στερεωτικά και αυτοκαθαριζόμενα υλικά δομικών υλικών. Η προστασία των δομικών υλικών σχετίζεται άμεσα με την αδιαβροχοποίηση των επιφανειών η οποία εξετάζεται μέσω της μελέτης της υδατοαπορροφητικότητας (τριχοειδής αναρρίχηση και υδατο-κορεσμός) και της εκτίμησης των μετρήσεων των γωνιών επαφής μεταξύ σταγόνας νερού και επιφάνειας δομικού υλικού. Εν συνεχεία, υποχρεωτική κρίνεται και η μελέτη της διαπερατότητας υδρατμών, ώστε να ελεγχθεί η διαπνοή των λίθων. Ο αυτοκαθαρισμός των επιφανειών ελέγχθηκε μέσω της διάσπασης οργανικής χρωστικής ουσίας. Τέλος, στις τεχνικές

αξιολόγησης των μηχανικών ιδιοτήτων των δομικών υλικών μετά την εφαρμογή των νέων στερεωτικών υλικών περιλαμβάνονται η εκτίμηση της αντίστασης στην μικροδιάτρηση (Drilling Resistance Measurement System *DRMS*) και ο έλεγχος της αντοχής του δομικού υλικού σε έμμεσο εφελκυσμό (Brazilian test).

4.2 Βασικές αρχές αναλυτικών τεχνικών

Στα Υποκεφάλαια 4.2.1 έως 4.2.7 περιγράφονται εν συντομία οι αρχές λειτουργίας των αναλυτικών τεχνικών που εφαρμόστηκαν ώστε να επιτευχθεί ο πλήρης χαρακτηρισμός της μικροδομής των νανοσύνθετων υλικών $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PDMS}$.

4.2.1 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (InfraRed spectoscopy, IR)

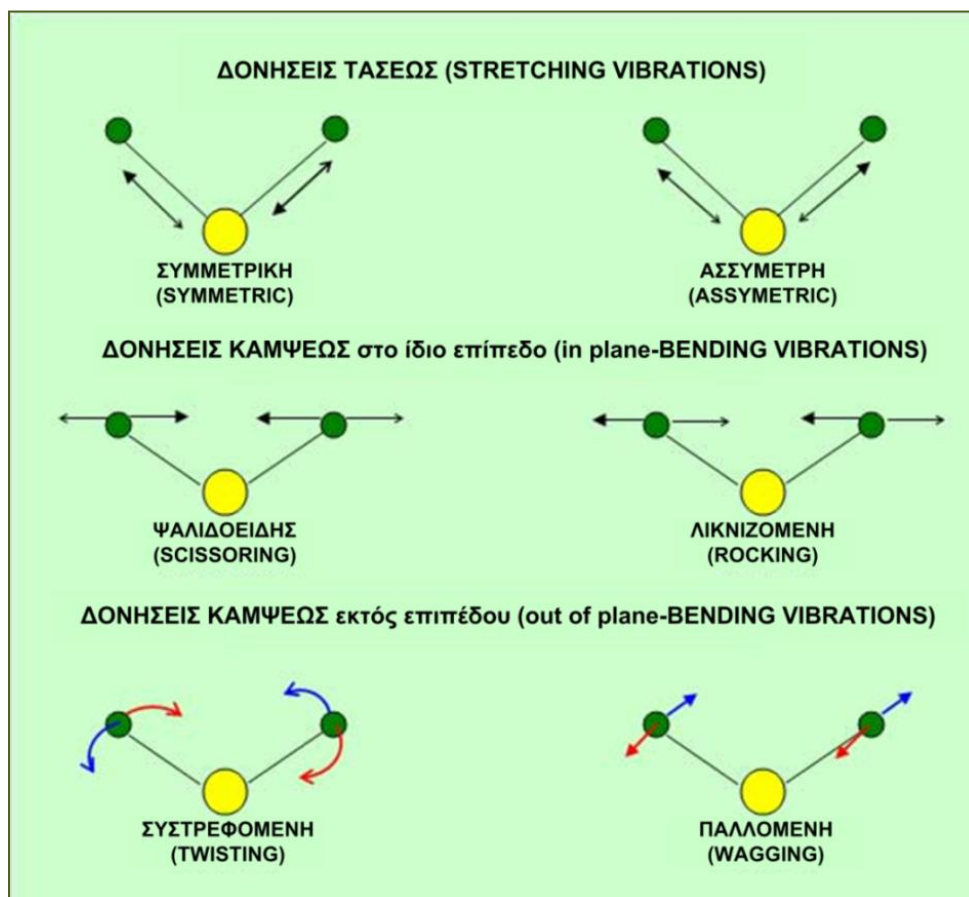
Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη ενός δείγματος παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη σύστασή του. Διεργασίες όπως η απορρόφηση, η φωταύγεια, η εκπομπή και ο σκεδασμός είναι αποτελέσματα του τρόπου με τον οποίο η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλληλεπιδρά άμεσα με την ύλη.

Η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου (*Infrared spectroscopy*, IR) (ή φασματοσκοπία υπέρυθρου) βασίζεται στην απορρόφηση ακτινοβολίας της ύλης στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και χαρακτηρίζεται ως μία από τις σημαντικότερες αναλυτικές τεχνικές χαρακτηρισμού της μοριακής σύνταξης και ταυτοποίησης οργανικών ενώσεων [154]. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε πολλά ερευνητικά και αναλυτικά πεδία.

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα και περιλαμβάνει ακτινοβολίες των οποίων οι κυματαριθμοί κυμαίνονται από 12.800 έως 10 cm^{-1} . Η περιοχή του υπέρυθρου διακρίνεται από τις επιμέρους περιοχές: εγγύς ($12.800\text{ έως }4000\text{ cm}^{-1}$), μέσο ($4000\text{ έως }200\text{ cm}^{-1}$) και άπω ($200\text{ έως }10\text{ cm}^{-1}$) υπέρυθρο [155, 156]. Η πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη περιοχή του υπέρυθρου φάσματος είναι αυτή που καλύπτεται από το μέσο υπέρυθρο, από 4000 έως και 400 cm^{-1} .

Η υπέρυθη ακτινοβολία, λόγω της μικρή της ενέργειας, δεν προκαλεί ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις αλλά διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δόνησης και περιστροφής των μορίων, ενώ το μόριο παραμένει στην θεμελιώδη ενεργειακή του κατάσταση. Ένα μόριο είναι ικανό να απορροφήσει υπέρυθη ακτινοβολία μόνο στην περίπτωση που μπορεί να μεταβληθεί η διπολική του ροπή κατά τη διάρκεια της δόνησης και η οποία θα έχει ως αποτέλεσμα τη δονητική ή την περιστροφική κίνησή του [154, 155]. Χαρακτηριστικό είναι και το γεγονός ότι όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση. Γνωρίζοντας τον αριθμό ατόμων του μορίου και την γεωμετρία του είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο αριθμός των βασικών δονήσεων του μορίου [157]. Οι ταινίες απορρόφησης του φάσματος οδηγούν στην ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων. Η παρουσία μεγάλου αριθμού ταινιών απορρόφησης σε παρατηρούμενο φάσμα το καθιστά αρκετά πολύπλοκο αλλά η πολυπλοκότητα αυτή προσδίδει ιδιαίτερο και μοναδικό χαρακτήρα στην τεχνική *IR*, η οποία επιτρέπει την ταυτοποίηση ενώσεων με μεγάλη αξιοπιστία.

Οι δονήσεις οι οποίες πραγματοποιούνται στο μόριο μετά την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας διακρίνονται σε δονήσεις τάσεως ή εκτατικές δονήσεις (*stretching vibrations*) και σε δονήσεις κάμψεως (*bending vibrations*) στο ίδιο επίπεδο ή εκτός επιπέδου (Σχήμα 4.1). Οι δονήσεις τάσεως γίνονται κατά μήκος του χημικού δεσμού και χαρακτηρίζονται από συνεχείς μεταβολές των αποστάσεων του. Οι δονήσεις αυτές είναι είτε συμμετρικές (*symmetric*), είτε ασύμμετρες (*asymmetric*) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.1. Στις δονήσεις κάμψεως πραγματοποιείται αλλαγή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών και μπορεί να είναι: ψαλιδοειδής (*scissoring*), λικνιζόμενη (*rocking*), παλλόμενη (*wagging*) ή συστρεφόμενη (*twisting*), όπως επίσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1 [154, 155, 157].



Σχήμα 4.1: Μοριακές δονήσεις τάσεως και κάμψεως στο IR [158].

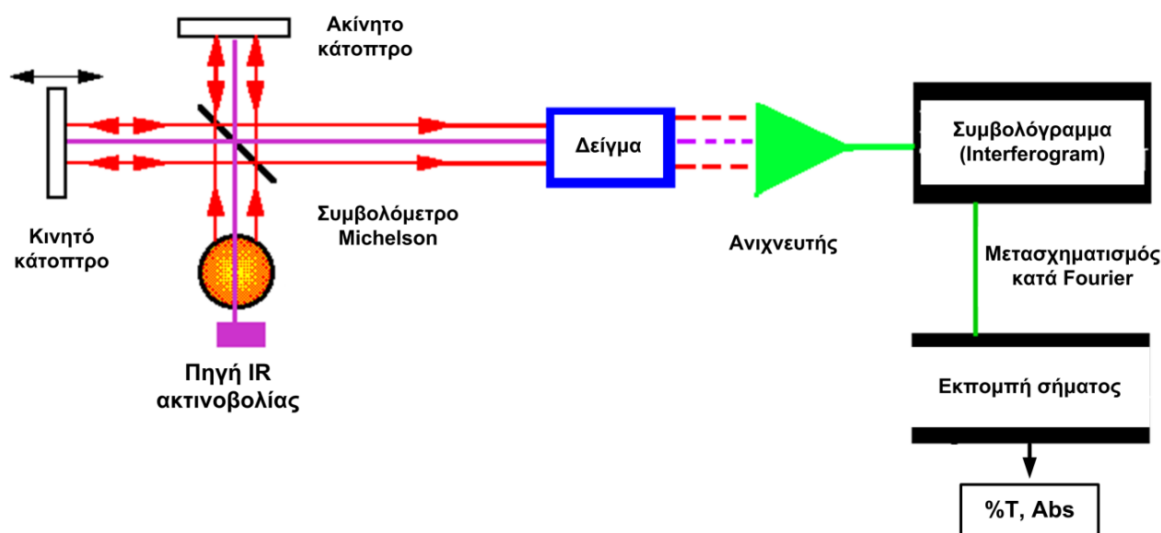
Το λαμβανόμενο φάσμα υπερύθρου (από 4000 έως 400 cm^{-1}) διακρίνεται σε τέσσερις επιμέρους περιοχές, οι οποίες διαχωρίζονται με βάση τις δονήσεις συγκεκριμένων ατόμων ή ομάδων. Πιο συγκεκριμένα, οι περιοχές αυτές είναι οι: (α) τάσεως δεσμού υδρογόνου (από 4000 έως 2500 cm^{-1}), (β) τάσεως τριπλού δεσμού (από 2500 έως 2000 cm^{-1}), (γ) τάσεως διπλού δεσμού (από 2500 έως 1600 cm^{-1}) και (δ) τάσεως και κάμψεως απλού δεσμού ή η περιοχή αποτυπωμάτων (από 1500 έως 400 cm^{-1}) [154, 157].

4.2.1.1 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Μέχρι τη δεκαετία του '80 τα περισσότερα όργανα μετρήσεων υπερύθρου βασιζόνταν σε φράγματα διασποράς της ακτινοβολίας. Αυτά τα όργανα σήμερα κατά ένα μεγάλο μέρος

έχουν αντικατασταθεί από φασματοφωτόμετρα με μετασχηματισμό Fourier (*Fourier Transform Infrared, FTIR*) λόγω της βελτιωμένης ταχύτητας, αξιοπιστίας και ευχρηστίας τους.

Τα κλασικά φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου απαρτίζονται από: την πηγή της ακτινοβολίας, την κυψελίδα του δείγματος, τον μονοχρωμάτορα και τον ανιχνευτή σήματος. Τα ευρέως πλέον χρησιμοποιούμενα όργανα υπέρυθρης φασματοσκοπίας υπέρυθρου είναι εκείνα στα οποία ο μονοχρωμάτορας έχει αντικατασταθεί από συμβολόμετρο *Michelson* (*Interferometer*). Στα όργανα αυτά η υπέρυθη ακτινοβολία υφίσταται το φαινόμενο της συμβολής μέσω του συμβολομέτρου, το οποίο όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.2, αποτελείται από έναν διαιρέτη ακτινοβολίας και δύο, κάθετα μεταξύ τους, κάτοπτρα. Η διερχόμενη από το δείγμα ακτινοβολία συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Τελικά, το λαμβανόμενο σήμα (συμβολόγραμμα) μετασχηματίζεται κατά Fourier σε τυπικό φάσμα *IR*.



Σχήμα 4.2: Διάταξη υπέρυθρου φασμοφωτομέτρου με μετασχηματισμό κατά Fourier (FT-IR) [159].

Τα βασικά πλεονεκτήματα της τεχνικής FT-IR συνοψίζονται στον βελτιωμένο λόγο σήματος προς θόρυβο, στην μεγάλη ενεργειακή απόδοση και κατ' επέκταση μεγαλύτερη ακρίβεια και τέλος στην αυξημένη ταχύτητα σάρωσης και καταγραφής του σήματος [154].

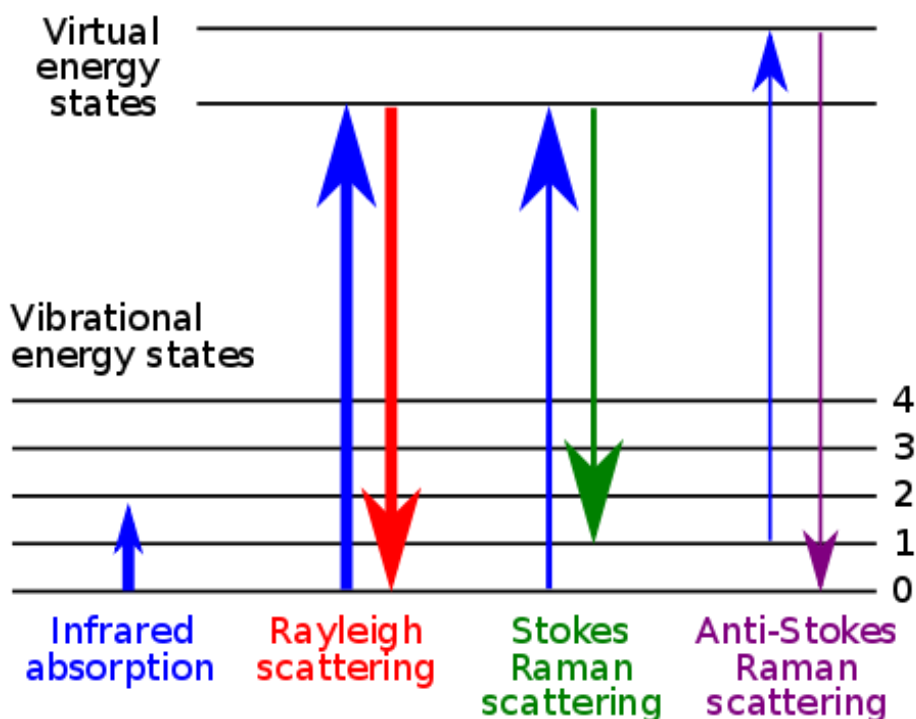
Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε η μελέτη της χημικής δομής των νανοσύνθετων υλικών μέσω της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier. (FTIR). Τα νανοϋλικά εξετάστηκαν τόσο στην υγρή μορφή τους (*sol*) όσο και στην στερεή (*xerogel*) με την βοήθεια κατάλληλων δειγματοφορέων.

4.2.2 Φασματοσκοπία RAMAN

Η Φασματοσκοπία *Raman* (*Raman Spectroscopy*) είναι μία φασματοσκοπική τεχνική η οποία επίσης βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στο φαινόμενο της ανελαστικής σκέδασης της ακτινοβολίας και αποδείχτηκε επιστημονικά το 1928 από τον Ινδό φυσικό *C.V. Raman*, ο οποίος και τιμήθηκε με βραβείο Νόμπελ [160]. Η φασματοσκοπία *Raman* λόγω της διακριτικής της ικανότητας βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε πληθώρα ερευνητικά πεδία όπως: φαρμακευτική, βιολογία, ιατροδικαστική, φαρμακολογία, νανοτεχνολογία και επιστήμη υλικών.

Η φασματοσκοπία *Raman* βασίζεται στην μεταβολή της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας κατά την σκέδαση της από τα μόρια του ακτινοβολούμενου υλικού. Το καταγραφόμενο φάσμα *Raman* αφορά στο σύνολο των μεταβολών των συχνοτήτων. Πιο συγκεκριμένα, όταν μονοχρωματική ακτινοβολία της ορατής περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος προσπίπτει σε ύλη, εάν δεν υπάρχει κάποιο μέγιστο απορρόφησης, τότε ένα μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας θα περάσει ανεπηρέαστο. Η πρόσκρουση ακτινοβολίας στην ύλη προκαλεί δονήσεις των μορίων οι οποίες συνοδεύονται από ελαστική ή ανελαστική σκέδαση της ακτινοβολίας [160, 161]. Το μεγαλύτερο μέρος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας υπόκεινται ελαστική σκέδαση, κατά την οποία δεν λαμβάνουν χώρα ενεργειακές μεταβολές, και είναι γνωστή ως σκέδαση *Rayleigh*. Ταυτόχρονα, ένα μικρό μέρος της ακτινοβολίας σκεδάζεται ανελαστικά, δηλαδή συνοδεύεται από μεταβολές ενεργειακών επιπέδων, παρέχοντας το φάσμα *Raman*. Κατά την *Stokes Raman* σκέδαση, τα μόρια υφίσταται ενεργειακή μετάβαση σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο και τα φωτόνια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας χάνουν ενέργεια και σκεδάζονται με χαμηλότερη συχνότητα. Στην περίπτωση όπου τα μόρια βρίσκονται σε μία ήδη διεγερμένη κατάσταση, τα φωτόνια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

εισπράττουν ενέργεια κατά την αυτοδιέγερση τους και σκεδάζονται με μεγαλύτερη συχνότητα, η σκέδαση αυτή δε είναι γνωστή ως *Anti-Stokes* σκέδαση [160, 161]. Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται ο βασικός μηχανισμός της φασματοσκοπίας Raman.

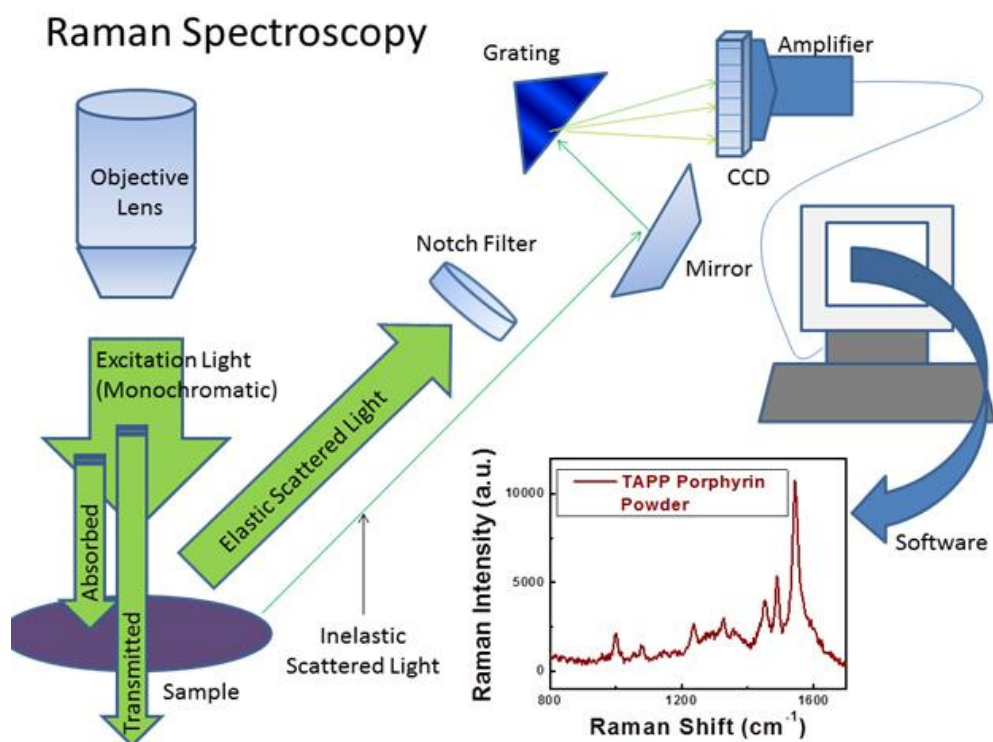


Σχήμα 4.3: Μηχανισμός φαινομένου σκέδασης Raman [162].

Οι μετατοπίσεις Raman είναι ισοδύναμες με τις ενεργειακές μεταβολές που συνοδεύουν τις μεταπτώσεις των σκεδαζόντων μορίων και χαρακτηρίζουν το μόριο που υφίσταται τις σκεδάζει. Η μεταβολή της πολωσιμότητας των δεσμών του μορίου κατά την διάρκεια της δόνησης κρίνεται απαραίτητη προϋπόθεση για να λάβει χώρα το φαινόμενο της σκέδασης *Raman*. Ως πολωσιμότητα αναφέρεται η ικανότητα των μοριακών τροχιακών να παραμορφώνονται και να αποκτούν δομή διπόλου. Η φασματοσκοπία Raman είναι συμπληρωματική τεχνική ως προς την φασματοσκοπία υπερύθρου διότι διέπονται από διαφορετικούς κανόνες. Δεσμοί των οποίων μεταβάλλεται η διπολική ροπή κατά την

απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι ενεργοί στο *IR* ενώ όταν μεταβάλλεται η πολωσιμότητά τους είναι ενεργοί στο Raman [161, 163].

Η κλασική διάταξη της φασματοφωτομετρίας *Raman* αποτελείται από την πηγή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (συνήθως laser), οπτικά μέσα εστίασης, την θέση του δείγματος, οπτικά μέσα συλλογής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, φίλτρα απόρριψης ελαστικής σκέδασης και διασποράς σκεδαζομένων φωτονίων, ανιχνευτή *CCD* δύο διαστάσεων και Η/Υ για την καταγραφή των φασμάτων (Σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.4: Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman [164].

4.2.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

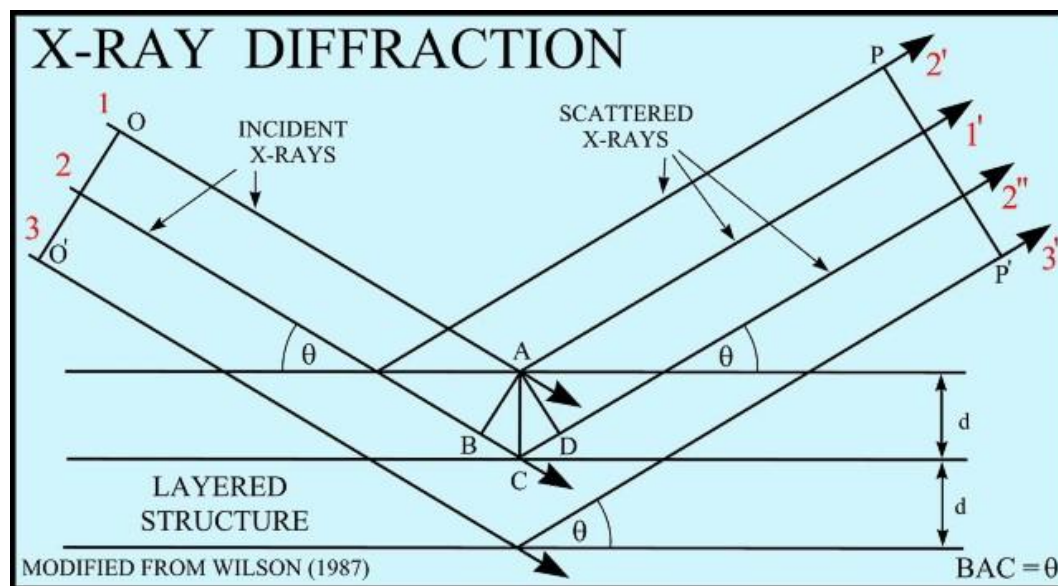
Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (*X-Ray Diffraction, XRD*) βασίζεται στην περίθλαση ακτίνων X και είναι μία αξιόπιστη ποιοτική και ποσοτική μέθοδος προσδιορισμού κρυσταλλικών ενώσεων στερών δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, παρέχει την δυνατότητα

προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής, του μεγέθους κρυσταλλιτών αλλά και της ταυτοποίησης ορυκτολογικών φάσεων. Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ βρίσκει εφαρμογή σε τομείς όπως η φαρμακευτική, χημική και πετροχημική βιομηχανία, μεταλλουργία και ορυκτολογία [155, 165].

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ εκμεταλλεύεται το φαινόμενο της σκέδασης των ακτίνων Χ μετά από αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων. Όταν η σκέδαση των ακτίνων Χ λαμβάνει χώρα στο οργανωμένο περιβάλλον του κρυστάλλου, προκαλείται συμβολή των σκεδαζομένων ακτίνων λόγω του ότι οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης είναι του ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αυτό το είδος σκέδασης παρουσιάζει έντονα φαινόμενα περίθλασης των ακτίνων Χ, δηλαδή ενισχυμένη ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας προς συγκεκριμένες διευθύνσεις. Σύμφωνα με τον νόμο του *Bragg*: όταν μονοχρωματική δέσμη ακτίνων Χ, μήκους κύματος λ , προσπίπτει στα παράλληλα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος υπό γωνία θ , πραγματοποιείται περίθλαση των ακτίνων Χ εάν η απόσταση (d) δύο διαδοχικών παράλληλων επιπέδων είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ . Η εξίσωση που εκφράζει το νόμο *Bragg* είναι η (4.1) (Σχήμα 4.5).

$$2d * \sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

όπου n είναι ακέραιος αριθμός. Η εξίσωση *Bragg* δείχνει ότι η γωνία περίθλασης εξαρτάται από τις ενδοκρυσταλλικές αποστάσεις (d) των διαδοχικών επιπέδων [2, 12].



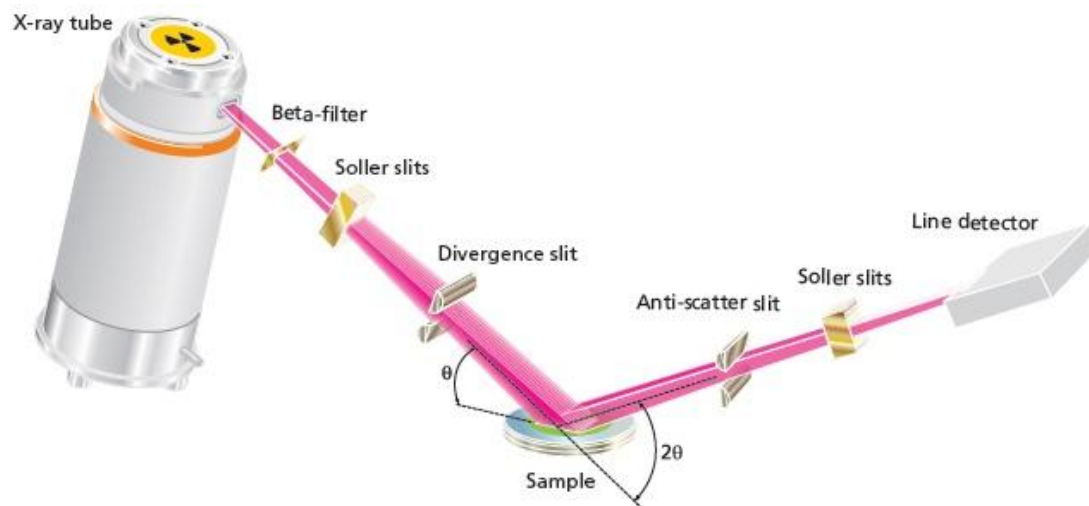
Σχήμα 4.5: Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [166].

Από την καταγραφή της έντασης των περιθλωμένων ακτινοβολιών και των γωνιών περίθλασης λαμβάνεται το φάσμα περίθλασης του δείγματος το οποίο συγκρίνεται με κρυσταλλογραφικά δεδομένα αναφοράς επιτρέποντας την ταυτοποίηση του. Επίσης, με την βοήθεια της εξίσωσης του *Scherrer* (4.2) μπορεί να προσδιοριστεί το μέγεθος των κρυσταλλιτών D :

$$D = \frac{\kappa \lambda}{B \cos \theta} \quad (4.2)$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X, με τις οποίες ακτινοβολείται το δείγμα, B είναι το πλάτος μιας κορυφής που εμφανίζεται στο διάγραμμα περίθλασης στο μέσο του ύψους της, θ είναι η γωνία περίθλασης στην οποία εμφανίζεται η κορυφή και κ είναι μια σταθερά [167].

Μία κλασική διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων X, Σχήμα 4.6, αποτελείται από την πηγή των ακτίνων X, φίλτρα επιλογής κατάλληλου ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, κατάλληλες διατάξεις (*slits*) οι οποίες ευθυγραμμίζουν την ακτινοβολία, τον δειγματοφορέα και τον ανιχνευτή [165].



Σχήμα 4.6: Τυπική διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων X [168].

4.2.4 Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης (TA)

Η θερμική ανάλυση (*Thermal Analysis, TA*) περιλαμβάνει μία ομάδα τεχνικών στις οποίες καταγράφεται κάποια φυσική ιδιότητα μία ουσίας συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν αυτή μεταβάλλεται κατά έναν προγραμματισμένο τρόπο. Οι αναλυτικές αυτές τεχνικές βρίσκουν εφαρμογή στον ερευνητικό και βιομηχανικό τομέα, τόσο για ποιοτικό όσο και ποσοτικό έλεγχο [155].

Στις θερμικές αναλυτικές τεχνικές συγκαταλέγονται περισσότερες από 12 επιμέρους τεχνικές οι οποίες διαφέρουν ως προς την καταγραφόμενη ιδιότητα. Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες αναλυτικές τεχνικές είναι: η θερμοσταθμική ανάλυση (*Thermogravimetry, TGA*), η διαφορική θερμική ανάλυση (*Differential Thermal Analysis, DTA*) και η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) [155]. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκαν η θερμοσταθμική και η διαφορική θερμική ανάλυση (TGA και DTA).

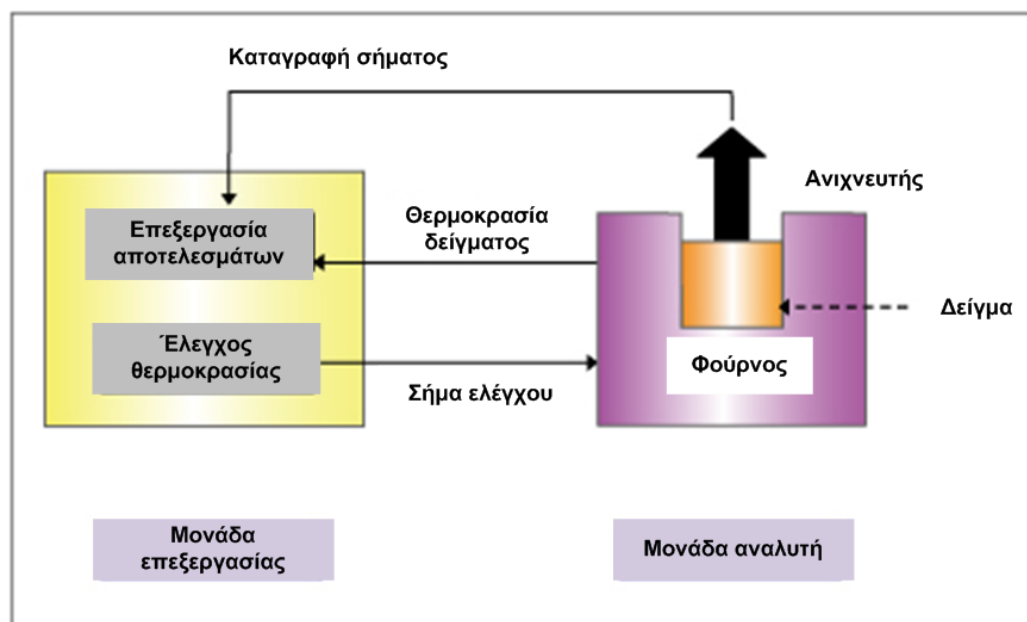
Η θερμοσταθμική ανάλυση, TGA, βασίζεται στην συνεχή καταγραφή της μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου και καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Το προκύπτον διάγραμμα της μεταβολής της μάζας συναρτήσει του

χρόνου καλείται θερμογράφημα (*thermogram*) ή καμπύλη θερμικής διάσπασης (*thermal decomposition curve*). Η μεταβολή της μάζας που προκύπτει αφορά τόσο αντιδράσεις διάσπασης ή οξείδωσης όσο και φυσικές διεργασίες όπως εξάτμιση, εξάχνωση και εκρόφηση [155, 169].

Κατά την διαφορική θερμική ανάλυση, *DTA*, καταγράφεται η διαφορά της θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και ενός υλικού αναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι το δείγμα και η ουσία αναφοράς να θερμαίνονται ομοιόμορφα με συγκεκριμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Η διαφορική θερμική ανάλυση παρακολουθεί τις ενεργειακές μεταβολές οι οποίες συνοδεύονται από μεταβολή της ενθαλπίας, χωρίς όμως να είναι αναγκαία και η μεταβολή της μάζας. Οι μεταβολές αυτές προκύπτουν κατά την πραγματοποίηση φυσικών διεργασιών ή χημικών μεταβολών. Μέσω της διαφορικής θερμικής ανάλυσης μελετάται η θερμική συμπεριφορά ουσιών και καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός των σημείων βρασμού, τήξεως και διάσπασης ουσιών [155, 169].

Τέλος, η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, *DSC*, είναι η θερμική αναλυτική τεχνική κατά την οποία μετράται και καταγράφεται η διαφορά ροής θερμότητας σε ένα δείγμα και σε μία ουσία αναφοράς κατά τις ίδιες ελεγχόμενες θερμοκρασιακές συνθήκες. Η βασική διαφορά μεταξύ της διαφορικής θερμικής ανάλυσης και της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης είναι ότι, στην πρώτη περίπτωση συλλέγονται οι διαφορές θερμοκρασίας ενώ στην δεύτερη οι διαφορές ενέργειας [155, 169].

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται σχηματικά τα κύρια μέρη ενός θερμικού αναλυτή. Μία κλασική διάταξη αποτελείται από: (α) αναλυτικό ζυγό, (β) φούρνο, (γ) σύστημα διαβίβασης αερίου ώστε να εξασφαλίζεται αδρανής ή δραστική ατμόσφαιρα και (δ) ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του οποίου ελέγχονται οι παράμετροι διεξαγωγής των αναλύσεων αλλά και η καταγραφή/επεξεργασία των λαμβανόμενων σημάτων.



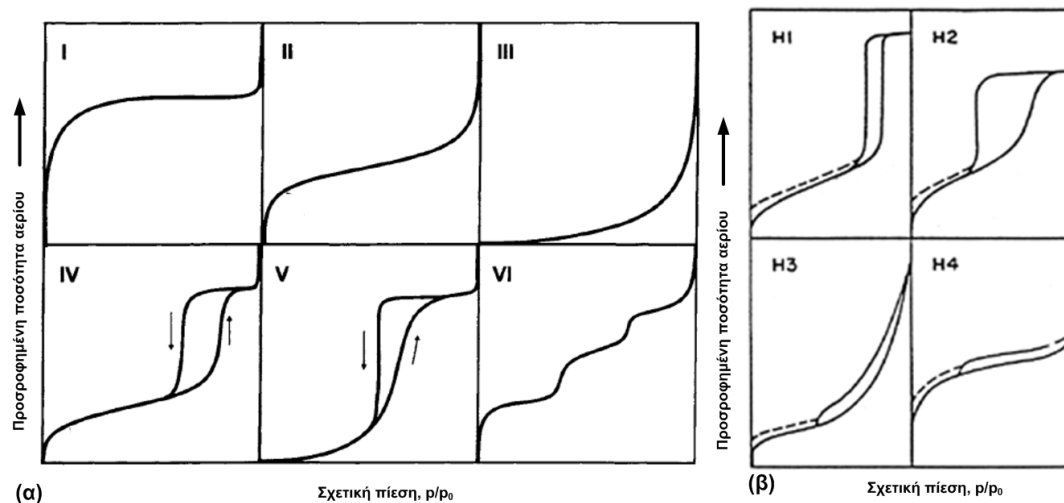
Σχήμα 4.7: Σχηματικό διάγραμμα διάταξης θερμικού αναλυτή [170].

4.2.5 Μέτρηση ειδικών επιφανειών και όγκου πόρων με ρόφηση-εκρόφηση N_2

Μέσω της τεχνικής ρόφησης-εκρόφησης N_2 (N_2 physisorption or N_2 adsorption-desorption) λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την ειδική επιφάνεια (*specific surface area*), τον όγκο πόρων των στερεών υλικών (*Pore volume*) αλλά και την κατανομή του μεγέθους πόρων (*Pore size distribution*) [171].

Η τεχνική της ρόφησης-εκρόφησης N_2 βασίζεται στην προσρόφηση του αερίου από στερεό δείγμα, το οποίο και εκτίθεται στο αέριο σε συγκεκριμένο χώρο και υπό συγκεκριμένη πίεση. Απαραίτητο στάδιο πριν την ρόφηση του αερίου είναι η απαέρωση του στερεού ούτως ώστε να απομακρυνθούν τυχόν προσροφημένες προσμίξεις από την επιφάνειά του. Τα αποτελέσματα της ρόφησης-εκρόφησης του αερίου από το στερεό, με αυξομείωση της πίεσης, καταγράφονται μέσω των καμπυλών που καλούνται ισόθερμες και δείχνουν την σχέση μεταξύ της ποσότητας του προσροφημένου αερίου και της πίεσης ή της σχετικής πίεσης, υπό σταθερή θερμοκρασία. Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζονται έξι διαφορετικοί τύποι ισόθερμων καμπυλών

που μπορούν να ληφθούν κατά την ρόφηση-εκρόφηση του αερίου από το στερεό παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος των πόρων των υλικών [171, 172].



Σχήμα 4.8: Ταξινόμηση των (α) ισόθερμων καμπυλών και (β) τύπων βρόχων υστέρησης [171].

Η εκτίμηση των ισόθερμων καμπυλών κατατάσσει τα υλικά σε μικροπορώδη, μεσοπορώδη, μακροπορώδη και χωρίς πόρους υλικά. Ως μικροπορώδη χαρακτηρίζονται τα υλικά τα οποία έχουν μέγεθος πόρων μικρότερο από 2 nm, ως μεσοπορώδη τα υλικά εκείνα των οποίων το μέγεθος των πόρων κυμαίνεται μεταξύ 2 και 50 nm και εκείνα με μέγεθος πόρων μεγαλύτερο από 50 nm αποτελούν τα μακροπορώδη υλικά [172]. Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζονται οι διάφοροι τύποι ισόθερμων καμπυλών. Πιο συγκεκριμένα, η ισόθερμη καμπύλη Τύπου I αναφέρεται σε μικροπορώδη υλικά με μικρή εξωτερική επιφάνεια, ενώ η καμπύλη Τύπου II λαμβάνεται από μη πορώδη ή μακροπορώδη υλικά και παρουσιάζει απεριόριστη μονοστρωματική-πολυστρωματική ρόφηση. Η καμπύλη Τύπου III δεν εμφανίζεται συχνά και επηρεάζεται από τη χημική συγγένεια μεταξύ προσροφητή (αερίου) και ροφητή (στερεού). Η καμπύλη Τύπου IV αφορά μεσοπορώδη υλικά, συγκαταλέγεται στις πιο συνηθισμένες ισόθερμες και παρουσιάζει το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της υστέρησης βρόγχων. Το πρώτο μέρος της καμπύλης αφορά στην μονοστρωματική-πολυστρωματική ρόφηση αντίστοιχη με αυτήν του Τύπου II. Επίσης, η καμπύλη Τύπου V εμφανίζεται σπάνια, σχετίζεται με την καμπύλη Τύπου III και βασίζεται στην μικρή χημική συγγένεια μεταξύ

προσροφητή και ροφητή ενώ παρουσιάζει επίσης υστέρηση βρόγχων. Τέλος, η καμπύλη Τύπου VI αφορά την σταδιακή πολυστρωματική ρόφηση του αερίου από ομοιογενή μη πορώδη επιφάνεια [171, 173].

Η υστέρηση βρόγχου εμφανίζεται με την πολυστρωματική ρόφηση και σχετίζεται με την διαφορετική πορεία της τριχοειδούς συμπύκνωσης και εξάτμισης στα μεσοπορώδη υλικά. Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζονται τα διάφορα είδη υστέρησης βρόγχων, ταξινομημένα κατά *IUPAC* και τα οποία σχετίζονται κυρίως με το σχήμα και την κατανομή των πόρων. Οι υστερήσεις τύπου H1 και H4 αποτελούνται από δύο απότομους, σχεδόν οριζόντιους και παράλληλους, βρόγχους για μεγάλο εύρος προσροφημένης ποσότητας αερίου. Οι τύπου H2 και H3 μπορούν να θεωρηθούν ενδιάμεσες καταστάσεις των δύο προηγούμενων υστερήσεων για μεγάλο σχετικό εύρος πιέσεων. Η υστέρηση τύπου H1 παρατηρείται κυρίως σε πορώδη υλικά με συσσωματώματα ή με συμπαγείς δομές ομοιόμορφων σφαιρών. Υστέρηση αυτού του τύπου δείχνουν συνήθως οι κυλινδρικοί ανοιχτοί πόροι με μικρή κατανομή του μεγέθους τους. Τα πορώδη υλικά είναι δυνατόν να παρέχουν επίσης υστέρηση τύπου H2 αλλά σε αυτή την περίπτωση η κατανομή και το σχήμα των πόρων δεν είναι σαφώς καθορισμένα. Η υστέρηση Τύπου H3 παρατηρείται λόγω της παρουσίας πόρων προερχόμενων από τα κενά ανάμεσα στην πλακοειδή δομή των σωματιδίων [171, 173, 174]. Τέλος, η υστέρηση τύπου H4 σχετίζεται με τα κενά υλικών τα οποία έχουν ακανόνιστο σχήμα και μεγάλο σχετικά εύρος κατανομής μεγέθους. Τα υλικά τα οποία χαρακτηρίζονται από υστέρηση αυτού του τύπου και από ισόθερμη καμπύλη τύπου IV είναι κυρίως μεσοπορώδη [175].

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε μελέτη των ισόθερμων καμπυλών, καθώς και εφαρμογή της Θεωρίας BET και της Μη-τοπικής Θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας (*Non-Local Density Functional Theory, NLDFT*) με σκοπό τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, του όγκου των πόρων αλλά και την κατανομή του μεγέθους των πόρων.

Η εφαρμογή της θεωρίας των *Brunauer, Emmet και Teller (BET)* στις ισόθερμες εφαρμόζεται με σκοπό τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας του στερεού. Η θεωρία *BET* περιγράφει την σχέση μεταξύ του όγκου του N_2 (αδρανές αέριο) το οποίο προσροφάται, της

σχετικής μοριακής πίεσης και του όγκου που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας του στερεού σύμφωνα με την Εξίσωση (4.2):

$$\frac{p}{n_a(p_0-p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (4.2)$$

όπου:

n_a είναι η ποσότητα του ροφημένου αερίου σε σχετική πίεση p/p_0 , n_m είναι η προσροφημένη ποσότητα αερίου για την δημιουργία μονοστοιβάδας, και C είναι μία σταθερά η οποία εξαρτάται από το σχήμα της ισόθερμης καμπύλης. Σύμφωνα με την εξίσωση BET το αριστερό της μέλος, $(p/n_a(p-p_0))$, παρουσιάζει γραμμική μεταβολή με την σχετική μερική πίεση p/p_0 . Από αυτήν την γραμμική περιοχή υπολογίζεται το n_m λαμβάνοντας υπόψη ότι η γραμμικότητα διατηρείται μέχρι ο λόγος p/p_0 να φτάσει την τιμή 0.3 [171, 172].

Η ειδική επιφάνεια, $A_{(BET)}$ μπορεί να υπολογιστεί μέσω της θεωρίας BET εφαρμόζοντας την σχέση (4.3):

$$A_{(BET)} = n_m * L * a_m \quad (4.3)$$

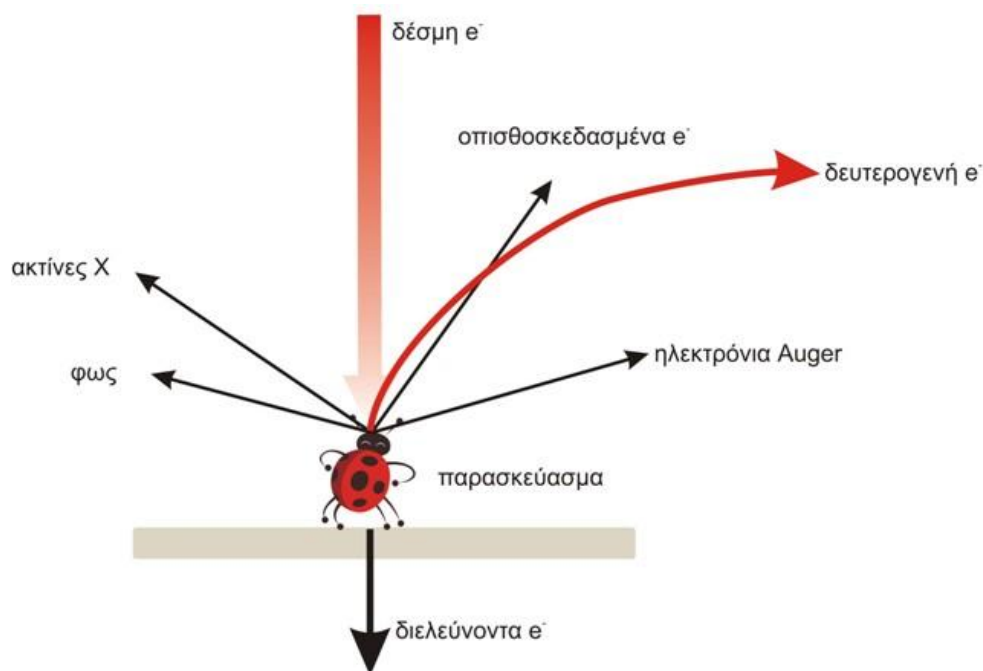
όπου L είναι ο αριθμός Avogadro και a_m είναι η μέση επιφάνεια του μορίου του αερίου. Εάν το αέριο το οποίο χρησιμοποιείται είναι το άζωτο, όπως στην προκειμένη περίπτωση τότε η a_m (N_2) ισούται με 0.162 nm^2 στους 77 K [171, 172].

Με τη μέθοδο της ρόφησης/εκρόφησης αζώτου μπορεί να εκτιμηθεί το πορώδες των υλικών το οποίο περιλαμβάνει την κατανομή του μεγέθους των πόρων αλλά και τον όγκο αυτών. Ειδικότερα, ως ολικός όγκος πόρων αναφέρεται η ποσότητα του προσροφημένου υγροποιημένου αερίου, υπό σχετική μερική πίεση κοντά στην μονάδα [171]. Επίσης, η Μη-τοπική Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας (*Non-Local Density Functional Theory, NLDF*) εφαρμόζεται ευρέως για τον προσδιορισμό της κατανομής του μεγέθους των πόρων. Η Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας είναι ένα υπολογιστικό μοντέλο το οποίο μετατρέπει την εσωτερική ελεύθερη ενέργεια ενός συστήματος ως συναρτησιοειδή συνάρτηση της κατανομής σωματιδίων. Η *NLDF* μέθοδος περιγράφει την συμπεριφορά του προσροφημένου ρευστού στους πόρους σε μοριακό επίπεδο. Με τον τρόπο αυτόν οι μοριακές ιδιότητες του αερίου μπορούν άμεσα να συσχετιστούν με τις εμφανιζόμενες χαρακτηριστικές ιδιότητες του

προσροφημένου αερίου μέσα στους διαφορετικού μεγέθους πόρους. Η εφαρμογή της θεωρίας αυτής στον υπολογισμό της κατανομής του μεγέθους των πόρων, μέσω των ισόθερμων καμπυλών, απαιτεί τον υπολογισμό θεωρητικών μοντέλων ισόθερμων με την βοήθεια κατάλληλων στατιστικών μηχανισμών. Η μέθοδος *NLDFT* μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε μικροπορώδη όσο και μεσοπορώδη υλικά, επιτρέποντας το χαρακτηρισμό υλικών τα οποία περιέχουν πόρους διαφορετικής γεωμετρίας [172].

4.2.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία

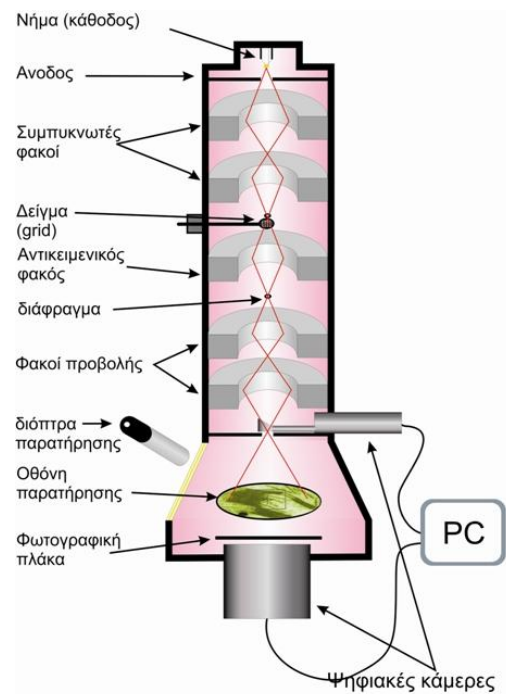
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία (*Electron Microscopy*) έχει καθιερωθεί ως η πιο σημαντική τεχνική για τη μελέτη της μικροδομής παρέχοντας πληροφορίες για την κατανομή, το μέγεθος, τη μέση διάμετρο και τη μορφολογία των σωματιδίων, μέσω της αλληλεπίδρασης του δείγματος με δέσμη ηλεκτρονίων. Οι αλληλεπιδράσεις της δέσμης ηλεκτρονίων με την ύλη μπορούν να ομαδοποιηθούν στις εξής κατηγορίες: (α) το δείγμα να αφήνει τα ηλεκτρόνια να περάσουν, (β) η δέσμη να σαρώνει την επιφάνεια της ύλης και να συλλέγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (γ) το δείγμα τα απορροφά ηλεκτρόνια ή να εκπέμπει ηλεκτρόνια *Auger*, (δ) η ύλη να εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και τέλος (ε) η ύλη να εκπέμπει θετικά ή αρνητικά ιόντα (Σχήμα 4.9). Η λειτουργία εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων εξαρτάται από το είδος αλληλεπίδρασης μεταξύ της ενεργειακής δέσμης ηλεκτρονίων και της ύλης. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή για την μελέτη των νανοϋλικών εφαρμόστηκαν: (i) η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (*TEM*) σε συνδυασμό με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης με Σάρωση (*STEM*) (ii) η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (*SEM*) και (iii) η Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (*AFM*), των οποίων και ακολουθεί η συνοπτική περιγραφή των αρχών λειτουργίας τους.



Σχήμα 4.9: Σχηματική απεικόνιση αλληλεπιδράσεων δέσμης ηλεκτρονίων με την ύλη [176].

4.2.6.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy, TEM*) είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον χαρακτηρισμό νανοϋλικών. Στην συμβατική ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, δέσμη ηλεκτρονίων, ομοιόμορφης κατανομής πυκνότητας ρεύματος, προερχόμενη από κάθοδο οδηγείται και προσπίπτει με την βοήθεια μαγνητικών φακών σε ένα λεπτό δισκίο δείγματος. Στη συνέχεια, τα διερχόμενα από το δείγμα ηλεκτρόνια κατευθύνονται και μετατρέπονται, μέσω συγκεντρωτικών φακών, σε εικόνα ή σε διάγραμμα περίθλασης πάνω σε οθόνη φθορισμού [177, 178]. Στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζεται σχηματικά η μορφή ενός μικροσκοπίου διέλευσης στο οποίο διακρίνονται τα κύρια μέρη του αλλά και η πορεία της ηλεκτρονικής δέσμης.



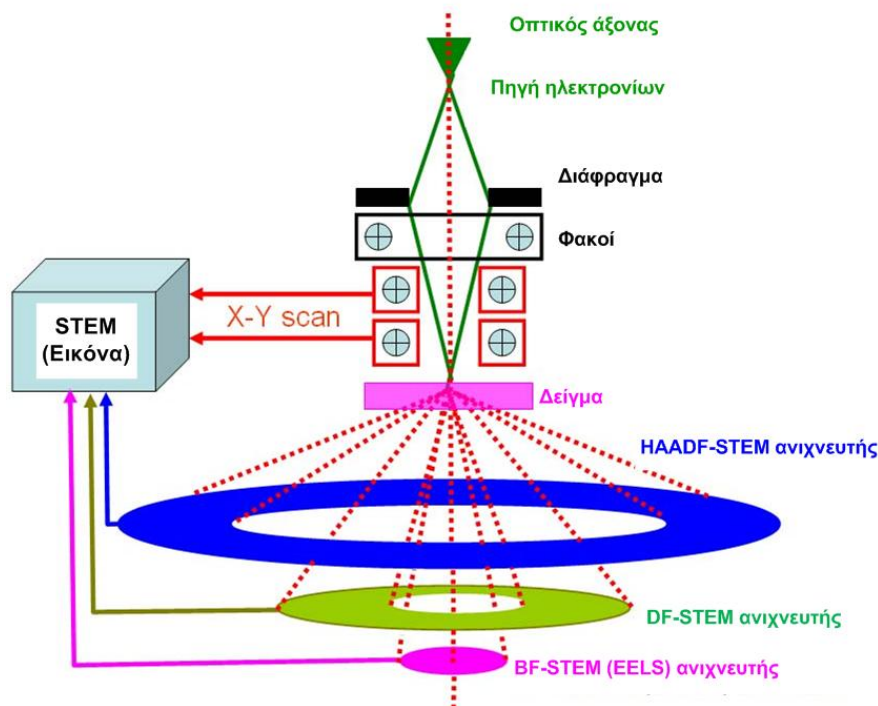
Σχήμα 4.10: Σχηματική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) [176].

Τα διερχόμενα από το δείγμα ηλεκτρόνια, τα οποία συλλέγονται με σκοπό την τελική λήψη των εικόνων είτε δεν έχουν σκεδαστεί, είτε έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση. Τα ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία ικανοποιούν τον νόμο *Bragg*, παρουσιάζουν το φαινόμενο της περίθλασης. Στην περίπτωση όπου οι εικόνες οι οποίες λαμβάνονται βασίζονται μόνο στην παρουσία της μη σκεδαζόμενης διερχόμενης δέσμης αποτελούν τις εικόνες φωτεινού πεδίου, δείχνοντας τα διαπερατά σημεία του υλικού. Σε αυτή την περίπτωση οι περιθλώμενες δέσμες απομακρύνονται μέσω αντικειμενικού διαφράγματος αποτρέποντας την συνεισφορά τους στην τελική φωτεινή εικόνα. Αντίθετα, οι εικόνες σκοτεινού πεδίου εμφανίζονται λόγω της παρουσίας των ισχυρά περιθλώμενων δεσμών, δείχνοντας τα σημεία υψηλής πυκνότητας [177–179]. Οι μεταβολές των εντάσεων των μη σκεδαζομένων διερχόμενων και περιθλώμενων δεσμών, οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά της μικροδομής, επιφέρουν τελικά αντιθέσεις στις τελικές εικόνες. Οι αντιθέσεις χρώματος στις εικόνες φωτεινού πεδίου οφείλονται στην σκέδαση των ηλεκτρονίων, όπου σκουρότερες εμφανίζονται οι περιοχές στις οποίες τα ηλεκτρόνια

σκεδάζονται περισσότερο. Από την άλλη πλευρά, στις εικόνες σκοτεινού πεδίου, στις οποίες συνεισφέρουν μόνο τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ως φωτεινότερα σημεία σημειώνονται εκείνα τα οποία ενισχύουν την περίθλαση της δέσμης. Εκτός από την συλλογή εικόνων σκοτεινού ή φωτεινού πεδίου είναι δυνατή και η λήψη διαγραμμάτων περίθλασης μίας επιλεγμένης περιοχής. Ο συνδυασμός της μελέτης των εικόνων με τα διαγράμματα περίθλασης παρέχουν τη δυνατότητα για πλήρη χαρακτηρισμό του κρυσταλλικού υλικού.

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης με Σάρωση (*Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM*) είναι ένα είδος Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης στην οποία ηλεκτρονική δέσμη, προερχόμενη από την κάθοδο, και με τη βοήθεια μαγνητικών φακών προσπίπτει και σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Η σάρωση αυτή συνοδεύεται από ελαστική σκέδαση των ηλεκτρονίων με δημιουργία οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων και μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων με δημιουργία δευτερογενών ηλεκτρονίων [26, 27]. Οι κύριοι ανιχνευτές της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης με Σάρωση συλλέγουν τις σκεδαζόμενες ή μη δέσμες ηλεκτρονίων που διαπερνούν το δείγμα, χωρίς να έχει προηγηθεί η εστίασή τους από μαγνητικούς φακούς (Σχήμα 4.11). Αρκετά μεγάλος αριθμός ανιχνευτών εφαρμόζεται στην *STEM* παρέχοντας αξιόπιστα αποτελέσματα. Οι πλέον χρησιμοποιούμενοι ανιχνευτές της *STEM* είναι: (α) οι ανιχνευτές Φωτεινού Πεδίου (*Bright Field detector*) οι οποίοι συλλέγουν ηλεκτρόνια τα οποία υφίστανται πολύ μικρή έως μηδαμινή σκέδαση, (β) οι Δακτυλιοειδείς ανιχνευτές Σκοτεινού Πεδίου (*Annular Dark field, ADF*) οι οποίοι ενεργοποιούνται με την παρουσία διερχόμενων και σκεδαζομένων υπό υψηλή γωνία ηλεκτρονίων, (γ) οι ανιχνευτές στηριζόμενοι στην Φασματοσκοπία Απώλειας Ενέργειας Ηλεκτρονίων (*Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS*) των οποίων η λειτουργία βασίζεται στα διερχόμενα ηλεκτρόνια από το δείγμα τα οποία χάνουν μέρος της ενέργειάς τους και (δ) οι ανιχνευτές οι οποίοι στηρίζονται στη Φασματοσκοπία της ενεργειακής διασποράς των ακτίνων Χ (*X-rays Energy Dispersive Spectrometer, X-EDS*) που οφείλονται στις διεγέρσεις των ηλεκτρονίων του δείγματος [178, 180]. Σημαντική θέση στους ανιχνευτές της *STEM* κατέχει η ανεπτυγμένη μορφή των Δακτυλιοειδών ανιχνευτών Σκοτεινού Πεδίου, *ADF*, και συγκεκριμένα ο ανιχνευτής Υψηλής Γωνίας Δακτυλιοειδούς Σκοτεινού Πεδίου (*High Angle Annular Dark Field*,

HAADF) [179, 180]. Στην παρούσα διδακτορική μελέτη χρησιμοποιήθηκαν ως ανιχνευτές της STEM: ο HAADF και ο X-EDS.



Σχήμα 4.11: Διαθέσιμοι ανιχνευτές της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης με Σάρωση (STEM) [181].

Ο ανιχνευτής HAADF βρίσκεται τοποθετημένος αμέσως μετά το δείγμα και συλλέγει τα ηλεκτρόνια τα οποία έχουν ήδη διαπεράσει το δείγμα και έχουν σκεδαστεί υπό πολύ υψηλές γωνίες (Σχήμα 4.11). Οι εικόνες που προκύπτουν αφορούν συνεπώς το σκοτεινό πεδίο και οι παρατηρούμενες αντιθέσεις οφείλονται στον διαφορετικό ατομικό αριθμό (Z) των στοιχείων εφόσον η ένταση των σκεδάσεων είναι ανάλογη με τον Z^2 . Παρόλο που το σήμα είναι ασθενές οι ανιχνευτές αυτού του τύπου λειτουργούν με υψηλή απόδοση επιτυγχάνοντας την καταγραφή όλων των σκεδάσεων υψηλών γωνιών. Η αξιοποίηση αυτών των ανιχνευτών παρέχει τη δυνατότητα ανίχνευσης σε ατομικό πλέον επίπεδο [179, 180, 182]. Οι ανιχνευτές X-EDS έχουν υψηλό βαθμό αξιοπιστίας συμβάλλοντας στην ταυτοποίηση στοιχείων μέσω της μελέτης των ληφθέντων φασμάτων. Από τα φάσματα ενεργειακής διασποράς των ακτίνων X

διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των στοιχείων των οποίων η ένταση είναι ανάλογη με την συγκέντρωσή τους [180].

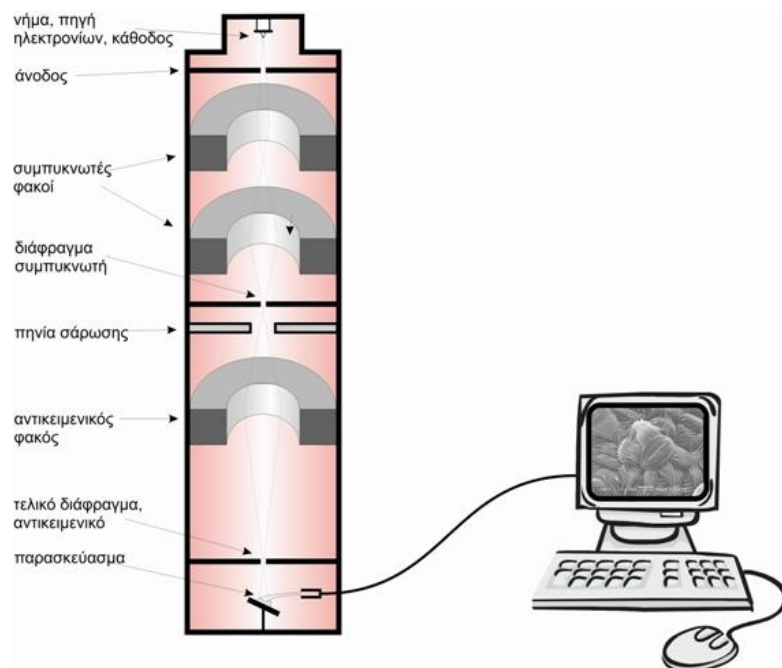
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (*High Resolution Electron Microscopy, HREM or HRTEM*) αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές χαρακτηρισμού νανοϋλικών. Με την αξιοποίηση της υψηλής διακριτικής ικανότητας της τεχνικής αυτής μπορούν να καταγραφούν η μορφολογία, οι διαστάσεις των νανοσωματιδίων, οι δομικές ιδιότητες και οι κρυσταλλικές δομές των υλικών [182]. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην απεικόνιση των κυματοσυναρτήσεων των διερχόμενων και σκεδαζομένων ηλεκτρονίων από το δείγμα. Με εφαρμογή προσομοιώσεων στις *HREM* εικόνες μπορεί να επιτευχθεί η απεικόνιση σε ατομικό επίπεδο κρυστάλλων και διεπιφανειών. Σημαντική επίσης είναι η εφαρμογή του μετασχηματισμού Fourier (*Fast Fourier Transformation, FFT*) στις εικόνες *HREM* μέσω του οποίου λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλική δομή-επίπεδα του υλικού [183, 184].

4.2.6.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) βρίσκει εφαρμογή στη μελέτη της νανοδομής δίνοντας πληροφορίες για την μορφολογία, την κατανομή και το μέγεθος των σωματιδίων, αφού η διακριτική της ικανότητα αγγίζει τα 3 nm.

Η πειραματική διάταξη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.12. Η άμεση σύγκρισή της με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο TEM (Σχήμα 4.10) φανερώνει την απλουστευμένη διάταξη καθώς και τον μικρότερο αριθμό φακών. Κατά την μελέτη ενός δείγματος με *SEM*, η επιφάνεια του σαρώνεται με μία δέσμη ηλεκτρονίων ενεργοποιώντας τα διάφορα είδη αλληλεπιδράσεων ύλης-ακτινοβολίας που περιγράφηκαν παραπάνω (Σχήμα 4.9). Η μελέτη των ηλεκτρονίων και των ακτινοβολιών που παράγονται, χωρίς να διαπερνούν το δείγμα, παρέχει πληροφορίες σχετικά με την μορφολογία και τη χημική σύσταση της επιφάνειας. Τα οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια καθώς και οι εκπεμπόμενες ακτίνες X συλλέγονται με κατάλληλους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε ηλεκτρονική εικόνα [178].

Πιο συγκεκριμένα, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (*backscattered electrons*) προέρχονται από την ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων, μετά από την αλληλεπίδρασή της δέσμης με την επιφάνεια. Η απεικόνιση τους στην εικόνα *SEM* είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού, παρέχοντας πληροφορίες σχετικές με την σύσταση του δείγματος. Επίσης, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (*secondary electrons*) τα οποία εκπέμπονται από το λεπτό στρώμα της επιφάνειας του δείγματος δίνουν πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία αυτού. Τέλος, η ανίχνευση των εκπεμπόμενων ακτίνων Χ από την επιφάνεια παρέχει το ενεργειακό φάσμα διασποράς (*X-EDS*) συμβάλλοντας στον ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό του δείγματος [179, 185].

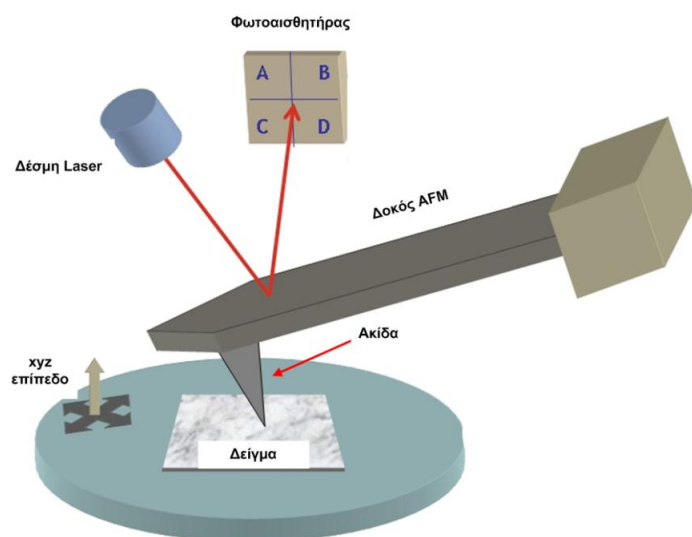


Σχήμα 4.12: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) [176].

4.2.6.3 Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM)

Η Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (*Atomic Force Microscopy, AFM*) ανήκει στην κατηγορία της Μικροσκοπίας Σάρωσης με Ακίδα (*Scanning Probe Microscopy, SPM*). Η *AFM* βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην μελέτη νανοϋλικών δίνοντας πληροφορίες σχετικά με το

μέγεθος των νανοσωματιδίων, τη διασπορά τους αλλά και την μορφολογία της επιφάνειάς τους [186]. Η διάταξη της AFM παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.13, όπου διακρίνεται η ακίδα (*tip*) η οποία βρίσκεται ελεύθερη πάνω σε μία εύκαμπτη κυρτή δοκό (*cantilever*).



Σχήμα 4.13: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης Μικροσκοπίου Ατομικών δυνάμεων (AFM) [187].

Η Αρχή λειτουργίας της *AFM* στηρίζεται στην σάρωση του δείγματος με την ακίδα και ενώ αυτή βρίσκεται πολύ κοντά στην επιφάνειά του. Λόγω των δυνάμεων αλληλεπίδρασης που αναπτύσσονται μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας παρατηρείται εκτροπή της δοκού από την αρχική της θέση. Η καταγραφή της εκτροπής αυτής πραγματοποιείται συνήθως από δέσμη φωτός, προερχόμενη από πηγή laser. Η δέσμη αυτή αρχικά προσπίπτει πάνω στην δοκό, στη συνέχεια ανακλάται και συλλέγεται από φωτοαισθητήρα δίνοντας το τελικό σήμα. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης η εκτροπή της δοκού καταγράφεται και μετατρέπεται από ηλεκτρονικό σήμα σε εικόνα [186, 188].

Οι μέθοδοι μέσω των οποίων μπορεί να ληφθεί το σήμα της AFM ποικίλουν και εξαρτώνται από την θέση της δοκού σε σχέση με την επιφάνεια του δείγματος. Αναλυτικότερα, η ακίδα είναι δυνατόν να βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια καθόλη την διάρκεια της

σάρωσης (*contact mode*) ή να μην έρχεται καθόλου σε επαφή με το υπόστρωμα και η δοκός να ταλαντώνεται λόγω αλληλεπιδράσεων *van der Waals (non-contact mode)*. Επίσης, υπάρχει και η περίπτωση της διακοπτόμενης επαφής (*tapping mode or intermittent contact mode*), όπου η ακίδα έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια περιοδικά και για σύντομο χρονικό διάστημα. Η διακοπτόμενη αυτή επαφή είναι και ο πιο συνηθισμένος τρόπος λειτουργίας της *AFM* [188]. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή εφαρμόστηκε η διακοπτόμενη επαφή για να αποφευχθεί φθορά στην επιφάνεια λόγω ανάπτυξης δυνάμεων τριβής.

4.2.7 Φασματοφωτομετρία ορατού υπεριώδους (UV-Vis)

Η Φασματοφωτομετρία Ορατού Υπεριώδους (*Spectrophotometer UV-Vis*) χαρακτηρίζεται ως μία από τις χρησιμότερες αναλυτικές τεχνικές τόσο στο πεδίο της έρευνας όσο και σε αναλυτικά εργαστήρια ελέγχου ποιότητας. Η Φασματοφωτομετρία Ορατού Υπεριώδους εφαρμόζεται για τον ποσοτικό κυρίως προσδιορισμό χημικών ουσιών.

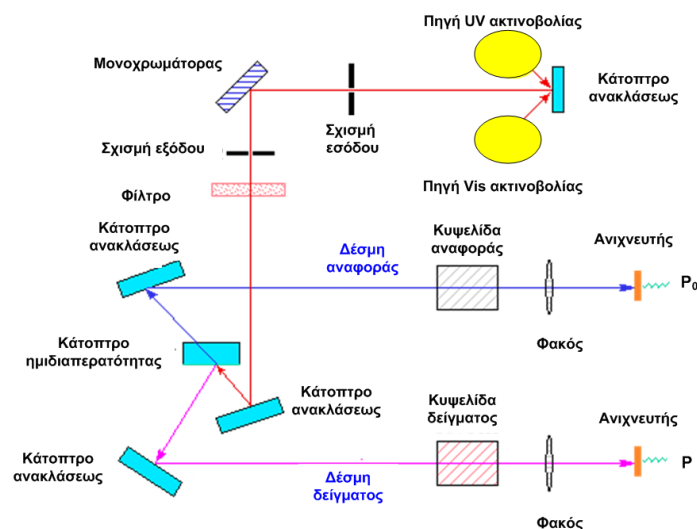
Η Αρχή λειτουργίας της Φασματοφωτομετρίας Ορατού Υπεριώδους βασίζεται στην απορρόφηση μονοχρωματικής ακτινοβολίας από την προς ανάλυση ουσία. Πιο συγκεκριμένα, όταν μονοχρωματική ακτινοβολία, αρχικής ισχύς P_0 , προσπίπτει σε διάλυμα το οποίο περιέχει την απορροφούσα ουσία, τότε εξέρχεται από το διάλυμα με μειωμένη ισχύ, P . Η μείωση αυτή είναι ανάλογη με την συγκέντρωση της ουσίας και ο νόμος *Lambert-Beer* περιγράφει την σχέση απορρόφησης - συγκέντρωσης σύμφωνα με την εξίσωση (4.4):

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (4.4)$$

όπου A είναι η απορρόφηση, P_0 η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, P η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, ϵ η μοριακή απορροφητικότητα, b η διανυθείσα απόσταση μέσα στο διάλυμα και c η συγκέντρωση του αναλύτη [154, 155].

Τα φάσματα απορροφήσεων της φασματοφωτομετρίας ορατού υπεριώδους λαμβάνονται με φασματοφωτόμετρα υψηλών δυνατοτήτων. Ένα συμβατικό φασματοφωτόμετρο απαρτίζεται από τα εξής μέρη: (α) την πηγή ακτινοβολίας, (β) τον επιλογέα μήκους κύματος, συνήθως μονοχρωμάτορα, (γ) την κυψελίδα δείγματος, (δ) τον

ανιχνευτή ακτινοβολίας και (ε) το σύστημα ενίσχυσης και καταγραφής του σήματος [154, 155]. Η περιοχή λειτουργίας των φασματοφωτομέτρων ορατού-υπεριώδους κυμαίνεται από τα 190 έως και 800 nm. Τα φασματοφωτόμετρα διακρίνονται σε φασματοφωτόμετρα απλής ή διπλής δέσμης. Στα φασματοφωτόμετρα της απλής δέσμης η ακτινοβολία καθόλη τη διάρκεια ακολουθεί μία μόνο διαδρομή διαμέσου του δείγματος και η τιμή της απορρόφησης καταγράφεται για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Στα φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης η ακτινοβολία, μετά την απομόνωσή της από τον μονοχρωμάτορα, διαχωρίζεται σε δύο επιμέρους δέσμες οι οποίες κατευθύνονται η μία προς το μετρούμενο διάλυμα και η άλλη προς ένα διάλυμα αναφοράς (Σχήμα 4.14). Η σύγκριση των τιμών της απορροφήσεως των δύο διαλυμάτων δίνει και την τελική απορρόφηση του δείγματος.

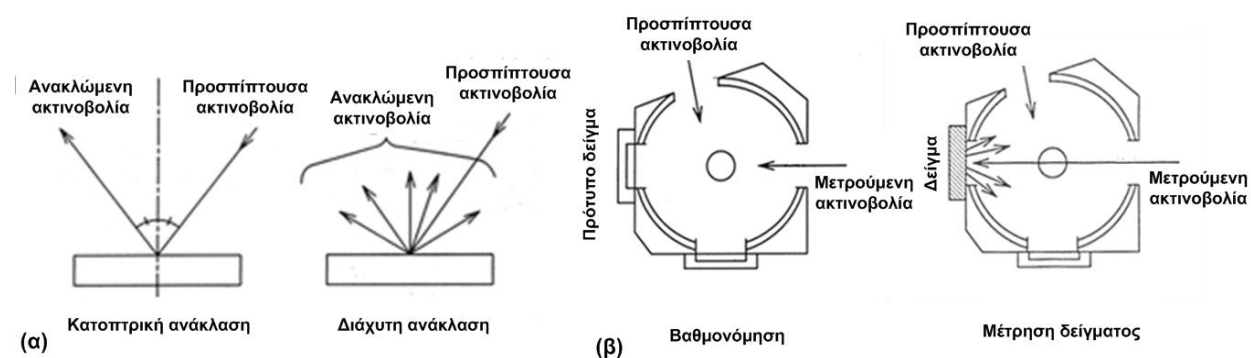


Σχήμα 4.14: Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης [189].

Οι εφαρμογές της φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους ποικίλουν και επικεντρώνονται μεταξύ άλλων στον προσδιορισμό χημικής δομής (ποιοτική ανάλυση), στον ποσοτικό προσδιορισμό, στην κινητική μελέτη των αντιδράσεων, στον προσδιορισμό των σταθερών ισορροπίας, στις φασματοφωτομετρικές ογκομετρήσεις αλλά και στην μελέτη στερεών δειγμάτων μέσω της Ανακλαστικής φασματοφωτομετρίας (*Reflectance Spectroscopy, RS*) [154]. Στην παρούσα διδακτορική μελέτη χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης για την μελέτη της κινητικής των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, αλλά και

φασματοφωτομέτρο εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης (*integrating sphere*) για τον υπολογισμό των ενεργειακών χασμάτων των νανοϋλικών (*Energy gap, Eg*).

Η κινητική μελέτη των αντιδράσεων βασίζεται στην μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του αντιδρώντος με την πάροδο του χρόνου. Έτσι μετρώντας την απορρόφηση του αναλυτή ανά τακτά χρονικά διαστήματα στην πορεία της αντίδρασης λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την κινητική της αντίδρασης. Η Ανακλαστική Φασματοφωτομετρία βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με μία λεπτή στερεή στοιβάδα υλικού, ομοιόμορφα κατανεμημένου με κατάλληλα αντιδραστήρια. Ειδικότερα, μονοχρωματική ακτινοβολία η οποία προσπίπτει υπό γωνία πάνω στο δείγμα κατά ένα μέρος απορροφάται από αυτό και κατά ένα άλλο μέρος ανακλάται. Το είδος της ανάκλασης της ακτινοβολίας εξαρτάται από τη μορφολογία του δείγματος και διακρίνεται σε: (α) Διάχυτη Ανάκλαση (*Diffuse Reflectance, DR*), η οποία παρατηρείται σε ανώμαλες επιφάνειες και αφορά όλο τον όγκο του φωτιζόμενου συστήματος και όχι μόνο την επιφάνεια και (β) Κατοπτρική Ανάκλαση (*Specular Reflectance, SR*), η οποία λαμβάνει χώρα σε επιφάνειες λείες και επίπεδες (Σχήμα 4.15) [154, 190]. Το φάσμα διάχυτης ανάκλασης (*Diffuse Reflectance Spectra, DRS*) λαμβάνεται με τη βοήθεια της σφαίρας ολοκλήρωσης, της οποίας ο τρόπος λειτουργίας απεικονίζεται στο Σχήμα 4.15.



Σχήμα 4.15: (α) Είδη ανακλαστικής φασματοφωτομετρίας και (β) τρόπος λειτουργίας σφαίρας ολοκλήρωσης [191].

4.3 Μακροσκοπική και φωτοκαταλυτική αξιολόγηση των νανοϋλικών

Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιαστούν οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν με σκοπό να αξιολογηθούν τα νανοσύνθετα υλικά ως προς τον χρόνο ζελατινοποίησής τους, την εμφάνιση μικρορωγμών κατά την ξήρανσή τους και την φωτοκαταλυτική δράση τους.

4.3.1 Έλεγχος χρόνου ζελατινοποίησης και παρουσίας μικρορωγμών

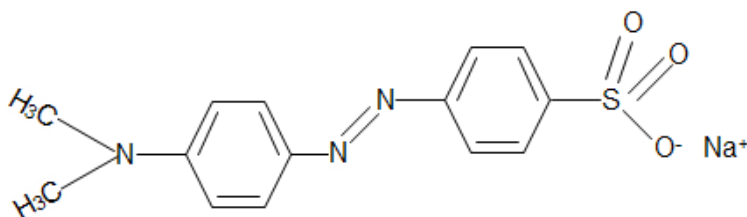
Κατά την μετατροπή του κολλοειδούς διαλύματος σε πήκτωμα (*sol-gel* διαδικασία) παρουσιάζεται απότομη αλλαγή στις ρεολογικές του ιδιότητες. Η αλλαγή αυτή σχετίζεται με απότομη αύξηση του ιξώδους και η χρονική στιγμή κατά την οποία παρατηρείται αναφέρεται ως χρόνος ζελατινοποίησης (*gelation time*) [84]. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, τα νανοσύνθετα υλικά ελέγχθηκαν ως προς τον χρόνο ζελατινοποίησής τους, ο οποίος αποτελούσε βασικό κριτήριο για την πειραματική εξέλιξη και βελτιστοποίηση των συντεθειμένων νανοϋλικών. Εκτός όμως από τον έλεγχο του χρόνου ζελατινοποίησης απαραίτητος ήταν και ο έλεγχος της εμφάνισης μικρορωγμών στα τελικά ξηρά πηκτώματα (*xerogels*).

Ο έλεγχος του χρόνου ζελατινοποίησης πραγματοποιήθηκε κάτω από δύο διαφορετικές συνθήκες, σε ανοιχτό και σε κλειστό δοχείο. Για την αξιολόγηση του χρόνου σε ανοιχτό δοχείο ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: ποσότητα κολλοειδούς διαλύματος (περίπου 5 mL) μεταφέρθηκε σε γυάλινο διαφανές δοχείο (π.χ. ποτήρι ζέσεως) με την βοήθεια πλαστικής πιπέτας και στη συνέχεια το δοχείο καλύφθηκε με *Parafilm*. Πάνω στο *Parafilm* δημιουργήθηκαν μικρές τρύπες, με τη βοήθεια λεπτής βελόνας, ούτως ώστε να είναι δυνατή η μετατροπή του λύματος σε πήκτωμα με την ολοκλήρωση των χημικών αντιδράσεων (υδρόλυση, πολυμερισμό και συμπύκνωση). Αυτός ο τρόπος ελέγχου του χρόνου ζελατινοποίησης προσομοιάζει την εξάτμιση των διαλυτών μέσα από τους πόρους των λίθων. Το δοχείο παραμένει σε συνθήκες εργαστηρίου και εξετάζεται ως προς τις ρεολογικές του ιδιότητες. Αντίστοιχα ο έλεγχος των ρεολογικών ιδιοτήτων διεξάγεται και σε κλειστό διαφανές δοχείο.

Ταυτόχρονα με τον χρόνο ζελατινοποίησης ελέγχεται και η εμφάνιση μικρορηγματώσεων (*crackings*) στο τελικό ξηρό πήκτωμα (*xerogel*). Η πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε για τον έλεγχο αυτόν είναι αρχικά ακριβώς η ίδια με αυτήν του ελέγχου του χρόνου ζελατινοποίησης. Το πήκτωμα το οποίο δημιουργείται παραμένει σε συνθήκες εργαστηρίου μέχρι να σταθεροποιηθεί η μάζα του δηλαδή μέχρι να απομακρυνθούν οι διαλύτες και να ληφθεί το τελικό *xerogel*. Στη συνέχεια το *xerogel* ελέγχεται μακροσκοπικά αλλά και μικροσκοπικά (*SEM*) για παρουσία μικρορηγματώσεων.

4.3.2 Έλεγχος φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας

Τα τελικά νανοςύνθετα υλικά ελέγχθηκαν ως προς τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες (*Photocatalytic activities*) μέσω της εκτίμησης της αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας 4-διμεθυλ-αμινο-αζω-βενζενο-4'-σουλφανιλικό νάτριο γνωστή και ως Ηλιανθίνη ή Πορτοκαλί του μεθυλίου (*Methyl Orange, MO*) (Σχήμα 4.16).



**Πορτοκαλί του μεθυλίου
(Methyl Orange, MO)**

Σχήμα 4.16: Συντακτικός τύπος της οργανικής ουσίας Πορτοκαλί του Μεθυλίου (MO).

Πιο συγκεκριμένα, ο έλεγχος αυτός πραγματοποιήθηκε σε διασπορές νανοϋλικών (0.3 g μετά από ξήρανση τους στους 60°C για 24 h) σε υδατικό διάλυμα MO συγκέντρωσης 0.3 ppm. Επιπρόσθετα, φωτοκαταλυτικός έλεγχος της διάσπασης του MO διεξήχθη και από τα συστήματα: (α) TiO₂-P25 (δείγμα αναφοράς) (β) TiO₂ (T₁-d) προερχόμενο από την υδρόλυση του τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου σε συνθήκες περιβάλλοντος και (γ) το T₁-d παρουσία οξαλικού οξέος (T_{1ox}-d). Οι διασπορές των εν λόγω συστημάτων είχαν μοριακό λόγο T₁/MO ίσο με 2.6x10³. Για λόγους σύγκρισης εξετάστηκε και η φωτοχημική διάσπαση του MO αλλά και η

αποικοδόμηση του ΜΟ παρουσία μόνο του οξαλικού οξέος. Ο φωτοκαταλυτικός αυτός έλεγχος όλων αυτών των συστημάτων πραγματοποιήθηκε για λόγους σύγκρισης αλλά και για την πλήρη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της φωτοκαταλυτικής δράσης των νανοϋλικών.

Ο πειραματικός έλεγχος της φωτοκατάλυσης όλων των συστημάτων πραγματοποιήθηκε σε UV θάλαμο, εξοπλισμένος από τέσσερεις λάμπες, black light blue των 8 W, εκπέμπουσες στο εγγύς υπεριώδες (315-400 nm) και με ένταση 3 mW cm^{-2} . Ο όγκος του αντιδραστήρα ήταν 25 mL. Ειδικότερα, η πειραματική πορεία η οποία ακολουθήθηκε είναι η εξής: (α) ζυγισμένη ποσότητα φωτοκαταλύτη μεταφέρεται σε υδατικό διάλυμα ΜΟ συγκεκριμένης συγκέντρωσης, (β) το διάλυμα παραμένει στο σκοτάδι, υπό ανάδευση, για 30 min ούτως ώστε να επιτευχθεί η προσρόφηση της οργανικής ουσίας από τον εκάστοτε καταλύτη και (γ) το διάλυμα μεταφέρεται στον θάλαμο UV όπου και ακτινοβολείται. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνεται ποσότητα διαλύματος, διηθείται για την απομάκρυνση του καταλύτη και λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης του ΜΟ με φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

Τα αποτελέσματα από την φασματοφωτομετρία UV-Vis επεξεργάζονται με σκοπό να διεξαχθούν συμπεράσματα ως προς την κινητική των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Βιβλιογραφικές μελέτες έχουν δείξει ότι η κινητική των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων ακολουθεί ψευδο-πρώτη τάξη (*pseudo-first*) [192–194]. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή η ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ορίζεται ως ο ρυθμός αποχρωματισμού των συστημάτων χρωστικής-φωτοκαταλύτη, ο οποίος καταγράφεται μέσω της απορρόφησης της χρωστικής ουσίας, όπως ήδη αναφέρθηκε, με φασματοφωτόμετρο UV-Vis. Η ταχύτητα της φωτοκατάλυσης οργανικής ουσίας δίδεται από τη σχέση (4.5) η οποία αφορά χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (4.5)$$

ή και ως,

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (4.6)$$

όπου k είναι η φαινόμενη σταθερά της αντίδρασης της ψευδο-πρώτης αντίδρασης, t είναι ο εκάστοτε χρόνος, C είναι η συγκέντρωση του ΜΟ στα διάφορα χρονικά διαστήματα t και C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του ΜΟ ($t=0$).

Στην παρούσα διδακτορική μελέτη, τα αποτελέσματα προσαρμόστηκαν με καλή συσχέτιση στο μη γραμμικό μοντέλο παλινδρόμησης (*Non-linear regression*) με την βοήθεια του προγράμματος OriginPro8. Μέσω της προσαρμογής των δεδομένων σε αυτό το μη-γραμμικό μοντέλο υπολογίζεται η σταθερά k των αντιδράσεων καθώς και τιμές των σχετικών συντελεστών παλινδρόμησης (r^2) [195].

4.4 Μέθοδοι αξιολόγησης προστασίας, στερέωσης και αυτό-καθαρισμού δομικών υλικών

Η αξιολόγηση του αποδιδόμενου αυτό-καθαρισμού και προστατευτικού χαρακτήρα των νανοϋλικών μετά την εφαρμογή τους στα δομικά υλικά εξετάστηκε με αξιόπιστες τεχνικές και μεθόδους οι οποίες περιγράφονται στα Υποκεφάλαια 4.4.1 έως 4.4.8.

4.4.1 Μέθοδος προσδιορισμού υδατοαπορρόφησης μέσω της τριχοειδούς αναρριχήσεως

Η μέθοδος προσδιορισμού της υδατοαπορρόφησης του νερού μέσω της τριχοειδούς αναρριχήσεως βασίζεται στην ικανότητα του νερού να κινείται χωρίς την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων στο εσωτερικό των λίθων. Οι δυνάμεις συνάφειας είναι εκείνες οι οποίες επιτρέπουν στο νερό να διεισδύει στο εσωτερικό των δομικών υλικών. Οι δυνάμεις αυτές αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού και των τοιχωμάτων των πόρων των λίθων, υπερνικώντας ακόμα και την δύναμη της βαρύτητας. Με την αξιολόγηση της απορρόφησης νερού μέσω της τριχοειδούς αναρριχήσεως, πριν και μετά την εφαρμογή των νανοσύνθετων υλικών, επιτρέπεται η εκτίμηση της προστασίας των δομικών υλικών.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό της υδατοαπορρόφησης του νερού στηρίχθηκε στο πρότυπο UNI-EN 15801:2010 [196]. Αρχικά τα εξεταζόμενα διαμορφωμένα δοκίμια λίθων τοποθετούνται σε φούρνο θερμοκρασίας 90 °C για 24 h με σκοπό την απομάκρυνση της εγκλωβισμένης υγρασίας. Τα δοκίμια πριν την εκτέλεση της μεθόδου φυλάσσονται σε ξηραντήρα μέχρι να κρυώσουν. Στη συνέχεια, τα δείγματα

ζυγίζονται και τοποθετούνται σε στρώματα διηθητικού χαρτιού, πάχους 1.5 cm περίπου, τα οποία έχουν εμποτιστεί με απιονισμένο νερό. Τα δοκίμια ζυγίζονται ανά συγκεκριμένα τακτά χρονικά διαστήματα αφού πρώτα σκουπίζονται ελαφρά με δερμάτινο πανί ώστε να απομακρυνθούν τυχόν σταγόνες νερού από την επιφάνεια. Η συνολική χρονική διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος είναι οι 48 h .

Τέλος, σχεδιάζονται οι καμπύλες τριχοειδούς αναρριχήσεως οι οποίες εκφράζουν την ποσότητα του νερού που απορροφάται ανά μονάδα επιφάνειας συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου. Για την εκτίμηση της τριχοειδούς αναρριχήσεως λαμβάνεται υπόψη ο συντελεστής απορροφητικότητας ο οποίος ταυτίζεται με την κλίση της αρχικής ευθείας (4.7):

$$i = S \sqrt{t} \quad (4.7)$$

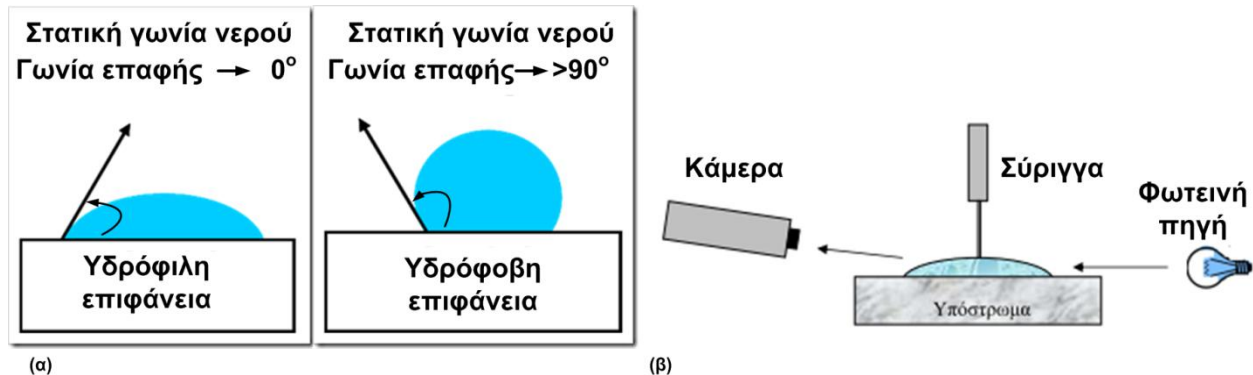
όπου i είναι η ποσότητα προσροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας (mg cm^{-2} ή g cm^{-2}), S (ή και WCA) είναι ο συντελεστής απορροφητικότητας ($\text{mg cm}^{-2} \text{sec}^{-1/2}$ ή $\text{g cm}^{-2} \text{sec}^{-1/2}$) και t ο χρόνος (sec).

4.4.2 Μέθοδος μέτρησης γωνιών επαφής

Η αδιαβροχοποίηση των επιφανειών, μετά την εφαρμογή των νανοϋλικών, εξετάζεται και με την μέτρηση των γωνιών επαφής που σχηματίζονται μεταξύ των σταγόνων του νερού και της επιφάνειας του δομικού υλικού.

Κατά την εναπόθεση σταγόνας νερού σε μία επιφάνεια το σχήμα της επηρεάζεται από τις αναπτυσσόμενες διεπιφανειακές τάσεις οι οποίες οφείλονται στην παρουσία διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Ειδικότερα, όταν οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του νερού και της επιφάνειας είναι μεγαλύτερες σε σχέση με εκείνες μεταξύ των ενδομοριακών δυνάμεων του νερού, η σταγόνα έχει την τάση να απλώνεται πάνω στην επιφάνεια. Στην αντίθετη περίπτωση όπου οι ενδομοριακές δυνάμεις του νερού είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τη διαμοριακή δύναμη ανάμεσα στα μόρια του νερού και στην επιφάνεια τότε η διεπιφανειακή τάση είναι πολύ μικρή. Σε αυτές τις περιπτώσεις το σχήμα της σταγόνας διατηρείται σχηματίζοντας μία γωνία ισορροπίας μεταξύ αυτής και της επιφάνειας, γνωστή ως γωνία

επαφής. Μία επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλη όταν η σχηματιζόμενη γωνία επαφής είναι πολύ μικρή, ως υδρόφοβη όταν η γωνία είναι μεγαλύτερη από 90° και ως υπέρ-υδρόφοβη για γωνία μεγαλύτερη από 150° (Σχήμα 4.17) [40].



Σχήμα 4.17: (α) Γωνία επαφής μεταξύ σταγόνας και επιφάνειας και (β) σχηματική αναπαράσταση γωνιομέτρου [40], [197].

Η μέτρηση των στατικών γωνιών επαφής πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια γωνιομέτρου του οποίου η σχηματική αναπαράσταση φαίνεται στο Σχήμα 4.17. Η στατική γωνία επαφής είναι η γωνία η οποία σχηματίζεται μεταξύ της εφαπτόμενης της σταγόνας του νερού και της στερεάς επιφάνειας. Η πειραματική διαδικασία για την μέτρηση της γωνίας είναι η εξής: σταγόνα νερού αφήνεται πάνω στην επιφάνεια από μικρή απόσταση, ώστε να περιοριστεί η κινητική της ενέργεια, και στη συνέχεια φωτίζεται με κατάλληλο φως ώστε να μπορέσει να γίνει λήψη της εικόνας με κάμερα. Η επεξεργασία των εικόνων και ο υπολογισμός των γωνιών επαφής πραγματοποιείται στη συνέχεια με τη βοήθεια εξειδικευμένου λογισμικού.

4.4.3 Μέθοδος προσδιορισμού υδατοαπορρόφησης με κορεσμό

Η αδιαβροχοποίηση των επιφανειών εξετάζεται και με τον έλεγχο του προσδιορισμού της υδατοαπορρόφησης με κορεσμό. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην ολική εμβάπτιση των δοκιμίων σε νερό.

Η πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε για τον έλεγχο της υδατοαπορρόφησης με κορεσμό βασίστηκε στο πρότυπο Ελληνικής μεθόδου Τυποποίησης ΕΛ.Ο.Τ. 747 [198]. Η πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθείται περιλαμβάνει τα εξής στάδια: αρχικά τα υπό εξέταση δοκίμια τοποθετούνται σε φούρνο στους 90 °C για 24 h ώστε να απομακρυνθεί εγκλωβισμένη υγρασία, στη συνέχεια τα δείγματα αφήνονται σε ξηραντήρα μέχρι να κρυώσουν και ζυγίζονται πριν την εμβάπτισή τους στο απιονισμένο νερό. Τα δείγματα εμβαπτίζονται στο νερό και παραμένουν για 24 h. Τέλος, ζυγίζονται αφού πρώτα σκουπιστούν με τη βοήθεια δερμάτινου πανιού ώστε να απομακρυνθεί η εξωτερική υγρασία.

4.4.4 Μέθοδος ελέγχου διαπερατότητας υδρατμών

Ο έλεγχος της διαπερατότητας σε υδρατμούς κρίνεται απαραίτητος όταν εφαρμόζονται προστατευτικά υλικά σε επιφάνειες δομικών υλικών. Η διαπερατότητα σε υδρατμούς διαμορφωμένων δοκιμίων μελετήθηκε σε ειδική συσκευή που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο σύμφωνα με την προτυποποιημένη μεθοδολογία του UNI-EN 15803:2010 και παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.18 [199].

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την εκτίμηση της διαπερατότητας σε υδρατμούς περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια: αρχικά τα διαμορφωμένα δοκίμια τοποθετούνται σε φούρνο στους 90 °C για 24 h ώστε να απομακρυνθεί εγκλωβισμένη υγρασία. Αφού τα δοκίμια κρυώσουν, εφαρμόζονται στην συσκευή αφού προηγουμένως έχουν τοποθετηθεί στο κάτω εσωτερικό της μέρος 30 mL νερού. Στη συνέχεια, οι συσκευές με τα δοκίμια, αφού ζυγιστούν, τοποθετούνται σε ξηραντήρα με σίλικα και αφήνονται για τουλάχιστον 9 ημέρες. Ζυγίσεις των δοκιμίων-συσκευών επαναλαμβάνονται κάθε 24 h.



Σχήμα 4.18: Συσκευή μέτρηση διαπερατότητας σε υδρατμούς δομικών υλικών.

Τέλος, μετά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας σχεδιάζονται οι καμπύλες της διαπερατότητας σε υδρατμούς οι οποίες εκφράζουν την μείωση του βάρους ανά επιφάνεια προς τον χρόνο. Από τις καμπύλες αυτές υπολογίζονται οι κλίσεις των ευθειών οι οποίες και χρησιμοποιούνται ως δείκτες της διαπερατότητας σε υδρατμούς.

4.4.5 Έλεγχος χρωματικών παραμέτρων και μέθοδος ελέγχου αυτό-καθαρισμού

Η αξιολόγηση των χρωματικών παραμέτρων μετά την εφαρμογή των νανοσύνθετων προστατευτικών υμενίων σε δομικά υλικά καθίσταται ως ένας υψηλής σημασίας έλεγχος. Ιδιαίτερα προσεκτική επιβάλλεται να είναι η οποιαδήποτε επέμβαση σε μνημεία και ιστορικά κτίρια, αποτρέποντας τη χρωματική αλλοίωση τους.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε φορητό φαμετοφωτόμετρο (χρωματόμετρο) για την μέτρηση των παραμέτρων στα δομικά υλικά πριν και μετά την

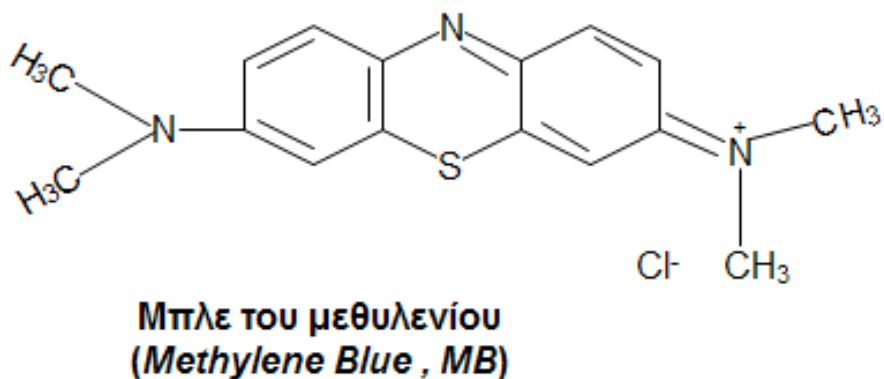
εφαρμογή των νανοσύνθετων υλικών. Η δυνατότητα μέτρησης των χρωματικών παραμέτρων εφαρμόστηκε και στην εκτίμηση του αυτό-καθαρισμού των επιφανειών.

Η αρχή λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου βασίζεται στην μέτρηση του αγνώστου δείγματος αφού έχει ήδη βαθμονομηθεί με πρότυπα δείγματα αναφοράς τα οποία παρουσιάζουν ομοιόμορφη ανακλαστική ικανότητα, ίση με την μονάδα. Τα φορητά φασματοφωτόμετρα απαιτούν μικρή επιφάνεια για αξιόπιστη μέτρηση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν *in situ* λόγω του μικρού μεγέθους τους. Η μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων στην παρούσα μελέτη στηρίχθηκε στο πρότυπο UNI-EN 15886:2010 [200]. Ειδικότερα, οι παράμετροι CIE- $L^*a^*b^*$, οι οποίοι ορίστηκαν από την CIE (*Commision Internationale de l'Eclairage*), ορίζουν έναν χρωματικό χώρο με συντεταγμένες: (i) L^* , η οποία εκφράζει τη φωτεινότητα, (ii) a^* , η οποία αποτελεί την κόκκινη-πράσινη συνιστώσα, με θετικές τιμές για τα κόκκινα και αρνητικές για τα πράσινα και (iii) b^* , η οποία θεωρείται ως η κίτρινη-μπλε συνιστώσα, με θετικές τιμές για τα κίτρινα και αρνητικές για τα μπλε. Η συνολική χρωματική μεταβολή δύο επιφανειών, πριν και μετά την εφαρμογή, δίνεται από την εξίσωση (4.8):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4.8)$$

όπου ΔL^* , Δa^* και Δb^* εκφράζουν τη διαφορά των παραμέτρων πριν και μετά την εφαρμογή των προστατευτικών νανοϋλικών.

Ο έλεγχος της ικανότητας αυτό-καθαρισμού των επιφανειών στηρίχθηκε στην μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων πριν και κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Πιο συγκεκριμένα, μετρήσεις των χρωματικών παραμέτρων (L^* , a^* , b^*) αρχικά πραγματοποιήθηκαν σε επεξεργασμένες και μη επεξεργασμένες επιφάνειες και διατηρήθηκαν ως οι αρχικές-στόχοι τιμές. Στη συνέχεια οι επιφάνειες αυτές χρωματίστηκαν με την οργανική ουσία 3, 7 δις (διμεθυλάμινο) φιανοθειαζινίου του χλωριδίου γνωστό και ως Μπλε του μεθυλενίου (*Methylene Blue*, MB) (1 mL αιθανολικού διαλύματος 1 mM εναποτίθενται πάνω στις επιφάνειες) (Σχήμα 4.19). Τα χρωματισμένα δείγματα εκτίθεντο σε UV ακτινοβολία (θάλαμο UV) και τιμές των χρωματικών παραμέτρων λαμβανόντουσαν μετά από συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα έκθεσης στην ακτινοβολία [111].



Σχήμα 4.19: Συντακτικός τύπος της οργανικής ουσίας Μπλε του μεθυλενίου (MB).

Μετά το πέρας του πειραματικού ελέγχου του αυτό-καθαρισμού σχεδιάστηκε η καμπύλη $\Delta E^*/\Delta E_0^*$ συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, όπου το ΔE_0^* εκφράζει την συνολική μεταβολή του χρώματος πριν και μετά τον χρωματισμό με την MB σε μηδενικό χρόνο έκθεσης ακτινοβολίας ($t=0$) και το ΔE^* δείχνει την μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων πριν τον χρωματισμό με MB και μετά από έκθεση σε UV ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Ο έλεγχος του αυτό-καθαρισμού των επιφανειών καταγράφηκε και μικροσκοπικά με την λήψη φωτογραφιών των επιφανειών, πριν και μετά την έκθεσή τους στην UV ακτινοβολία, με οπτικό μικροσκόπιο.

4.4.6 Εκτίμηση της αντίστασης στη μικροδιάτρηση

Μέσω της αντίστασης στη μικροδιάτρηση (*Drilling Resistance Measurement System DRMS*), είναι δυνατόν να εκτιμηθούν μηχανικά χαρακτηριστικά των δομικών υλικών, όπως η σκληρότητα τους (*hardness*). Η μέθοδος της μικροδιάτρησης συγκαταλέγεται στις μη καταστρεπτικές μεθόδους, αφού για τη διεξαγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων δημιουργούνται μικροοπές (ακόμα και της τάξεως των 5 mm) στις επιφάνειες των δομικών υλικών [201]. Η αξιοποίηση των δυνατοτήτων της τεχνικής αυτής δίνει την δυνατότητα, ίσως και της πιο αξιόπιστης, εκτίμησης στερέωσης που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή στερεωτικών υλικών σε δομικά υλικά [36, 201].

Ο χαρακτηρισμός της μεθόδου ως μικρο-διάτρηση προέρχεται όχι μόνο λόγω των μικρών διαστάσεων χρησιμοποιούμενων των τρυπανιών αλλά και από την υψηλή ακρίβεια της περιστροφής του τρυπανιού στο εσωτερικό των οπών. Μέσω της μικροδιάτρησης καταγράφεται η δύναμη η οποία ασκείται για την δημιουργία της οπής συναρτήσει του βάθους διείσδυσης του μικροτρυπανιού, υπό συγκεκριμένες συνθήκες ταχύτητας περιστροφής και μεγέθους τρυπανιού. Η δύναμη καταγράφεται με ηλεκτρονικό δυναμόμετρο και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η δύναμη του ασκούμενου φορτίου στο δομικό υλικό σχετίζεται με την αντίστασή του και τελικά με την συνοχή του [201].

Στην παρούσα διδακτορική μελέτη η *DRMS* τεχνική εφαρμόστηκε αρχικά για να αποτιμηθούν τα νανοϋλικά ως προς στην στερεωτική τους ικανότητα, εξετάζοντας την αύξηση της δύναμης συναρτήσει του βάθους διείσδυσης. Σε συνεργασία όμως και με την τεχνική της Φασματοφωτομετρίας Υπερύθρου (FTIR) εκτιμήθηκε το βάθος διείσδυσης των υλικών στο εσωτερικό των πόρων [36].

4.4.7 Δοκιμή έμμεσου εφελκυσμού

Η αξιολόγηση των μηχανικών αντοχών των δομικών υλικών στην παρούσα μελέτη ελέγχθηκε και μέσω του έμμεσου εφελκυσμού, Βραζιλιανή δοκιμή (*Brazilian test*). Στην δοκιμή αυτή υποβλήθηκαν κατάλληλα διαμορφωμένα δοκίμια με και χωρίς επεξεργασία, με τα καινοτόμα νανοϋλικά, στοχεύοντας στην σύγκριση των μηχανικών τους αντοχών.

Η Βραζιλιανή δοκιμή ανήκει στην κατηγορία του έμμεσου μονοαξονικού εφελκυσμού, κατά την οποία τα κυλινδρικά διαμορφωμένα δοκίμια υποβάλλονται σε αντιδιαμετρική θλίψη μέχρι θραύσης (Σχήμα 4.20). Η εφελκυστική τάση (σ_θ), η οποία παρέχει την υπολογιστική τιμή στον έμμεσο εφελκυσμό, δίδεται προσεγγιστικά από την εξίσωση (4.9) [202]:

$$\sigma_\theta = - \frac{2P}{\pi D t} \quad (4.9)$$

όπου, P είναι η ασκούμενη δύναμη κατά την στιγμή της αστοχίας, D είναι η διάμετρος του δοκιμίου και t είναι το πάχος του κυλινδρικού δοκιμίου.



Σχήμα 4.20: Απεικόνιση δοκιμής έμμεσου εφελκυσμού (Brazilian test) [203].

5^ο Κεφάλαιο

*Σύνθεση νανοϋλικών: SiO₂-
TiO₂-PDMS*

Σύνθεση νανοϋλικών: $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PDMS}$

5.1 Εισαγωγή

Ο βασικός σκοπός της διδακτορικής διατριβής ήταν να συντεθούν υβριδικά, μη ενεργοβόρα, νανοσύνθετα υλικά τα οποία θα παρέχουν ταυτόχρονα προστασία, στερέωση και αυτοκαθαρισμό δομικών υλικών. Στόχος ήταν η ανάπτυξη νανοσύνθετων διάφανων υλικών τα οποία θα μπορούν να εφαρμοστούν σε μεγάλη ποικιλία δομικών υλικών, χωρίς όμως να τους μεταβάλλουν το χρώμα, διατηρώντας ταυτόχρονα την υδροφοβικότητα και φωτοκαταλυτική τους δράση. Η επίτευξη του στόχου αυτού πλαισιώνεται με την μειωμένη απαίτηση ενεργειακών αναγκών, ούτως ώστε τα συντεθειμένα νανοσύνθετα υλικά να μπορούν να παραχθούν ακόμα και σε βιομηχανική κλίμακα. Τέλος, η ανάπτυξη των νανοσύνθετων υλικών είχε επίσης ως γνώμονα την σύνθεση οικολογικών και φιλικών προς το περιβάλλον υλικών.

Στο Κεφάλαιο 5 περιγράφονται οι πειραματικές διαδικασίες των συνθέσεων οι οποίες ακολουθήθηκαν με σκοπό την σύνθεση δραστικών καινοτόμων υλικών για προστασία και στερέωση δομικών υλικών. Στις πειραματικές διαδικασίες που περιγράφονται δεν συμπεριλαμβάνονται εκείνες οι συνθέσεις των οποίων τα τελικά νανοϋλικά δεν ικανοποιούσαν τις βασικές προϋποθέσεις κατά το πρώτο στάδιο ελέγχου. Οι συνθέσεις αυτές παρουσιάζονται στο Παράρτημα Α της διδακτορικής διατριβής. Η πειραματική έρευνα για την σύνθεση των υλικών βασίστηκε σε δύο πειραματικούς άξονες οι οποίοι με τη σειρά τους στηρίχθηκαν στις διαφορετικές πειραματικές διαδικασίες σύνθεσης. Από τις πειραματικές συνθέσεις που αναπτύχθηκαν, επιλέχθηκαν τρία συνθετικά υλικά (STP-1, STP-2 και STP-4) τα οποία, αρχικά, ικανοποιούσαν βασικές προϋποθέσεις όπως: διαφάνεια, χαμηλό ενεργειακό αποτύπωμα, φιλικότητα προς το περιβάλλον, αποδεκτό χρόνο ζελατινοποίησης και απουσία μικρορωγμών (*crackings*) κατά την ξήρανσή τους.

5.2 Χημικά αντιδραστήρια και εργαστηριακός εξοπλισμός

Στην ενότητα αυτήν περιγράφονται τα χημικά αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τις συνθέσεις των υβριδικών νανοϋλικών και για την διεξαγωγή πειραμάτων χαρακτηρισμού αυτών. Στις παρενθέσεις δίνονται οι συντομεύσεις της ονοματολογίας των αντιδραστηρίων, οι οποίες ακολουθήθηκαν σε όλη την μελέτη, καθώς και η εταιρία παραγωγής τους. Πιο συγκεκριμένα, η πυριτική μήτρα των νανοςύνθετων προέρχεται από το τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο (TEOS, Sigma Adrich), τα σωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου προέρχονται από την πρόδρομη ένωση τετρα-ισοπροποξειδίο του τιτανίου (TTIP, Sigma Aldrich). Το οργανοσιλάνιο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι το πολύ-διμεθυλοσιλοξάνιο με υδροξυλιωμένα άκρα (PDMS, Sigma Adrich). Ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν η αιθανόλη (EtOH, Sigma Adrich), η ισοπροπανόλη (ISP, Sigma Adrich) και το απιονισμένο νερό (H₂O) και ως καταλύτης των συνθέσεων το διένυδρο οξαλικό οξύ (Ox, Panreac). Η φωτοκαταλυτική δράση των φωτοκαταλυτών ελέγχθηκε με την αποσύνθεση των οργανικών ουσιών: Πορτοκαλί του Μεθυλίου (MO, Fluka) και Μπλε του Μεθυλενίου (MB, Panreac). Το TiO₂ P-25 (Evonik) χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκαταλύτης αναφοράς.

Ο εργαστηριακός εξοπλισμός ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των νανοςύνθετων υλικών είναι ο ακόλουθος:

1. Μαγνητικοί αναδευτήρες (Heidolph, MR Hei-Standard),
2. Μαγνητικές μπάρες ανάδευσης,
3. Πλαστικές πιπέτες των 3 mL (Pasteur Pipette),
4. Αναλυτικός εργαστηριακός ζυγός πέντε δεκαδικών ψηφίων (Kern)
5. Ποτήρια ζέσεως των 50, 100, 200 και 500 mL,
6. Φιλμ στεγανοποίησης, *Parafilm*,

Επίσης, σε αυτό το σημείο παρουσιάζονται επιγραμματικά και οι αναλυτικές τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των νανοςύνθετων υλικών και των οποίων η περιγραφή των αρχών λειτουργίας τους πραγματοποιήθηκε στο Κεφάλαιο 0. Στις παρενθέσεις

δίνονται η εταιρία του εκάστοτε οργάνου. Πιο συγκεκριμένα, οι τεχνικές οι οποίες εφαρμόστηκαν για τον χαρακτηρισμό των υλικών είναι οι εξής:

7. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) Perkin-Elmer 1000)
8. Φασματοσκοπία RAMAN (Renishaw inVia Reflex Raman microscope)
9. Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης (TA) SetaramLabSysEvo 1600 °C)
10. Μέτρηση ειδικών επιφανειών και όγκου πόρων με ρόφηση-εκρόφηση N₂ (QuantchromeAutosorb IQ)
11. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) 2010F TEM/STEM microscope, με ανιχνευτές: JEOL high angle annular dark field “HAADF” και Oxford X-Max Silicon Drift X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy “XEDS”)
12. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) FEI-Quanta Inspect D8334)
13. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) Burker D8 Advance diffractometer και Bruker Lynx Eye strip silicon detector)
14. Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM) NanotecElectrónica S.L.)
15. Φασματοφωτομετρία ορατού υπεριώδους (UV-Vis) Cary 1E Varian)
16. Μέθοδος μέτρησης γωνιών επαφής (Thetalite TL 101, KSV)
17. Οπτικό στερεοσκόπιο (Leica, M125)
18. Φορητό φασματοφωτόμετρο (Konica Minolta, CM2600d)
19. Σύστημα Εκτίμηση της αντίστασης στη μικροδιάτρηση (DRMS, Sint Technology)

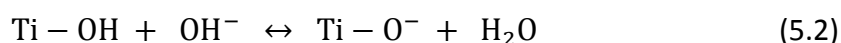
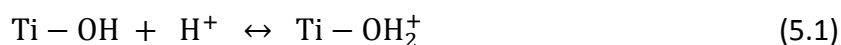
5.3 Σχεδιασμός συνθέσεων νέων νανοϋλικών

Η σύνθεση των νέων νανοϋλικών βασίστηκε στην ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων TiO₂ στην πυριτική μήτρα προερχόμενη από την υδρόλυση του τετρα-αιθοξυ-σιλανίου (TEOS) παρουσία οξαλικού οξέος (Ox). Τα νανοσωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου προέρχονται από την υδρόλυση του τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου (TTIP). Εκτός από την ενσωμάτωση των νάνο-TiO₂ στο δημιουργούμενο πυριτικό δίκτυο, ενσωματώνεται και το πολυ-διμεθυλ-σιλαξανίο με υδροξυλιωμένα άκρα (PDMS).

Η επιλογή των πρόδρομων ενώσεων βασίστηκε τόσο στις αρχικές τους ιδιότητες, όσο και στην συνεισφορά τους στην βελτιστοποίηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των τελικών νανοϋλικών. Αναλυτική περιγραφή των ιδιοτήτων των βασικών συστατικών των νανοϋλικών παρατίθεται στα Κεφάλαια 0, 0 και 0. Συνοψίζοντας, η επιλογή του αλκόξυσιλάνιου TEOS ως η πρόδρομη ένωση της πυριτικής μήτρας των νανοςύνθετων υλικών στηρίχθηκε στα βασικά πλεονεκτήματά του, τα οποία και το έχουν καθιερώσει ως βασικό συστατικό των περισσότερων εμπορικών προϊόντων. Τα στερεωτικά υλικά με βάση το TEOS πολυμερίζονται εύκολα μέσα στους πόρους των λίθινων δομικών υλικών με την επίδραση της ατμοσφαιρικής υγρασίας, δημιουργώντας το πλέγμα από πυριτία. Το χαμηλό ιξώδες, το οποίο επιτρέπει διείδυση στο εσωτερικό των λίθων, η εύκολη ζελατινοποίηση και ο σχηματισμός των δεσμών Si-O-Si αποτελούν τα αδιαμφισβήτητα πλεονεκτήματά αυτών των υλικών. Εντούτοις, το βασικό μειονέκτημα αυτών των υλικών είναι η δημιουργία εύθραυστου πηκτώματος με πολυάριθμες μικρορωγμές (*crackings*) σε όλη την έκτασή του μετά την εξάτμιση των διαλυτών. Η παρούσα έρευνα συγκαταλέγεται στις ερευνητικές προσπάθειες για βελτίωση και εξέλιξη των προστατευτικών υλικών λίθινων υποστρωμάτων. Με γνώμονα την ανάπτυξη προηγμένων και βελτιωμένων νανοϋλικών επιλέχθηκαν τα επιμέρους συστατικά αυτών. Η επιλογή της ενσωμάτωσης της διασποράς του διοξειδίου του τιτανίου στο πυριτικό βασίστηκε σε δύο παράγοντες. Αρχικά, η ενσωμάτωση αυτή στηρίχθηκε στην σύνθεση τροποποιημένων σωματιδιακά στερεωτικών υλικών (*Particle Modified Consolidants, PMCs*), τα οποία αποσκοπούν στην δημιουργία πηκτωμάτων χωρίς την εμφάνιση μικρορωγμών. Επιπλέον, η επιλογή των νανοσωματιδίων TiO₂ έγκειται και στην εκμετάλλευση της φωτοκαταλυτικής

ιδιότητάς τους. Η παρουσία των νάνο-TiO₂ στα νανοσύνθετα υλικά έχει ως αποτέλεσμα και την επιπρόσθετη ιδιότητα του αυτό-καθαρισμού, των επεξεργασμένων με αυτά υποστρωμάτων, προστατεύοντάς τα από τους ρύπους ανθρωπογενούς προελεύσεως. Το TTIP χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση για την σύνθεση των νάνο-TiO₂ ούτως ώστε να πραγματοποιείται ελεγχόμενη υδρόλυση και ενσωμάτωση του στην πυριτική μήτρα. Αποφεύχθηκε αρχικά η ενσωμάτωση προσυντεθειμένων σωματιδίων νάνο-TiO₂ λόγω του χαρακτηριστικού άσπρου χρώματος τους, αφού βασικός σκοπός ήταν η ανάπτυξη διάφανων νανοϋλικών.

Η παρουσία του PDMS έρχεται αρχικά να δώσει ανθεκτικότητα και ευκαμψία στα πηκτώματα, ενισχύοντας την δημιουργία συνεκτικής δομής με απουσία μικρορωγμών. Επιπλέον, με το PDMS επιδιώκεται να εξαλειφθεί ο υδρόφιλος χαρακτήρα του συστήματος SiO₂-TiO₂, εκμεταλλευόμενοι την ικανότητά του PDMS για ενίσχυση της τραχύτητας των επιφανειών, αλλά και για μείωση της επιφανειακής τάσης. Επίσης, η επιλογή του οξαλικού οξέος ως καταλύτη στηρίχθηκε στον ιδιαίτερο χαρακτήρα του λόγω της χημικής δομής του αλλά και της έμμεσης χημικής συμβατότητας του με τα δομικά υλικά. Ο ρόλος του οξαλικού οξέος εστιάζεται στην ικανότητα του: (α) να καταλύει τις υδρολύσεις των TEOS και TTIP, (β) να ενισχύει την δημιουργία ομοιογενών πηκτωμάτων και (γ) να δρα ως DCCA (Χημικό Πρόσθετο ελέγχου Ξήρανσης, *Drying Control Chemical Additive*) παρέχοντας μη ρηγματωμένα πηκτώματα. Με την παρουσία του οξαλικού οξέος μειώνεται η τιμή του pH και επέρχεται ταυτόχρονα απομάκρυνση από το ισοηλεκτρικό σημείο (*Isoelectric Point, IEP*) του TiO₂. Ως γνωστόν το ισοηλεκτρικό σημείο του TiO₂ (το σημείο στο οποίο οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των θετικών και αρνητικών φορτίων εξισώνονται) βιβλιογραφικά εντοπίζεται σε τιμές pH κοντά στο 6 και εξαρτάται κυρίως από τις συνθήκες σύνθεσης του [204]. Σε όξινο περιβάλλον (pH<6) η επιφάνεια του TiO₂ φορτίζεται θετικά ενώ σε βασικό περιβάλλον φορτίζεται αρνητικά σύμφωνα με τις χημικές αντιδράσεις (5.1) και (5.2), αντίστοιχα [205]:



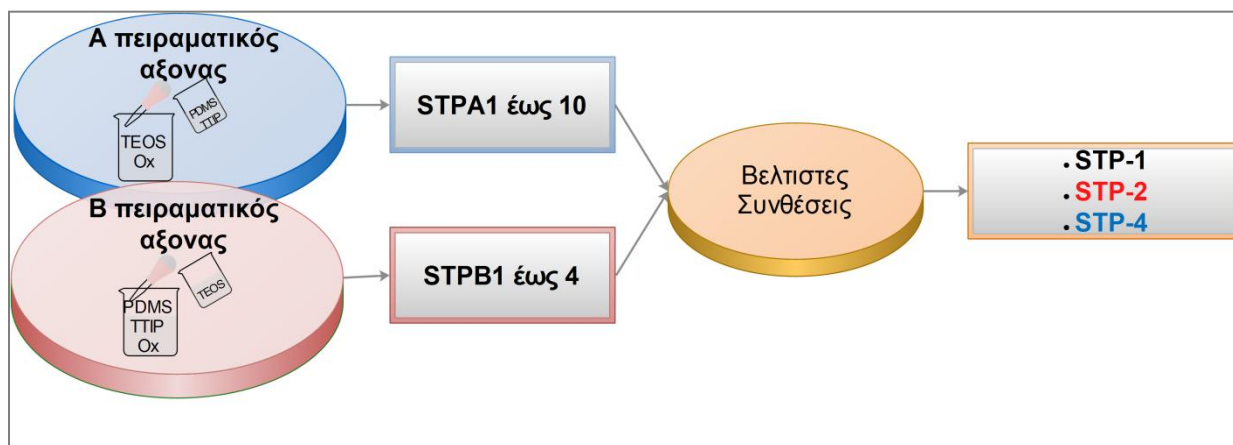
Συνεπώς μέσω της θετικής φόρτισης των σωματιδίων TiO₂, λόγω του οξαλικού οξέος, επέρχεται και η διασπορά αυτών αποτρέποντας τη δημιουργία συσσωματωμάτων. Σημαντικό

επίσης, ρόλο στην επιλογή του οξαλικού οξέος έπαιξε και η δυνατότητά του να δρα και ως *hole-scavenger* λόγω του ότι: (α) είναι ένας δραστικός δισχιδής υποκατάστατης, (β) σε χαμηλές τιμές pH μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια των θετικά φορτισμένων νανοσωματιδίων TiO₂, (γ) αρχικά δεσμεύει τις φωτοκαταλυτικά δημιουργούμενες οπές και στη συνέχεια οξειδώνεται και (δ) οι νέες παραγόμενες ρίζες από την οξείδωσή του ενισχύουν την φωτοκαταλυτική διαδικασία. Τέλος, η παρουσία οξαλικού ασβεστίου σε καλοδιατηρημένες επιφάνειες μαρμάρων δίνουν το έναυσμα για την αξιοποίηση του οξαλικού οξέος. Πιθανή περίσσεια αυτού ενισχύει την σύνθεση του σταθερού, ανθεκτικού και χημικά συμβατού με τα ασβεστιτικά υποστρώματα οξαλικού ασβεστίου.

Οι πειραματικές συνθέσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν βασίστηκαν σε δύο πειραματικούς άξονες, οι οποίοι διαφέρουν μεταξύ τους ως προς αλληλουχία πρόσμιξης των πρόδρομων ενώσεων των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου και του πυριτικού δικτύου. Πιο συγκεκριμένα, οι δύο πειραματικοί άξονες, Α και Β, βασίστηκαν στις εξής πειραματικές διαδικασίες: (Α) αρχική υδρόλυση του TEOS και εν συνεχεία ενσωμάτωση των σωματιδίων TiO₂ και του PDMS στην συντεθειμένη πυριτική μήτρα και (Β) αρχική σύνθεση των νανοσωματιδίων του TiO₂, παρουσία PDMS και οξαλικού οξέος, και την διαδοχική ενσωμάτωσή τους στο πυριτικό δίκτυο κατά την διαδικασία της υδρόλυση του TEOS. Η ανάπτυξη των νανοςύνθετων υλικών πυριτικής μήτρας ακολούθησε την χημική διεργασία της μετατροπής κολλοειδούς διαλύματος-λύματος σε πήκτωμα, γνωστή ως *sol-gel* διαδικασία, μέσω της οποίας παράγονται οξείδια μετάλλων σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως περιγράφηκε αναλυτικά στα Υποκεφάλαια 2.3.1.1 και 3.2.1.

Στο Παράρτημα Α παρουσιάζονται, ενδεικτικά μετά από επιλογή, κάποιες προκαταρκτικές συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν σε πειραματικό-ερευνητικό στάδιο με σκοπό την ανάπτυξη των βέλτιστων υλικών. Η παράθεση των συνθέσεων αυτών δείχνει τον τρόπο σχεδιασμού και την πορεία των πειραματικών διαδικασιών. Μετά το στάδιο της εκάστοτε σύνθεσης πραγματοποιούνταν έλεγχος μακροσκοπικών χαρακτηριστικών όπως: χρόνος ζελατινοποίησης, διαφάνεια των κολλοειδών διαλυμάτων και εμφάνιση των μικρορωγμών στα προκύπτοντα πηκτώματα μετά την απομάκρυνση των διαλυτών. Η

πειραματική διαδικασία για τον έλεγχο αυτών των χαρακτηριστικών παρουσιάστηκε στο Υποκεφάλαιο 4.3.1. Στη συνέχεια, μετά τον έλεγχο των προαναφερθέντων παραμέτρων, τρεις βέλτιστες συνθέσεις (STP-1, STP-2 και STP-4) προχώρησαν στο δεύτερο στάδιο του φυσικοχημικού τους ελέγχου, με σκοπό την μελέτη και τον πλήρη χαρακτηρισμό τους. Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η αλληλουχία των πειραματικών διεργασιών που πραγματοποιήθηκαν στους δύο πειραματικούς άξονες καθώς και οι βέλτιστες συνθέσεις που τελικά προέκυψαν.



Σχήμα 5.1: Σχεδιάγραμμα πειραματικών διεργασιών των δύο πειραματικών αξόνων με τις βέλτιστες συνθέσεις.

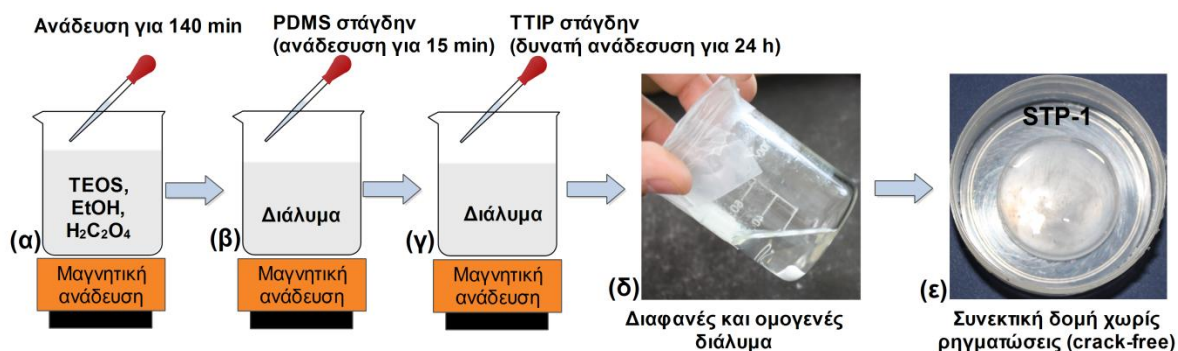
5.4 Αναλυτική περιγραφή βέλτιστων συνθέσεων

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται λεπτομερώς οι βέλτιστες συνθέσεις οι οποίες προέκυψαν από την προκαταρκτική πειραματική μελέτη. Πιο συγκεκριμένα, από τον πειραματικό άξονα Α η βέλτιστη σύνθεση ήταν η STP-1 ενώ από τον πειραματικό άξονα Β προέκυψαν δύο συνθέσεις: STP-2 και STP-4. Οι ονομασίες των πειραματικών συνθέσεων προέρχονται από τα αρχικά γράμματα των βασικών συστατικών τους: *Silica-Titania-Pdms*, STP. Οι αριθμοί 1, 2 και 4 υποδηλώνουν τη συγκέντρωση του Ox, με τον αριθμό 1 να δείχνει το υλικό με την μικρότερη συγκέντρωση, το 2 με την μεσαία και το 4 την μεγαλύτερη.

5.4.1 Σύνθεση βέλτιστου νανοϋλικού STP-1

Οι πειραματικές συνθέσεις του άξονα Α οι οποίες παρουσιάζονται στο Παράρτημα Α (Υποκεφάλαιο Π.1.1) ολοκληρώθηκαν με την σύνθεση **STP-1** του οποίου η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2. Η πειραματική διαδικασία σύνθεσης του υβριδικού υλικού STP-1 αρχικά περιελάμβανε την όξινη υδρόλυση του TEOS με O_x, παρουσία EtOH και H₂O. Μετά από 140 min μαγνητικής ανάδευσης προστέθηκαν στο διάλυμα το PDMS και το TTIP με χρονική διαφορά 14 min. Μετά την προσθήκη του TTIP το διάλυμα παρέμεινε υπό δυνατή μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h, οπότε και ελήφθη το τελικό διαφανές και ομεγενές κολλοειδές διάλυμα. Οι μοριακοί λόγοι των αντιδραστηρίων TEOS/EtOH/H₂O/PDMS/TTIP/H₂C₂O₄ που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής: 1/4/4/0.04/0.017/0.0001.

Για την σύνθεση του διαφανούς υλικού σημαντικό παράγοντα αποτελεί η παρουσία του οξαλικού οξέος η οποία δημιουργεί κατάλληλο pH ώστε να ελέγχονται η σταθεροποίηση του κολλοειδούς διαλύματος (*peptization*) και η αποσυσσωμάτωση των νάνο-σωματιδίων του TiO₂ [206]. Η δυνατή μαγνητική ανάδευση (1200 rpm) μετά την προσθήκη του TTIP αποτελεί άλλον επίσης έναν κρίσιμο παράγοντα για την λήψη διαφανούς νανοϋλικού.

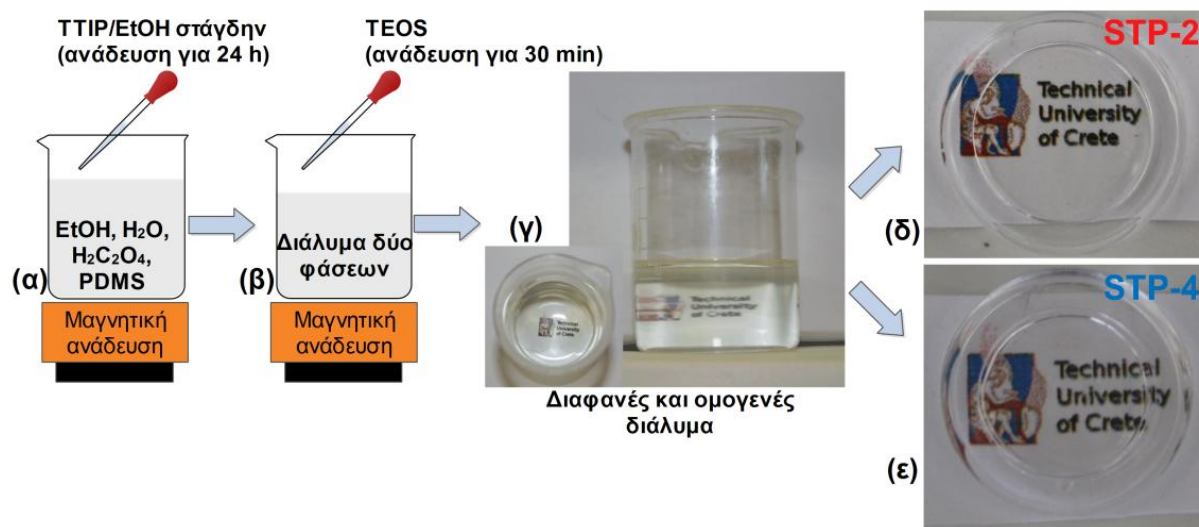


Σχήμα 5.2: Τυπική πειραματική διαδικασία σύνθεσης του STP-1 (α-δ) και φωτογραφία του STP1 *xerogel* μορφή απαλλαγμένο από ρωγμές (ε).

Ο χρόνος ζελατινοποίησης του νανοϋλικού STP-1 ήταν 5 ημέρες και στο Σχήμα 5.2ε παρουσιάζεται η μακροσκοπική φωτογραφία του *xerogel*, μετά από ελεγχόμενη εξάτμιση των διαλυτών (35 ημέρες), η οποία υποδεικνύει την συνεκτικότητα της δομής και την απουσία ρωγμών.

5.4.2 Σύνθεση νανοϋλικών STP-2 και STP-4

Οι πειραματικές συνθέσεις των νανοϋλικών **STP-2** και **STP-4** αποτελούν τις επιτυχημένες συνθέσεις του Β πειραματικού άξονα, όπου η υδρόλυση του TEOS πραγματοποιείται σε δεύτερο στάδιο αφού έχουν ήδη σχηματιστεί τα νανοσωματίδια TiO₂. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζονται οι πειραματικές διαδικασίες των νανοςύνθετων STP-2 και STP-4.



Σχήμα 5.3: Τυπική πειραματική διαδικασία σύνθεσης των STP-2 και STP-4 (α-γ) και φωτογραφίες *xerogels* απαλλαγμένων από μικρορωγμές (δ και ε).

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.3 η πειραματική πορεία η οποία ακολουθήθηκε για τις συνθέσεις των STP-2 και STP-4 είναι η εξής: (α) αρχικά τα PDMS, EtOH, H₂O και Ox αναδεύονταν σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 90 min, (β) στη συνέχεια προστίθεντο στο διάλυμα αυτό αργά και στάγδην το TTIP το οποίο είχε αραιωθεί σε EtOH (3.82% v/v). Ιδιαίτερη προσοχή απαιτήθηκε κατά την σύνθεση του STP-2 όπου η ολοκλήρωση της

προσθήκης του αλκοολικού διαλύματος TTIP ολοκληρώθηκε μετά από τέσσερις ώρες. Το προκύπτον διάλυμα δύο φάσεων παρέμεινε υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση για 24 h. Τέλος, μετά την πάροδο των 24 h, προστίθενται στο διάλυμα το TEOS. Η μοριακή αναλογία των πρόδρομων χημικών αντιδραστηρίων: TEOS/EtOH/H₂O/PDMS/TTIP και για τις δύο συνθέσεις (STP-2 και STP-4) είναι 1/5.6/4/0.04/0.017. Η διαφορά των δύο συνθέσεων έγκειται στη διαφορετική συγκέντρωση του O_x. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι συμπεριλαμβανόμενες συγκεντρώσεις του O_x και στα τρία νανοςύνθετα υλικά (STP-1, STP-2 και STP-4). Η τελικά εκατοστιαία σύσταση των νανοςύνθετων υλικών εκτιμήθηκε ως εξής:

Πίνακας 5.1: Χημική σύσταση των νανοϋλικών ως προς τη συγκέντρωση του O_x.

Νανοϋλικό	H ₂ C ₂ O ₄ moles [*]
STP-1	0.0001
STP-2	0.017
STP-4	0.036

*Ως προς 1 mol TEOS

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται οι τελικές εκτιμώμενες εκατοστιαίες αναλογίες των τριών νανοςύνθετων υλικών. Από τον Πίνακα αυτόν φαίνεται ότι η πυριτική μήτρα και τα νανოსωματίδια TiO₂ κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και για τα τρία υλικά ενώ φαίνεται η σημαντική διαφορά τους ως προς τη συγκέντρωση του οξαλικού οξέος.

Πίνακας 5.2: Εκατοστιαίες αναλογίες των τελικών νανοσύνθετων υλικών.

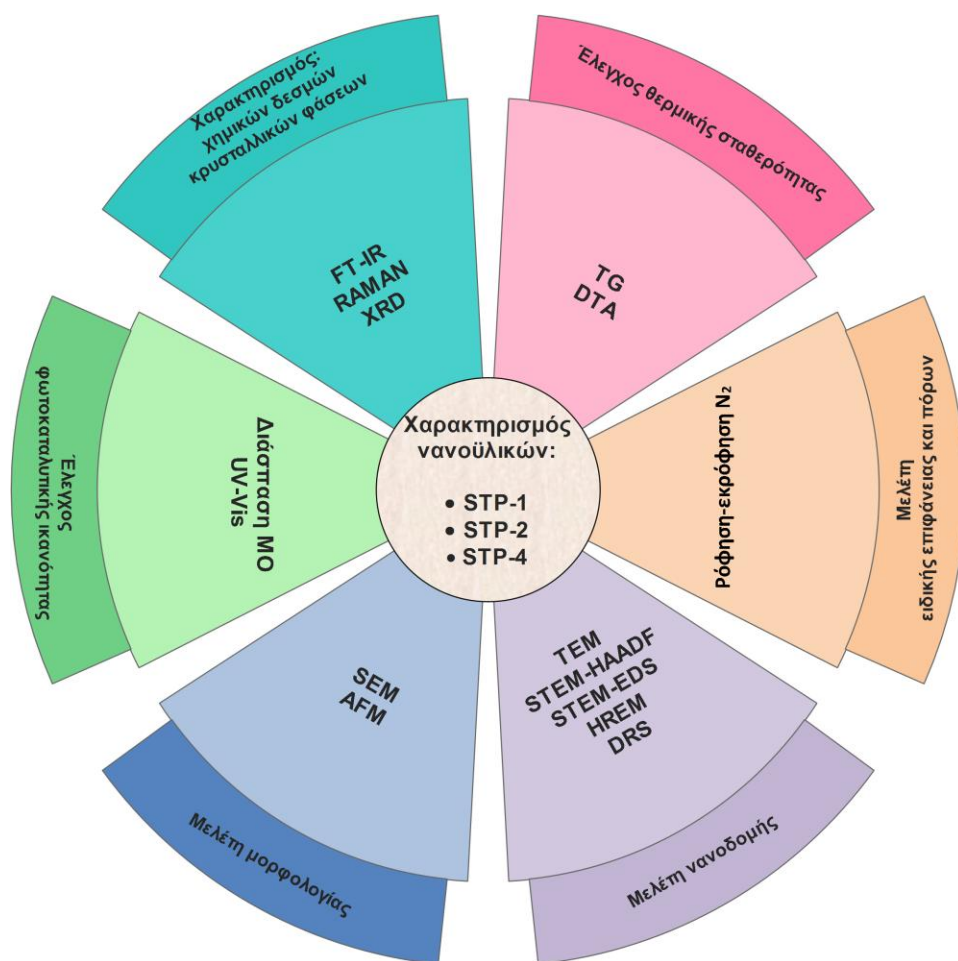
	STP-1	STP-2	STP-4
SiO₂	60	59	57
PDMS	37	35	34
TiO₂	2	2	2
Οx	<0.1	3	7

Τέλος, όπως φαίνεται από τα Σχήματα 5.3δ και 5.3ε τα *xerogels* των δύο συνθέσεων δεν παρουσιάζουν ρωγμές στην επιφάνειά τους αλλά αντίθετα δείχνουν συνεκτικότητα στη δομή τους. Επίσης, οι χρόνοι ζελατινοποίησης των STP-2 και STP-4 είναι 9 και 5 μέρες αντίστοιχα.

5.5 Χαρακτηρισμός και μελέτη των νανοδομών: STP-1, STP-2 και STP-4

Τα καινοτόμα νανοσύνθετα υλικά, STP-1, STP-2 και STP-4, τα οποία φαίνεται αρχικά να παρουσιάζουν αποδεκτά μακροσκοπικά χαρακτηριστικά για την εφαρμογή τους ως προστατευτικά και στερεωτικά δομικών υλικών οδηγήθηκαν σε λεπτομερή φυσικοχημικό χαρακτηρισμό της δομής τους μέσω των κατάλληλων αναλυτικών τεχνικών. Ο σκοπός της μελέτης των χημικών δομών και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της νανοδομής των νανοϋλικών έγκειται τόσο στην κατανόηση και εξήγηση των ιδιοτήτων τους, όσο και στον έλεγχο της χημικής συμβατότητας τους με τα δομικά υλικά.

Ο χαρακτηρισμός των νανοϋλικών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση εξειδικευμένων αναλυτικών τεχνικών, των οποίων οι βασικές αρχές λειτουργίας περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 4. Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται σχηματικά οι εφαρμοζόμενες τεχνικές για τον χαρακτηρισμό των νανοϋλικών.



Σχήμα 5.4: Σχεδιάγραμμα μελέτης και χαρακτηρισμού των νανοϋλικών.

6^ο Κεφάλαιο

*Αποτελέσματα και
σχολιασμός του χαρακτηρισμού
των νανοϋλικών:
SiO₂-TiO₂-PDMS*

Αποτελέσματα και σχολιασμός του χαρακτηρισμού των νανοϋλικών: $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PDMS}$

6.1 Εισαγωγή

Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των νανοϋλικών δίνει πληροφορίες απαραίτητες για τον έλεγχο της χημικής συμβατότητας τους με τα δομικά υλικά κτιρίων και μνημείων. Επίσης, η πλήρης τεκμηρίωση της δομής των φωτοκαταλυτικά ενεργών νανοςύνθετων υλικών, χαμηλού ενεργειακού αποτυπώματος, κρίνεται απολύτως απαραίτητη.

Στο Κεφάλαιο αυτό θα αναπτυχθούν, θα σχολιαστούν και θα συγκριθούν τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των βέλτιστων νανοςύνθετων υλικών: STP-1, STP-2 και STP-4. Αρχικά, η μελέτη περιλαμβάνει τον χαρακτηρισμό των δομών των τριών νανοϋλικών δίνοντας πληροφορίες σχετικά με τους χημικούς δεσμούς που δημιουργήθηκαν καθόλη τη διάρκεια της σύνθεσης τους αλλά και τη θερμική τους σταθερότητα. Επίσης, παρατίθενται πληροφορίες σχετικά με την ειδική τους επιφάνεια, το μέγεθος των πόρων και τον όγκο αυτών. Η τεκμηρίωση της φωτοκαταλυτικής δράση των νανοςύνθετων βασίστηκε στον προσδιορισμό: της κατανομής των νανοσωματιδίων στα συστήματα πυριτίας-τιτανίας ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$), της κρυσταλλικής δομής, του μεγέθους των νανοσωματιδίων, της εκτίμησης του ενεργειακού χάσματος. Τέλος, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των νανοςύνθετων υλικών διεκπεραιώθηκε μέσω του ελέγχου της φωτοδιάσπασης της οργανικής ουσίας Πορτοκαλί του Μεθυλίου.

6.2 Μακροσκοπικός χαρακτηρισμός νανοϋλικών

6.2.1 Χρόνοι ζελατινοποίησης, ομοιογένεια και συρρίκνωση

Κατά το πρώτο στάδιο της σύνθεσης των κolloειδών διαλυμάτων, όπως αναφέρθηκε και στο Υποκεφάλαιο 5.4, πραγματοποιήθηκε έλεγχος των χρόνων ζελατινοποίησης, οι οποίοι αποτελούν έναν σημαντικό παράγοντα αξιολόγησης των υλικών που προορίζονται για προστασία και στερέωση.

Οι χρόνοι ζελατινοποίησης των νανοςύνθετων υλικών προσδιορίστηκαν κάτω από δύο διαφορετικές συνθήκες: κλειστού και ανοιχτού δοχείου (Υποκεφάλαιο 4.3.1). Στον Πίνακα 6.1 δίδονται συγκεντρωτικά οι χρόνοι ζελατινοποίησης για τα τρία νανοϋλικά οι οποίοι ελήφθησαν μετά από αυθόρμητη μετατροπή των κolloειδών διαλυμάτων σε πηκτώματα. Οι χρόνοι ζελατινοποίησης στα ανοιχτά δοχεία, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6.1, είναι 5 και 9 ημέρες. Χαρακτηριστικός είναι ο μικρός χρόνος ζελατινοποίησης του STP-4 συγκριτικά με τον αντίστοιχο του STP-2. Αυτό επιβεβαιώνει την κύρια δράση του Ox ως καταλύτη, αφού το STP-4 περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα οξέος (Πίνακας 5.1). Παρόλο τη μικρότερη ποσότητα Ox που περιέχει το υλικό STP-1, παρουσιάζει μικρότερο χρόνο ζελατινοποίησης από εκείνον του STP-2. Ουσιαστική σύγκριση μεταξύ αυτών των δύο χρόνων δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί γιατί τα δύο αυτά υλικά προέρχονται από διαφορετικούς πειραματικούς άξονες. Στην περίπτωση του STP-1, το TEOS προστίθεται κατά το πρώτο στάδιο σύνθεσης, το οποίο επηρεάζει άμεσα και τον απαιτούμενο χρόνο έναρξης της συμπύκνωσης του κolloειδούς διαλύματος.

Από τον Πίνακα 6.1 φαίνεται επίσης ότι οι χρόνοι ζελατινοποίησης των υλικών σε κλειστά δοχεία επηρεάζονται τόσο από τη διαδοχική αλληλουχία ανάμιξης των αντιδρώντων, όσο και από τις διαφορετικές συγκεντρώσεις του οξαλικού οξέος. Ειδικότερα όμως, ο χρόνος έναρξης της μετατροπής του κolloειδούς διαλύματος STP-1 σε πηκτώμα δεν μπορεί να συγκριθεί, όπως ήδη αναφέρθηκε, άμεσα με τους αντίστοιχους χρόνους των STP-2 και STP-4. Άμεση σύγκριση των χρόνων μπορεί όμως να γίνει μόνο μεταξύ των STP-2 και STP-4, τα οποία ανήκουν στον Β πειραματικό άξονα, δείχνοντας μεγαλύτερο χρόνο για το STP-2 το οποίο και περιέχει μικρότερη ποσότητα οξαλικού οξέος (Πίνακα 5.1).

Επιπλέον, η εκτίμηση της διαφοράς του χρόνου ζελατινοποίησης των υλικών STP-2 (9 ημέρες) και STP-4 (5 ημέρες) ολοκληρώνεται λαμβάνοντας υπόψη και τη δράση του οξαλικού οξέος ως χηλικό μέσο (όπως περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω). Αν και τα δύο υλικά STP-2 και STP-4 περιέχουν την ίδια ποσότητα αλκοξειδίου του Ti, παρατηρείται αύξηση του χρόνου ζελατινοποίησης του STP-4. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το Ox δεν δρα μόνο ως πυρηνόφιλο αντιδραστήριο, αλλά η περίσσεια αυτού καταλύει άμεσα και την υδρόλυση του TEOS (STP-4).

Πίνακας 6.1: Χρόνοι ζελατινοποίησης και συρρίκνωση των νανοςύνθετων υλικών

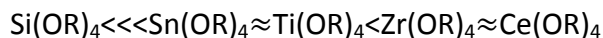
Υλικό	Χρόνος ζελατινοποίησης (μέρες)		% Μείωση όγκου πηκτωμάτων
	Ανοιχτό δοχείο	Κλειστό δοχείο	
STP-1	5	35	82
STP-2	9	45	86
STP-4	5	7	84

Τα *xerogels* τα οποία προέκυψαν από τις συνθέσεις STP-1, STP-2 και STP-4 είναι άχρωμα, διαφανή, ομοιογενή και με συνεκτική δομή απαλλαγμένα από ρωγμές, όπως δείχνουν οι μακροσκοπικές φωτογραφίες των Σχημάτων 5.2 και 5.3. Η μικρή συγκέντρωση του αλκοξειδίου του Ti, η δυνατή μαγνητική ανάδευση της σύνθεσης STP-1, η παρουσία του οξαλικού οξέος (απομάκρυνση από το ισοηλεκτρικό σημείο και δρώντας ως χημικό μέσο) και η πολύ αργή προσθήκη του TTIP στις συνθέσεις STP-2 και STP-4 ήταν ικανοί παράγοντες στο να οδηγήσουν σε υψηλού βαθμού διάφανα νανοςύνθετα υλικά.

Αδιαμφισβήτητη είναι η δυσκολία σύνθεσης ομογενών και διάφανων πηκτωμάτων προερχόμενων από την υδρόλυση αλκοξειδίων Si και Ti, λόγω τόσο της διαφορετικής ταχύτητας υδρόλυσής τους όσο και της άμεσης καταβύθισης του υδροξειδίου του τιτανίου (Ti-OH). Ειδικότερα, οι αντιδράσεις των υδρολύσεων των δύο αλκοξειδίων ακολουθούν τον μηχανισμό της πυρηνόφιλης υποκατάστασης, όπως περιγράφηκαν στα Υποκεφάλαια 2.3.1.1

και 3.2.1. Η ταχύτητα υδρολύσεως του αλκοξειδίου του Ti, TTIP, είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με εκείνη του TEOS, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Η χημική δραστικότητα των αλκοξειδίων εξαρτάται από το κεντρικό στοιχείο (μετάλλου ή Si) και από τη στερεοχημική παρεμπόδιση. Οι κύριοι όμως παράγοντες της δραστικότητας εστιάζονται στον ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα του κεντρικού στοιχείου και στην επερχόμενη επέκταση του αριθμού συντάξεως (*coordination expansion*). Ο αριθμός σύνταξης εκφράζει τον αριθμό των μορίων ή των ιόντων που περιβάλλουν το κεντρικό ιόν μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η δυνατότητα επέκτασης του αριθμού συντάξεως παρατηρείται όταν το στοιχείο διαθέτει αρκετές σταθερές καταστάσεις σύνταξης (*coordination states*). Η επέκταση αυτή εμφανίζεται συχνά στις διαδικασίες λύματος –πηκτής και η αύξηση αυτή επέρχεται με την χρησιμοποίηση κενών τροχιακών τα οποία δέχονται τα προσφερόμενα e⁻ από τα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Η ικανότητα επέκτασης του αριθμού συντάξεως ενός στοιχείου εκφράζεται με τον βαθμό ακορεστότητας του, δηλαδή με τη διαφορά των τιμών της οξειδωτικής κατάστασης στην οποία βρίσκεται και του επερχόμενου αριθμού συντάξεως [142, 207].

Τα αλκοξείδια του πυριτίου στερούνται χημικής δραστικότητας λόγω του χαμηλού τους πυρηνικού δραστικού φορτίου αλλά και λόγω του μηδενικού βαθμού ακορεστότητάς του. Για το λόγο αυτό απαραίτητη είναι και η παρουσία καταλύτη για την έναρξη της υδρόλυσης. Αντίθετα, στοιχεία όπως Sn, Ti, Zr κ.α. παρουσιάζουν πολύ υψηλή δραστικότητα κυρίως λόγω της διαφοράς μεταξύ των αριθμών οξείδωσης και συντονισμού τους. Στην περίπτωση των αλκοξειδίων του Ti, ο βαθμός ακορεστότητάς του είναι ίσος με δύο (ο αριθμός οξείδωσης είναι ίσος με 4 στην περίπτωση Ti(OR)₄ και ο αριθμός συντονισμού του ίσος με 6) και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παρουσιάζουν μεγάλη δραστικότητα και ταχεία αντίδραση με το νερό [91, 142]. Η δραστικότητα των κύριων αλκοξειδίων ακολουθεί τη σειρά:



Επομένως, τόσο η ομοιογένεια όσο και η διαφάνεια των πηκτωμάτων εξαρτώνται από τον έλεγχο και τον περιορισμό της υδρολύσεως του αλκοξειδίου του Ti (TTIP). Η δημιουργία πηκτωμάτων μίας μόνο φάσεως μπορεί να επιτευχθεί ενδεικτικά με τους ακόλουθους τρόπους: (α) την μερική υδρόλυση του TEOS πριν την ανάμιξη των δύο αλκοξειδίων, (β)

επιβράδυνση της υδρολύσεως του TTIP μέσω της χημικής τροποποίησής του με κατάλληλη πυρηνόφιλη ομάδα (π.χ. κάποιο δισχιδή υποκατάστατη) και (γ) χρησιμοποίηση κοινής πρόδρομης ουσίας [91]. Στις συνθέσεις STP-1, STP-2 και STP-4 η παρουσία και η υδρόλυση του αλκοξειδίου του Ti αναπτύσσει κατάλληλο περιβάλλον για σχηματισμό πηκτώματος δύο φάσεων. Εντούτοις λαμβάνονται ομοιογενή και διαφανή πηκτώματα λόγω της παρουσίας του οξαλικού οξέος το οποίο τροποποιεί το αλκοξείδιο του Ti.

Η επιλογή του οξαλικού οξέος στις συνθέσεις των νανοϋλικών STP-1, STP-2 και STP-4 έγκειται στον πολλαπλή του δράση η οποία εστιάζεται στις εξής κατηγορίες:

- (α) όντας ένας ισχυρός δισχιδής υποκατάστατης λειτουργεί ως ισχυρό πυρηνόφιλο αντιδραστήριο προς το αλκοξείδιο του Ti, καθυστερώντας την υδρόλυσή του και περιορίζοντας τη βίαιη καταβύθιση του Ti-OH [86, 91, 92, 208],
- (β) καταλύει την υδρόλυση του αλκοξειδίου του Si, οδηγώντας στην μετατροπή του προκύπτοντος κολλοειδούς διαλύματος σε πήκτωμα [56, 57] και
- (γ) δημιουργεί όξινο περιβάλλον (pH ίσο περίπου με 2) σταθεροποιώντας το κολλοειδές διάλυμα και εμποδίζοντας τη δημιουργία συσσωματωμάτων TiO₂ λόγω της απομάκρυνσης από το ισοηλεκτρικό σημείο (όπως ήδη αναφέρθηκε) με αποτέλεσμα να ευνοείται ο σχηματισμός ανεξάρτητων νανοσωματιδίων TiO₂ [204, 206].

Συνεπώς, η τροποποίηση του αλκοξειδίου του Ti από το Ox καθώς επίσης και η πολύ αργή προσθήκη του αλκοολικού διαλύματος TTIP στο υδατικό διάλυμα (STP-2 και STP-4) αποτρέπουν και ελέγχουν τη βίαιη καταβύθιση του Ti-OH, η οποία αναπόφευκτα λαμβάνει χώρα μετά την απότομη επαφή του TTIP με το νερό, όπως περιγράφηκε και στο Υποκεφάλαιο 2.3.1.1 [204]. Έτσι, η παρουσία του οξαλικού οξέος ελέγχει και την καταβύθιση του Ti-OH αποτρέποντας τον σχηματισμό μεγάλου μεγέθους και ανομοιομόρφων σωματιδίων TiO₂.

Επίσης, τα πηκτώματα και των τριών νανοϋλικών είναι μονολιθικά (*monolithic*) χωρίς τη δημιουργία δύο φάσεων, γεγονός που επιβεβαιώνει την ενσωμάτωση του οργανοσιλανίου, μέσω των υδροξυλιωμένων άκρων του μέσα στο πυριτικό δίκτυο, υποδεικνύοντας και τον πιθανό συμπολυμερισμό μεταξύ των олиγομερών του PDMS και του πυριτικού πλέγματος

[134]. Ο σχηματισμός δύο φάσεων μιγμάτων TEOS/PDMS είναι σύνηθες φαινόμενο και οφείλεται, είτε στην αυτό-συμπύκνωση του PDMS, είτε στην ανεξάρτητη υδρόλυση και συμπύκνωση του TEOS. Βασικός παράγοντας για τον συμπολυμερισμό των TEOS/PDMS είναι η ταχύτητα υδrolύσεως του TEOS, η οποία όταν είναι μεγάλη τα υδrolυμένα προϊόντα συμπυκνώνονται ενσωματώνοντας τις αλυσίδες του οργανοσιλανίου και δημιουργώντας ομοιογενή υβριδικά οργανικά-ανόργανα πήκτωματα [124, 211].

Τέλος, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6.1 η συρρίκνωση των πηκτωμάτων κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και για τα τρία νανοϋλικά, από 82 έως 86 %. Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με τη διεθνή βιβλιογραφία. Οι υψηλές τιμές της μείωσης του αρχικού όγκου των κολλοειδών διαλυμάτων κατά την μετατροπή τους σε πηκτώματα και την απομάκρυνση των διαλυτών αποδίδονται κυρίως στην παρουσία του PDMS, του οποίου οι αλυσίδες συσπειρώνονται λόγω των ασκούμενων πιέσεων με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται ο μεγάλος αυτός βαθμός συρρίκνωσης. Οι αλυσίδες αυτές παρουσιάζουν υψηλό βαθμό ελαστικότητας και προσδίδουν ευκαμψία στα πηκτώματα [124].

6.2.2 Συνεκτικότητα νανοϋλικών

Μακροσκοπικά τα πηκτώματα και των τριών νανοςύνθετων υλικών παρουσιάζουν συνεκτικότητα και απουσία ρωγμών στην έκταση της επιφάνειάς τους (Σχήμα 6.1). Η απουσία ρωγμών και η ύπαρξη πηκτωμάτων με ενιαία δομή οφείλεται στην παρουσία τόσο του οξαλικού οξέος όσο και του οργανοσιλανίου PDMS. Επιπρόσθετα, κύριο χαρακτηριστικό και των τριών νανοϋλικών είναι η ενισχυμένη σκληρότητά τους, η οποία επίσης οφείλεται στην παρουσία του οργανοσιλανίου. Έτσι στις συνθέσεις των STP αίρεται το βασικό μειονέκτημα των υλικών προερχόμενων από τη *sol-gel* διαδικασία, όπως αναφέρθηκε λεπτομερώς στο Υποκεφάλαιο 3.2.2, που είναι η παρουσία ρωγμών κατά την απομάκρυνση των διαλυτών και τη ξήρανσή τους.



Σχήμα 6.1: Φωτογραφικές απεικονίσεις των xerogels, απαλλαγμένων από μικρορωγμές.

Η προσθήκη κατάλληλων χημικών ουσιών οι οποίες αναφέρονται ως Χημικά Πρόσθετα Ελέγχου Ξήρανσης (*Drying Control Chemical Additives, DCCA*), όπως η οκτυλαμίνη, φορμαλδεΰδη, γλυκερόλη, διμεθυλφορμαμίδιο, οξαλικό οξύ κ.α., μπορούν να ελέγχουν την εξάτμιση των διαλυτών, μέσω της δημιουργίας κατάλληλου μεγέθους πόρων, και κατά συνέπεια να περιορίζουν τις διαφορές των τριχοειδών πιέσεων [84, 118, 212]. Η παρουσία νάνο σωματιδίων, όπως SiO₂ ή TiO₂ επίσης περιορίζουν την εμφάνιση ρωγμών μέσω της δημιουργίας πόρων μεγάλου μεγέθους εντός του δικτύου [37]. Η συνεκτική δομή των τριών νανοςύνθετων STP-1, STP-2 και STP-4 οφείλεται κυρίως **στην συνεργειακή δράση του οξαλικού οξέος και του PDMS**. Το οξαλικό οξύ, το οποίο είναι ένα καθιερωμένο χημικό πρόσθετο ελέγχου ξήρανσης, *DCCA*, επηρεάζει την κατανομή των σχηματιζόμενων πόρων στο δίκτυο ελέγχοντας έτσι την εξάτμιση των διαλυτών επιφέροντας ταυτόχρονα μείωση των τριχοειδών πιέσεων και τελικά την αποτροπή σχηματισμού ρωγμών [84, 213]. Το οργανοσιλάνιο, PDMS, επίσης συμβάλλει στη δημιουργία σκληρών και εύκαμπτων πηκτωμάτων (*xerogels*), λόγω μείωσης της επιφανειακής τάσης με την ενσωμάτωση των αλυσίδων του στο πυριτικό δίκτυο, ενισχύοντας έτσι και την αντίσταση της εμφάνισης ρωγμών κατά την ξήρανση [151, 214]. Επίσης, η συνεκτικότητα και η απουσία ρωγμών στην επιφάνειά των νανοϋλικών θα ελεγχθεί - επιβεβαιωθεί και μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) στο Υποκεφάλαιο 6.10.1.

6.3 Μελέτη νανοϋλικών με Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

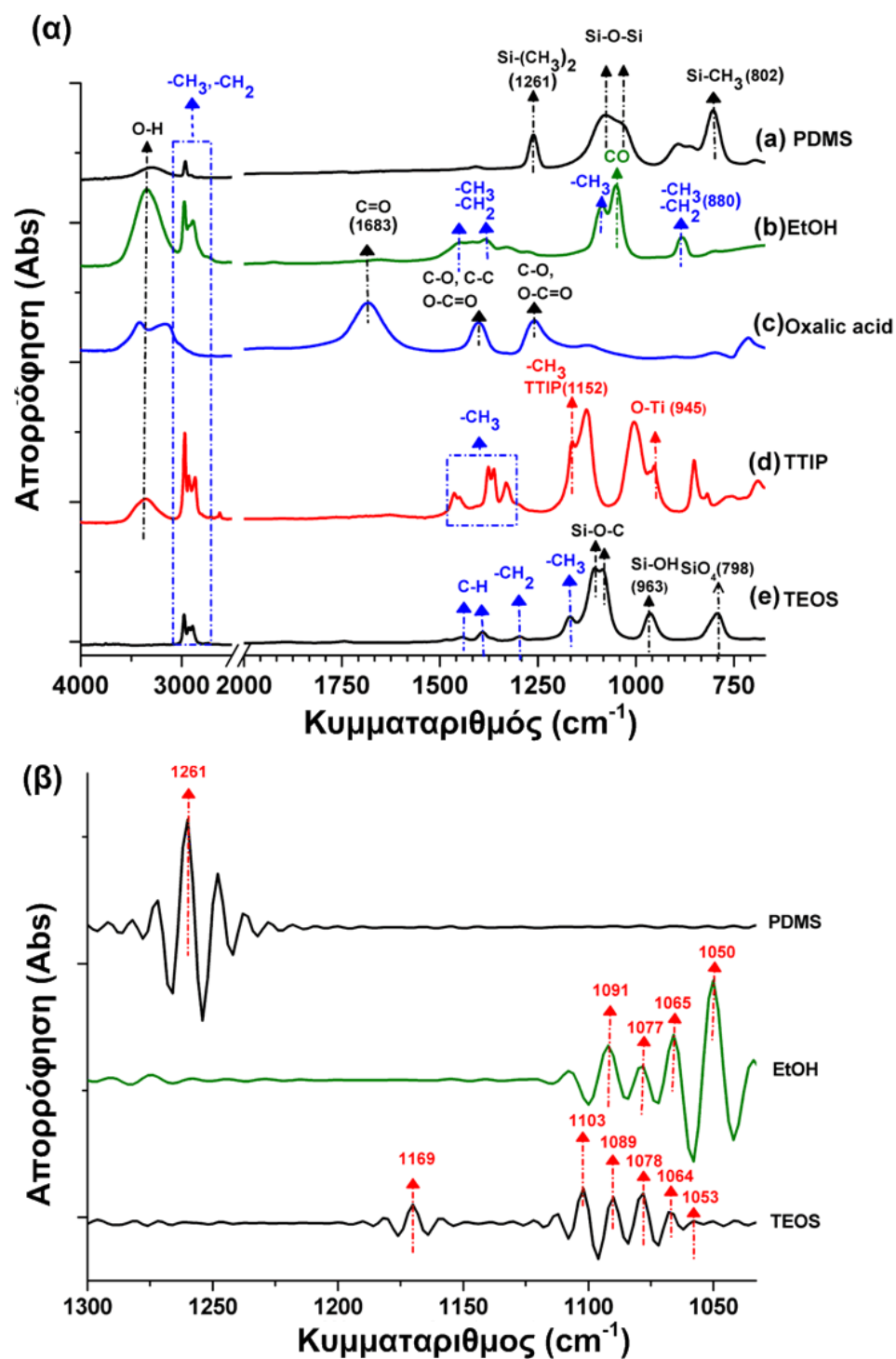
Στα παρακάτω Υποκεφάλαια περιγράφονται αναλυτικά τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από την μελέτη των νανοϋλικών μέσω της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με μετασχηματισμό κατά Fourier (FTIR). Η μελέτη των χημικών δεσμών με FTIR αφορούσε τόσο στα κολλοειδή διαλύματα (*sol*), όσο και τα πηκτώματα μετά την απομάκρυνση των διαλυτών (*xerogels*). Επίσης η μελέτη FTIR ακολούθησε όλα τα κρίσιμα στάδια των συνθέσεων, αποσαφηνίζοντας τους χημικούς δεσμούς, αλλά και τις χημικές αντιδράσεις που σταδιακά ελάμβαναν χώρα. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής χωρίστηκαν με βάση τους δύο πειραματικούς άξονες και παρουσιάζονται αρχικά για το νανοϋλικό STP-1 και στη συνέχεια για τα STP-2 και STP-4.

Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι εντάσεις όλων των χαρακτηριστικών κορυφών με τις αντίστοιχες μοριακές δονήσεις των μελετώμενων δεσμών των νανοϋλικών (STP-1, STP-2 και STP-4) που αναφέρονται στα Υποκεφάλαια 0 και 6.3.2.

Πίνακας 6.2: Απορροφήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας χαρακτηριστικών κορυφών των TEOS, EtOH, PDMS και TiO₂.

Κυματάριθμος (cm ⁻¹)	Μοριακή δόνηση	Αναφορά
3000-3700	O-H δόνηση εκτάσεως	[215–217]
2975	Ασύμμετρη δόνηση εκτάσεως C-H στο -CH ₃ (TEOS και EtOH)	[216, 218]
2962	Ασύμμετρη δόνηση εκτάσεως C-H στο -CH ₃ (PDMS)	[215]
2931	Ασύμμετρη δόνηση εκτάσεως C-H στο -CH ₂ (TEOS και EtOH)	[216]
2905	Συμμετρική δόνηση εκτάσεως C-H στο -CH ₃ (PDMS)	[215]
2892	Συμμετρική δόνηση εκτάσεως C-H στο -CH ₃ (TEOS και EtOH)	[215, 216, 218]
1711	Συντονισμός μεταξύ O _x και TTIP	[93]
1683	Δόνηση εκτάσεως του C=O (O _x)	[93]
1452	Ασύμμετρη δόνηση εκτάσεως C-H στο -CH ₃ και -CH ₂ (EtOH)	[216, 218]
1445	Ασύμμετρη δόνηση εκτάσεως C-H στο -CH ₂ (TEOS)	[218]
1390/1381	Συμμετρική δόνηση εκτάσεως C-H στο -CH ₃ (TEOS/EtOH)	[216, 218, 219]
1296	Συστρεφόμενη δόνηση κάμψεως του C-H στο -CH ₂ (TEOS)	[218]
1169	Λικνιζόμενη δόνηση κάμψεως C-H στο -CH ₃ (TEOS)	[215, 216, 218]
1152	Δονήσεις των δεσμών O-Ti και C-O (TTIP)	[220]
1104	Ασύμμετρη δόνηση εκτάσεως Si-O-C δεσμού (TEOS)	[215, 221]
1091	Λικνιζόμενη δόνηση κάμψεως του -CH ₃ (TEOS και EtOH)	[218]
1077	Συμμετρική δόνηση εκτάσεως Si-O-C (TEOS), ασύμμετρη δόνηση εκτάσεως C-O (EtOH), ασύμμετρη δόνηση Si-O-Si δεσμών	[215, 217, 222, 223]
1261	Συμμετρική δόνηση εκτάσεως C-H στο -CH ₃ (PDMS)	[215, 219, 222]

Κυματάριθος (cm ⁻¹)	Μοριακή δόνηση	Αναφορά
1065	Δόμηση δεσμών C-C (TEOS και EtOH)	[224]
1050	Δονήσεις δεσμών C-O και C-O (EtOH) και δονήσεις Si-O-C (TEOS)	[218, 219]
958	Λικνιζόμενη δόνηση κάμψεως του-CH ₃ (TEOS), δόνηση έκτασης δεσμού Si-OH (TEOS)	[215, 217, 218]
920-950	Δόνηση δεσμού Si-O-Ti	[215, 225]
945	Λικνιζόμενη δόνηση κάμψεως του-CH ₃ (TTIP)	[220]
890	Ασύμμετρη δόνηση εκτάσεως δεσμού Si-O στο Si-OH (PDMS)	[215]
880	Δόνηση -CH ₂ και -CH ₃ (EtOH)	[216, 218]
858	Λικνιζόμενη δόνηση κάμψεως -CH ₃ (PDMS)	[215]
849	Συμπολυμερισμός του PDMS με TEOS/TiO ₂ ,	[215]
803	Ασύμμετρη δόνηση εκτάσεως δεσμού Si-C (PDMS), λικνιζόμενη δόνηση κάμψεως -CH ₃ (PDMS)	[215]
805	Συμμετρική δόνηση τάσεως Si-O-Si δεσμών	[217]
798	Δόνηση τετραέδρου του SiO ₄ (TEOS)	[215]
693	Συμμετρική δόνηση εκτάσεως του Si-C (PDMS)	[215]
678	Συμμετρική δόνηση εκτάσεως του O-Ti-O (TiO ₂)	[225]

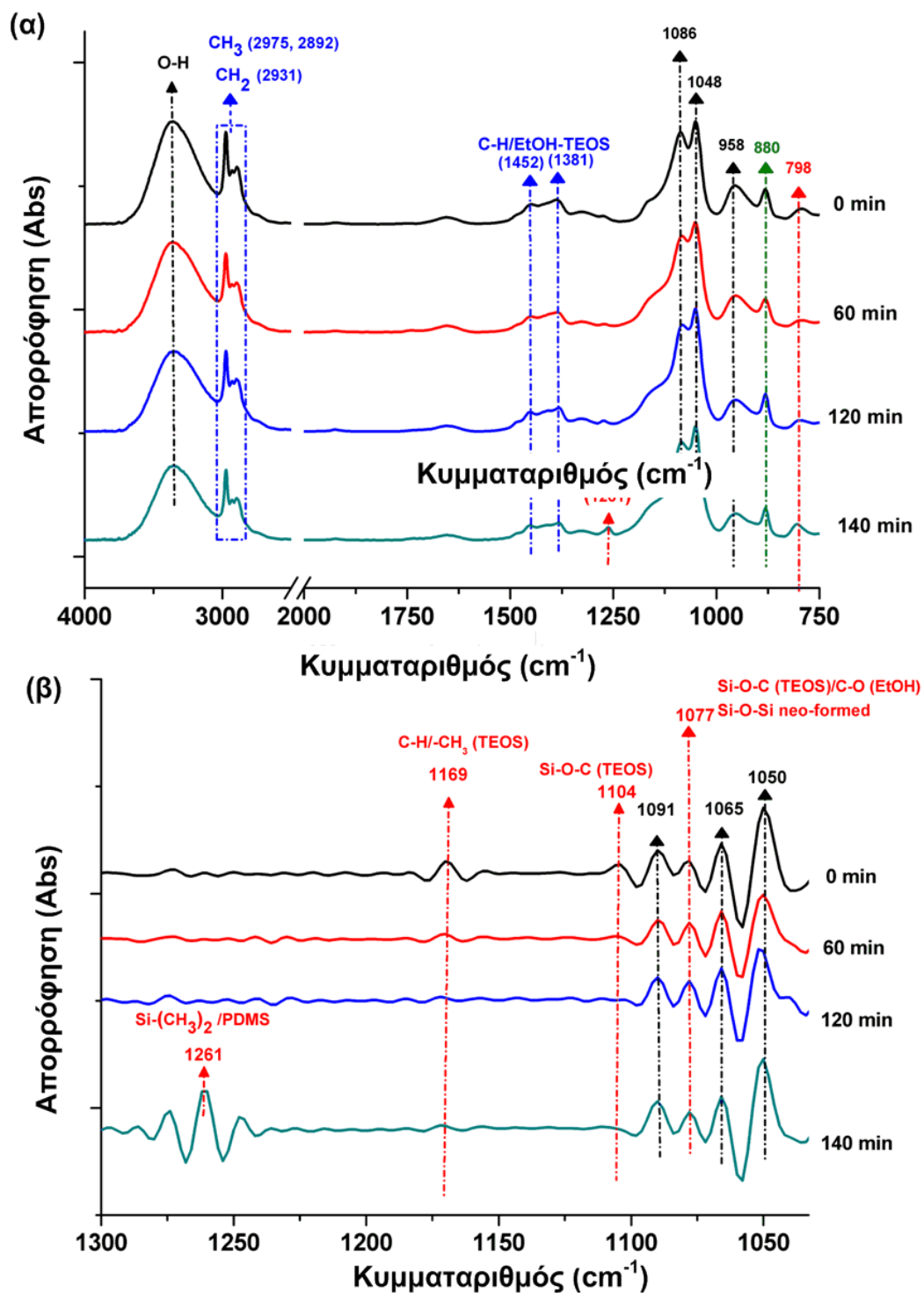


Σχήμα 6.2: Φάσματα FTIR των PDMS, EtOH, Ox, TTIP και TEOS: (α) συμβατικά φάσματα (absorbance mode) και (β) φάσματα *deconvolution*.

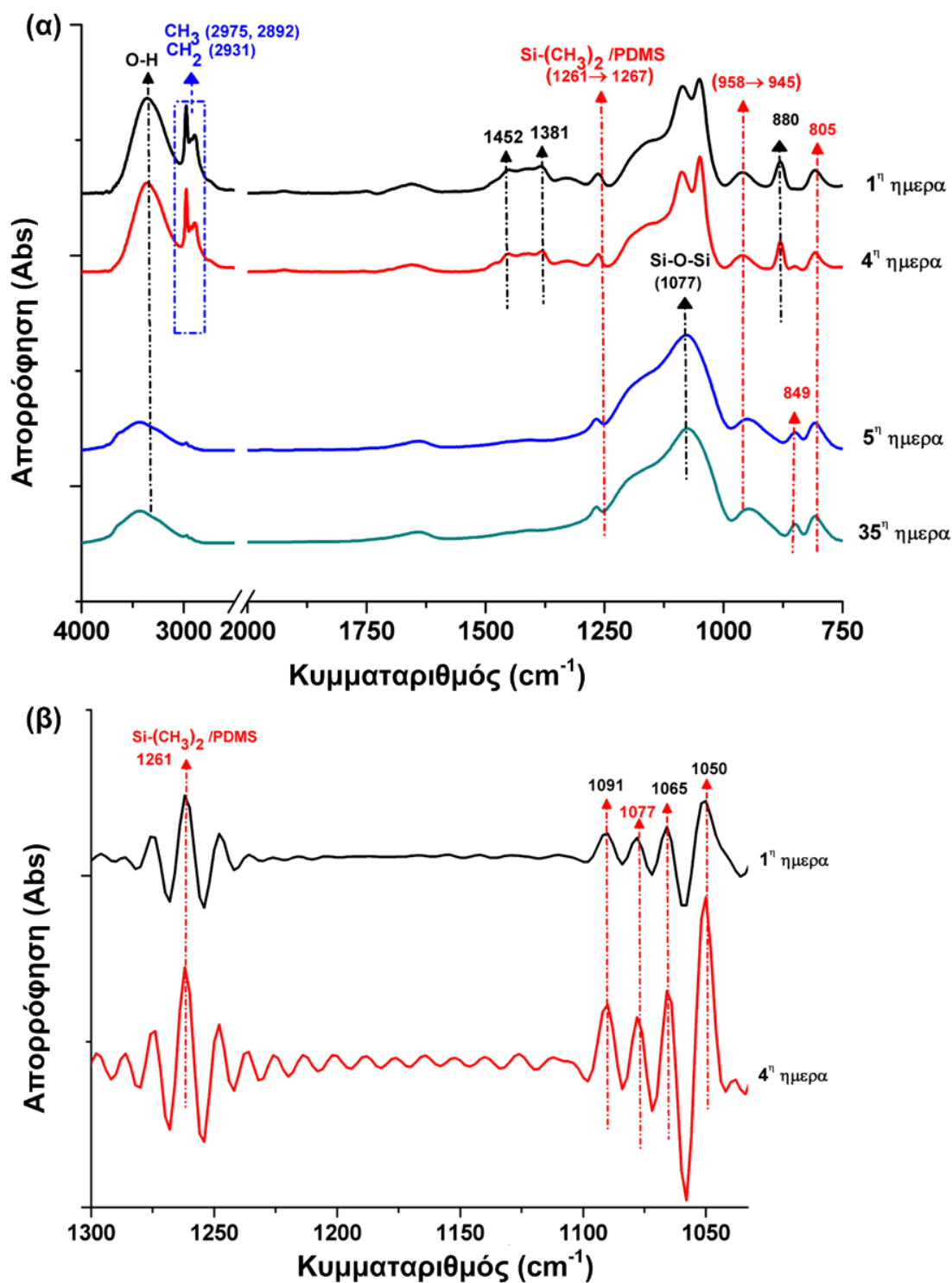
Στο Σχήμα 6.2 απεικονίζονται τα φάσματα των πρόδρομων ενώσεων: PDMS, EtOH, O_x, TTIP και TEOS καθώς και τα αντίστοιχα φάσματα (PDMS, EtOH, TEOS) που προέκυψαν μετά την εφαρμογή της μεθόδου αποσυνέλιξης (*deconvolution*), στην περιοχή από 1000 μέχρι 1200 cm⁻¹, μέσω της οποίας διαχωρίζονται οι αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές και προσδιορίζεται η ακριβής θέση τους. Τα φάσματα αυτά θα χρησιμοποιηθούν συγκριτικά και υποστηρικτικά για τη μελέτη των νανοϋλικών STP-1, STP-2 και STP-4.

6.3.1 Μελέτη χημικής δομής με FTIR του νανοϋλικού STP-1

Στα Σχήματα 6.3 και 6.4 παρουσιάζονται τα λαμβανόμενα φάσματα και τα αντίστοιχα φάσματα αποσυνέλιξης (από 1000 μέχρι 1200 cm⁻¹) καθόλη τη διάρκεια σύνθεσης του νανοϋλικού STP-1. Η πορεία της μελέτης των φασμάτων ακολούθησε τα βασικά βήματα της σύνθεσης, τα οποία περιγράφονται στο Σχήμα 5.2. Ειδικότερα, τα τρία πρώτα φάσματα του Σχήματος 6.3 αφορούν στο διάλυμα TEOS-EtOH-O_x (Σχήμα 5.2α) για χρονικά διαστήματα 0, 60, και 120 min, ενώ το τέταρτο φάσμα (140 min) προέκυψε μετά από την προσθήκη του PDMS (Σχήμα 5.2β). Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζονται τα φάσματα μετά την προσθήκη του TTIP στο διάλυμα TEOS-PDMS-EtOH και αφορούν στα χρονικά διαστήματα: 1^η, 4^η, 5^η και 35^η μέρα. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι την 5^η μέρα πειραματικής σύνθεσης το κολλοειδές διάλυμα μετατρέπεται σε πήκτωμα. Στα παραπάνω φάσματα εφαρμόστηκε επίσης η μέθοδος της αποσυνέλιξης (*deconvolution*) για διαχωρισμό των αλληλεπικαλυπτόμενων κορυφών της περιοχής 1000 μέχρι 1200 cm⁻¹, και τα αντίστοιχα φάσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.3β και 6.4β.



Σχήμα 6.3: Φάσματα FTIR του νανοϋλικού STP-1 στα διαστήματα 0, 60, 120 και 140 min: (α) συμβατικά φάσματα (absorbance mode) και (β) τα αντίστοιχα φάσματα *deconvolution*.



Σχήμα 6.4: Φάσματα FTIR του νανοϋλικού STP-1 στα διαστήματα 1^η, 4^η, 5^η, και 35^η ημέρα: (α) συμβατικά φάσματα (absorbance mode) και (β) τα φάσματα *deconvolution* (1^η και 4^η μέρα).

Η εμφανιζόμενη, σε όλα τα φάσματα (Σχήματα 6.3 και 6.4) χαρακτηριστική κορυφή μεγάλου εύρους, από 3000 έως 3700 cm⁻¹ οφείλεται σε δονήσεις εκτάσεως του δεσμού O-H, κυρίως λόγω του προσροφημένου νερού και της αιθανόλης. Επίσης, αυτή η ζώνη απορρόφησης υπάρχει και στο φάσμα του PDMS λόγω της ύπαρξης των υδροξυλιωμένων άκρων του ολιγομερούς (Σχήμα 6.2). Συγκρίνοντας τα φάσματα των TTIP και TEOS, φαίνεται ότι η κορυφή αυτή υπάρχει μόνο στο φάσμα του TTIP, υποδηλώνοντας τη μερική υδρόλυση του. Η παρατήρηση αυτή ενισχύει και επιβεβαιώνει τη μεγαλύτερη δραστικότητα του αλκοξειδίου του Ti συγκριτικά με αυτό του Si, όπως αναφέρθηκε και στο Υποκεφάλαιο 6.2.1 [91]. Οι βασικές κορυφές των TEOS, PDMS και EtOH αποδιδόμενες σε ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις εκτάσεως, αλλά και σε δονήσεις κάμψεως των δεσμών C-H των ομάδων -CH₂/CH₃ παρουσιάζονται λεπτομερώς στον Πίνακα 6.2 και στο Σχήμα 6.2.

Η υδρόλυση του TEOS αλλά και ο συμπολυμερισμός μεταξύ των επιμέρους υλικών τεκμηριώθηκαν μέσω της μελέτης χαρακτηριστικών κορυφών των Σχημάτων 6.3 και 6.4 και παρουσιάζονται λεπτομερώς στις επόμενες παραγράφους.

Αρχικά, η βασική κορυφή του TEOS η οποία εμφανίζεται στα 1169 cm⁻¹ και αφορά λικνιζόμενη δόνηση κάμψεως του δεσμού C-H των ομάδων -CH₃ συσχετίζεται άμεσα με την πορεία της υδρολύσεως του. Η ένταση της κορυφής αυτής μειώνεται καθώς εξελίσσεται η υδρόλυση, μέχρι που εξαφανίζεται με την πλήρη ολοκλήρωσή της την 1^η μέρα σύνθεσης (Σχήμα 6.3β). Επίσης, η εμφανιζόμενη κορυφή στα 1104 cm⁻¹ συσχετίζεται με την ασύμμετρη δόνηση εκτάσεως των δεσμών Si-O-C του TEOS, της οποίας η μείωση και τελικά η εξαφάνιση επιβεβαιώνει επίσης την υδρόλυση του TEOS (Σχήμα 6.3β). Στα φάσματα τα οποία πάρθηκαν από την αρχή της σύνθεσης μέχρι και την 4^η μέρα, υπάρχει κορυφή στα 1090 cm⁻¹ η οποία αποδίδεται στο λίκνισμα των δεσμών των ομάδων -CH₃ του TEOS και της EtOH (Σχήματα 6.3 και 6.4). Παρόλο που η ένταση αυτής της κορυφής έπρεπε σταδιακά να μειώνεται λόγω της εξέλιξης της υδρολύσεως του TEOS, παρατηρείται ότι παραμένει σταθερή λόγω του ότι βασικό παραπροϊόν της υδρολύσεως του TEOS είναι η EtOH.

Οι χαρακτηριστικές κορυφές των δεσμών C-H του Σχήματος 6.4, εντοπισμένες στα 2931, 2892, 1452, 1381, 1091 και 880 cm⁻¹, εξαφανίζονται την 5^η μέρα, λόγω της μετατροπής

του κολλοειδούς διαλύματος σε πήκτωμα με ταυτόχρονη απομάκρυνση της EtOH [215, 216, 218, 219]. Επιπρόσθετα, η κορυφή στα 1077 cm⁻¹ οφείλεται στη συμμετρική δόνηση εκτάσεως του δεσμού Si-O-C (TEOS) και στην ασύμμετρη δόνηση εκτάσεως του δεσμού C-O (EtOH), όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 6.2. Μολονότι έχει ολοκληρωθεί η υδρόλυση του TEOS και η απομάκρυνση της EtOH, η κορυφή στα 1077 cm⁻¹ παραμένει ακόμα και την 35^η μέρα αποδεικνύοντας τον σχηματισμό των νέων Si-O-Si δεσμών οι οποίοι απορροφούν στην ίδια περιοχή (Σχήμα 6.4). Η αποδιδόμενη στη δόνηση του SiO₄ κορυφή, στα 798 cm⁻¹, των φασμάτων από 0 min μέχρι και τα 120 min, αυξάνεται μετά την προσθήκη του PDMS στο διάλυμα (Πίνακα 6.2). Η μετατόπιση της κορυφής αυτής από τα 798 cm⁻¹ στα 805 cm⁻¹ αιτιολογείται επίσης από τον σχηματισμό νέων δεσμών Si-O-Si προερχόμενων από την υδρόλυση του TEOS.

Η χαρακτηριστική κορυφή του μορίου του PDMS στα 1261 cm⁻¹, η οποία αφορά την δόνηση κάμψης των -CH₃ ομάδων του (-Si-(CH₃)), εμφανίζεται στα φάσματα αμέσως μετά την προσθήκη του PDMS (140 min, Σχήμα 6.3). Αξιοσημείωτη είναι η μετατόπιση της κορυφής αυτής στα 1267 cm⁻¹ μετά την 5^η μέρα σύνθεσης. Επίσης, στο φάσμα το οποίο αφορά στην 4^η μέρα σύνθεσης παρατηρείται η εμφάνιση μίας νέας κορυφής εντοπισμένης στα 849 cm⁻¹ η οποία βιβλιογραφικά συσχετίζεται με πιθανό συμπολυμερισμό του PDMS με το TEOS (Πίνακα 6.2). Λαμβάνοντας υπόψη την εμφάνιση της κορυφής στα 849 cm⁻¹ και τη μετατόπιση της 1261 cm⁻¹ σε μεγαλύτερη συχνότητα συμπεραίνεται ότι ο συμπολυμερισμός μεταξύ των ομάδων Si-OH και πιθανόν των Ti-OH με το PDMS έχει αλλάξει τη χημική δομή του συστήματος [215]. Η παρουσία της κορυφής στα 1267 cm⁻¹ μέχρι και την 35^η ενισχύει και θεωρητικά την υδροφοβικότητα του τελικού νανοϋλικού STP-1.

Η κορυφή εντοπισμένη στα 958 cm⁻¹ (Σχήματα 6.3 και 6.4) αποδίδεται στη λικνιζόμενη δόνηση κάμψεως των δεσμών C-H των ομάδων -CH₃ του TEOS, αλλά και στην δόνηση έκτασης του Si-OH δεσμού. Όπως φαίνεται από το φάσμα της 5^{ης} μέρας, η κορυφή αυτή μετατοπίζεται στα 945 cm⁻¹, υποδηλώνοντας την πιθανή ενσωμάτωση των σωματιδίων του TiO₂ στην πυριτική μήτρα και στον σχηματισμό Si-O-Ti δεσμών οι οποίοι εμφανίζονται στην περιοχή από 920 μέχρι 950 cm⁻¹ [215, 225].

Συμπερασματικά από τη μελέτη του νανοςύνθετου STP-1 τεκμηριώνεται η ολοκλήρωση της υδρολύσεως του TEOS, καθώς και η ενσωμάτωση των TiO₂ και PDMS στο πυριτικό δίκτυο επιβεβαιώνοντας τον σχηματισμό ενός ομογενούς υβριδικού νανοςύνθετου υλικού.

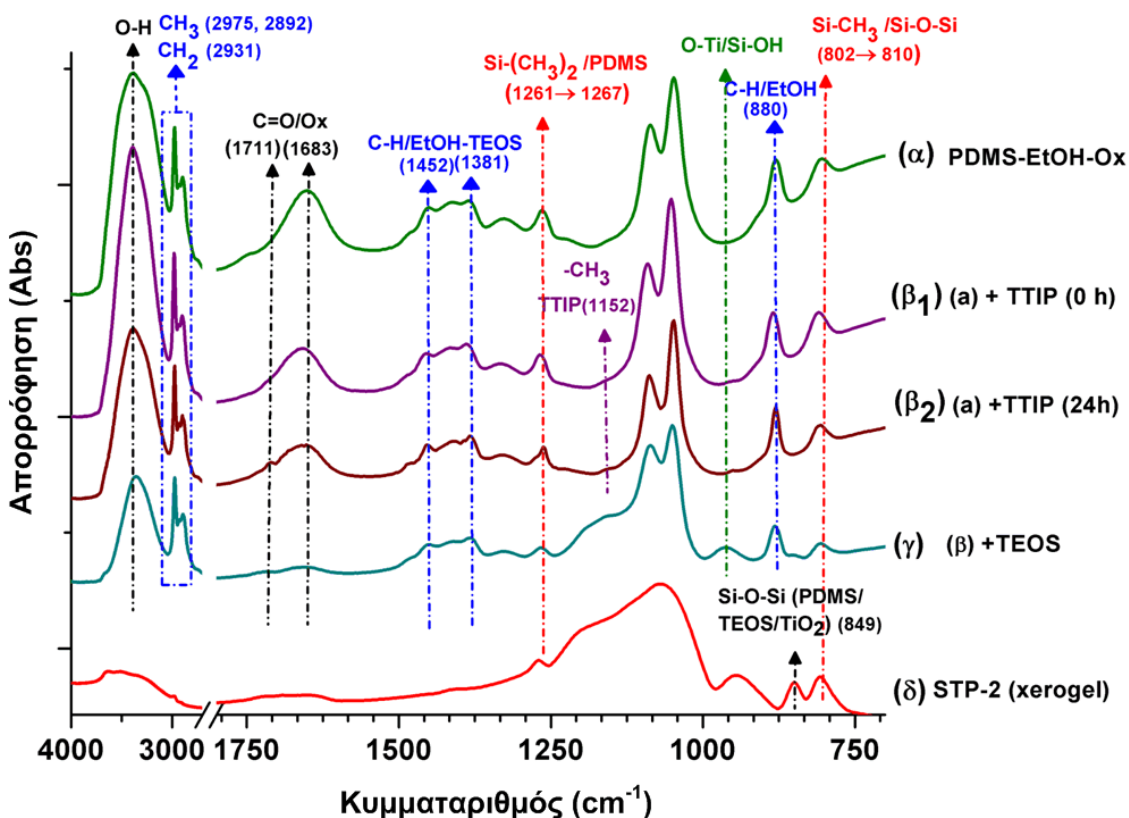
6.3.2 Μελέτη χημικής δομής με FTIR των νανοϋλικών STP-2 και STP-4

Εκτενής μελέτη φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) πραγματοποιήθηκε σε όλα τα κρίσιμα στάδια και των συνθέσεων STP-2/STP-4 με σκοπό να αξιολογηθούν και να διευκρινιστούν τα στάδια των χημικών αντιδράσεων και οι χημικοί δεσμοί παρασκευής τους με τη *sol-gel* διαδικασία. Τα φάσματα των κύριων συστατικών (TEOS, PDMS, TTIP, EtOH και O_x) των συνθέσεων τα οποία παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 6.2 χρησιμοποιήθηκαν επίσης συγκριτικά και υποστηρικτικά για τη μελέτη των STP-2 και STP-4.

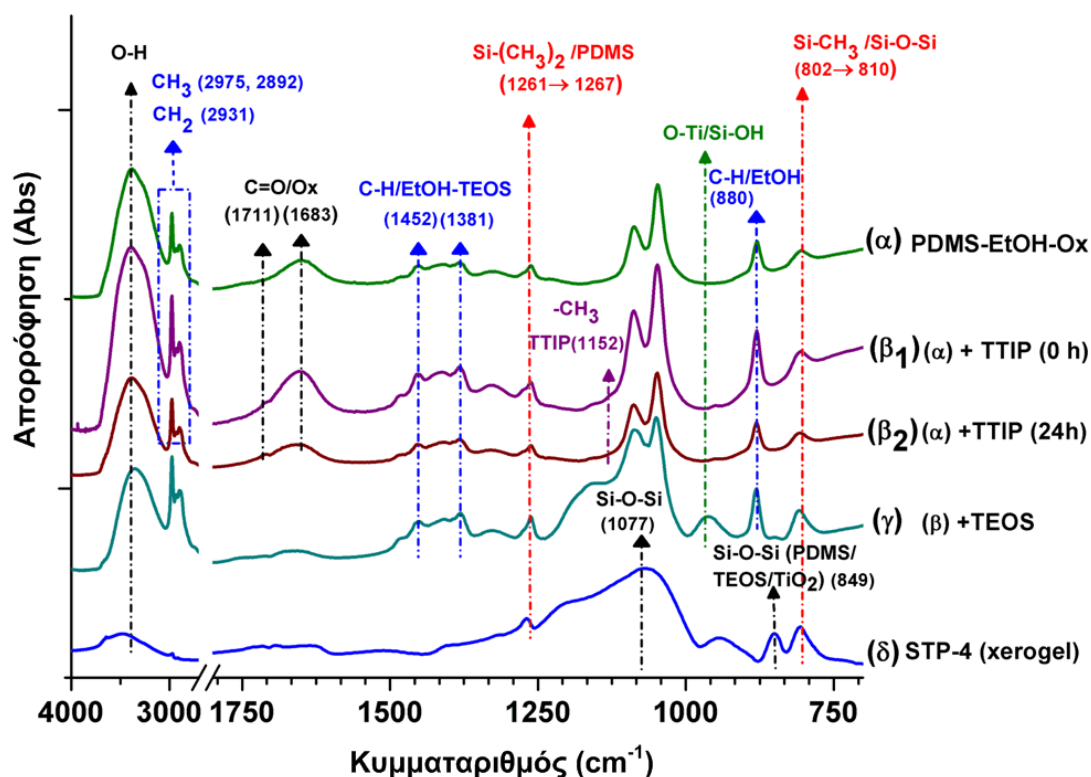
Στα Σχήματα 6.5 και 6.6 απεικονίζονται τα FTIR φάσματα τα οποία μελετήθηκαν για τη διεξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων των συνθέσεων STP-2 και STP-4 αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, τα φάσματα, και των δύο υλικών, τα οποία μελετήθηκαν αφορούν στο: (α) διάλυμα PDMS-EtOH-O_x μετά από ανάδευση 90 min, (β1) διάλυμα αμέσως μετά την ολοκλήρωση της προσθήκη του TTIP, (β2) ίδιο διάλυμα με το προηγούμενο μετά την πάροδο 24 h από την προσθήκη του TTIP και ενώ το διάλυμα βρισκόταν υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση και (γ) τελικό διάλυμα μετά και την προσθήκη του TEOS. Τέλος, το φάσμα (δ) στο πήκτωμα του νανοςύνθετου υλικού STP-2.

Σε όλα φάσματα των Σχημάτων 6.5 και 6.6 υπάρχει επίσης η ευρεία κορυφή μεγάλης έντασης στην περιοχή 3000-3700 cm⁻¹, η οποία όπως αναφέρθηκε αφορά στην απορρόφηση της δόνησης εκτάσεως του δεσμού O-H των μορίων του νερού, της EtOH, του PDMS και του TTIP. Στην περίπτωση του TTIP, η παρουσία του δεσμού αυτού δείχνει την μερική υδρόλυση του επιβεβαιώνοντας, τη μεγαλύτερη δραστικότητα του αλκοξειδίου του Ti σε σχέση με το Si.

Όπως ήταν αναμενόμενο οι εντάσεις των κορυφών: 2931, 2975, 2892, 1452, 1381 και 880 cm⁻¹, αποδιδόμενων στις δονήσεις των C-H των ομάδων -CH₂/ -CH₃ των TEOS, PDMS και EtOH, μειώνονται αποδεικνύοντας την ολοκλήρωση των υδρολύσεων και την απομάκρυνση των διαλυτών από τα πηκτώματα (*xerogel*) STP-2 και STP-4 (Σχήματα 6.5 και 6.6) [215].



Σχήμα 6.5: Φάσματα FTIR (absorbance mode) του νανοϋλικού STP-2 για τα χρονικά διαστήματα σύνθεσης: (α) διάλυμα PDMS-EtOH-Ox 90 min, (β₁) αμέσως μετά την προσθήκη του TTIP, (β₂) 24 h μετά την προσθήκη του TTIP, (γ) μετά την προσθήκη του TEOS και (δ) STP-4 xerogel.



Σχήμα 6.6: Φάσματα FTIR (absorbance mode) του νανοϋλικού STP-4 για τα χρονικά διαστήματα σύνθεσης: (α) διάλυμα PDMS-EtOH-Ox 90 min, (β₁) αμέσως μετά την προσθήκη του TTIP, (β₂) 24 h μετά την προσθήκη του TTIP, (γ) μετά την προσθήκη του TEOS και (δ) STP-4 xerogel.

Η κορυφή στα 1683 cm⁻¹ που παρατηρείται στα φάσματα των Σχημάτων 6.5 και 6.6, οφείλεται στη δόνηση εκτάσεως των δεσμών C=O του οξαλικού οξέος. Αξιοσημείωτη είναι η εμφάνιση, μετά την προσθήκη του TTIP, “ώμου” στην κορυφή αυτή και συγκεκριμένα στα 1711 cm⁻¹ όπως φαίνεται στα φάσματα β₁ και β₂ (Σχήματα 6.5 και 6.6). Η εμφάνιση του “ώμου” αυτού συσχετίζεται με τη δημιουργία πιθανού χηλικού συμπλόκου μεταξύ των πυρηνόφιλων οξαλικών ιόντων (δισχιδής υποκαταστάτης) και του προστιθέμενου αλκοξειδίου του Ti. Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται ο έλεγχος της υδρολύσεως του αλκοξειδίου του Ti και τελικά αποτρέπεται η στιγμιαία υδρόλυση και πολυμερισμός του, αποδεικνύοντας έτσι και το ρόλο του οξαλικού οξέος ως χηλικού υποκαταστάτη [93].

Επίσης, χαρακτηριστική είναι και η παρουσία της κύριας κορυφής του ολιγομερούς PDMS, οφειλομένη στην συμμετρική δόνηση εκτάσεως των ομάδων -CH₃ του (Si-(CH₃)), εντοπισμένης στα 1261 cm⁻¹ στα φάσματα των Σχημάτων 6.5 και 6.6. Η κορυφή αυτή υποδηλώνει την ενσωμάτωση του PDMS στο πυριτικό δίκτυο των νανοϋλικών, ταυτόχρονα όμως η παρουσία της και στα τελικά *xerogels* των STP-2 και STP-4 προαναγγέλλει τον υδρόφοβο χαρακτήρα τους.

Επιπρόσθετα, στα φάσματα β1 και β2 των Σχημάτων 6.5 και 6.6, η προσθήκη του TTIP επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση δύο ακόμα κορυφών, οι οποίες έχουν ταυτοποιηθεί και στο αρχικό φάσμα του αλκοξειδίου του Ti. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία δύο “ώμων” στα 945 και 1152 cm⁻¹ αποδίδονται στη λικνιζόμενη δόνηση των ομάδων -CH₃ και στις δονήσεις των δεσμών O-Ti και C-O αντίστοιχα [220].

Μετά την προσθήκη του TEOS στα φάσματα γ των Σχημάτων 6.5 και 6.6 παρατηρείται μετατόπιση της αποδιδόμενης στο PDMS κορυφής, των 802 cm⁻¹ στα 810 cm⁻¹ (Πίνακας 6.2). Αυτή η μετατόπιση δικαιολογείται από τα υπάρχοντα τετράεδρα SiO₄ και από τους νέο σχηματιζόμενους δεσμούς Si-O-Si, προερχόμενους από την υδρόλυση του TEOS. Όπως ήταν αναμενόμενο, ακόμα και σε αυτά τα πρώιμα στάδια των συνθέσεων γίνονται αντιληπτές μικρές αλλαγές της χημικής δομής λόγω χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ PDMS, TTIP και O_x.

Όμως, όσο εξελίσσονται τα στάδια των συνθέσεων η υδρόλυση του TEOS αλλά και ο συμπολυμερισμός των επιμέρους αυτών συστατικών επιβεβαιώνονται από αλλαγές βασικών χαρακτηριστικών κορυφών όπως φαίνεται από τα φάσματα (ε) των *xerogels* (Σχήματα 6.5 και 6.6). Ειδικότερα, οι κύριες εμφανιζόμενες κορυφές των εν λόγω φασμάτων στα 1077 cm⁻¹ οφείλονται στις ασύμμετρες δονήσεις εκτάσεως των νέων δεσμών Si-O-Si.

Επιπρόσθετα, στα φάσματα ε των *xerogels* των συνθέσεων STP-2 και STP-4 η χαρακτηριστική κορυφή του PDMS με αρχική απορρόφηση στα 1261 cm⁻¹ παρουσιάζεται επίσης μετατοπισμένη στα 1267 cm⁻¹. Η μετατόπιση αυτή και σε αυτές τις συνθέσεις συνδέεται με την εμφάνιση μίας νέας κορυφής στα 849 cm⁻¹, της οποίας η ένταση αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Η μετατόπιση της κορυφής του PDMS και η παρουσία της νέας κορυφής αποδίδονται στις αντιδράσεις συμπολυμερισμού μεταξύ PDMS και TEOS [215].

Συμπερασματικά, από την παραπάνω μελέτη των συνθέσεων STP-2 και STP-4 μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου επιβεβαιώνονται, τόσο η υδρόλυση του TEOS όσο και ο συμπολυμερισμός του PDMS με το πυριτικό δίκτυο ενισχύοντας τον σχηματισμό ομογενών υβριδικών νανοσύνθετων υλικών.

6.3.3 Συμπεράσματα μελέτης νανοϋλικών με FTIR

Από τη διεξοδική μελέτη FTIR των τριών νανοσύνθετων υλικών εξήχθησαν σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με τη χημική δομή τους. Αρχικά, επιβεβαιώθηκε η ολοκλήρωση της υδρολύσεως του TEOS και στα τρία νανοϋλικά, τόσο από την εξαφάνιση χαρακτηριστικών κορυφών, όσο και από την παρουσία νέων κορυφών αποδιορισμένων σε νέο-σχηματιζόμενους χημικούς δεσμούς.

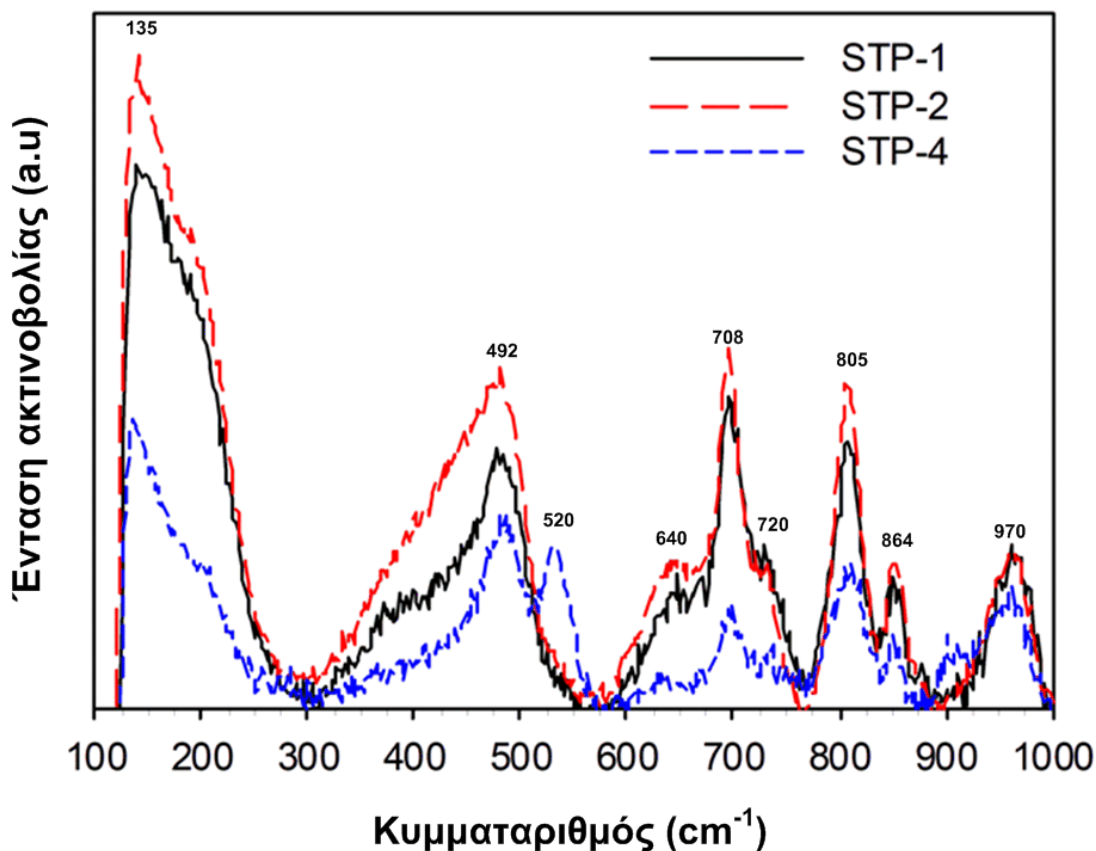
Επίσης, επιβεβαιώθηκε και πειραματικά ο ρόλος του οξαλικού οξέος ως χηλικός πυρηνόφιλος υποκατάστατης του αλκοξειδίου του Ti, στις συνθέσεις STP-2 και STP-4, ενισχύοντας τη δημιουργία ομογενών υβριδικών νανοϋλικών, μέσω του ελέγχου της υδρολύσεως ενός εκ των δύο αλκοξειδίων, συγκεκριμένα του TTIP.

Ο συμπολυμερισμός του οργανοσιλανίου PDMS με την πυριτική μήτρα, προερχόμενη από την υδρόλυση και τον πολυμερισμό του TEOS, αποσαφηνίστηκε επίσης μέσω μετατοπίσεων χαρακτηριστικών κορυφών αλλά και εμφάνισης νέων απορροφήσεων. Τέλος, η διατήρηση της εντάσεως βασικής κορυφής του PDMS (1261 cm⁻¹), με μία μικρή μετατόπιση, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα τελικά νανοσύνθετα *xerogel* θα διατηρούν την υδροφοβικότητά τους.

Συμπερασματικά λοιπόν, η μελέτη της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) επιβεβαίωσε και τεκμηρίωσε τον ομοιογενή και υδροφοβικό χαρακτήρα των τριών υβριδικών νανοϋλικών, συμβάλλοντας στη μελέτη για τον έλεγχο της χημικής συμβατότητάς τους με τα δομικά υλικά.

6.4 Μελέτη νανοςύνθετων υλικών με Φασματοσκοπία Raman

Ο πλήρης χαρακτηρισμός των χημικών δεσμών των νανοςύνθετων υλικών ολοκληρώθηκε με την μελέτη των τελικών *xerogels* μέσω της Φασματοσκοπίας Raman, ως συμπληρωματικής μεθόδου της φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR). Τα λαμβανόμενα φάσματα των νανοϋλικών απεικονίζονται στο Σχήμα 6.7.



Σχήμα 6.7: Φάσματα Raman των νανοϋλικών: STP-1, STP-2 και STP-4.

Στα φάσματα του Σχήματος 6.7 διακρίνεται ότι τα τρία *xerogels* δεν παρουσιάζουν ουσιαστικές διαφορές στις κύριες δονήσεις τους με δεδομένο και ότι οι μοριακοί λόγοι των πρόδρομων ενώσεων των αλκοξειδίων Ti και Si καθώς και του PDMS είναι ίσοι. Οι κύριες ζώνες των φασμάτων Raman αφορούν συνδυασμό των δονήσεων της πυριτικής μήτρας, του TiO₂ και του PDMS, οι οποίες κατά ένα μεγάλο μέρος αλληλοεπικαλύπτονται καθιστώντας δυσκολότερο τον ακριβή διαχωρισμό τους.

Πιο συγκεκριμένα, η περιοχή δονήσεων από 900 έως 1000 cm⁻¹, εμφανιζόμενη και στα τρία νανοϋλικά, αποδίδεται στις -OH ομάδες προερχόμενες τόσο από τα υδροξυλιωμένα άκρα του PDMS όσο και από τις εναπομείναντες ομάδες Si-OH εντός του πυριτικού δικτύου [84, 226]. Οι κύριες αποδιδόμενες ζώνες στους δεσμούς Si-O-Si είναι οι: 464/430 και 796/805 cm⁻¹ και όπως φαίνεται από τα φάσματα ενυπάρχουν σε όλα τα νανοϋλικά επιβεβαιώνοντας και φασματοσκοπικά την πυριτική σύστασή τους [84, 226].

Η παρουσία του PDMS στη σύσταση των νανοςύνθετων επιβεβαιώνεται από την παρουσία των χαρακτηριστικών κορυφών του, κάποιες από τις οποίες αλληλεπικαλύπτονται από τους νέο-σχηματισμένους δεσμούς Si-O-Si. Ειδικότερα, οι δονήσεις των φασμάτων στις περιοχές 492 cm⁻¹ (δόνηση εκτάσεως Si-O), 708 cm⁻¹ (δόνηση κάμψεως C-H των -CH₃) 788 cm⁻¹ (δόνηση εκτάσεως C-Si-C) και 864 cm⁻¹ (λικνιζόμενη δόνηση κάμψεως C-H των -CH₃), αφορούν στο PDMS [227]. Από τις δονήσεις αυτές φαίνεται ότι όντως υπάρχει αλληλοεπικάλυψη με τις κορυφές Si-O-Si με αποτέλεσμα και τη δύσκολη διεύρυνση των εν λόγω κορυφών.

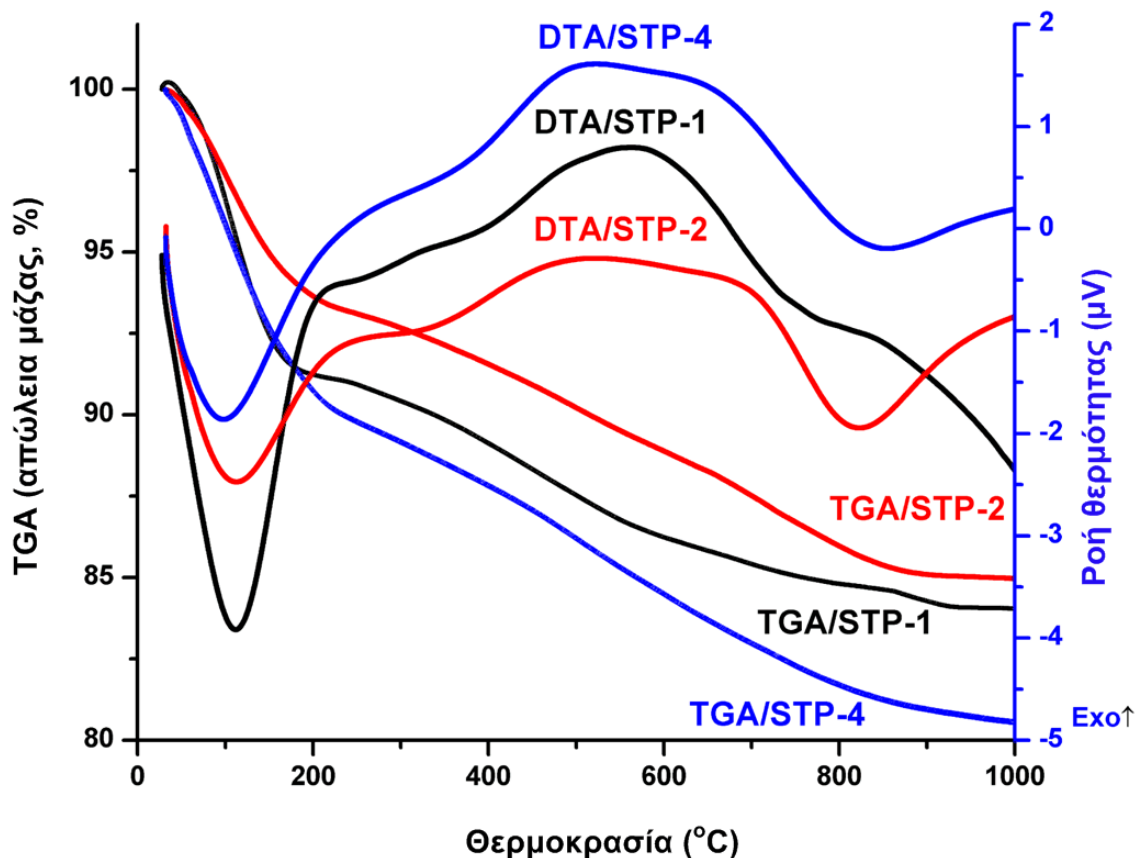
Οι κύριες κορυφές οι οποίες βιβλιογραφικά τεκμηριώνουν την ύπαρξη ανατάση TiO₂ εμφανίζονται στα: 150, 400, 520 και 640 cm⁻¹ [228]. Στα φάσματα Raman του Σχήμα 6.7 η κορυφή των 150 cm⁻¹ δεν είναι εύκολο να διαχωριστεί, γιατί εντός της ευρείας περιοχής 120-200 cm⁻¹ αποδίδεται και η δόνηση του δεσμού O-Si-O (127 cm⁻¹) της πυριτικής μήτρας [229]. Το ίδιο ισχύει και για την κορυφή στα 400 cm⁻¹ η οποία ενδεχομένως να αλληλοεπικαλύπτεται από την ευρεία ζώνη 385-510 cm⁻¹. Η κορυφή όμως στα 525 cm⁻¹ είναι εμφανέστερη στην περίπτωση του νανοϋλικού STP-4 όπως δείχνει το αντίστοιχο φάσμα του και τέλος, η κορυφή στα 640 cm⁻¹ παρατηρείται και στα τρία νανοςύνθετα. Μέσω των φασμάτων Raman δεν εξασφαλίζεται η πλήρης ταυτοποίηση του ανατάση TiO₂, λόγω της μικρής του συγκέντρωσής συγκριτικά με την πυριτική μήτρα και την αλληλοεπικάλυψη των κύριων κορυφών του με αυτές του πυριτικού δικτύου.

Μέσω της ανάλυσης των φασμάτων Raman διαπιστώθηκαν η κύρια πυριτική μήτρα των νανοςύνθετων υλικών και η παρουσία του ολιγομερούς PDMS με τις υδρόφοβες ομάδες του και τέλος παρουσιάστηκαν οι πρώτες ενδείξεις για την παρουσία ανατάση TiO₂ στα νανοϋλικά.

6.5 Έλεγχος θερμικής σταθερότητας των νανοϋλικών

Προκειμένου να ελεγχθεί η θερμική σταθερότητα των παραχθέντων νανοςύνθετων υλικών εξετάστηκαν οι απώλειες μάζας τους συναρτήσει της θερμοκρασίας με ταυτόχρονο έλεγχο της διαφοράς ενεργειακών μεταβολών (μεταβολή ενθαλπίας) των υλικών ως προς τις ίδιες θερμοκρασίες.

Στο Σχήμα 6.8 απεικονίζονται οι καμπύλες της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) των τριών νανοςύνθετων υβριδικών υλικών.



Σχήμα 6.8: Καμπύλες θερμικής ανάλυσης (TGA και DTA) των νανοςύνθετων υλικών STP-1, STP-2 και STP-4.

Από τις τρεις καμπύλες (TGA) των νανοϋλικών του Σχήματος 6.8 φαίνεται έντονη απώλεια μάζας κατά την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 40 έως τους 200 °C, η οποία και

συνοδεύεται από ενδόθερμη αντίδραση. Οι απώλειες μάζας για αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή αντιστοιχούν σε 9, 10 και 7% για τα νανοϋλικά STP-1, STP-2 και STP-4 αντίστοιχα. Η μείωση της μάζας οφείλεται στην απώλεια του προσροφημένου νερού, η οποία επιβεβαιώνεται και με την ταυτόχρονη εμφάνιση της ενδόθερμης κορυφής. Εν συνεχεία, με αύξηση της θερμοκρασίας εμφανίζεται περαιτέρω απώλεια μάζας μέχρι και τους 950 °C, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση των οργανικών διαλυτών καθώς και την θερμική αποικοδόμηση των οργανικών συστατικών [230]. Οι εκατοστιαίες αυτές μειώσεις της μάζας των υλικών υπολογίστηκαν σε 7% για το STP-1, 8% για το STP-2 και 10% για το STP-4. Οι απώλειες μάζας, σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή, οφειλόμενες στην αποσύνθεση των οργανικών συστατικών επικυρώνουν την ενσωμάτωσή τους στο πυριτικό δίκτυο, επιβεβαιώνοντας έτσι τη δημιουργία υβριδικών νανοϋλικών.

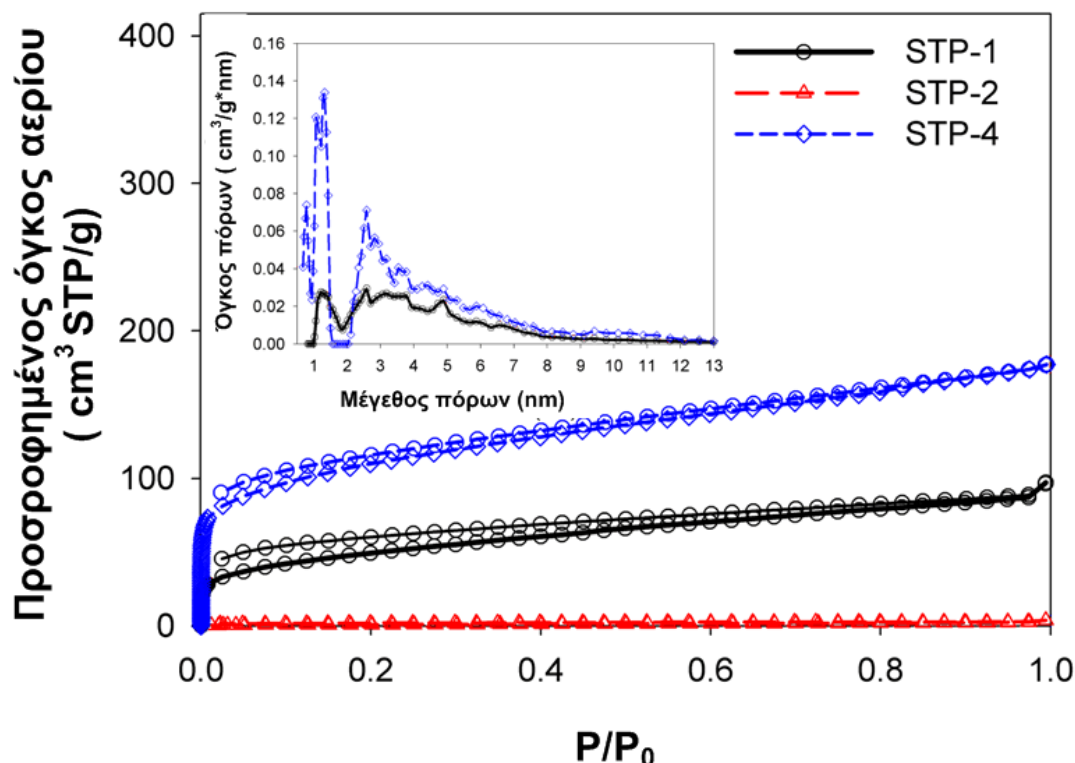
6.6 Μέτρηση ειδικών επιφανειών και μεγέθους όγκου πόρων με ρόφηση/εκρόφηση N₂

Μέσω της ρόφησης/εκρόφησης N₂ από τα στερεά δείγματα εξήχθησαν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την ειδική επιφάνεια, τον όγκο των πόρων και την κατανομή του μεγέθους των πόρων των νανοϋλικών.

Ο χαρακτηρισμός της ειδικής επιφάνειας των υμενίων πραγματοποιήθηκε μέσω της μελέτης των ισόθερμων καμπυλών ρόφησης/εκρόφησης N₂, οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 6.9. Τα αποτελέσματα των ειδικών επιφανειών υπολογισμένα με βάση τη θεωρία BET καθώς και των όγκων των πόρων (*Pore volume*) αλλά και η κατανομή αυτών (*Pore size distribution*) σύμφωνα με την NLDFT μέθοδο παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3.

Από το Σχήμα 6.9 και τον Πίνακα 6.3 φαίνεται ότι οι τιμές τόσο της ειδικής επιφάνειας όσο και του όγκου των πόρων του νανοϋλικού STP-2 είναι πολύ χαμηλότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές των άλλων δύο νανοςύνθετων υλικών (STP-1 και STP-4). Το υλικό STP-2 είναι υλικό χωρίς πόρους και για τον λόγο αυτό δεν κατέσκει δυνατή η κατανομή του μεγέθους των πόρων κατά NLDFT (Ένθετο διάγραμμα του Σχήματος 16). Η πλήρης αιτιολόγηση αυτής της σημαντικής διαφοράς μεταξύ των χαρακτηριστικών υφής του νανοςύνθετου STP-2 και των

STP-1/STP-4 απαιτεί επιπρόσθετες αναλύσεις και μελέτη της νανοδομής τους (π.χ. με TEM). Για το λόγο αυτό θα τεκμηριωθεί πλήρως η συμπεριφορά αυτή σε επόμενο Υποκεφάλαιο 6.9.



Σχήμα 6.9: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης/εκρόφησης N₂ των νανοϋλικών (STP-1, STP-2 και STP-4). Στο ένθετο διάγραμμα φαίνεται η κατανομή των πόρων κατά NLDFT των νανოსύνθετων (STP-1 και STP-4).

Οι ισόθερμες καμπύλες του Σχήματος 6.9 είναι Τύπου IV και αφορούν στα μεσοπορώδη υλικά. Κατά την εκρόφηση εμφανίστηκε βρόχος υστέρησης Τύπου H4, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 16, όπου οι καμπύλες ρόφησης - εκρόφησης είναι σχεδόν παράλληλες και οριζόντιες για μεγάλο εύρος προσροφούμενης ποσότητας αερίου. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η παρουσία βρόχου υστέρησης Τύπου H4 αποδίδεται σε μεσοπορώδη υλικά τα οποία περιέχουν σωματίδια με εσωτερικά κενά ακανόνιστου σχήματος και ευρείας κατανομής μεγέθους [175]. Επίσης, ο βρόχος Τύπου H4 υποδηλώνει την παρουσία ενσωματωμένων μεσοπόρων στο εσωτερικό της μήτρας, η οποία όμως αποτελείται από πόρους πολύ μικρότερου μεγέθους.

Συγκρίνοντας τον όγκο των πόρων των νανοϋλικών STP-1 και STP-4 του Πίνακα 6.3, διαφαίνεται ότι το υλικό, STP-1, με τη μικρότερη ποσότητα οξαλικού οξέος παρουσιάζει και μικρότερο όγκο πόρων και κατά συνέπεια μικρότερη ειδική επιφάνεια.

Τα δύο νανοϋλικά STP-1 και STP-2 δείχνουν ρόφηση αερίου ακόμα και σε πολύ χαμηλές πιέσεις, γεγονός το οποίο δείχνει την ύπαρξη μικροπόρων [231]. Για τον λόγο αυτόν κρίθηκε απαραίτητη η κατανομή του μεγέθους των πόρων σύμφωνα με την μέθοδο NLDFT, ούτως ώστε να διαχωριστούν οι μικρο- και οι μέσο- πόροι [232]. Το ένθετο διάγραμμα του Σχήματος 16 δείχνει την κατανομή του μεγέθους των πόρων των δύο υλικών, οι οποίες προέκυψαν λαμβάνοντας υπόψη τις αντίστοιχες ισόθερμες καμπύλες ροφησης. Τα αποτελέσματα της κατανομής πόρων των δύο υλικών δείχνουν να ακολουθούν διμερή κατανομή εντοπισμένη στις περιοχές: (1) μικροπόρων, με μέγεθος πόρων πολύ κοντά στους μεσοπόρους (από 1 μέχρι 2 nm) και (2) μεσοπόρων με εύρος μεγέθους από 2 έως 50 nm [171].

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας και όγκου πόρων των υλικών.

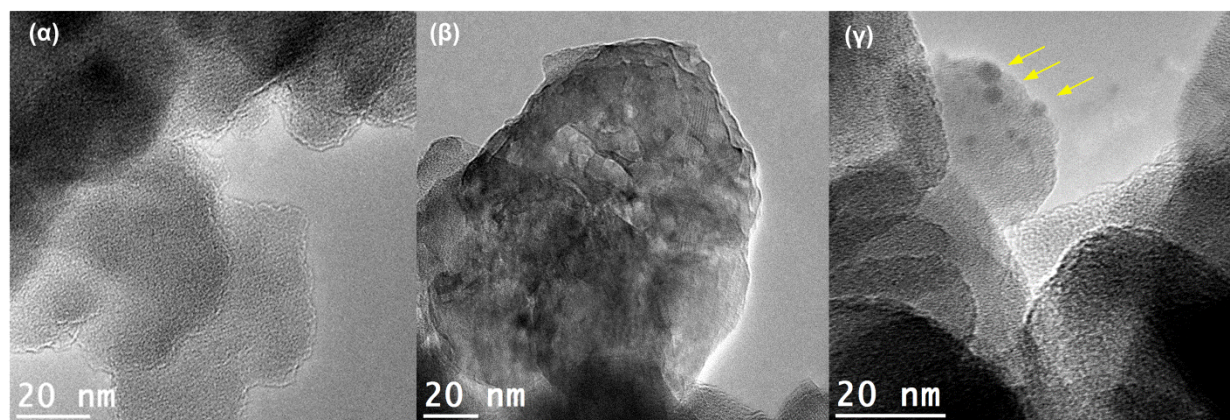
	$S_{\text{area}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{pore}}(\text{cm}^3/\text{g})$
STP-1	153	0.136
STP-2	3	0.006
STP-4	440	0.260

6.7 Μελέτη νανοϋλικών μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)

Η μελέτη και η σύγκριση, με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM), των νανοςύνθετων υλικών STP-1, STP-2 και STP-4 πραγματοποιήθηκε με σκοπό τον λεπτομερή προσδιορισμό της κατανομής των νανοσωματιδίων και τον πλήρη χαρακτηρισμό της νανοδομής τους. Η μελέτη των δειγμάτων μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) και της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης με σάρωσης (STEM), όπως αναφέρθηκε και στο Υποκεφάλαιο 4.2.6.2 πραγματοποιήθηκε με τους ανιχνευτές: Υψηλής

Γωνίας Δακτυλιοειδούς Σκοτεινού Πεδίου (HAADF) και Φασματοσκοπίας Ενεργειακής Διασποράς ακτίνων Χ (X-EDS). Επίσης, η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (*High Resolution Electron Microscopy*, HREM or HRTEM) εφαρμόστηκε για την καταγραφή της μορφολογίας, της διάστασης καθώς και τις κρυσταλλικές δομές των νανოსωματιδίων.

Στο Σχήμα 6.10 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM των νανοσύνθετων υλικών STP-1, STP-2 και STP-4.

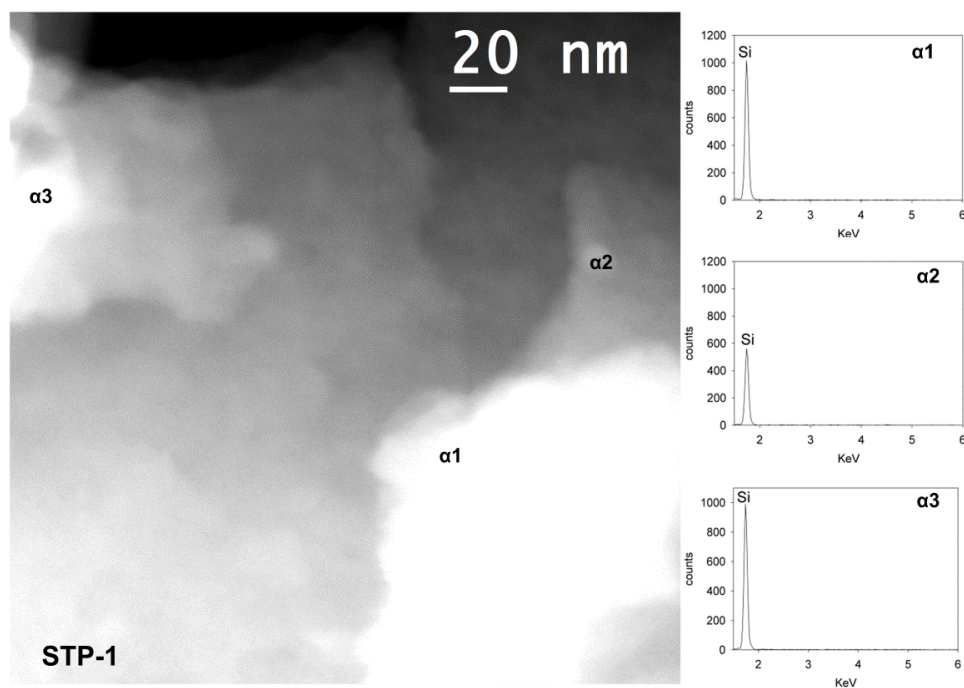


Σχήμα 6.10: Απεικονίσεις TEM των νανοϋλικών: (α) STP-1, (β) STP-2 και (γ) STP-4.

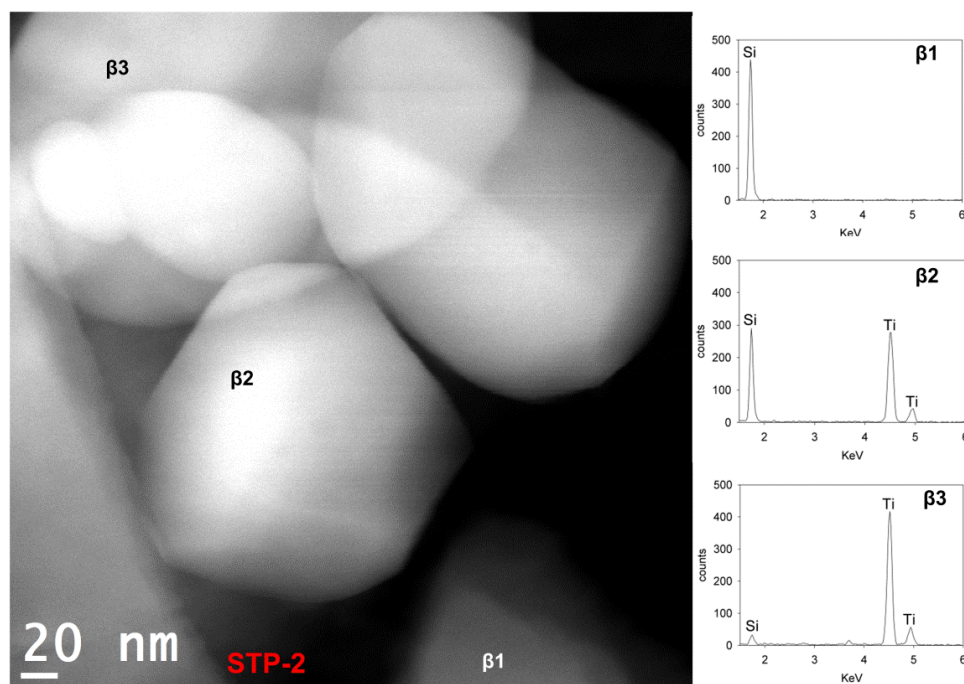
Οι απεικονίσεις TEM των νανοϋλικών δείχνουν την διαφορετική χημική δομή του STP-1 σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά. Πιο συγκεκριμένα, το νανοϋλικό STP-1 παρουσιάζει μία ομοιόμορφη και συνεκτική δομή ενός δικτύου με SiO₂-TiO₂-PDMS και με μέγεθος συσσωματωμάτων να κυμαίνεται από 40 έως 400 nm. Η παρατηρούμενη χημική δομή του STP-1 υποδηλώνει τη δημιουργία δεσμών Ti-O-Si σε ατομικό επίπεδο χωρίς να έχουν σχηματιστεί κατά πλειοψηφία περιοχές με νανოსωματίδια που παρουσιάζουν διακριτές δομές (*independent domains*) από SiO₂, TiO₂ ή PDMS [233]. Στις περιπτώσεις των συνθέσεων με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις O_x, όπως τα STP-2 και STP-4, παρατηρούνται συσσωματώματα αντίστοιχου μεγέθους με αυτά του STP-1. Εντούτοις, σε αυτά τα νανοσύνθετα υλικά διακρίνεται η ενσωμάτωση νανოსωματιδίων TiO₂ εντός της πυριτικής μήτρας. Η διαπίστωση αυτή συνάδει με τη διεθνή βιβλιογραφία, κατά την οποία είναι δυνατή η δημιουργία διακριτών περιοχών από νανοςωματίδια Si και Ti [234].

Συγκρίνοντας τις απεικονίσεις TEM των νανοςύνθετων υλικών STP-2 και STP-4 διακρίνονται σημαντικές διαφορές, τόσο στο μέγεθος των νανოსωματιδίων TiO₂ όσο και στις συγκεντρώσεις αυτών. Στην περίπτωση του STP-4, το οποίο περιέχει και τη μεγαλύτερη ποσότητα O_x, σχηματίζονται νανოსωματίδια TiO₂ πολύ μικρού μεγέθους, εύρους από 2 έως 5 nm, τα οποία υποδεικνύονται στην μικροφωτογραφία του Σχήματος 6.10 με τη βοήθεια κίτρινων βελών. Στο νανοϋλικό STP-2 φαίνεται να έχει σχηματιστεί σημαντικά μεγαλύτερος αριθμός νανოსωματιδίων TiO₂ συγκριτικά με το STP-4 και με μεγαλύτερο μέγεθος (εύρος από 5 έως και 10 nm). Αξιοσημείωτη επίσης είναι η παρουσία συσσωματωμάτων TiO₂ στο εσωτερικό της SiO₂ μήτρας, στο STP-2, η οποία όμως δυσκολεύει τη διάκριση των ανεξάρτητων νανοςωματιδίων (Σχήμα 6.10). Οι διαφορές στο μέγεθος των σωματιδίων TiO₂ μεταξύ STP-2 και STP-4 υποδεικνύουν πιθανότατα και μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλικού πλέγματος του νανοϋλικού STP-2. Επιπρόσθετα, η ουσιαστική διαφορά στη συγκέντρωση νανοςωματιδίων TiO₂ μεταξύ αυτών των δύο νανοςύνθετων υποδηλώνει και τη δημιουργία περισσότερων διακριτών δομών (*separate domains*) TiO₂ στο νανοϋλικό STP-2.

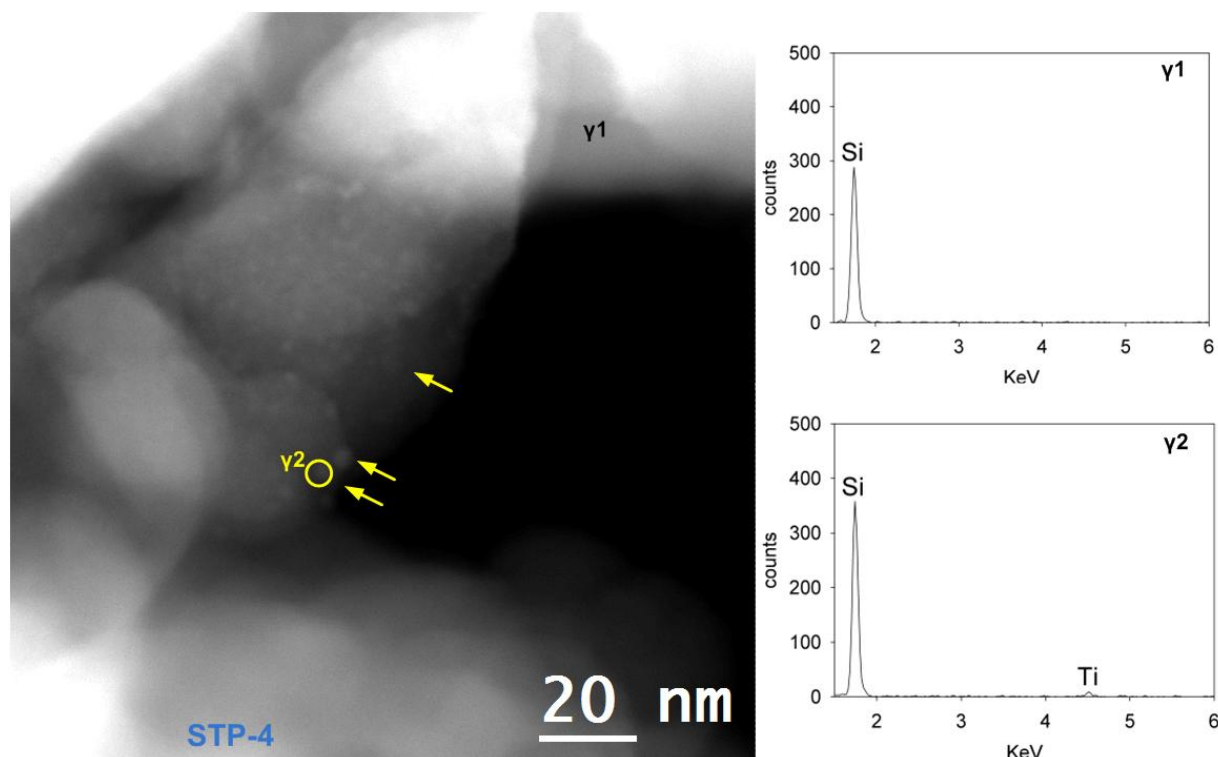
Οι λαμβανόμενες απεικονίσεις HAADF-STEM και τα αντίστοιχα φάσματα X-EDS των νανοςύνθετων STP-1, STP-2 και STP-4 παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.11, 6.12 και 6.13 αντίστοιχα. Τα φάσματα X-EDS έχουν ληφθεί από συγκεκριμένα σημεία των HAADF-STEM μικροφωτογραφιών, και τα οποία έχουν σημειωθεί πάνω σε αυτές, δείχνοντας την κατανομή των στοιχείων Ti, Si και Si+Ti.



Σχήμα 6.11: STEM-HAADF απεικόνιση του STP-1 και τα αντίστοιχα φάσματα X-EDS.



Σχήμα 6.12: STEM-HAADF απεικόνιση του STP-2 και τα αντίστοιχα φάσματα X-EDS.



Σχήμα 6.13: STEM-HAADF απεικόνιση του STP-4 και τα αντίστοιχα φάσματα X-EDS.

Οι απεικονίσεις σκοτεινού πεδίου HAADF-STEM βασίζονται στην ανίχνευση σκεδαζομένων, υπό μεγάλη γωνία, ηλεκτρονίων των οποίων το σήμα είναι ανάλογο με τη δύναμη Z^2 , όπου Z είναι ο ατομικός αριθμός του στοιχείου (Υποκεφάλαιο 4.2.6.1). Οι εικόνες που λαμβάνονται μέσω της μικροσκοπίας HAADF-STEM παρέχουν έντονες αντιθέσεις φωτεινότητας, υψηλής ευαισθησίας σε αλλαγές σύστασης των νανοςύνθετων υλικών επιτρέποντας έτσι την αξιόπιστη ταυτοποίηση των συστατικών τους [235]. Οι παρατηρούμενες αντιθέσεις των εικόνων HAADF-STEM οφείλονται στις διαφορετικές τιμές των Z^2 , όπου όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή αυτή τόσο φωτεινότερη εμφανίζεται η περιοχή.

Οι απεικονίσεις HAADF-STEM των Σχημάτων 6.11, 6.12 και 6.13 επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα της μελέτης των εικόνων TEM (Σχήμα 6.10). Αρχικά, όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.11 δεν παρατηρούνται στην έκταση του υλικού STP-1 μεγάλες αντιθέσεις φωτεινότητας, επιβεβαιώνοντας τον ισχυρισμό σύμφωνα με τον οποίο το νανοςύνθετο αυτό υλικό παρουσιάζει συνεκτικότητα σε ατομικό επίπεδο [233]. Εν αντιθέσει, τα νανοϋλικά με την μεγαλύτερη συγκέντρωση Οκ, STP-2 και STP-4 (Σχήμα 6.12 και 6.13) δείχνουν έντονες ορατές

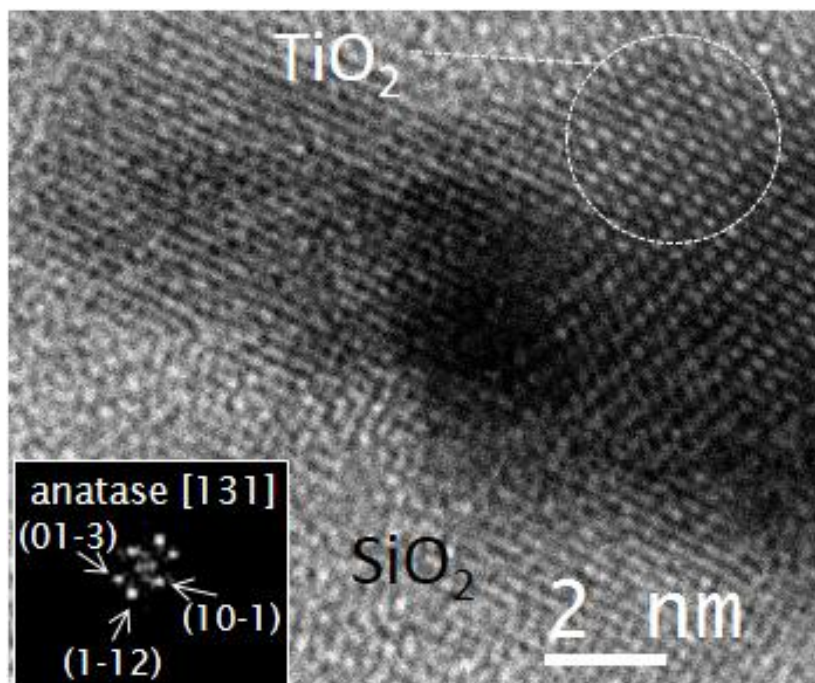
αντιθέσεις οι οποίες αποδίδονται στην ύπαρξη των σωματιδίων TiO₂ και στην πυριτική μήτρα. Ειδικότερα, από το Σχήμα 6.12 φαίνεται ότι το υλικό STP-2 παρουσιάζει μεγαλύτερες αντιθέσεις φωτεινότητας οι οποίες οφείλονται στο γεγονός ότι το Ti των σωματιδίων TiO₂ έχει μεγαλύτερο ατομικό αριθμό σε σχέση με το Si των SiO₂ σωματιδίων της πυριτικής μήτρας. Αυτή η HAADF-STEM μικροφωτογραφία δείχνει ξεκάθαρα τη παρουσία των ανεξάρτητων κρυστάλλων του TiO₂, οι οποίοι ήταν δύσκολο να φανούν με τις αντίστοιχες εικόνες TEM. Επίσης, από την αντίστοιχη εικόνα HAADF-STEM του STP-4 (Σχήμα 6.13) διακρίνονται με μεγαλύτερη ακρίβεια τα μικρότερα και περισσότερο σφαιρικά, σε σχέση με το STP-2, νανოსωματίδια TiO₂. Τα νανოსωματίδια αυτά υποδεικνύονται με κίτρινα βέλη, επιβεβαιώνοντας τις εξίσου σημαντικές παρατηρήσεις των εικόνων TEM. Η κατανομή των στοιχείων Si και Ti στα υπό μελέτη νανοϋλικά ελέγχθηκε μέσω των φασμάτων X-EDS τα οποία και παρουσιάζονται επίσης στα Σχήματα 6.11, 6.12 και 6.13. Τα φάσματα αυτά αφορούν συγκεκριμένα υποδεικνυόμενα σημεία των αντίστοιχων HAADF-STEM εικόνων.

Στην περίπτωση του νανοσύνθετου STP-1, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.11 μπόρεσε να ανιχνευτεί μόνο το Si στα συγκεκριμένα τρία σημεία (α1, α2 και α3), ενώ δεν φαίνονται κορυφές του Ti. Η ανίχνευση του Ti στο STP-1 μέσω των φασμάτων X-EDS περιορίζεται, τόσο λόγω της ομοιόμορφης κατανομής τους σε ατομικό επίπεδο σε όλη την μάζα του νανοσύνθετου, όσο και λόγω της χαμηλής του συγκέντρωσης.

Στην περίπτωση του STP-2 (Σχήμα 6.12) αναλύθηκαν τρία σημεία διαφορετικής εντάσεως φωτεινότητας. Το φάσμα το οποίο ελήφθη από την πιο σκουρόχρωμη περιοχή (Σχήμα 6.12, σημείο β1) έδειξε την παρουσία μόνο Si, σε αντίθεση με τα φάσματα των άλλων δύο σημείων β2 και β3, στα οποία εμφανίζονται οι κορυφές του Ti. Τα φάσματα β2 και β3 ελήφθησαν από φωτεινότερα σημεία της εικόνας, επιβεβαιώνοντας τον ισχυρισμό ότι οι φωτεινότερες περιοχές αφορούν στα ανεξάρτητα σωματίδια TiO₂. Συγκρίνοντας μεταξύ τους τα σημεία β2 και β3, φαίνεται ότι η περιοχή του σημείου β3 η οποία είναι πιο ανοιχτόχρωμη και με μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με αυτήν του β2. Τα αντίστοιχα φάσματα τους επίσης δείχνουν ότι το πιο ανοιχτόχρωμο σημείο β3 οφείλεται κυρίως στην παρουσία Ti η οποία τεκμηριώνεται και από τις υψηλής εντάσεως κορυφές του.

Τέλος, τα λαμβανόμενα φάσματα του νανοςύνθετου STP-4 (Σχήμα 6.13, σημεία γ1 και γ2) επιβεβαιώνουν το προηγούμενο σχολιασμό σχετικά με τα φωτεινότερες ζώνες της εικόνας. Το σημείο γ1 προέρχεται από την περισσότερο σκουρόχρωμη περιοχή της εικόνας και όπως ήταν αναμενόμενο στα αντίστοιχο φάσμα του φαίνεται η κύρια παρουσία του Si. Ενώ στο φωτεινότερο σημείο γ2, όπου διακρίνονται και τα μικρά σφαιρικά σωματίδια TiO₂ παρατηρείται στο φάσμα και η κορυφή του Ti.

Μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (*High Resolution Electron Microscopy*, HREM or HRTEM) ελήφθησαν περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη δομή των ανεξάρτητων σωματιδίων των νανοϋλικών STP-2 και STP-4. Στο Σχήμα 6.14 φαίνεται η αντιπροσωπευτική εικόνα HREM του STP-2. Ίδια ακριβώς εικόνα ελήφθη και για το νανοϋλικό STP-4.



Σχήμα 6.14: HREM απεικόνιση του STP-2 νανοςύνθετου. Η ανάλυση της κρυσταλλικής δομής επιβεβαιώνει την παρουσία ανατάση TiO₂.

Από την μικροφωτογραφία του Σχήματος 6.14 διακρίνονται τα νανοσωματίδια TiO₂ εκτιμώμενου μεγέθους 5 nm ενσωματωμένα στην πυριτική μήτρα. Οι εικόνες HREM επιβεβαιώνουν ακόμα μία φορά τον σχηματισμό ανεξάρτητων σωματιδίων εντός του

πυριτικού δικτύου. Οι σκουρόχρωμες περιοχές των εικόνων πιθανόν να οφείλονται στην αλληλοεπικάλυψη σημάτων προερχόμενων από τουλάχιστον δύο ανεξάρτητους κρυστάλλους. Εδώ θα πρέπει να τονιστεί ότι ο εντοπισμός των TiO₂ νανοσωματιδίων είναι δύσκολος γιατί βρίσκονται ενσωματωμένα στην πυριτική μήτρα καθιστώντας τα λιγότερο διαπερατά στην δέσμη ηλεκτρονίων.

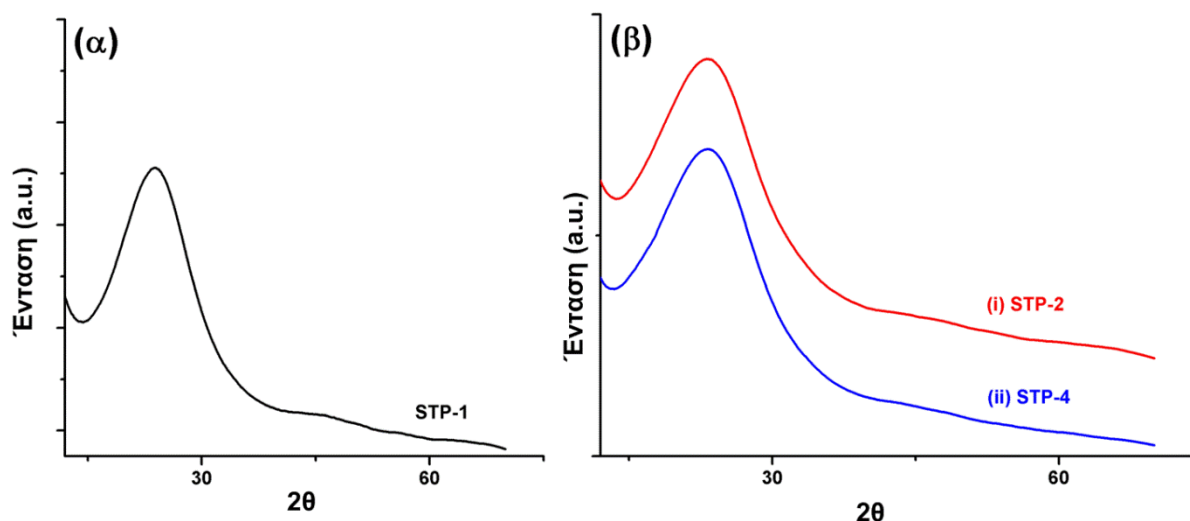
Από τη μελέτη της εικόνας HREM του STP-2 (Σχήμα 6.14) και της αντίστοιχης του STP-4, δύνανται να προσδιοριστεί η κρυσταλλική δομή των νανοσωματιδίων TiO₂. Πιο συγκεκριμένα, η ανάλυση των ψηφιακών διαγραμμάτων περίθλασης (Ένθετη εικόνα του Σχήματος 6.14) επιβεβαιώνεται η κρυσταλλική φύση των ενσωματωμένων συστατικών στην πυριτική μήτρα. Η εφαρμογή του μετασχηματισμού κατά Fourier (*Fast Fourier Transformation, FFT*) στις ορατές αποστάσεις του κρυσταλλικού πλέγματος των υλικών έδειξε την παρουσία κρυσταλλογραφικών επιπέδων (01-3), (10-1) και (1-12) αποδιδόμενα στην κρυσταλλική δομή του ανατάση TiO₂. Η παρατήρηση αυτή είναι υψίστης σημασίας και αποδεικνύει: τον σχηματισμό TiO₂ κρυσταλλικής δομής **ανατάση** μέσα στην πυριτική μήτρα μετά από υδρόλυση του αλκοξειδίου του τιτανίου παρουσίας **οξαλικού οξέος** και **σε θερμοκρασία περιβάλλοντος**. Τα αποτελέσματα αυτά τεκμηριώνουν τη παρουσία ανατάση TiO₂ στα νανοςύνθετα υλικά δικαιολογώντας ταυτόχρονα και τις μετέπειτα φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες. Όπως ήταν αναμενόμενο η πυριτική μήτρα είναι άμορφη και δεν παρουσιάζει κρυσταλλικότητα.

6.8 Μελέτη κρυσταλλικότητας με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η κρυσταλλικότητα των νανοςύνθετων υλικών εξετάστηκε και μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD). Στο Σχήμα 6.15 παρουσιάζονται τα φάσματα XRD των STP-1 και STP-2/STP-4 αντίστοιχα. Τα φάσματα XRD δεν παρουσιάζουν χαρακτηριστικές κορυφές οι οποίες να αποδίδονται σε οποιαδήποτε από τις τρεις κρυσταλλικές δομές (ανατάση, ρουτιλίου ή μπρουκίτη) του TiO₂. Εντούτοις, η κρυσταλλική φάση των ενσωματωμένων νανοσωματιδίων του TiO₂ στα νανοϋλικά STP-2 και STP-4, εντοπίστηκε μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (HREM) (Υποκεφάλαιο 6.7) και υπέδειξε τη παρουσία

κρυστάλλων TiO₂ δομής ανατάση. Η άμορφη μάζα της πυριτικής μήτρας επίσης ανιχνεύθηκε στις εικόνες HREM.

Η ανίχνευση TiO₂ κρυσταλλικής δομής ανατάση μέσω της μικροσκοπίας TEM και όχι μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, έχει επιβεβαιωθεί βιβλιογραφικά και από τους Bonne κ.α. [236]. Ενδεχομένως το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων καθώς επίσης και ο ατελής προσανατολισμός και τελικά εντοπισμός τους στο κρυσταλλικό πλέγμα να επηρεάζουν την ανίχνευσή τους μέσω της XRD ανάλυσης.



Σχήμα 6.15: Φάσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ των νανოსύνθετων: (α) STP-1 και (β) STP-2 και STP-4.

6.9 Σύγκριση αποτελεσμάτων ρόφησης/εκρόφησης N₂ και TEM

Συνδυάζοντας τα προκύπτοντα αποτελέσματα της ρόφησης/εκρόφησης N₂ και της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης, TEM, εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα τα οποία αφορούν τον χαρακτηρισμό της υφής (*texture*) και της νανοδομής των νανოსύνθετων υλικών.

Όσο αφορά στην κατανομή των Si και Ti στα τρία νανοςύνθετα υλικά παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ του νανοϋλικού STP-1 και των STP-2 / STP-4. Η διαφοροποίηση αυτή ενδεχομένως να σχετίζεται με την αλληλουχία προσθήκης των πρώτων υλών κατά τη σύνθεση τους. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι το υλικό STP-1 προέρχεται από τον πειραματικό άξονα Α και τα STP-2 και STP-4 από τον άξονα Β. Κατά την σύνθεση του STP-1, το TEOS υδρολύεται πλήρως πριν την προσθήκη του TTIP. Αυτό το στάδιο σύνθεσης του STP-1 πιθανόν να επηρεάζει και να ενισχύει την έτερο-συμπύκνωση των δύο αλκοξειδίων Si και Ti, με αποτέλεσμα να ευνοείται η δημιουργία δεσμών Ti-O-Si σε ατομικό επίπεδο. Εν αντιθέσει, κατά τις συνθέσεις STP-2 και STP-4, το TEOS που προστίθενται στο διάλυμα μετά την ολοκλήρωση της υδρολύσεως και της συμπύκνωσης του TTIP, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ανεξάρτητων διακριτών σωματιδίων TiO₂ εντός του πυριτικού δικτύου.

Επιπλέον, ο σχηματισμός κρυστάλλων ανατάση TiO₂ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος κατά τις συνθέσεις STP-2 και STP-4 σχετίζεται με τη διαδικασία της σταθεροποίησης του κολλοειδούς διαλύματος (*peptization process*) σε όξινο περιβάλλον πριν την προσθήκη του TEOS. Είναι ήδη γνωστό βιβλιογραφικά ότι η παρουσία οξέος ενεργοποιεί την διασπορά των άμορφων σωματιδίων TiO₂, σταθεροποιώντας το κολλοειδές διάλυμα και διευκολύνει τον μετασχηματισμό του άμορφου TiO₂ σε κρυσταλλική δομή ανατάση [237, 238]. Στις συνθέσεις STP-2 και SP-4 αρχικά σχηματίζεται άμορφο TiO₂ το οποίο στη συνέχεια σταθεροποιείται υπό μαγνητική ανάδευση (για 24 h) σε όξινο περιβάλλον, λόγω της παρουσίας του οξαλικού οξέος. Αποτέλεσμα της σταθεροποίησης αυτής είναι η προώθηση σχηματισμού κρυστάλλων ανατάση όπως επιβεβαιώθηκε και μέσω της μελέτης με HREM (Σχήμα 6.14). Αντίθετα στην περίπτωση του STP-1, η πιθανή γρήγορη έτερο-συμπύκνωση των αλκοξειδίων Si και Ti, καθώς και η μικρότερη συγκέντρωση του οξαλικού οξέος, ενδεχομένως να περιορίζουν τη σταθεροποίηση του κολλοειδούς διαλύματος.

Αξιοσημείωτη επίσης είναι και η διαφορά μεγέθους των σχηματισμένων TiO₂ νανოსωματιδίων των νανοϋλικών STP-2 και STP-4 η οποία πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική συγκέντρωση του οξαλικού οξέος. Σύμφωνα και με τη διεθνή βιβλιογραφία, η μείωση του pH ευνοεί το σχηματισμό μικρού μεγέθους και σφαιρικών νανოსωματιδίων TiO₂

[206]. Έτσι και στην περίπτωση του νανοϋλικού STP-4, το οποίο και περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα σε O_x, έχουν σχηματιστεί νανοσωματίδια TiO₂ μικρότερου μεγέθους και περισσότερο σφαιρικά σε σχέση με τα αντίστοιχα σωματίδια του STP-2, όπως κατέδειξε η μελέτη TEM (Σχήμα 6.10).

Τέλος, η σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα σχηματισμένων νανοσωματιδίων TiO₂ καθώς και η παρουσία συσσωματωμάτων στο νανοϋλικό STP-2 ερμηνεύουν την αξιοσημείωτη μείωση του όγκου των πόρων αλλά και την ειδική επιφάνεια του *xerogel* όπως υπολογίστηκαν μέσω της ρόφησης/εκρόφησης N₂ (Υποκεφάλαιο 6.6). Ειδικότερα, τα συσσωματώματα των κρυστάλλων TiO₂ τα οποία δεν περιέχουν πόρους μειώνουν σε μεγάλο βαθμό των όγκο των πόρων και κατά συνέπεια και την ειδική επιφάνεια του υλικού. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν τη διεθνή βιβλιογραφία, η οποία υποδεικνύει ότι αύξηση της συγκέντρωσης ενσωματωμένων SiO₂ σωματιδίων χωρίς πόρους σε νανοσύνθετα υλικά, επιφέρει μείωση του όγκου των πόρων του τελικού νανοϋλικού [134]. Οι λαμβανόμενες εικόνες TEM του Σχήματος 6.10 επιβεβαιώνουν τη χαλαρή δομή των STP-1 και STP-4, λόγω της ύπαρξης των πόρων ενώ επίσης διακρίνεται η συνεκτική και πυκνή δομή του STP-2 απαλλαγμένη από πόρους.

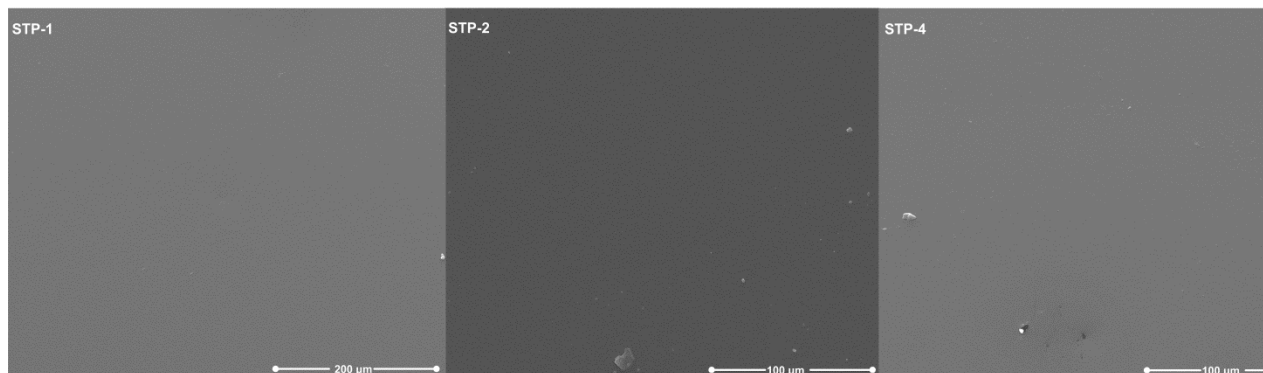
6.10 Μελέτη επιφανειών νανοϋλικών με SEM και AFM

Οι επιφάνειες των υμενίων των νανοϋλικών εξετάστηκαν μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) και της Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM). Μέσω των εικόνων SEM ελέγχθηκε η συνεκτικότητα της δομής των υμενίων καθώς και η παρουσία ρωγμών στην επιφάνειά τους. Στη συνέχεια μέσω της AFM οι επιφάνειες ελέγχθηκαν ως προς τη μορφολογία και την τραχύτητά τους.

6.10.1 Μελέτη νανοϋλικών μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

Στο Σχήμα 6.16 απεικονίζονται οι μικροφωτογραφίες των τριών νανοϋλικών οι οποίες ελήφθησαν μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Οι μικροφωτογραφίες

αυτές αφορούν στα κομμάτια των διάφανων υμενίων των τριών υλικών (STP-1, STP-2 και STP-4), τα οποία μελετήθηκαν και σε αυτή την κλίμακα με σκοπό να ερευνηθούν τυχόν μικρορωγμές στην επιφάνειά τους.



Σχήμα 6.16: Μικροφωτογραφίες SEM των τριών νανοςύνθετων υλικών (STP-1, STP-2 και STP-4)

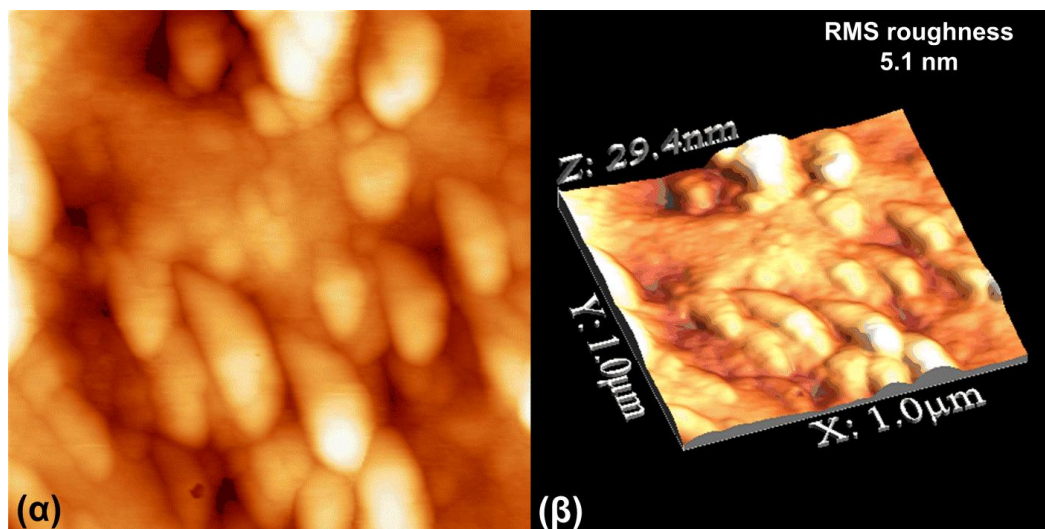
Όπως φαίνεται και από τις αντιπροσωπευτικές απεικονίσεις των νανοςύνθετων υμενίων του Σχήματος 6.16 δεν παρουσιάζονται μικρορωγμές στην έκταση των επιφανειών τους. Οι εικόνες αυτές επιβεβαιώνουν τη συνεκτικότητα των δομών των υμενίων, η οποία προσδίδεται τόσο με την παρουσία του οργανοσιλανίου PDMS, αλλά και με την ελεγχόμενη εξάτμιση των διαλυτών μέσω του οξαλικού οξέος, όπως αναφέρθηκε λεπτομερέστερα στο Υποκεφάλαιο 6.2.2.

6.10.2 Μελέτη νανοϋλικών μέσω Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM)

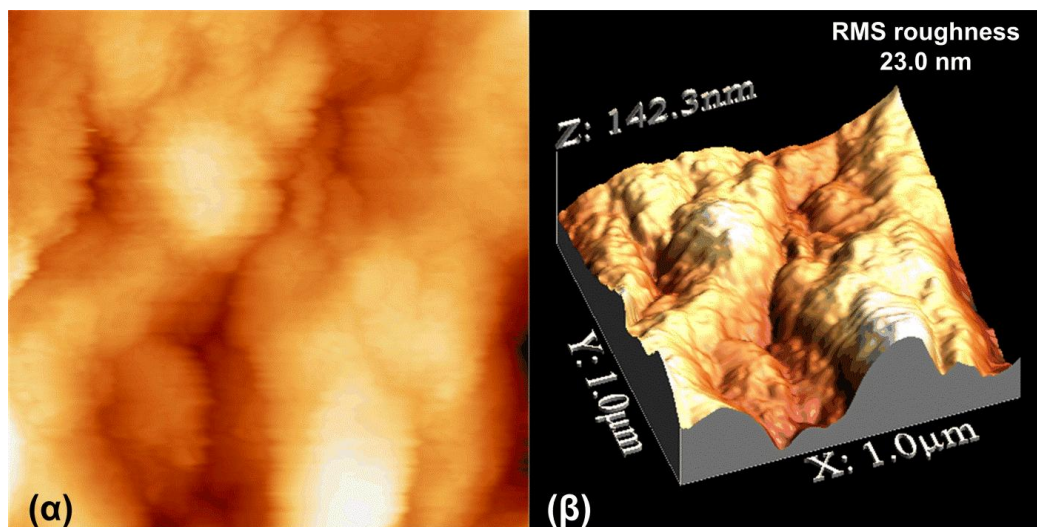
Στη συνέχεια, τα τρία υπό μελέτη νανοςύνθετα υλικά εξετάστηκαν ως προς τη μορφολογία και την τραχύτητα της επιφάνειάς τους με την βοήθεια της Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM). Στα Σχήματα 6.17, 6.18 και 6.19 παρουσιάζονται οι δισδιάστατες απεικονίσεις AFM (2D-AFM) των νανοϋλικών STP-1, STP-2 και STP-4, λαμβανόμενες από 1 x 1 μm² της επιφάνειά τους. Οι αντίστοιχες τρισδιάστατες εικόνες τους (3D-AFM), μαζί με τις *RMS* τιμές (*Root Mean Square*) φαίνονται επίσης στα Σχήματα 6.17, 6.18 και 6.19. Η μελέτη της μορφολογίας των επιφανειών δείχνει ότι και τα τρία νανοϋλικά παρουσιάζουν συσσωματώματα αντίστοιχα με εκείνα τα οποία είχαν παρατηρηθεί στις απεικονίσεις TEM. Η

παρουσία των έντονων κορυφών δηλώνει την τραχύτητα των επιφανειών η οποία οφείλεται στο ενσωματωμένο οργανοσιλάνιο, PDMS, της πυριτικής μήτρας. Η τραχύτητα αυτή είναι χαρακτηριστικό αποτέλεσμα της ελαστικής συμπεριφοράς των αλυσίδων του PDMS, των οποίων όμως επέρχεται σημαντική συρρίκνωση κατά τη διάρκεια της ξήρανσης των νανοϋλικών [151, 214].

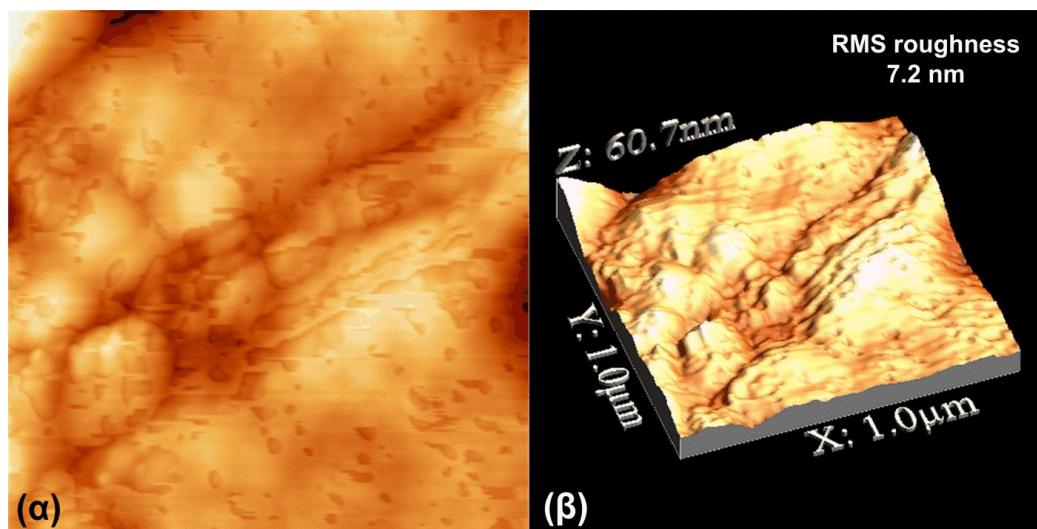
Συγκρίνοντας όμως τα τρία νανοϋλικά παρουσιάζονται διαφορές στη μεταξύ τους τραχύτητα. Τα νανοϋλικά με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση οξαλικού οξέος (STP-2 και STP-4) εμφανίζουν μεγαλύτερη τραχύτητα σε σχέση με το STP-1, όπως φαίνεται από τις 3D-AFM απεικονίσεις (Σχήματα 6.17, 6.18 και 6.19). Η διαφορά αυτή αποδίδεται στο σχηματισμό ανεξάρτητων νανοσωματιδίων TiO₂ εντός της πυριτικής μήτρας των νανοϋλικών STP-2 και STP-4. Βιβλιογραφικές μελέτες έχουν δείξει αντίστοιχα αποτελέσματα εφαρμογής AFM στη μελέτη σχηματισμού ανεξάρτητων σωματιδίων (νάνο-συμπλεγμάτων) σε νανοςύνθετα υλικά τιτανίας – πυριτίας [239, 240]. Εν αντιθέσει, το STP-1 (Σχήμα 6.17) παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή τραχύτητας (5.1 nm), η οποία ενδεχομένως να αποδίδεται στο μη εντοπισμό ανεξάρτητων νανοσωματιδίων, όπως ήδη αναφέρθηκε. Παρόλα αυτά η τιμή αυτή της τραχύτητας είναι αξιοσημείωτη και οφείλεται, όπως ήδη σχολιάστηκε στην παρουσία του ενσωματωμένου PDMS.



Σχήμα 6.17: Απεικονίσεις Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων STP-1: (α) δύο διαστάσεων (2-D) και (β) τριών διαστάσεων (3-D).



Σχήμα 6.18: Απεικονίσεις Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM) STP-2: (α) δύο διαστάσεων (2-D) και (β) τριών διαστάσεων (3-D).

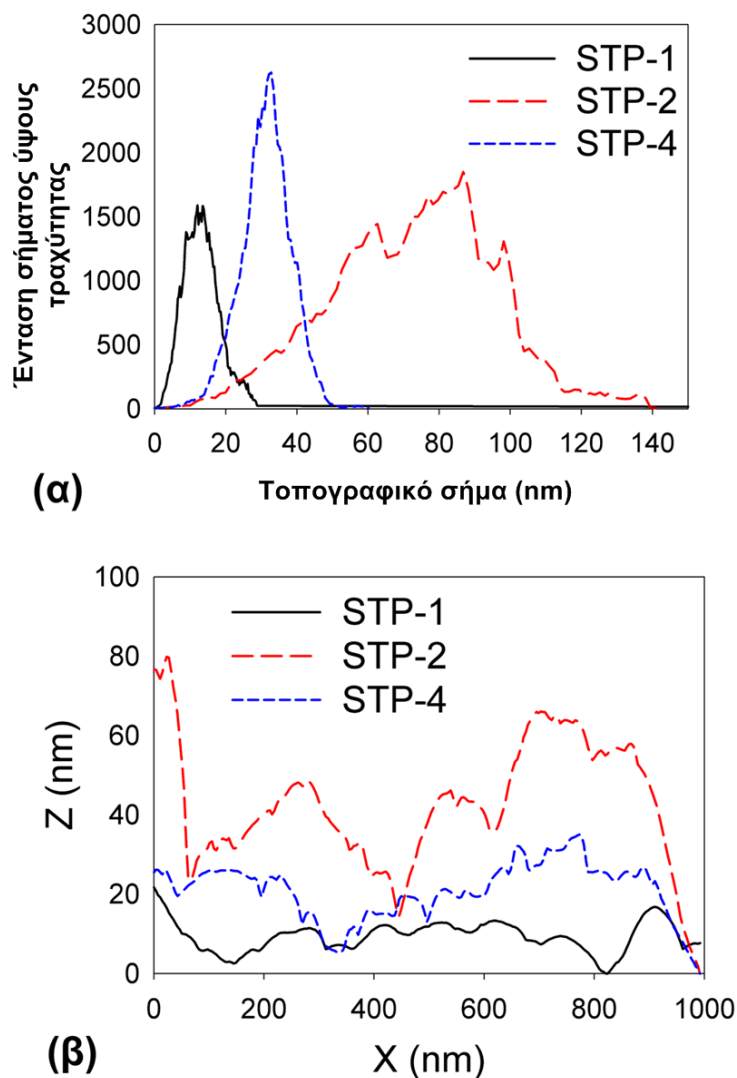


Σχήμα 6.19: Απεικονίσεις Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM) STP-4: (α) δύο διαστάσεων (2-D) και (β) τριών διαστάσεων (3-D).

Συγκρίνοντας τώρα μεταξύ τους τα δύο νανοϋλικά STP-2 και STP-4 γίνεται αντιληπτή η μεγάλη διαφορά της τραχύτητας των επιφανειών τους. Πιο συγκεκριμένα, το υλικό STP-4 το οποίο περιέχει μεγαλύτερη συγκέντρωση O_x, έχει πολύ μικρότερη τιμή τραχύτητας ίση με 7.2 nm (Σχήμα 6.19) σε σχέση με το STP-2 του οποίου η αντίστοιχη τιμή είναι 23.0 nm (Σχήμα 6.19). Η διαφορά στις τιμές αυτές οφείλεται στα διαφορετικού μεγέθους ενσωματωμένα νανοσωματίδια TiO₂, όπου στην περίπτωση του STP-2 τα σωματίδια αυτά είναι μεγαλύτερα. Σε

αντίθεση, στο STP-4 έχουν σχηματιστεί μικρότερου μεγέθους νανοσωματίδια όπως αυτό επιβεβαιώθηκε πειραματικά με τη μελέτη TEM και είναι σύμφωνο με τη διεθνή βιβλιογραφία, όπου σχηματισμός μικρού μεγέθους νανοσωματιδίων επιτυγχάνεται σε περιβάλλον με χαμηλό pH [206].

Στο Σχήμα 6.20α απεικονίζεται η κατανομή του ύψους της τραχύτητας (Z) κατά μήκος των επιφανειών των τριών νανოსύνθετων. Το STP-2 παρουσιάζει κανονική κατανομή κατά Gauss (*Gaussian distribution*) μεγαλύτερου εύρους συγκριτικά με τις άλλες δύο κατανομές (STP-1 και STP-4). Η κατανομή αυτή του STP-2 είναι αποτέλεσμα του σχηματισμού μεγαλύτερου μεγέθους νανοσωματιδίων TiO₂, τα οποία επιφέρουν αύξηση της μέσης τιμής της τραχύτητας. Η αντίστοιχη κατανομή του STP-4 δείχνει μεγαλύτερη μέση τραχύτητα σε σχέση με αυτήν του STP-1 λόγω των ενσωματωμένων νανοσωματιδίων στην πυριτική του μήτρα. Τέλος, ενδεικτικά στο Σχήμα 6.20β απεικονίζονται τα προφίλ των τραχυτήτων των τριών νανοϋλικών. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με αντίστοιχα αποτελέσματα AFM της διεθνούς βιβλιογραφίας που αφορούν στη μελέτη πυριτικής μήτρας με ενσωματωμένα νανοσωματίδια TiO₂ [240].



Σχήμα 6.20: (α) Κατανομή του ύψους της τραχύτητας (Z) και (β) γραφική απεικόνιση της τραχύτητας των νανοςύνθετων υπό μελέτη υλικών.

6.11 Μελέτη νανοςύνθετων με Φασματοφωτομετρία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis, DRS)

Στο Σχήμα 6.21 παρουσιάζονται τα Φάσματα Διάχυτης Ανάκλασης (*Diffuse Reflectance Spectra, DRS*) ορατού υπεριώδους (UV-Vis) των τριών νανοςύνθετων υλικών και του εμπορικού νάνο TiO₂-P25, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για λόγους σύγκρισης. Από τα φάσματα

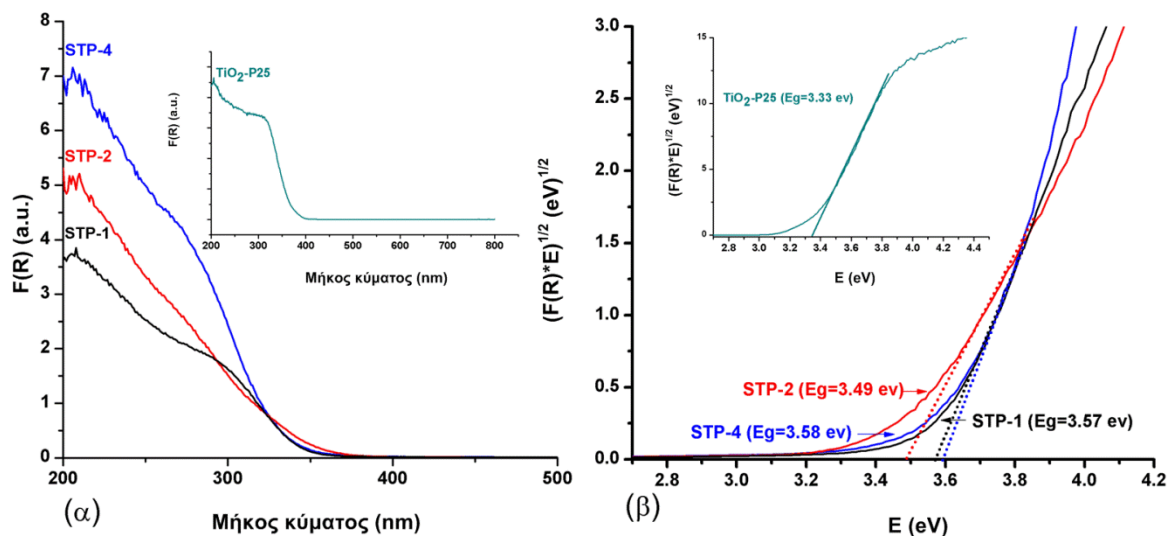
DRS υπολογίστηκαν οι τιμές των ενεργειακών χάσμάτων (*Energy gap*, E_g). Οι τιμές αυτές προέκυψαν από τα διαγράμματα του Σχήματος 6.21, όπου παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ $(F(R)E)^{1/2}$ προς E , όπου η $F(R)$ αποτελεί την Εξίσωση Kubelka Munk (6.1):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (6.1)$$

όπου R είναι η διάχυτη ανάκλαση.

Μέσω της εξίσωσης Kubelka Munk η διάχυτη ανάκλαση μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη με την απορρόφηση και αυτή μέθοδος προσδιορισμού των E_g είναι σύμφωνη με τη διεθνή βιβλιογραφία [241]. Οι τιμές E_g προέκυψαν από τις εφαπτόμενες ευθείες των καμπυλών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.21. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι, η βασική πυριτική σύσταση (SiO₂) των νανοςύνθετων υλικών δεν απορροφά αποκλειστικά στην περιοχή από 200 μέχρι 800 nm, όπου απορροφήσεις οφείλονται κατά κύριο λόγο στα νανοσωματίδια TiO₂. Υπάρχει όμως περίπτωση η πυριτική μήτρα να επηρεάζει τις απορροφήσεις αυτές λόγω της ενσωμάτωσης των σε αυτήν. Όπως ήταν αναμενόμενο, το εμπορικό καθαρό κρυσταλλικό TiO₂-P25 (περίπου 70 % ανατάσιο και 30% ρουτίλιο) δείχνει τη χαμηλότερη τιμή E_g και ίση με 3.33 eV. Τα νανοϋλικά παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές E_g οι οποίες κυμαίνονται από 3.49 μέχρι 3.58 eV, λόγω της επίδρασης της πυριτικής μήτρας προερχόμενη από το TEOS, του οργανοσιλανίου PDMS καθώς και της μικρότερης συγκέντρωσης TiO₂ συγκριτικά με το P25.

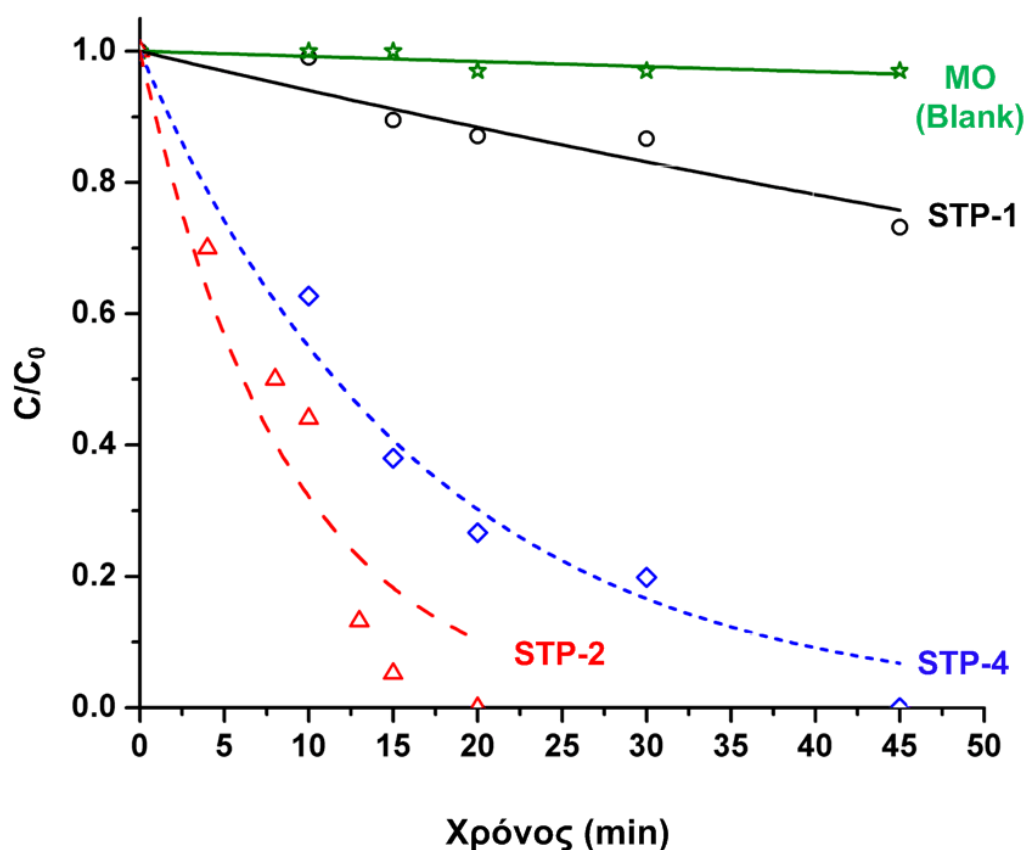
Συγκρίνοντας τις τιμές E_g των τριών νανοϋλικών φαίνεται ότι το STP-2 έχει την μικρότερη τιμή ενεργειακού χάσματος (3.49 eV). Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών μειώνεται καθώς αυξάνεται το μέγεθος των κρυστάλλων, και το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως επίδραση κβαντικού μεγέθους, *quantum size effect* [242, 243]. Από τη μελέτη της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης TEM (Σχήμα 6.10) βρέθηκε ότι τα **μεγαλύτερου μεγέθους νανοσωματίδια TiO₂** υπάρχουν στο νανοϋλικό STP-2, τα οποία και κατά συνέπεια επιδρούν και στη μείωση του ενεργειακού του χάσματος. Όσον αφορά στις τιμές E_g των υλικών STP-1 και STP-4, φαίνεται ότι οι τιμές τους είναι περίπου ίσες. Παρόλο που στο νανοϋλικό STP-1 δεν παρατηρήθηκαν από τη μελέτη TEM ανεξάρτητα νανοσωματίδια TiO₂, φαίνεται ότι ενυπάρχει υλικό το οποίο απορροφά στη UV περιοχή [244].



Σχήμα 6.21: (α) Φάσματα Διάχυτης Ανάκλασης (DRS) των νανοϋλικών και (β) τα μετασχηματισμένα διαγράμματα: $(F(R)E)^{1/2}$ προς E . (Εσωτερικά παρατίθενται τα αντίστοιχα διαγράμματα P25, ως δείγμα αναφοράς).

6.12 Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των νανοςύνθετων

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των νανοϋλικών εκτιμήθηκε μέσω της διάσπασης της οργανικής ουσίας πορτοκαλί του μεθυλίου (MO), όπως περιγράφηκε στο Υποκεφάλαιο 4.3.2. Στο Σχήμα 6.22 παρουσιάζεται η μείωση της συγκέντρωσης του MO προς τον χρόνο έκθεσης στην UV ακτινοβολία. Στον Πίνακα 6.4 φαίνονται οι προκύπτουσες τιμές των σταθερών ταχύτητας των ψευδο-πρώτης τάξης φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.



Σχήμα 6.22: Φωτοκαταλυτική διάσπαση του Πορτοκαλί του Μεθυλίου (MO) από τα νανοϋλικά. Οι καμπύλες πρόεκυψαν από την προσαρμογή (*fitting*) των πειραματικών δεδομένων σε ψευδο-πρώτης τάξης αντίδρασης.

Πίνακας 6.4: Σταθερές ταχυτήτων φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων ψευδο-πρώτης τάξεως (k) και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης (r^2) της διάσπασης του MO από τα νανοϋλικά.

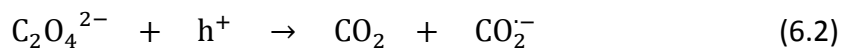
Νανοςύνθετο	k (10^{-3} min^{-1})	r^2
MO (blank)	0.8	0.91
STP-1	6	0.90
STP-2	113	0.94
STP-4	60	0.98

Όπως γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 6.22, η φωτοχημική αποσύνθεση του MO είναι σχεδόν αμελητέα. Συγκρίνοντας τις τιμές των σταθερών ταχυτήτων των νανοςύνθετων υλικών, παρατηρείται ότι μικρότερη τιμή παρουσιάζει το STP-1 ($k=6.2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) σε σχέση με τα άλλα δύο νανοϋλικά STP-2 και STP-4, τα οποία περιέχουν και τη μεγαλύτερη συγκέντρωση O_x (με σταθερές $113 \cdot 10^{-3}$ και $60 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, αντίστοιχα). Η περιορισμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του STP-1, σε σχέση με τα άλλα δύο νανοςύνθετα, ενδεχομένως να βασίζεται στην απουσία ανεξαρτήτων και διακριτών κρυσταλλικών σωματιδίων TiO₂ ενσωματωμένων στην πυριτική μήτρα [238, 240]. Σύγκριση μεταξύ των νανοϋλικών STP-2 και STP-4 δείχνει την αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση του STP-2.

Η διαφορά της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των STP-2 και STP-4 στηρίζεται στην διαφορετική συγκέντρωση και το είδος των ενσωματωμένων νανοσωματιδίων TiO₂ στην πυριτική μήτρα του εκάστοτε νανοϋλικού. Οι αναλύσεις των νανοςύνθετων υλικών με TEM και με Φασματοφωτομετρία Διάχυτης Ανάκλασης επιβεβαίωσαν το μεγαλύτερο μέγεθος των νανοσωματιδίων TiO₂ του υλικού STP-2 (5-10 nm). Σημαντική όμως είναι και η παρατήρηση ότι στο υλικό STP-2 υπάρχει αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό καλοσχηματισμένων κρυστάλλων TiO₂ συγκριτικά με το STP-4. Παρόλο λοιπόν που τα νανοσωματίδια TiO₂ στην περίπτωση του STP-2 έχουν μεγαλύτερο μέγεθος παρουσιάζουν αύξηση της φωτοκαταλυτικής τους δράσης η οποία ενισχύεται από την αυξημένη συγκέντρωσή τους. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία νανοσωματίδια TiO₂ αντίστοιχου μεγέθους με αυτά του STP-2, 6-7 nm, έχουν δείξει τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική δράση [245]. Επίσης, οι Shiba κ.α. παρατήρησαν ότι μεγαλύτερου μεγέθους νανοσωματίδια TiO₂ κρυσταλλικής δομής ανατάση παρουσιάζουν και τη μέγιστη φωτοκαταλυτική δράση [246].

Επιπλέον, η αυξημένη δραστηριότητα της φωτοκαταλυτικής δράσης των STP-2 και STP-4 επηρεάζεται και από τη δράση του οξαλικού οξέος ως *hole scavenger* [100, 102–104]. Όπως ήδη αναφέρθηκε στο Υποκεφάλαιο 5.3 τα οξαλικά ιόντα χαρακτηρίζονται ως δραστικοί ενεργοί υποκατάστατες, οι οποίοι σε χαμηλές τιμές pH προσροφώνται ισχυρά στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων TiO₂. Επιπρόσθετα, η σημαντική συνεισφορά των οξαλικών ιόντων στη

φωτοκαταλυτική διαδικασία έγκειται και στην ικανότητά τους να αντιδρούν με τις δημιουργούμενες οπές h⁺ και να παράγουν CO₂^{•-} σύμφωνα με την χημική αντίδραση (6.2):



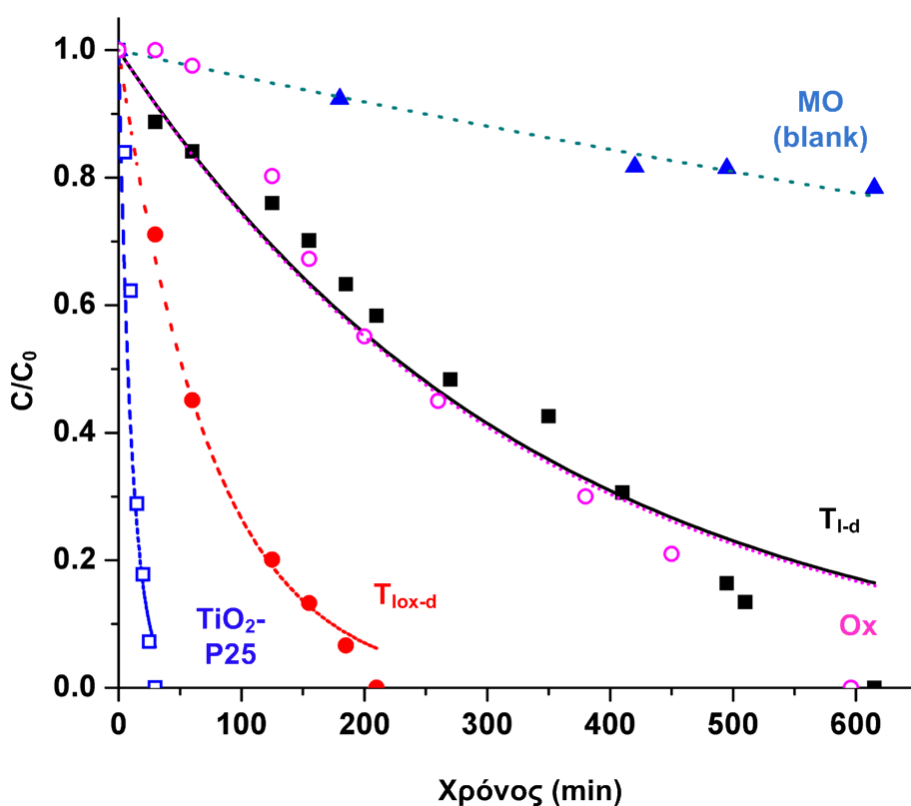
Οι παραγόμενες ρίζες CO₂^{•-} έχουν την ικανότητα είτε να αποσυνθέτουν άμεσα τις οργανικές ουσίες είτε αντιδρώντας με το O₂ να παράγουν O₂^{•-} / HO₂[•], οι οποίες με τη σειρά τους να ενισχύουν τη φωτοκαταλυτική διαδικασία [100, 102–104]. Η δέσμευση των δημιουργούμενων οπών επιτρέπει στα e⁻ σε συνεργασία με τις CO₂^{•-} τελικά να διασπούν το MO. Μελέτες έχουν δείξει ενισχυμένη φωτοκαταλυτική διάσπαση του MO από TiO₂ παρουσία EDTA, το οποίο είναι ένας επίσης ισχυρός δισχιδής υποκατάστατης [247].

Με σκοπό να τεκμηριωθεί πλήρως η συνεισφορά του O_x στη φωτοκαταλυτική δράση των νανοςύνθετων υλικών, εκτιμήθηκε η φωτοκαταλυτική διάσπαση του MO από νανოსωματίδια TiO₂, συντεθειμένα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρουσίας και μη O_x. Για λόγους σύγκρισης και επιβεβαίωσης των φωτοκαταλυτικών αποτελεσμάτων, μελετήθηκε και η αποικοδόμηση του MO παρουσία μόνο οξαλικού οξέος. Στο Σχήμα 6.23 και στον Πίνακα 6.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του MO, κάτω από UV ακτινοβολία, των συστημάτων TiO₂, όπως περιγράφηκαν στο Υποκεφάλαιο 4.3.2,: (α) TiO₂-P25 (δείγμα αναφοράς) (β) TiO₂ (T_{l-d}) προερχόμενο από την υδρόλυση του τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου σε συνθήκες περιβάλλοντος και (γ) το T_{l-d} παρουσία οξαλικού οξέος (T_{lox-d}). Επίσης, για λόγους σύγκρισης εξετάστηκαν και η φωτοχημική διάσπαση του MO αλλά και η αποικοδόμηση του MO παρουσία μόνο του οξαλικού οξέος.

Στον Πίνακα 6.5 φαίνονται οι προκύπτουσες τιμές των σταθερών ταχύτητας των ψευδο-πρώτης τάξης φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων και όπως ήταν αναμενόμενο TiO₂-P25, το οποίο είναι το κρυσταλλικό TiO₂ παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σταθερά ταχύτητας (73 10⁻³ min⁻¹). Το T_{l-d} κολλοειδές διάλυμα φαίνεται ότι φωτοκαταλύει με μικρότερο ρυθμό την διάσπαση του MO (2.9 10⁻³ min⁻¹), επιβεβαιώνοντας και την περιορισμένη φωτοκαταλυτική του δράση. Εντούτοις, τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής δράσης του T_{lox-d} επιβεβαιώνουν τη συνεισφορά του O_x αφού η σταθερά της ταχύτητας (13 10⁻³ min⁻¹) αυξάνεται συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές

των T_{I-d} του υδατικού διαλύματος Οx. Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύουν την τεκμηρίωση της συνεισφορά του Οx στη φωτοκαταλυτική δράση των νανოსύνθετων υλικών.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το νανοϋλικό STP-4, το οποίο περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα οξαλικού οξέος παρουσιάζει μικρότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα συγκριτικά με το STP-2. Αυτό το αποτέλεσμα αποδεικνύει ότι η κύρια φωτοκαταλυτική δράση του STP-2 προέρχεται από τα ανεξάρτητα και ενσωματωμένα στο πυριτικό δίκτυο, νανოსωματιδία TiO₂ κρυσταλλικής δομής ανατάση.



Σχήμα 6.23: Φωτοκαταλυτική διάσπαση του MO από: TiO₂-P25 (μπλε), T_{Iox-d} (κόκκινο), Ox (ροζ) T_{I-d} (μαύρο) και MO-blank (πράσινο) υπό UV ακτινοβολία. Οι καμπύλες προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε ψευδο-πρώτης τάξης αντίδρασης.

Πίνακας 6.5: Σταθερές ταχυτήτων φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων ψευδό-πρώτης τάξεως (k) και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης (r^2) της διάσπασης του MO των συστημάτων TiO₂.

TiO ₂ συνθέσεις	k (10^{-3} min^{-1})	r^2
TiO ₂ -P25	73	0.93
T _{iox} -d	13	0.99
Ox	2.9	0.94
T _I -d	2.9	0.95
MO (blank)	0.4	0.98

7^ο Κεφάλαιο

*Εφαρμογή και αποτίμηση των
νανοϋλικών ως προστατευτικά
δομικών υλικών*

Εφαρμογή και αποτίμηση των νανοϋλικών ως προστατευτικά δομικών υλικών

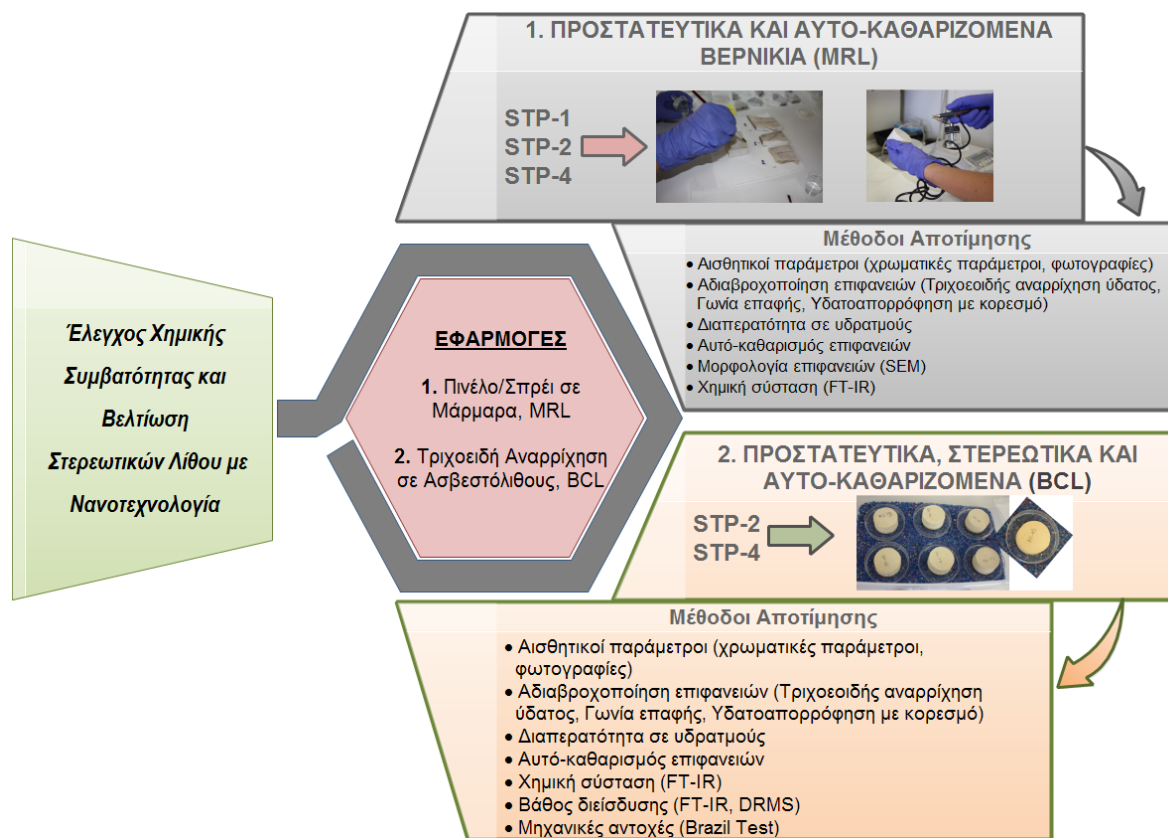
7.1 Εισαγωγή

Τα νανοςύνθετα υλικά $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PDMS}$ τα οποία συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν ως προς τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά εφαρμόστηκαν σε δομικά υλικά με σκοπό την αποτίμησή τους ως προστατευτικά και στερεωτικά υλικά. Τα τρία νανοϋλικά STP-1, STP-2 και STP-4 αξιολογήθηκαν ως προς την προστασία και τον αυτό-καθαρισμό ελληνικών μάρμαρων Θάσου, Καβάλας και Νάξου (*Marble*, MRL). Επίσης, τα STP-2 και STP-4 ελέγχθηκαν ως προς την προστασία αλλά και την στερεωτική τους ικανότητα σε βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους της περιοχής Αλφά Ρεθύμνου Κρήτης (*Bioclastic limestone*, BCL).

Η αξιολόγηση των νανοϋλικών ως προηγμένα υλικά στερέωσης και προστασίας πραγματοποιήθηκε με ελέγχους που αφορούσαν:

- (α) στην αδιαβροχοποίηση των επιφανειών,
- (β) στις χρωματικές αλλαγές των επιφανειών,
- (γ) στη διέλευση των υδρατμών ώστε να μην εγκλωβίζεται υγρασία στο εσωτερικό των δομικών υλικών και
- (δ) στον αυτό-καθαρισμό των επιφανειών.

Στα Υποκεφάλαια 7.2 έως 7.3.2, παρουσιάζονται οι τρόποι εφαρμογής των νανοϋλικών στα δομικά υλικά και τα αποτελέσματα της αποτίμησης τους ως καινοτόμα προστατευτικά και αυτό-καθαριζόμενα υλικά νανοτεχνολογίας. Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζονται οι εφαρμογές των νανοϋλικών που πραγματοποιήθηκαν καθώς και οι μέθοδοι αποτίμησης των ιδιοτήτων τους.



Σχήμα 7.1: Σχηματική αναπαράσταση εφαρμογών νανοϋλικών και μεθόδων αποτίμησής τους.

7.2 Εφαρμογή των νανοϋλικών $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PDMS}$ σε δομικά υλικά

Αρχικά, τα συντεθειμένα νανοςύνθετα υλικά, STP-1, STP-2 και STP-4, εφαρμόστηκαν όπως ήδη αναφέρθηκε σε διαμορφωμένα δοκίμια μαρμάρων (MRL), με τη βοήθεια πινέλου, με σκοπό την αποτίμησή τους ως προστατευτικά και αυτό-καθαριζόμενα υλικά. Στη συνέχεια, τα νανοϋλικά STP-2 και STP-4, τα οποία παρουσιάζουν και τις βέλτιστες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες, εφαρμόστηκαν ως στερεωτικά και αυτό-καθαριζόμενα υλικά σε βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους (BCL) μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης.

7.2.1 Προστασία και αυτό-καθαρισμός μαρμάρων με: STP-1, STP-2 και STP-4

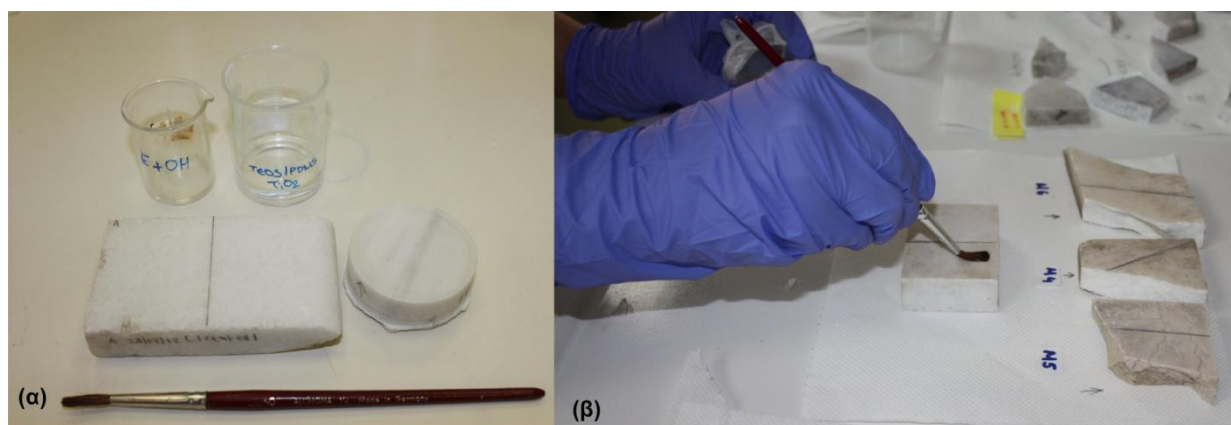
Ως προστατευτικά και αυτό-καθαριζόμενα νανοϋλικά μαρμάρων εφαρμόστηκαν και τα τρία νανοϋλικά, STP-1, STP-2 και STP-4, με τη βοήθεια πινέλου, σε επαρκή και κατάλληλα διαμορφωμένα δοκίμια μαρμάρων (κυλινδρικά, ορθογώνια και τετράγωνα) όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.2. Τα κυλινδρικά δοκίμια είχαν διάμετρο 5 cm και ύψος 2 cm, τα τετράγωνα ήταν 4 x 4 cm και τα ορθογώνια 10 x 5 x 3 cm. Επίσης, εφαρμόστηκαν σε μικρά και λεπτά κομμάτια μαρμάρων με σκοπό να μελετηθούν οι επιφάνειές τους με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM). Το νανοϋλικό STP-1 εφαρμόστηκε σε ελληνικά μάρμαρα Διονύσου-Θάσου, ενώ τα STP-2 και STP-4 εφαρμόστηκαν σε μάρμαρο Νάξου.



Σχήμα 7.2: Ενδεικτική φωτογραφία κατάλληλα διαμορφωμένων δοκιμίων μαρμάρων προς εφαρμογή των νανοϋλικών και μάρμαρα με επεξεργασμένα τη μισή τους επιφάνεια.

Η διαδικασία της εφαρμογής των νανোসύνθετων προστατευτικών υλικών που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: αρχικά τα διαμορφωμένα δοκίμια μαρμάρων πλύθηκαν με απιονισμένο νερό και μπήκαν στο φούρνο, στους 100 °C, για 24 h ούτως ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Έπειτα, τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα μέχρι να αποκτήσουν

θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εν συνεχεία, άρχισε η εφαρμογή των νανοσύνθετων υλικών πάνω στις επιφάνειες των μαρμάρων, με τη χρήση πινέλου, αφού τα δοκίμια είχαν ζυγιστεί και εμποτιστεί με EtOH έτσι ώστε να διευκολυνθεί η διαδικασία εφαρμογής των νανοϋλικών. Στο Σχήμα 7.3 φαίνονται οι φωτογραφίες των μαρμάρων και η διαδικασία εφαρμογής των νανοϋλικών. Το νανοϋλικό STP-1 λόγω της περιορισμένης φωτοκαταλυτικής του δράσης, εφαρμόστηκε σε δύο στρώσεις πάνω στην επιφάνεια του μαρμάρου ενώ τα άλλα δύο υλικά, STP-2 και STP-4, από μία στρώση το κάθε ένα.



Σχήμα 7.3: (α) Προετοιμασία εφαρμογής των προστατευτικών υλικών και (β) εφαρμογή των υλικών με πινέλο.

Τα επεξεργασμένα με τα νανοϋλικά δοκίμια αφέθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος με σκοπό την ολοκλήρωση των χημικών αντιδράσεων και την εξάτμιση των διαλυτών. Για αυτόν τον λόγο τα δοκίμια ζυγίζονταν συστηματικά μέχρι τη σταθεροποίηση του βάρους τους (± 0.001 g). Τέλος, ακολούθησε η αποτίμηση των νανοϋλικών ως προστατευτικά και αυτό-καθαριζόμενα υλικά μετά από την σύγκριση ιδιοτήτων επεξεργασμένων και μη δοκιμίων.

Ταυτόχρονα τα νανοσύνθετα υλικά εφαρμόστηκαν και σε διαβρωμένα, λόγω ανάπτυξης μικροοργανισμών, μάρμαρα για έλεγχο αντιβακτηριδιακής δράσης τους. Πριν την εφαρμογή των νανοϋλικών πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση των μικροοργανισμών

του μαρμάρου με τη βοήθεια API tets. Στο Παράρτημα (Π.2) παρουσιάζεται η διαδικασία ταυτοποίησης των μικροοργανισμών.

Η αποτίμηση των νανοϋλικών ως προστατευτικά-αδιαβροχοποιητικά υλικά περιλαμβάνει έλεγχο: (α) των χρωματικών παραμέτρων, (β) της υδροφοβίωσης των επιφανειών, (γ) της διαπερατότητας των μαρμάρων στους υδρατμών, (δ) των επεξεργασμένων επιφανειών (SEM, FT-IR). Τέλος, ο έλεγχος αυτό-καθαρισμού των επιφανειών πραγματοποιήθηκε με κατάλληλες δοκιμές, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία. Στο Υποκεφάλαιο 4.4 παρουσιάστηκαν αναλυτικά οι τεχνικές αξιολόγησης που θα ακολουθήθηκαν.

7.2.2 Στερέωση και αυτό-καθαρισμός ασβεστόλιθων με: STP-2 και STP-4

Τα νανοϋλικά STP-2 και STP-4 τα οποία εμφανίζουν τις βέλτιστες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες εφαρμόστηκαν και εκτιμήθηκαν και ως στερεωτικά υλικά με ταυτόχρονη δυνατότητα αυτό-καθαρισμού βιοκλαστικών ασβεστόλιθων (BCL). Ο συνδυασμός της στερέωσης με ταυτόχρονη προστασία και αυτό-καθαρισμό αφορά στα καινοτόμα υλικά δόμησης. Για την εφαρμογή των νανοςύνθετων υλικών STP-2 και STP-4 διαμορφώθηκαν κατάλληλα κυλινδρικά δοκίμια ασβεστόλιθων, διαμέτρου 5 cm και ύψους 3 cm (Σχήμα 7.4).

Τα δοκίμια αφού πλύθηκαν με απιονισμένο νερό, μπήκαν στον φούρνο στους 100 °C για 24 h ούτως ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Η εφαρμογή των νανοϋλικών πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της τριχοειδούς αναρριχήσεως. Πιο συγκεκριμένα, τα δοκίμια τοποθετούνταν σε πλαστικά ξεχωριστά δοχεία και αρχικά ποσότητα των νανοϋλικών εισαγόταν μέχρι ύψους 0.5 cm. Στη συνέχεια προστίθεντο ανά χρονικά διαστήματα νανοϋλικό ούτως ώστε να διατηρείται σταθερό το ύψος. Η προσθήκη ολοκληρωνόταν όταν σταματούσε η απορρόφηση υλικού μέσω της τριχοειδούς αναρριχήσεως από το εκάστοτε δοκίμιο.



Σχήμα 7.4: Ενδεικτικές φωτογραφίες διαμορφωμένων δοκιμίων βιοκλαστικού ασβεστόλιθου (BCL) προς εφαρμογή των νανοϋλικών καθώς και των επεξεργασμένων επιφανειών τους.

Στο Σχήμα 7.5 παρουσιάζονται τα νανοϋλικά τα οποία εφαρμόστηκαν στους βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους καθώς και φωτογραφία από την διαδικασία εφαρμογής των στερεωτικών νανοϋλικών.



Σχήμα 7.5: Φωτογραφίες: (α), (β) των νανοϋλικών που εφαρμόστηκαν σε μορφή διαλυμάτων και τα πηκτώματα αυτών και (γ) από την εφαρμογή του υλικού STP-4 μέσω της διαδικασίας της τριχοειδούς αναρρίχησης.

Η αποτίμηση των νανοϋλικών ως προστατευτικά-στερεωτικά υλικά ασβεστιτικών δομικών υλικών αρχικά περιλαμβάνει αρχικά έλεγχο: (α) των χρωματικών παραμέτρων, (β) της υδροφοβίωσης των επιφανειών, (γ) της διαπερατότητας των δοκιμών στους υδρατμούς. Επίσης, εξετάστηκαν οι αλλαγές των μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμών σε συνδυασμό με τον έλεγχο του βάθους διείσδυσης των νανοςύνθετων υλικών στο εσωτερικό των δομικών υλικών (FTIR-DRMS). Τέλος, ο έλεγχος αυτό-καθαρισμού των επιφανειών πραγματοποιήθηκε με κατάλληλες δοκιμές, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία. Στο Υποκεφάλαιο 4.4 παρουσιάστηκαν αναλυτικά οι τεχνικές αξιολόγησης που ακολουθήθηκαν.

7.3 Αποτίμησης προστατευτικών και στερεωτικών νανοϋλικών: SiO₂-TiO₂-PDMS

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα αποτίμησης των νανοςύνθετων υλικών ως προστατευτικά-αυτό-καθαριζόμενα υλικά μαρμάρων, αλλά και ως προστατευτικά-στερεωτικά-αυτό-καθαριζόμενα υλικά βιοκλαστικών ασβεστόλιθων. Ως προστατευτικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν και τα τρία νανοςύνθετα υλικά STP-1, STP-2 και STP-4, ενώ ως στερεωτικά χρησιμοποιήθηκαν μόνο τα δύο από αυτά (STP-2 και STP-4), λόγω της αυξημένης φωτοκαταλυτικής τους δράσης.

Για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας των νανοςύνθετων υλικών ως προστατευτικά και στερεωτικά υλικά εξετάστηκαν αρχικά η αδιαβροχοποίηση των επιφανειών μέσω της μέτρησης της σχηματιζόμενης γωνίας επαφής της σταγόνας νερού πάνω στις επιφάνειες αλλά και μέσω της εκτίμησης απορρόφησης νερού με τριχοειδή αναρρίχηση. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ο απαιτούμενος έλεγχος της διαπερατότητας των υδρατμών δια μέσου των κατεργασμένων δομικών υλικών, προς αποφυγή εγκλωβισμού της υγρασίας στο εσωτερικό τους. Επίσης, εξετάστηκαν οι αλλαγές των χρωματικών παραμέτρων των επιφανειών μετά την εφαρμογή των νανοϋλικών. Στην περίπτωση της εφαρμογής των νανοςύνθετων υλικών ως στερεωτικά υλικά εξετάστηκαν και οι αλλαγές των μηχανικών αντοχών των ασβεστολιθικών δοκιμών. Επίσης, προσδιορίστηκε το βάθος διείσδυσης των

νανοϋλικών με συνδυασμό του έλεγχου της αντίστασης στη μικροδιάτρησης (Micro-Drilling Resistance) και της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FT-IR). Τέλος, όλες οι επιφάνειες μαρμάρων και ασβεστόλιθων εξετάστηκαν ως προς την ικανότητά τους για αυτό-καθαρισμό, με κατάλληλες δοκιμές, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία.

Η εφαρμογή των αναλυτικών τεχνικών και των μεθόδων που προαναφέρθηκαν πραγματοποιήθηκαν στα δοκίμια πριν και μετά την εφαρμογή των νανοϋλικών. Έτσι, η αποτίμηση των νανοσύνθετων επήλθε μετά από σύγκριση των αποτελεσμάτων.

7.3.1 Αποτελέσματα εφαρμογής νανοϋλικών σε μάρμαρα

Τα νανοσύνθετα υλικά STP-1, STP-2 και STP-4 τα οποία εφαρμόστηκαν ως προστατευτικά υλικά αξιολογήθηκαν ως προς την παρεχόμενη προστασία και αυτό-καθαρισμό στα μάρμαρα. Στις επόμενες παραγράφους παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής τους.

7.3.1.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων προστασίας μαρμάρων

Στους Πίνακες 7.1 και 7.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα φυσικών ιδιοτήτων κατεργασμένων δοκιμίων με STP-1 και STP-2 / STP-4 αντίστοιχα.

Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα εφαρμογής νανοϋλικού STP-1 σε μάρμαρα Θάσου.^α

		Μη επεξεργασμένο	Επεξεργασμένο με STP-1	% Διαφορά
Ξηρό βάρος ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)		-	0.658±0.138	-
ΔE^*		-	3.14±0.36	-
Γωνία επαφής (°)	0 sec	72.6 ±3.0	114.8±0.4	+58
	20 sec	59.9±2.7	111.3±0.8	+86
WCA ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}$)		0.1067±0.0088	0.0132±0.0067	-88
TWCA (%)		0.22±0.05	0.13±0.03	-41
WVP ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)		0.140±0.044	0.093±0.017	-34

^α Τα αποτελέσματα αφορούν τη μέση τιμή από πέντε δοκίμια. Συμπεριλαμβάνονται και οι τυπικές αποκλίσεις.

Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα εφαρμογής νανοϋλικών STP-2 και STP-4 σε μάρμαρα Νάξου.^β

		Μη επεξεργασμένο	Επεξεργασμένο με STP-2	Επεξεργασμένο με STP-4	% Διαφορά	
					STP-2	STP-4
Ξηρό βάρος ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)		-	0.4122±0.0115	0.4237 ±0.0418	-	-
ΔE^*		-	0.61 ±0.05	1.88 ±0.05	-	-
Γωνία επαφής, CA (°)	0 sec	56.2 ±3.0	104.3 ±2.0	95.4 ± 2.2	+86	+70
	20 sec	50.0±2.8	103.2±1.2	93.6± 1.6	+106	+87
WCA ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}$)		0.0485±0.0021	0.0059±0.0003	0.0096±0.0002	-88	-80
TWCA (%)		0.57±0.04	0.30±0.04	0.36±0.04	-47	-37
WVP ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)		0.0040±0.0003	0.0033±0.0004	0.0031±0.0002	-17	-22

^β Τα αποτελέσματα αφορούν τη μέση τιμή από πέντε δοκίμια. Συμπεριλαμβάνονται και οι τυπικές αποκλίσεις.

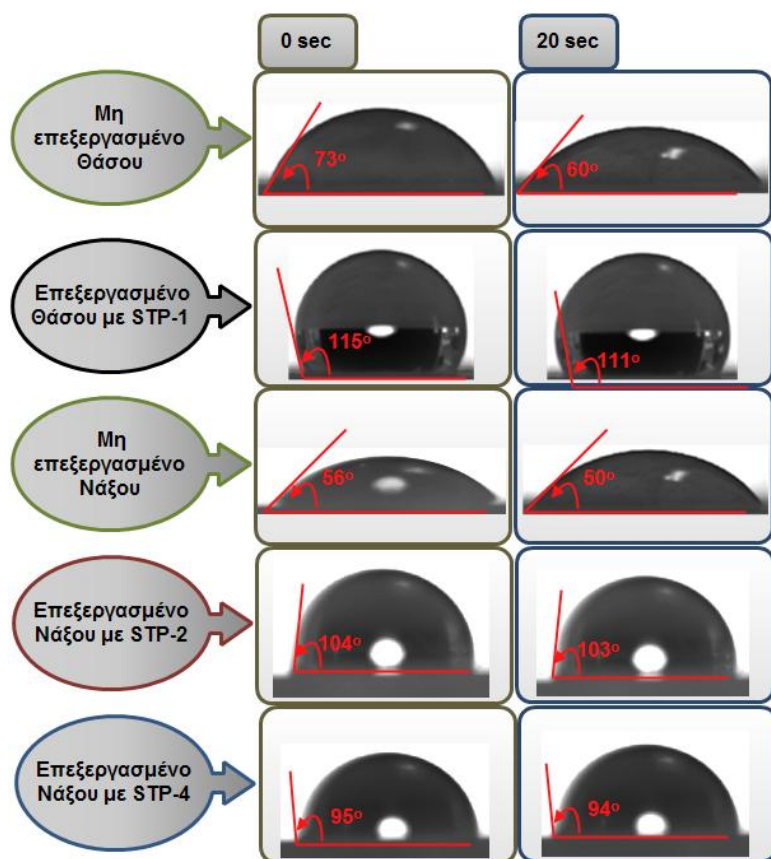
Η εφαρμογή των νανοςύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση πινέλου, όπου στην περίπτωση του υλικού STP-1 λόγω της περιορισμένης φωτοκαταλυτικής του δράσης εφαρμόστηκε και δεύτερη στρώση νανοϋλικού, αφού είχε σταθεροποιηθεί το βάρος του δοκιμίου μετά την πρώτη εφαρμογή. Εντούτοις, στην περίπτωση των STP-2 και STP-4 εφαρμόστηκε μόνο μία στρώση υλικού με πινέλο. Για τον λόγο αυτόν η εφαρμοζόμενη

ποσότητα του ξηρού βάρους του STP-1 είναι μεγαλύτερη, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 7.1 σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά των οποίων η μάζα κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα.

Στο Σχήμα 7.2 παρουσιάζονται φωτογραφίες δοκιμών μαρμάρων με τη μισή πλευρά τους επεξεργασμένη με τα εν λόγω διάφανα νανοϋλικά. Όπως γίνεται αντιληπτό από τις φωτογραφίες αυτές δεν παρατηρείται αλλαγή στο χρώμα με γυμνό οφθαλμό μεταξύ των δύο πλευρών. Επιπρόσθετα, στους Πίνακες 7.1 και 7.2 παρατίθενται και οι αλλαγές των χρωματικών παραμέτρων ΔE^* , λαμβανόμενες με χρωματόμετρο. Η διαφορά ΔE^* μετά την εφαρμογή του STP-1 είναι ίση με 3.14 ενώ οι αντίστοιχες τιμές των STP-2 και STP-4 είναι μικρότερες (0.61 και 1.88 αντίστοιχα). Η διαφορά αυτή δικαιολογείται από την διπλή εφαρμογή του STP-1 στην επιφάνεια των μαρμάρων. Όμως σε όλες τις περιπτώσεις οι χρωματικές αλλαγές των παραμέτρων βρίσκονται εντός του αποδεκτού ορίου, το οποίο για επεμβάσεις σε μνημεία είναι ίσο με 3. Οι αλλαγές με τιμές ΔE^* από 2 έως 3 δεν γίνονται αντιληπτές από τον ανθρώπινο οφθαλμό. Κατά συνέπεια η εφαρμογή των διάφανων νανοϋλικών STP-1, STP-2 και STP-4 δεν αλλοιώνει το χρώμα των επεξεργασμένων επιφανειών, αποδεικνύοντας την επιτυχία των συνθέσεων αυτών. Εδώ αξίζει να τονιστεί και η διαφορά με αντίστοιχα υλικά με νανοσωματίδια TiO_2 τα οποία δεν είναι διάφανα, εξαιτίας του χαρακτηριστικού άσπρου χρώματος των νανοσωματιδίων TiO_2 και τα οποία επιφέρουν έντονες χρωματικές αλλοιώσεις στα δομικά υλικά.

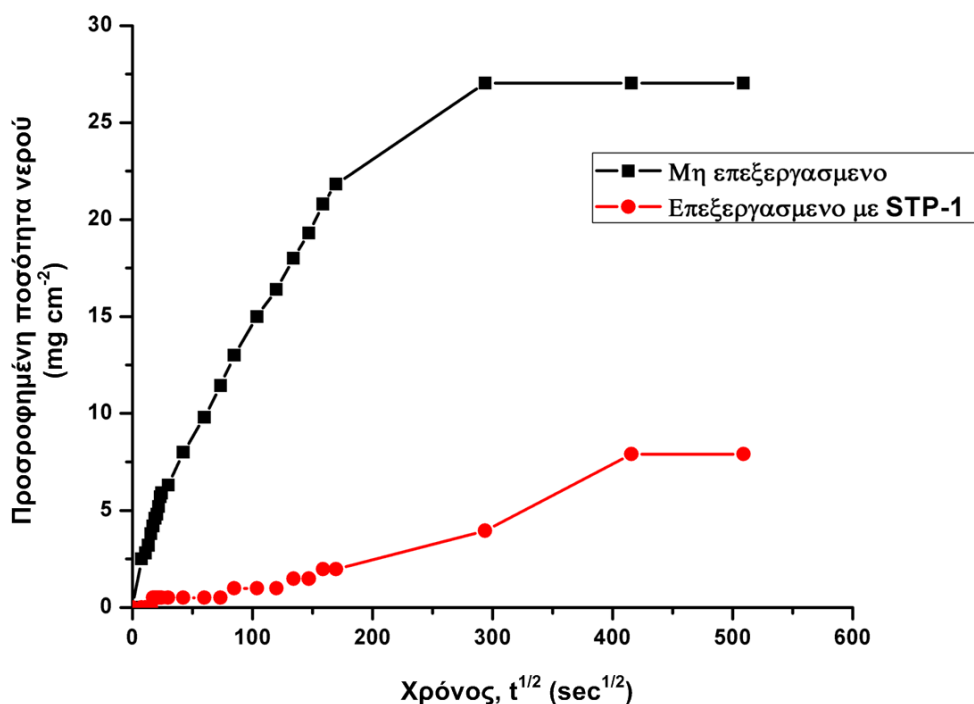
Η αδιαβροχοποίηση των επιφανειών μετά την εφαρμογή των νανοσύνθετων υλικών αξιολογήθηκε μέσω: (α) της μέτρησης των γωνιών επαφής μεταξύ σταγόνων νερού και επιφανειών και (β) της τριχοειδούς αναρριχήσεως του νερού. Οι λαμβανόμενες τιμές στατικών γωνιών επαφής (CA) των επεξεργασμένων μαρμάρων δείχνουν ότι οι επιφάνειες αποκτούν υδρόφοβο χαρακτήρα (μεγαλύτερες από 90°) και αντίσταση στην απορρόφηση του νερού (Πίνακες 7.1 και 7.2, Σχήμα 7.6). Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές των στατικών γωνιών επαφής ελήφθησαν σε χρόνους 0 sec και 20 sec. Στην περίπτωση του STP-1 η αύξηση γωνίας επαφής των επεξεργασμένων επιφανειών αρχίζει με 58% και φτάνει στα 86% μετά από 20 sec σε σχέση με τα μη επεξεργασμένο μάρμαρο Θάσου. Ενώ στις περιπτώσεις των STP-2 και STP-4 αρχίζει με 86 και 70% για 0 sec και φτάνει στα 106 και 87% στα 20 sec αντίστοιχα. Η υδροφοβικότητα των

επιφανειών αποδίδεται στην παρουσία του PDMS στα υβριδικά νανοσύνθετα υλικά. Το PDMS, το οποίο λόγω των μέθυλο ομάδων του παρουσιάζει χαμηλή επιφανειακή τάση και επηρεάζει την υδροφοβίωση των νανοϋλικών μειώνοντας την επιφανειακή τους τάση και αυξάνοντας την τραχύτητα τους. Η επερχόμενη αυτή τραχύτητα, όπως αναφέρθηκε, είναι χαρακτηριστικό αποτέλεσμα της ελαστικής συμπεριφοράς των αλυσίδων του PDMS των οποίων επέρχεται σημαντική συρρίκνωση κατά τη διάρκεια της ξήρανσης των νανοϋλικών [151, 214]. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα νανοϋλικά STP-2 και STP-4 αν και περιέχουν την ίδια ποσότητα PDMS, μεγαλύτερη υδροφοβικότητα επιφανειών παρατηρείται μετά την εφαρμογή του STP-2. Η διαφορά αυτή σχετίζεται άμεσα με τη μεγαλύτερη τραχύτητα του νανοϋλικού STP-2, όπως προέκυψε από τη μελέτη Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM, Σχήμα 6.18)



Σχήμα 7.6: Σχηματική αναπαράσταση σταγόνων νερού (CA) στις επεξεργασμένες και μη επιφάνειες μαρμάρων.

Η επιβεβαίωση της αποκτούμενης υδροφοβικότητας των επιφανειών έρχεται και μέσω των αποτελεσμάτων της τριχοειδούς αναρριχήσεως των επεξεργασμένων και μη μαρμάρων. Από τους Πίνακες 7.1 και 7.2, διακρίνεται η μείωση του συντελεστή τριχοειδούς αναρριχήσεως νερού (*Water Capillary Absorption, WCA*) κατά 88, 88 και 80% για τα STP-1, STP-2 και STP-4 αντίστοιχα. Επίσης, χαρακτηριστική είναι και η μείωση της συνολικής ποσότητας προσροφημένου νερού (*Total amount of Capillary Absorbed Water, TWCA*) όλων των επεξεργασμένων δοκιμών με τις τιμές να κυμαίνονται από 37 μέχρι και 47%. Στο Σχήμα 7.7 παρουσιάζονται ενδεικτικά δύο καμπύλες τριχοειδούς αναρριχήσεως μη επεξεργασμένου και επεξεργασμένου με STP-1 μαρμάρου Θάσου.

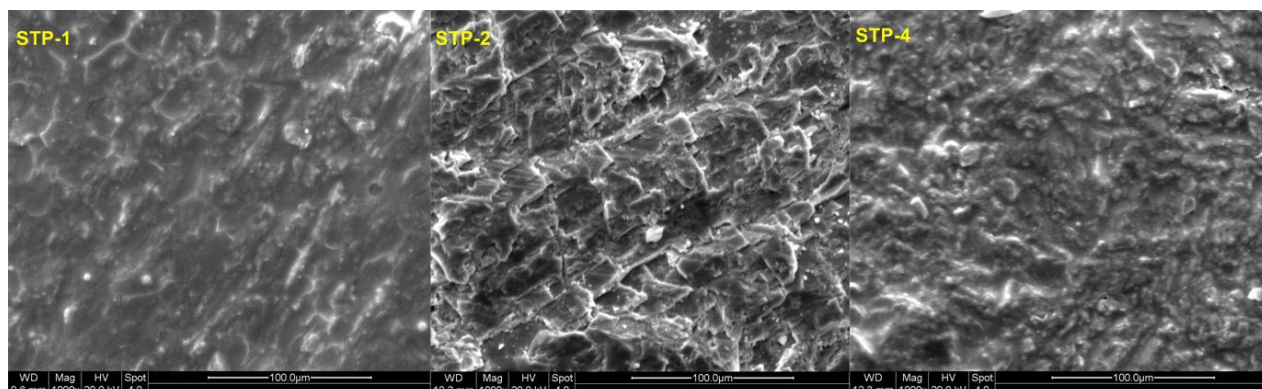


Σχήμα 7.7: Ενδεικτικό διάγραμμα τριχοειδούς αναρριχήσεως μη επεξεργασμένου και επεξεργασμένου μαρμάρου Θάσου με STP-1.

Τέλος, τα αποτελέσματα του ελέγχου της διαπερατότητας σε υδρατμούς (*Water Vapor Permeability, WVP*) έδειξαν ότι οι μειώσεις των συντελεστών μετά την εφαρμογή και των τριών

νανοϋλικών βρίσκονται εντός των αποδεκτών ορίων για επεμβάσεις μνημείων (έως 35%). Το STP-1 παρουσιάζει την μεγαλύτερη εκατοστιαία μείωση της διαπερατότητας (34%) ,λόγω της διπλής εφαρμογής του νανοϋλικού.

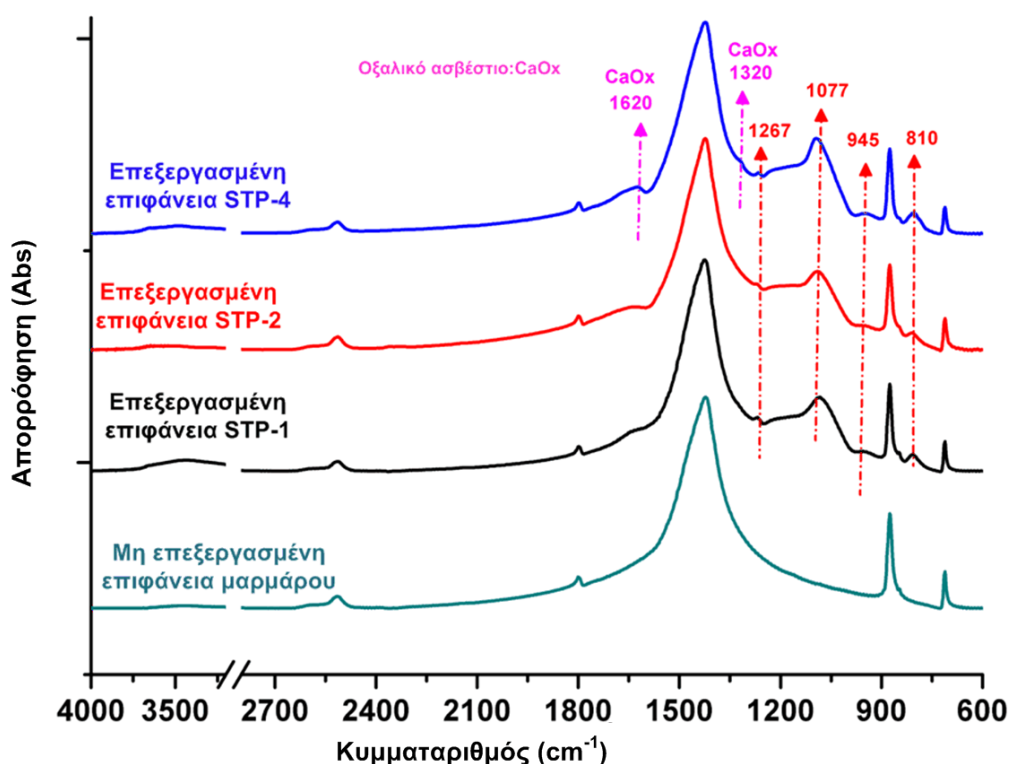
Στο Σχήμα 7.8 παρουσιάζονται οι μικροφωτογραφίες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) των επεξεργασμένων επιφανειών των μαρμάρων. Όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες SEM δεν διακρίνονται μικρορωγμές μετά την εφαρμογή των υλικών και την απομάκρυνση των διαλυτών. Η συνεκτική δομή των νανοσύνθετων *xerogel*, προερχόμενη από την παρουσία του οργανοσιλανίου PDMS και του Οξαλικού οξέος (DCCA) διατηρείται ακόμα και μετά την εφαρμογή τους στα δομικά υλικά.



Σχήμα 7.8: Μικροφωτογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) επεξεργασμένων επιφανειών με STP-1, STP-2 και STP-4.

Για τον έλεγχο της χημικής συμβατότητας μελετήθηκαν οι διεπιφάνειες των υλικών με τα υποστρώματα. Ειδικότερα, στο Σχήμα 7.9 φαίνονται τα φάσματα FT-IR μη επεξεργασμένων και επεξεργασμένων με τα νανοϋλικά επιφανειών, τα οποία επιβεβαιώνουν τη συμπύκνωση και τον συμπολυμερισμό των υβριδικών νανοσύνθετων. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στα 1267 cm^{-1} επιβεβαιώνει τον συμπολυμερισμό TEOS και PDMS, ενώ η κορυφή στα 1077 και 810 cm^{-1} αφορούν στους νέο-σχηματισμένους δεσμούς Si-O-Si προερχόμενους από την υδρόλυση του TEOS. Επίσης, η εντοπισμένη κορυφή στα 945 cm^{-1} οφείλεται τόσο στη πιθανή δημιουργία δεσμών Si-O-Si όσο και σε εναπομείναντες Si-OH ομάδες. Αξιοσημείωτη είναι η παρουσία νέο-σχηματισμένου οξαλικού ασβεστίου (Calcium oxalate, CaOx) στην επιφάνεια του

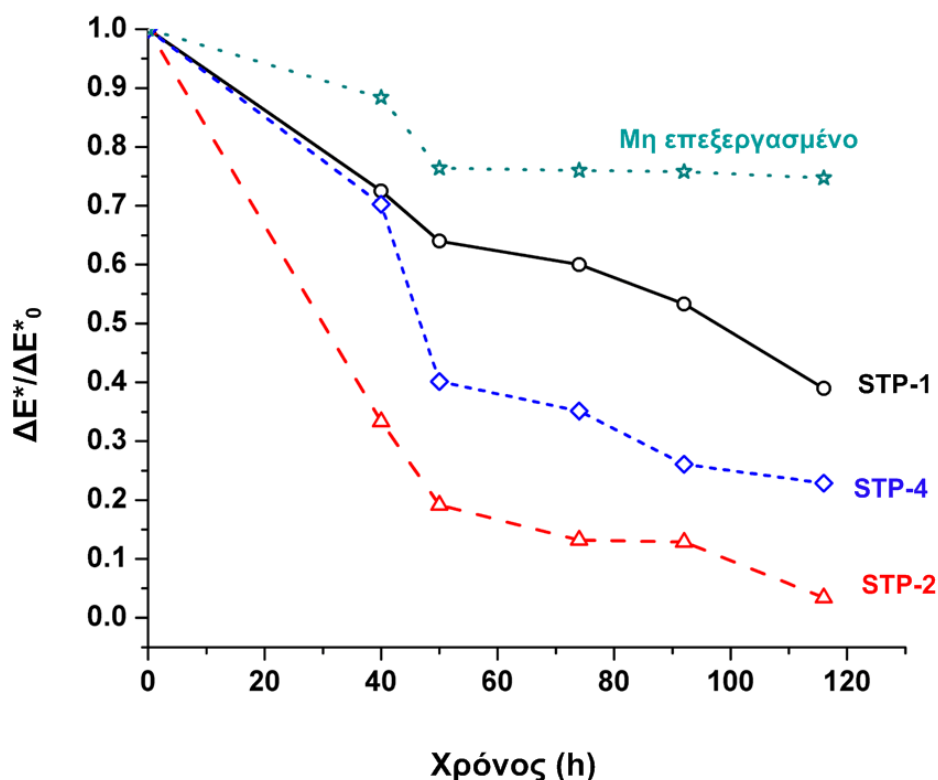
επεξεργασμένου με STP-4 (υλικό με την μεγαλύτερη ποσότητα οξαλικού οξέος) μαρμάρου. Η παρουσία του CaOx επιβεβαιώνεται από τις χαρακτηριστικές του κορυφές του στα 1618 και 1318 cm^{-1} , επιβεβαιώνοντας και την αντίδραση μεταξύ οξαλικού οξέος και ανθρακικού ασβεστίου [248]. Το νέο-σχηματισμένο οξαλικό ασβέστιο στην επιφάνεια των επεξεργασμένων δοκιμών, το οποίο είναι πιο σταθερό από το ανθρακικό ασβέστιο, μπορεί να παίξει προστατευτικό ρόλο απέναντι στην περιβαλλοντική ρύπανση. Χαρακτηριστικό επίσης είναι και το γεγονός ότι επιστρώματα οξαλικού ασβεστίου έχουν προσδιοριστεί σε καλοδιατηρημένες επιφάνειες μνημείων της Μεσογείου [249]. Τέλος, από τα φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας δεν ταυτοποιούνται άλλου είδους ανεπιθύμητων χημικών αντιδράσεων μεταξύ νανοϋλικών και μαρμάρων.



Σχήμα 7.9: FT-IR φάσματα μη επεξεργασμένου και επεξεργασμένου μαρμάρου με STP-1, STP-2 και STP-4.

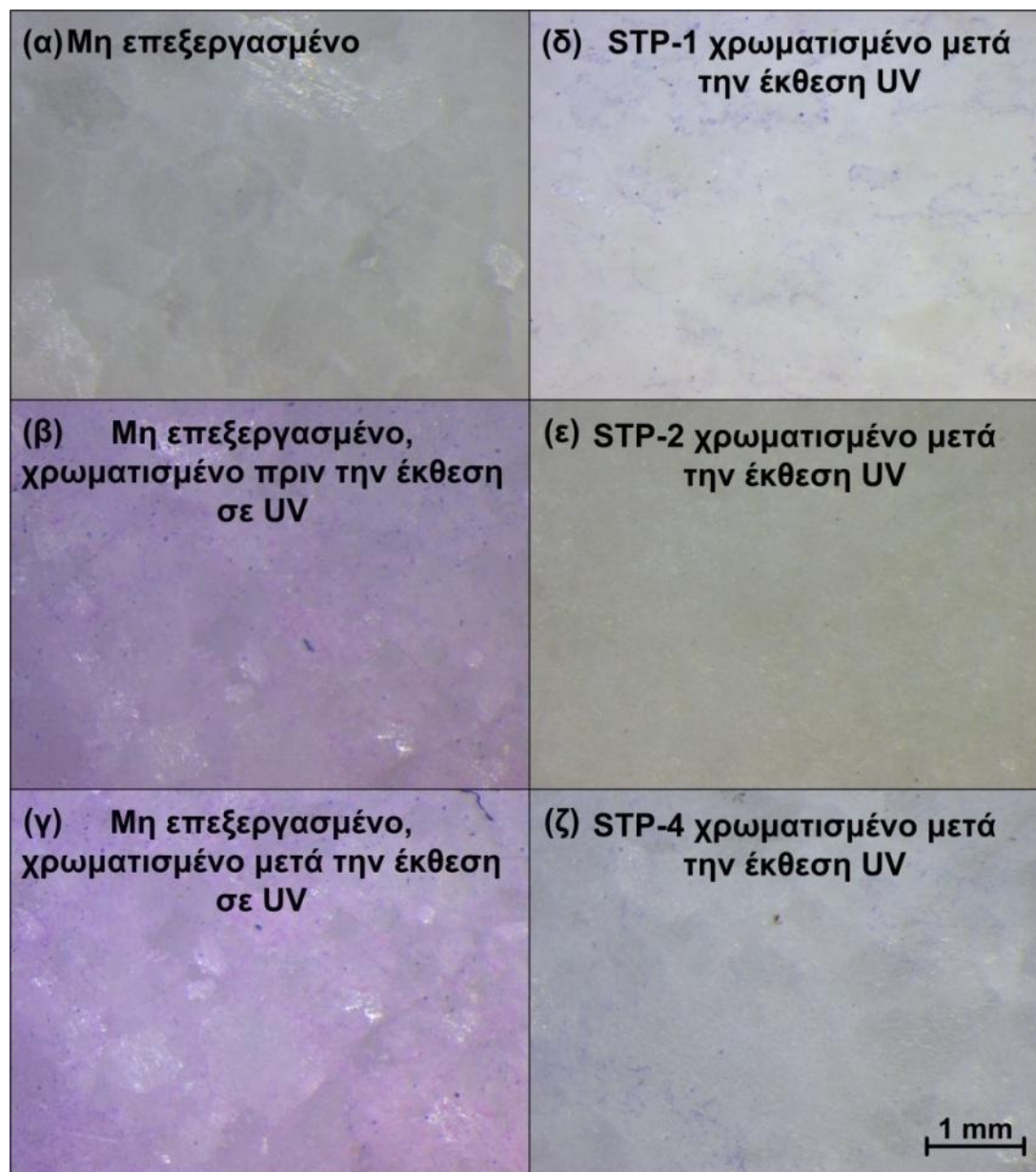
7.3.1.2 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων αυτό-καθαρισμού μαρμάρων

Μετά την αξιολόγηση των νανοϋλικών ως προστατευτικά υλικά ελέγχθηκε και η ικανότητά τους να προσφέρουν αυτό-καθαρισμό μετά από την εφαρμογή τους στις επιφάνειες μαρμάρων. Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιήθηκε με την έγχρωμη οργανική ουσία Μπλε του Μεθυλενίου, μιμούμενη τους οργανικούς ρύπους της ατμόσφαιρας, όπως περιγράφηκε στο Υποκεφάλαιο 4.4.5. Στο Σχήμα 7.10 παρουσιάζονται τα διαγράμματα τα οποία προέκυψαν από τον έλεγχο του αυτό-καθαρισμού των τριών νανοςύνθετων υλικών. Τα διαγράμματα αυτά αφορούν τον λόγο $\Delta E^*/\Delta E^*_0$ προς το χρόνο έκθεσης στην UV ακτινοβολία. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με εκείνα τα οποία ελήφθησαν κατά τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής δράσης των νανοϋλικών (Σχήμα 6.22). Στην περίπτωση του μη επεξεργασμένου μαρμάρου παρατηρείται αποσύνθεση του MB η οποία οφείλεται σε φωτοχημικό μηχανισμό [250]. Μικρότερη φωτοκαταλυτική δράση φαίνεται ότι δίνει η επεξεργασμένη επιφάνεια μαρμάρου με STP-1, η οποία συνδέεται με την απουσία ανεξάρτητων κρυστάλλων TiO_2 στο νανοϋλικό. Αυξημένη όμως φωτοκαταλυτική δράση απέναντι στην οργανική ουσία MB δείχνουν τα νανοϋλικά STP-2 και STP-4, η οποία όπως αναφέρθηκε και στο Υποκεφάλαιο 6.12, οφείλεται στην παρουσία των καλοσχηματισμένων ανεξάρτητων κρυστάλλων TiO_2 . Συγκρίνοντας όμως τη διάσπαση του MB από τα δύο αυτά νανοϋλικά, γίνεται αντιληπτό ότι μεγαλύτερη δραστικότητα δείχνει το STP-2, λόγω του κατά πολύ αυξημένου ποσοστού καλοσχηματισμένων κρυστάλλων ανατάση TiO_2 μεγαλύτερου μεγέθους συγκριτικά με εκείνους του STP-4, κάτι το οποίο τεκμηριώθηκε πλήρως από την ανάλυση με TEM.

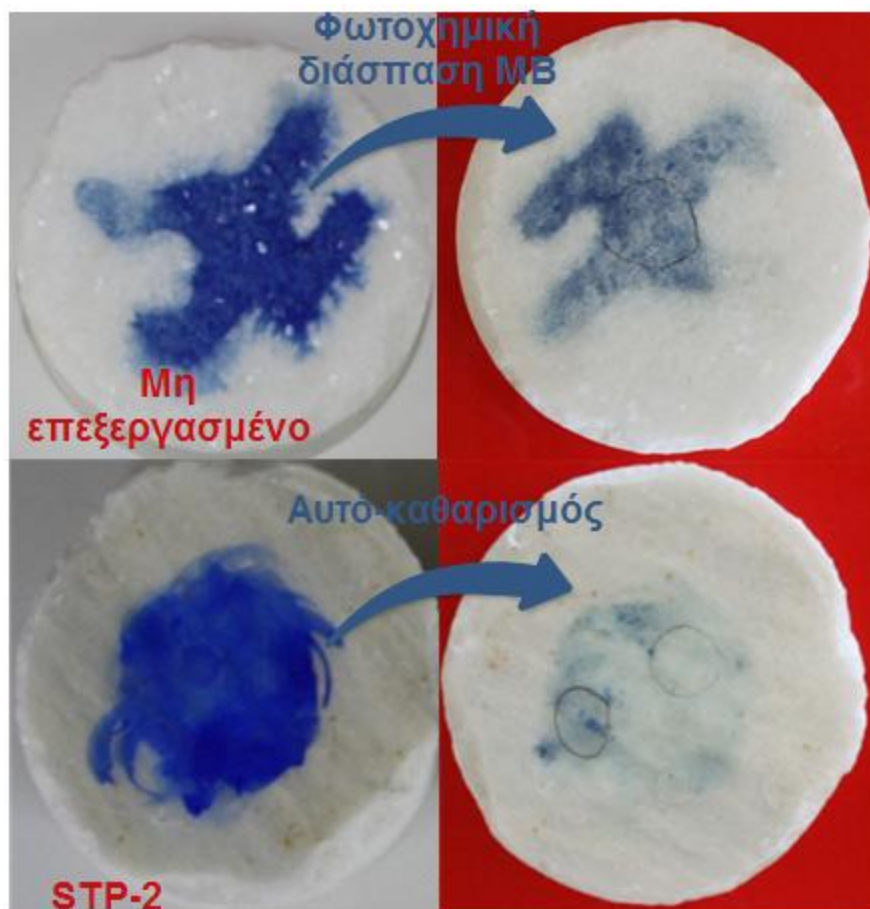


Σχήμα 7.10: Εκτίμηση του αυτό-καθαρισμού μέσω της διάσπασης του MB μετά την εφαρμογή τους σε επιφάνειες των μαρμάρων.

Επιπρόσθετα, στο Σχήμα 7.11 παρατίθενται φωτογραφίες οι οποίες ελήφθησαν με οπτικό μικροσκόπιο κατά τη διάρκεια της του αυτό-καθαρισμού των επιφανειών. Πιο συγκεκριμένα, οι φωτογραφίες αυτές αφορούν τις επεξεργασμένες και χρωματισμένες με MB επιφάνειες μαρμάρων, πριν και μετά την έκθεση 116 ωρών σε UV ακτινοβολία, καθώς επίσης και μη επεξεργασμένες επιφάνειες για την άμεση σύγκριση. Η μέγιστη φωτοκαταλυτική δράση του STP-2 επιβεβαιώνεται και μέσω αυτών των φωτογραφιών. Στην περίπτωση του επεξεργασμένου δοκιμίου με STP-2 είναι ορατή η απομάκρυνση του έντονου χρώματος του MB (Σχήμα 7.11ε). Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν την ικανότητα των καινοτόμων νανοςύνθετων να δρουν ως αυτό-καθαριζόμενα υλικά. Τέλος, στο Σχήμα 7.12 παρουσιάζονται μακροσκοπικές φωτογραφίες αυτό-καθαρισμού, επεξεργασμένης επιφάνειας με STP-2.



Σχήμα 7.11: Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου χρωματισμένων επιφανειών επεξεργασμένων και μη μαρμάρων πριν και μετά την έκθεση 116 h σε UV ακτινοβολία.



Σχήμα 7.12: Μακροσκοπικές φωτογραφίες χρωματισμένων επιφανειών επεξεργασμένων (STP-2) και μη μαρμάρων πριν και μετά την έκθεση σε UV ακτινοβολία.

Οι μικροοργανισμοί οι οποίοι ταυτοποιήθηκαν στα διαβρωμένα μάρμαρα, ανήκουν, σύμφωνα με τα API tests, στις κατηγορίες:

- *Klebsiella pneumonia*
- *Pasteurella pneumotropica*
- *Burkholderia cepacia* (*Pseudomonas*)
- *Spingomonas*

Στο Σχήμα 7.13 φαίνεται ο αυτό-καθαρισμός διαβρωμένων μαρμάρων μετά την εφαρμογή του νανοςύνθετου υλικού STP-1 και την έκθεσή του σε UV ακτινοβολία.



Σχήμα 7.13: Αυτό-καθαρισμός διαβρωμένων μαρμάρων, μετά την εφαρμογή του STP-1.

7.3.2 Αποτελέσματα εφαρμογής νανοϋλικών σε ασβεστόλιθους

Εν συνεχεία, αποτιμήθηκε η δραστικότητα των STP-2 και STP-4 νανοςύνθετων υλικών ως προς την αδιαβροχοποίηση με ταυτόχρονη στερέωση ασβεστόλιθων αλλά και τον αυτό-καθαρισμό των επιφανειών τους. Αρχικά, εξετάστηκε η επερχόμενη υδροφοβικότητα των επιφανειών με διασφάλιση τη διαπνοής των δομικών υλικών και τη μη αλλοίωσης χρωματικών παραμέτρων. Η στερέωση των δομικών λίθων ελέγχθηκε μέσω της εκτίμησης των μηχανικών αντοχών, ενώ εξετάστηκε και το βάθος διείσδυσης των εν λόγω υλικών. Τέλος, μελετήθηκε η ικανότητα του αυτό-καθαρισμού των επιφανειών μετά από την εφαρμογή των νανοϋλικών.

7.3.2.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων προστασίας και στερέωσης ασβεστόλιθων

Η αποτίμηση των δύο καινοτόμων νανοϋλικών (STP-2 και STP-4) ως προστατευτικά και στερεωτικά υλικά ασβεστόλιθων περιλαμβάνει έλεγχο των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και μηχανικών αντοχών. Στον Πίνακα 7.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και μηχανικών ιδιοτήτων πριν και μετά από την εφαρμογή

των δύο καινοτόμων νανοϋλικών (STP-2 και STP-4). Από τον Πίνακα 7.3 φαίνεται ότι η εφαρμοζόμενη ποσότητα των δύο υλικών στους λίθους κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα.

Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα εφαρμογής νανοϋλικών STP-2 και STP-4 σε ασβεστόλιθους.^Υ

Δείγμα	Μη επεξεργασμένο	Επεξεργασμένο STP-2	Επεξεργασμένο STP-4
Ξηρό βάρος υλικού % w/w	-	2.21 (±0.17)	1.96 (±0.19)
g cm ⁻²	-	0.112 (± 0.007)	0.097 (± 0.009)
ΔΕ*	-	0.89(±0.05)	0.65(±0.03)
0 sec	21.80(±1.18)	68.25 (±2.43)	77.00 (±1.23)
20 sec	-	62.55 (±1.59)	55.55 (±1.62)
300 sec	-	46.82(±1.20)	42.30 (±1.34)
600 sec	-	35.18 (±1.83)	28.03 (±1.22)
1200 sec	-	14.88 (±1.94)	20.26 (±1.67)
WCA (g cm ⁻² s ^{-1/2})	0.0134 (±0.0009)	0.00063 (±0.00007)	0.00038(±0.00003)
TWCA (%)	13.43 (±0.23)	2.99 (±0.28)	2.18 (±0.56)
Κορεσμός σε νερό (%)	13.09 (±0.46)	9.03 (±0.76)	9.52 (±0.56)
WVP (g cm ⁻² ·h ⁻¹)	0.0011 (±0.0001)	0.0010 (±0.0001)	0.0010 (±0.0001)
Μηχανικές αντοχές (MPa)	2.81 (±0.12)	3.43 (±0.58)	3.44 (±0.38)

^Υ Τα αποτελέσματα αφορούν τη μέση τιμή από πέντε δοκίμια. Συμπεριλαμβάνονται και οι τυπικές αποκλίσεις.

Η αδιαβροχοποίηση των επιφανειών των ασβεστόλιθων μετά την εφαρμογή των νανοςύνθετων υλικών αξιολογήθηκε μέσω: (α) της μέτρησης των γωνιών επαφής μεταξύ σταγόνων νερού και επιφανειών, (β) της τριχοειδούς αναρρίχησης του νερού και (γ) της υδατοαπορρόφησης με κορεσμό. Στον Πίνακα 7.3 και στο Σχήμα 7.14 φαίνονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις των στατικών γωνιών επαφής των επεξεργασμένων και μη

δοκιμίων. Η αύξηση των γωνιών από 21.80° στις 68.25 και 77.00° αντίστοιχα για STP-2 και STP-4, δείχνει ότι οι επεξεργασμένες επιφάνειες εμφανίζουν αδιαβροχοποίηση και αντίσταση στην απορρόφηση του νερού. Η υδροφοβικότητα των επιφανειών οφείλεται, όπως ήδη αναφέρθηκε, στην ενσωμάτωση του PDMS εντός του πυριτικού δικτύου. Το PDMS, το οποίο λόγω των μέθυλο ομάδων του παρουσιάζει χαμηλή επιφανειακή τάση, επηρεάζει δε την υδροφοβίωση των νανοϋλικών μειώνοντας την επιφανειακή τους τάση και αυξάνοντας την τραχύτητα τους. Η επερχόμενη αυτή τραχύτητα, όπως αναφέρθηκε, είναι χαρακτηριστικό αποτέλεσμα της ελαστικής συμπεριφοράς των αλυσίδων του PDMS των οποίων επέρχεται σημαντική συρρίκνωση κατά τη διάρκεια της ξήρανσης των νανοϋλικών. Συγκρίνοντας τις τιμές των στατικών γωνιών επαφής των επεξεργασμένων επιφανειών με τα δύο διαφορετικά υλικά φαίνεται ότι μεγαλύτερες τιμές ελήφθησαν στην περίπτωση του STP-4. Χαρακτηριστική επίσης είναι και η διατήρηση της σταγόνας στην επιφάνεια ακόμα και μετά την πάροδο 1200 sec.

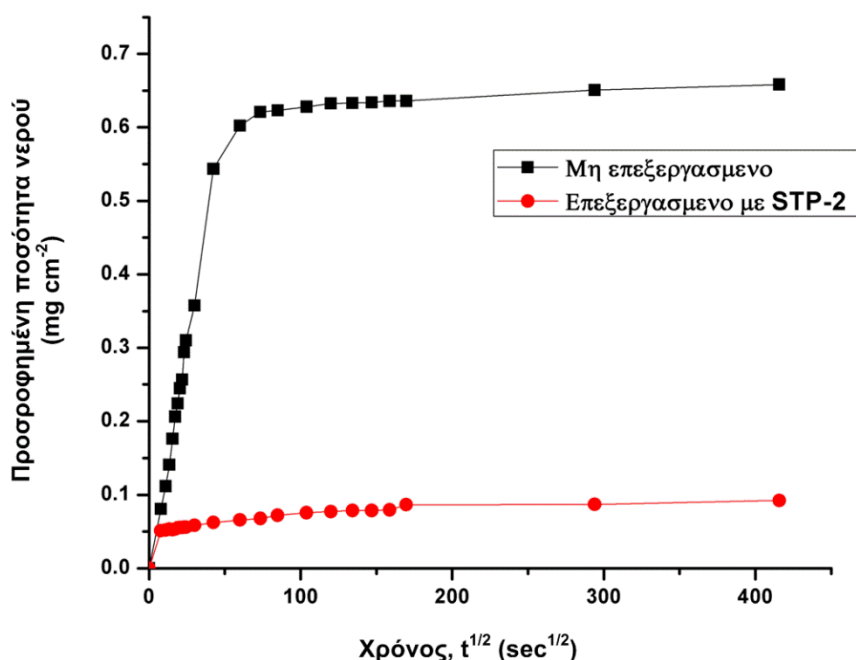


Σχήμα 7.14: Σχηματική αναπαράσταση σταγόνων νερού (CA) στις επεξεργασμένες και μη επιφάνειες ασβεστόλιθων.

Επιπρόσθετα η υδροφοβικότητα των επιφανειών τεκμηριώθηκε και από τα αποτελέσματα της υδατοαπορρόφησης μέσω της τριχοειδούς αναρριχήσεως και του κορεσμού. Πιο συγκεκριμένα, μετά την επεξεργασία των δοκιμίων με τα υδρόφοβα νανοσύνθετα υλικά οι συντελεστές τριχοειδούς αναρριχήσεως μειώθηκαν κατά 95 και 97% για εφαρμογές με STP-2 και STP-4 αντίστοιχα. Ανάλογες μειώσεις καταγράφηκαν και στην

συνολική ποσότητα προσροφημένου νερού μέσω της τριχοειδούς αναρριχήσεως, οι οποίες έφτασαν στο 77% για το STP-2 και 83% για το STP-4. Η μειωμένες τιμές των συντελεστών της τριχοειδούς και του συνολικά προσροφημένου νερού οφείλονται τόσο στην παρουσία του οργανοσιλανίου PDMS στα νανοςύνθετα όσο και στο μερικό κλείσιμο πόρων. Στο Σχήμα 7.15 παρουσιάζονται ενδεικτικά διαγράμματα τριχοειδούς αναρριχήσεως πριν και μετά την εφαρμογή του νανοϋλικού STP-2. Επίσης, ένδειξη της ενίσχυσης της αδιαβροχοποίησης των επιφανειών καθώς και περιορισμός μεγέθους των πόρων είναι και η μείωση του κορεσμού σε νερό όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 7.3.

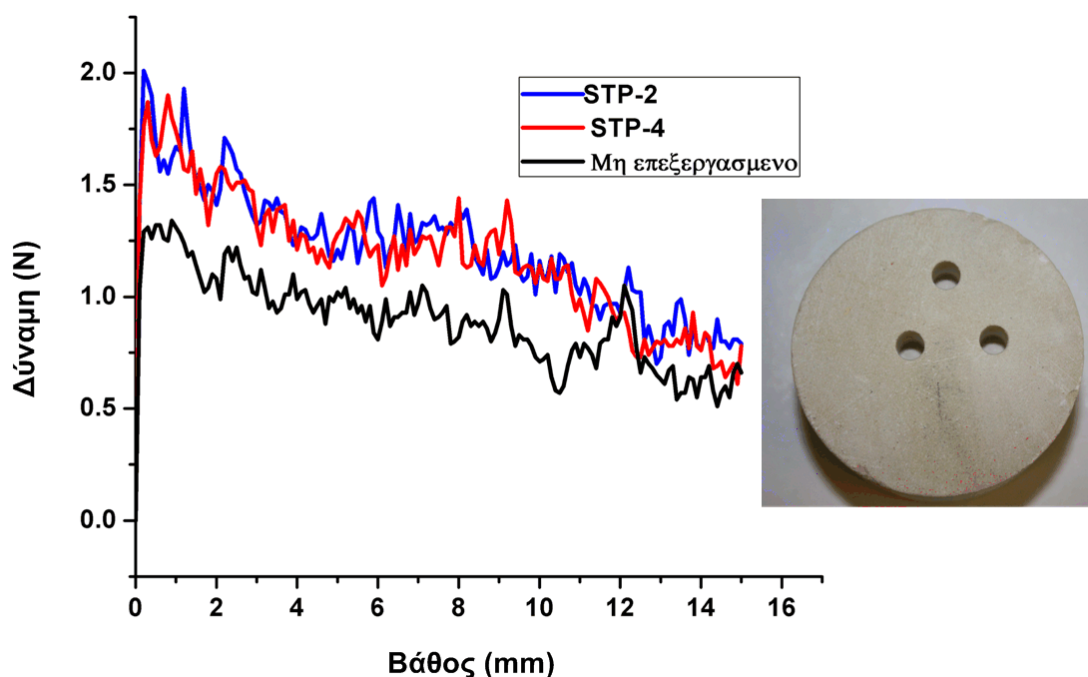
Οι χρωματικές αλλαγές μετά την εφαρμογή των υλικών είναι αμελητέες με τιμές ΔE^* μικρότερες από 3, μετρήσεις που, όπως αναφέρθηκε, τεκμηριώνουν ότι οι αλλαγές αυτές δεν μπορούν να γίνουν αντιληπτές από τον ανθρώπινο οφθαλμό. Στο Σχήμα 7.4 φαίνονται μακροσκοπικά τα επεξεργασμένα δοκίμια με τα νανοϋλικά STP-2 και STP-4. Τέλος, η μείωση της διαπερατότητας σε υδρατμούς μετά την εφαρμογή και των δύο στερεωτικών μειώνεται κατά πολύ μικρό ποσοστό δείχνοντας τη χημική συμβατότητα των νανοςύνθετων υλικών με τους ασβεστόλιθους.



Σχήμα 7.15: Ενδεικτικά διαγράμματα τριχοειδούς απορρόφησης πριν και μετά την εφαρμογή του STP-2 σε δοκίμιο ασβεστόλιθου.

Στον Πίνακα 7.3 παρουσιάζονται επίσης, και τα αποτελέσματα τα οποία ελήφθησαν από την εξέταση των μηχανικών αντοχών των δοκιμών με έμμεσο εφελκυσμό (Brazilian test) με και χωρίς την εφαρμογή των καινοτόμων νανοϋλικών. Τα αποτελέσματα δείχνουν αύξηση κατά 22% αύξηση στις μηχανικές αντοχές των δοκιμών μετά από την επεξεργασία και με τα δύο είδη νανοϋλικών

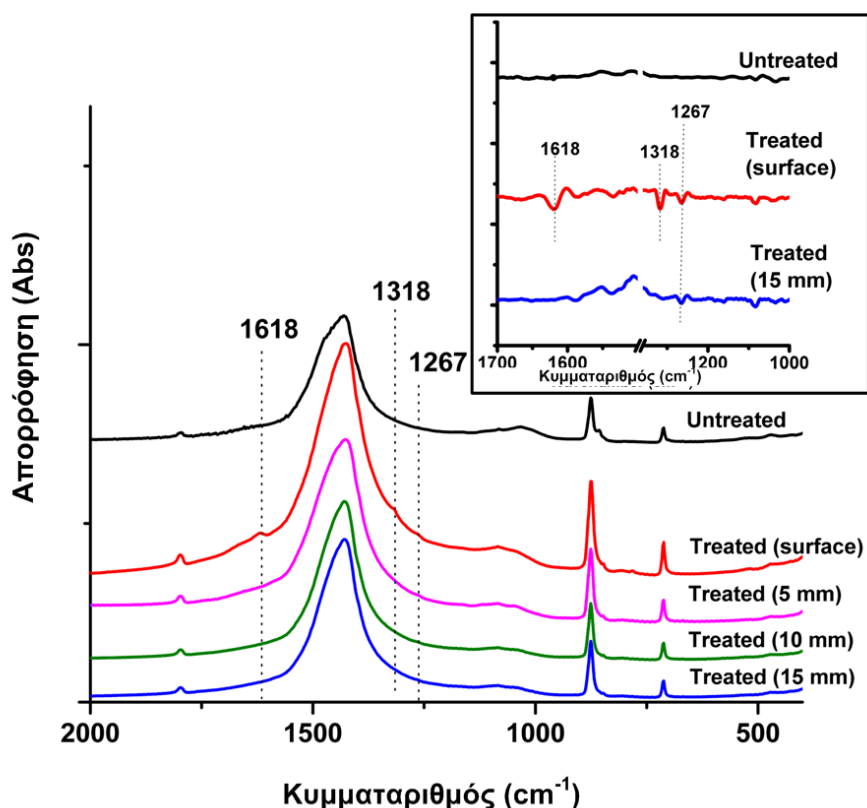
Στο Σχήμα 7.16 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των αποτελεσμάτων του ελέγχου της αντίστασης στη μικροδιάτρηση (DRMS) των επεξεργασμένων και μη δοκιμών. Μέσω της τεχνικής DRMS διεξάγονται αποτελέσματα για την άμεση εκτίμηση των μηχανικών αντοχών και την έμμεση αξιολόγηση του βάθους διείσδυσης του νανοςύνθετου υλικού στο εσωτερικό των λίθων. Υπάρχει αύξηση μεταξύ της αντίστασης στη μικροδιάτρηση μετά την εφαρμογή των νανοϋλικών, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα, μέχρι και τα 15 περίπου mm.



Σχήμα 7.16: Διαγράμματα αντίστασης μικροδιάτρησης (DRMS) μη επεξεργασμένου και επεξεργασμένων με STP-2 και STP-4 βιοκλαστικών ασβεστόλιθων (αφορούν στις μέσες τιμές τριών δοκιμών).

Τέλος, συνδυάζοντας τα αποτελέσματα DRMS και τις FT-IR αναλύσεις φαίνεται ότι το βάθος διείσδυσης των δύο υλικών στο εσωτερικό των λίθων είναι τα 15 mm. Στο Σχήμα 7.17 παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR των επεξεργασμένων δοκιμών με το νανοϋλικό STP-2, τα οποία ελήφθησαν από την επιφάνεια και από διάφορα βάθη προς το εσωτερικό. Στο ένθετο του Σχήμα 7.17 φαίνονται τα φάσματα της δεύτερης παραγώγου για την καλύτερη αξιολόγηση των χαρακτηριστικών κορυφών. Τα ίδια ακριβώς αποτελέσματα ελήφθησαν και για το νανοϋλικό STP-4 και για αυτό τον λόγο δεν συμπεριλαμβάνονται στην παρουσίαση. Η εκτίμηση του βάθους διείσδυσης βασίστηκε στην ταυτοποίηση της χαρακτηριστικής κορυφής του PDMS στα 1267 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη συμμετρική κάμψη των δεσμών των ομάδων -CH_3 του Si-CH_3 . Η παρουσία του PDMS σε βάθος 15 mm από την επιφάνεια παρατηρείται ξεκάθαρα στο υπέρυθρο φάσμα της δεύτερης παραγώγου. Αξιοσημείωτη είναι και η παρουσία του σχηματιζόμενου οξαλικού ασβεστίου στην επιφάνεια του επεξεργασμένου βιοκλαστικού

ασβεστόλιθου η οποία βασίζεται στην ύπαρξη των χαρακτηριστικών κορυφών του στα 1618 και 1318 cm^{-1} , επιβεβαιώνοντας και την αντίδραση μεταξύ οξαλικού οξέος και ανθρακικού ασβεστίου [248]. Το νέο-σχηματισμένο οξαλικό ασβέστιο, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι πιο σταθερό από το ανθρακικό ασβέστιο, μπορεί δε να παίζει προστατευτικό ρόλο απέναντι στην περιβαλλοντική ρύπανση.

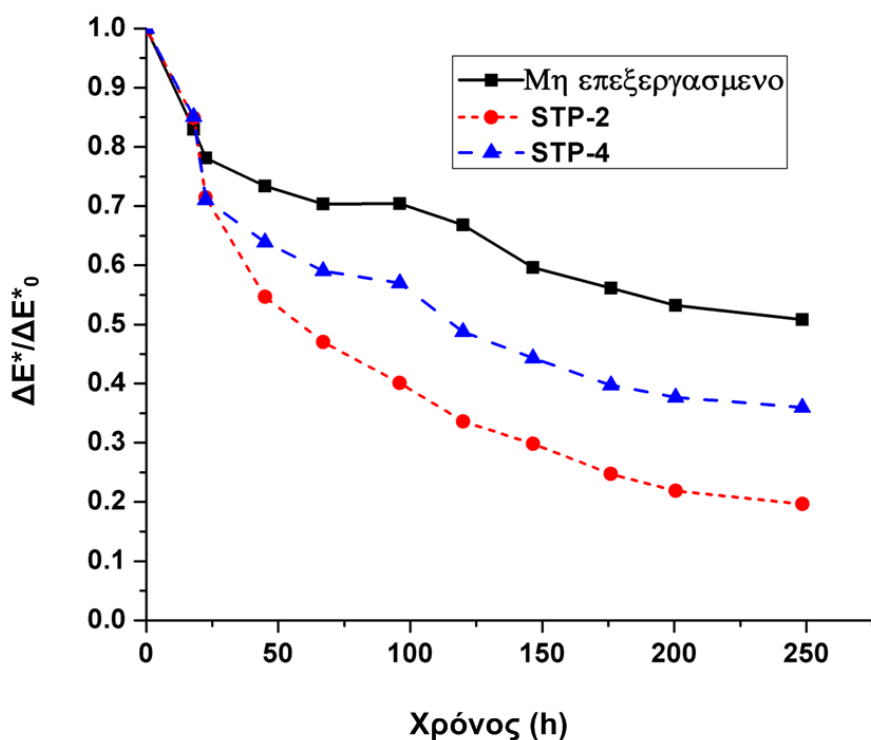


Σχήμα 7.17: Φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας για τον έλεγχο βάθους διείσδυσης του STP-2 στον βιοκλαστικό ασβεστόλιθο. Στο ένθετο φαίνονται τα φάσματα της δεύτερης παραγώγου.

7.3.2.2 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων αυτό-καθαρισμού ασβεστόλιθων

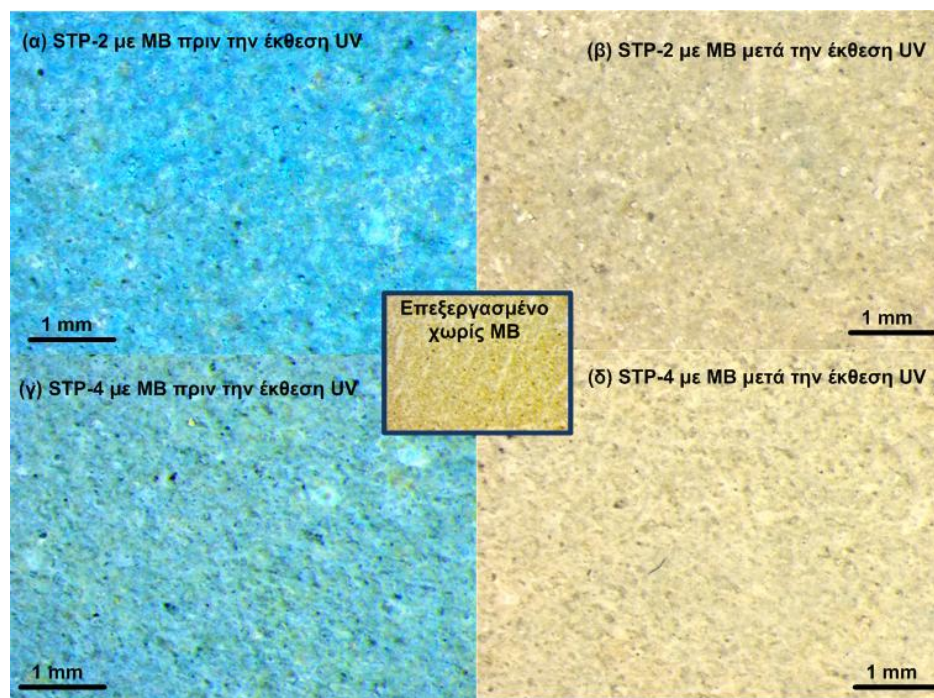
Μετά την αποτίμηση των υλικών STP-2 και STP-4 ως στερεωτικά υλικά εξετάστηκε και η δυνατότητα τους ως αυτό-καθαριζόμενα υλικά ασβεστοιτικών υποστρωμάτων. Ο έλεγχος της φωτοκαταλυτικής τους δράσης εκτιμήθηκε μέσω της αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας

Μπλε του μεθυλενίου (MB), όπως ήδη αναφέρθηκε. Στο Σχήμα 7.18 παρουσιάζονται τα διαγράμματα τα οποία δείχνουν την φωτοκαταλυτική δράση των επεξεργασμένων επιφανειών απέναντι στο MB. Τα διαγράμματα αυτά αφορούν τον λόγο $\Delta E^*/\Delta E^*_0$ προς τον χρόνο έκθεσης στην UV ακτινοβολία. Η μείωση του λόγου $\Delta E^*/\Delta E^*_0$ της μη επεξεργασμένης επιφάνειας οφείλεται και πάλι σε φωτοχημικό μηχανισμό ο οποίος λαμβάνει χώρα. Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής δράσης των STP-2 και STP-4 συμφωνούν, τόσο με την φωτοκαταλυτική ιδιότητα των νανοςύνθετων *xerogels*, όσο και με τον αυτό-καθαρισμό των μαρμάρων (Υποκεφάλαια 6.12 και 7.3.1.2). Τα επεξεργασμένα δοκίμια με STP-2 δείχνουν μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με το STP-4, όπως δείχνουν τα διαγράμματα. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν την αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση του STP-2 η οποία οφείλεται κατά κύριο λόγο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στο μεγαλύτερο ποσοστό νανοκρυστάλλων ανατάση TiO_2 .



Σχήμα 7.18: Εκτίμηση του αυτό-καθαρισμού μέσω της διάσπασης του MB μετά την εφαρμογή των νανοϋλικών σε βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους.

Επίσης, στο Σχήμα 7.19 παρατίθενται φωτογραφίες οι οποίες ελήφθησαν με οπτικό μικροσκόπιο κατά τη διάρκεια της μελέτης του αυτό-καθαρισμού των στερεωτικών υλικών. Πιο συγκεκριμένα, οι φωτογραφίες αυτές αφορούν τις επεξεργασμένες και χρωματισμένες με MB επιφάνειες μαρμάρων με STP-2 / STP-4 πριν και μετά την έκθεση 250 h σε UV ακτινοβολία. Τα αποτελέσματα αυτά επίσης επιβεβαιώνουν την ικανότητα των καινοτόμων νανოსύνθετων να δρουν ως αυτό-καθαριζόμενα υλικά.



Σχήμα 7.19: Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου χρωματισμένων επιφανειών επεξεργασμένων ασβεστόλιθων πριν και μετά την έκθεση 250 h σε UV ακτινοβολία.

8^ο Κεφάλαιο

*Συμπεράσματα και
μελλοντικές προτάσεις*

Συμπεράσματα και μελλοντικές προτάσεις

8.1 Εισαγωγή

Ο σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η ανάπτυξη καινοτόμων υλικών νανοτεχνολογίας για προστασία, στερέωση και αυτό-καθαρισμό λίθινων υποστρωμάτων. Τα βέλτιστα νανοϋλικά μελετήθηκαν ενδελεχώς ως προς τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και τη νανοδομή τους, με άμεσο στόχο τον έλεγχο της χημικής συμβατότητάς τους με τα δομικά υλικά. Στα Κεφάλαια 5 έως 7 παρουσιάστηκαν αναλυτικά οι συνθέσεις των νανοϋλικών και τα αποτελέσματα τόσο του χαρακτηρισμού τους, όσο και των εφαρμογών τους σε μάρμαρα και βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους. Τα χρήσιμα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν από την παρούσα μελέτη, καθώς και τα στοιχεία πρωτοτυπίας συνοψίζονται στο Υποκεφάλαιο 8.2 που ακολουθεί. Τέλος, στο Υποκεφάλαιο 8.3 θα παρουσιαστούν προτάσεις για μελλοντική εργασία ως συνέχεια των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης.

8.2 Γενικά συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα της παρούσας έρευνας μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: (α) σε εκείνα που αφορούν στη σύνθεση και τη μελέτη χαρακτηρισμού των νανοϋλικών και (β) σε εκείνα που αναφέρονται στα αποτελέσματα των εφαρμογών τους σε πραγματικά υποστρώματα.

8.2.1 Συμπεράσματα ανάπτυξης και χαρακτηρισμού νανοϋλικών

Όπως ήδη αναφέρθηκε σκοπός της παρούσας έρευνας ήταν η ανάπτυξη καινοτόμων οικολογικών νανოსύνθετων για εφαρμογή ως προστατευτικά, στερεωτικά και αυτό-καθαριζόμενα υλικά δομικών υλικών αρχιτεκτονικών κατασκευών, μνημείων και σύγχρονων κτιρίων. Τα υλικά αυτά αναπτύχθηκαν με γνώμονα: (α) τη δυνατότητα εφαρμογής τους στο πεδίο της συντήρησης της πολιτιστικής μας κληρονομιάς, όπου η οποιαδήποτε επέμβαση γίνεται κάτω από συγκεκριμένες προϋποθέσεις, ώστε να περιορίζονται τυχόν ανεπιθύμητα αποτελέσματα (όπως η αλλοίωση του χρώματος, ο εγκλεισμός των πόρων και ο περιορισμός της διαπερατότητας σε υδρατμούς) και (β) τη χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και τη χρήση οικολογικών πρώτων υλών κατά την σύνθεση τους, δίνοντάς τους έτσι τη δυνατότητα για ανάπτυξη σε βιομηχανική κλίμακα. Με βάση τα προαναφερόμενα επιτεύχθηκαν οι ακόλουθοι επιμέρους στόχοι:

✓ Αναπτύχθηκαν τρία **ομοιογενή** και **διάφανα** νανοσύνθετα υλικά το οποία ονομάστηκαν **STP-1**, **STP-2** και **STP-4**. Όσον αφορά στη σύστασή τους, τα εν λόγω υλικά διαφέρουν ως προς την ποσότητα του οξαλικού οξέος, με τους αριθμούς 1, 2, 4 να δείχνουν την ελάχιστη, τη μέση και τη μέγιστη ποσότητα από αυτό. Τα νανοϋλικά αυτά παρόλο που περιέχουν TiO_2 , το οποίο ως γνωστόν έχει χαρακτηριστικό άσπρο χρώμα, είναι διάφανα και η σύνθεσή τους χαρακτηρίζεται ως **μη ενεργοβόρα**. Κατά τη σύνθεση αυτών αφού δεν απαιτείται ιδιαίτερος εργαστηριακός εξοπλισμός (κατά κύριο λόγο συμβατικά σκεύη υγρής χημείας) και υψηλές θερμοκρασίες, ενώ χρησιμοποιήθηκαν όσο το δυνατόν περισσότερο **οικολογικά** αντιδραστήρια. Οι χρόνοι ζελατινοποίησης των νανοϋλικών είναι ικανοποιητικοί για υλικά με προορισμό τη συντήρηση δομικών υλικών και κυμαίνονται από 5 έως 9 μέρες σε ανοιχτό δοχείο. Σε περίπτωση βιομηχανικής εκμετάλλευσης τα υλικά αυτά θα μπορούσαν να διατίθενται σε διπλή συσκευασία (κολλοειδές διάλυμα TiO_2 και TEOS) και να ακολουθείται τελική ανάμειξή τους πριν την άμεση εφαρμογή. Η μελέτη των χημικών δεσμών μέσω της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με μετασχηματισμό κατά Fourier έδειξε ότι: στα τρία νανοϋλικά ολοκληρώνεται η υδρόλυση του αλκοξειδίου του Si και λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις

συμπολυμερισμού του PDMS και TiO_2 εντός του πυριτικού δικτύου δίνοντας **ομοιογενή υβριδικά πηκτώματα**. Επίσης, οι αναλύσεις με τις θερμικές μεθόδους επιβεβαιώνουν την ενσωμάτωση του οργανικού μέρους, PDMS, στο πυριτικό πλέγμα.

✓ Από τη μελέτη Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) και ρόφησης/εκρόφησης N_2 προέκυψαν σημαντικά συμπεράσματα τα οποία αφορούν στην υφή (*texture*) και στη νανοδομή των νανოსύνθετων υλικών STP-1, STP-2 και STP-4. Η κατανομή των Si και Ti διαφέρει μεταξύ του νανοϋλικού STP-1 και των STP-2 / STP-4, και αυτό αποδίδεται στη διαφορετική αλληλουχία προσθήκης των αντιδρώντων κατά τα στάδια σύνθεσής τους που έχει ως αποτέλεσμα διαφορετικούς μηχανισμούς αντιδράσεων. Ιδιαίτερα σημαντικά είναι τα αποτελέσματα της ενδελεχούς μελέτης με TEM, όπου διαφαίνεται ο σχηματισμός ομοιόμορφου δικτύου $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PDMS}$, με μέγεθος συσσωματωμάτων 40-100 nm, και με δημιουργία δεσμών Ti-O-Si σε ατομικό επίπεδο στην περίπτωση του STP-1. Αντίθετα, κατά τις συνθέσεις STP-2 και STP-4 εμφανίζονται τα ανεξάρτητα διακριτά σωματίδια TiO_2 εντός του πυριτικού δικτύου. Η παρουσία του οξαλικού οξέος καθώς και η προσθήκη του TEOS στο ήδη σταθεροποιημένο όξινο κολλοειδές διάλυμα TiO_2 , θεωρούνται τα βασικά στοιχεία για τον σχηματισμό **TiO_2 σε κρυσταλλική δομή ανατάση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος** και την ενσωμάτωσή τους στην πυριτική μήτρα. Το μέγεθος των ανεξάρτητων νανოსωματιδίων ανατάση TiO_2 κυμαίνεται από **2 έως 5 nm στο STP-4** και από **5 έως 10 nm στο STP-2**. Η κρυσταλλική δομή ανατάση ταυτοποιήθηκε μέσω της μελέτης με HREM. Αντίθετα στην περίπτωση του STP-1, η πιθανή γρήγορη έτερο-συμπύκνωση των αλκοξειδίων Si και Ti καθώς και η μικρότερη συγκέντρωση του οξαλικού οξέος ενδεχομένως να αναστέλλουν τη σταθεροποίηση του κολλοειδούς διαλύματος. Εκτός όμως από τη διαφορά στο μέγεθος των σωματιδίων TiO_2 μεταξύ STP-2 και STP-4 υπάρχει σημαντική διαφορά και στα ποσοστά σχηματισμένων νανοςωματιδίων, όπου στην περίπτωση του STP-2 είναι αξιοσημείωτα μεγαλύτερο. Τα τρία νανοϋλικά όπως φάνηκε από την ρόφηση/εκρόφηση N_2 διαφέρουν ως προς το μέγεθος και την κατανομή των πόρων αλλά και την ειδική τους επιφάνεια. Τα STP-1 και STP-4 είναι βασικά **μεσοπορώδη υλικά με μικροπόρους** με ειδική επιφάνεια 153 και 440

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ αντίστοιχα. Αντίθετα, η σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα νανοσωματιδίων TiO_2 με καλή κρυσταλλική δομή καθώς και η παρουσία συσσωματωμάτων στο νανοϋλικό STP-2 ερμηνεύουν την αξιοσημείωτη μείωση του όγκου των πόρων, αλλά και την ειδική του επιφάνεια.

✓ Η μελέτη των επιφανειών των τριών υλικών νανοτεχνολογίας μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) επιβεβαίωσε τη μακροσκοπική εικόνα τους σε σχέση με τη δημιουργία ρωγμών κατά την ξήρανση τους. Οι επιφάνειες των τελικών πηκτωμάτων τους είναι **απαλλαγμένες από μικρορωγμές** και δείχνουν **συνεκτικότητα** στη δομή τους. Η απουσία ρωγμών και η ύπαρξη πηκτωμάτων με ενιαία δομή οφείλεται στη **συνεργειακή** δράση του **οξαλικού οξέος** και του **PDMS**. Το οξαλικό οξύ, το οποίο είναι ένα καθιερωμένο χημικό πρόσθετο ελέγχου ξήρανσης, *DCCA*, ελέγχοντας την εξάτμιση των διαλυτών επηρεάζει την κατανομή των σχηματιζόμενων πόρων στο δίκτυο με αποτέλεσμα μείωση των τριχοειδών πιέσεων και τελικά την αποτροπή σχηματισμού ρωγμών. Το οργανοσιλάνιο, PDMS, επίσης συμβάλλει στη δημιουργία σκληρών και εύκαμπτων πηκτωμάτων (*xerogels*), λόγω της ενσωμάτωσης των αλυσίδων του στο πυριτικό δίκτυο, ενισχύοντας έτσι την αντίσταση στην εμφάνιση ρωγμών κατά την ξήρανση. Επιπλέον, η μορφολογία των επιφανειών ελεγχόμενη με Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM) έδειξε τη παρουσία **τραχύτητας** σε όλα τα πηκτώματα αλλά με διαφορές στην ένταση της. Η τραχύτητα αυτή είναι κύριο χαρακτηριστικό αποτέλεσμα της ελαστικής συμπεριφοράς των αλυσίδων του PDMS, των οποίων επέρχεται σημαντική συρρίκνωση κατά τη διάρκεια της ξήρανσης των νανοϋλικών. Η μεγαλύτερη τραχύτητα των STP-2 και STP-4 σε σχέση με εκείνη του STP-1 οφείλεται στο σχηματισμό ανεξάρτητων νανοσωματιδίων TiO_2 εντός της πυριτικής μήτρας των πρώτων. Η διαφορά των τραχυτήτων μεταξύ των υλικών με τη μεγαλύτερη ποσότητα οξαλικού οξέος (STP-2 και STP-4) έγκειται στα μεγαλύτερου μεγέθους νανοσωματίδια TiO_2 του νανοϋλικού STP-2.

✓ Τα ενεργειακά χάσματα των νανοϋλικών δείχνουν ότι μικρότερη τιμή παρουσιάζει το νανοϋλικό STP-2 (3.49 eV) και ακολουθούν τα STP-1 (3.57 eV) και STP-4 (3.58 eV). Ταυτόχρονα, η **φωτοκαταλυτική δραστηριότητα** των νανοςύνθετων υλικών διαμορφώνεται ως εξής: **STP-2 >**

STP-4 > STP-1. Η αυξημένη δραστικότητα του STP-2 οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό ανεξάρτητων, διακριτών νανοσωματιδίων TiO_2 εντός της πυριτικής μήτρας (5-10 nm). Ακολουθεί το STP-4 το οποίο έχει μικρότερο μέγεθος νανοσωματιδίων TiO_2 (2-10 nm), τα οποία όμως είναι σε μικρότερο ποσοστό ανεξάρτητα και διακριτά μέσα στην πυριτική μήτρα. Στην περίπτωση του STP-1 η δραστικότητα είναι μειωμένη λόγω του μη εντοπισμού ανεξάρτητων ενεργών σωματιδίων TiO_2 και της καλής συνεκτικότητάς τους με το SiO_2 . Τέλος, σημαντική φαίνεται να είναι και η συνεισφορά του οξαλικού οξέος ως “συλλέκτης” οπών, στη φωτοκαταλυτική δραστικότητα των νανοςύνθετων STP-2 και STP-4.

✓ Ο ρόλος του οξαλικού οξέος στις πειραματικές συνθέσεις των βέλτιστων νανοϋλικών ήταν πολλαπλός και συνέβαλε στο να ξεπεραστούν κρίσιμα σημεία στο στάδιο της εργαστηριακής σύνθεσης.

✓ Η δράση του οξαλικού οξέος συνοψίζεται στα επόμενα σημεία:

1. Αρχικά το οξαλικό οξύ **καταλύει** τις υδρολύσεις των δύο αλκοξειδίων Si και Ti, ενισχύοντας τη μετατροπή των προκυπτόντων κolloειδών διαλυμάτων σε πηκτώματα.
2. Όντας ένας **ισχυρός δισχιδής υποκατάστατης** λειτουργεί ως ισχυρό πυρηνόφιλο αντιδραστήριο του αλκοξειδίου του Ti, καθυστερώντας την υδρόλυσή του και περιορίζοντας τη βίαιη καταβύθιση του Ti-OH . Ο απόλυτος έλεγχος της υδρόλυσης του TTIP έχει σαν άμεσο αποτέλεσμα τον σχηματισμό **ομογενών** διαλυμάτων και τελικά πηκτωμάτων προερχόμενων από την υδρόλυση αλκοξειδίων Si και Ti.
3. Η παρουσία του οξαλικού οξέος στις συνθέσεις STP-2 και STP-4 επιφέρει, μέσω της σταθεροποίησης των κolloειδών διαλυμάτων, τον σχηματισμό **νανοσωματιδίων TiO_2 κρυσταλλικής δομής ανατάση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.**
4. Με τη μείωση του pH επέρχεται και απομάκρυνση από το ισοηλεκτρικό του σημείο του TiO_2 .

5. Συνεισφέρει μαζί με το PDMS στη δημιουργία πηκτωμάτων απαλλαγμένων από μικρορωγμές. Το οξαλικό οξύ, όντας ένα καθιερωμένο χημικό πρόσθετο *DCCA*, και ελέγχοντας την εξάτμιση των διαλυτών με αποτέλεσμα μείωση των τριχοειδών πιέσεων και τελικά αποτροπή σχηματισμού ρωγμών.
6. Σημαντική επίσης είναι και η συνεισφορά του στη φωτοκαταλυτική δράση των νανοϋλικών, λόγω του ότι τα οξαλικά ιόντα λειτουργούν ως *hole-scavenger*, δεσμεύοντας τις δημιουργούμενες οπές h^+ και παράγοντας CO_2^{2-} , οι οποίες με τη σειρά τους συμμετέχουν και αυτές στη φωτοκαταλυτική δράση.
7. Τέλος, ο σχηματισμός στην επιφάνεια των επεξεργασμένων υλικών **οξαλικού ασβεστίου** (αντίδραση μεταξύ οξαλικού οξέος και ανθρακικού ασβεστίου) το οποίο είναι πιο σταθερό από το ανθρακικό ασβέστιο, δύνανται να παίξει **προστατευτικό ρόλο απέναντι στην περιβαλλοντική ρύπανση**.

8.2.2 Συμπεράσματα εφαρμογών συντεθειμένων νανοϋλικών

Τα νέα καινοτόμα υλικά νανοτεχνολογίας, με εφαρμογές στον τομέα της συντήρησης δομικών υλικών, έρχονται να ενισχύσουν και να βελτιώσουν τις ιδιότητες των ήδη υπαρχόντων. Τα νέα νανοσύνθετα υλικά εφαρμόστηκαν με επιτυχία σε δύο είδη δομικών υλικών και η αποτίμηση των εφαρμογών δείχνει ότι καλύπτουν το σκοπό για τον οποίο αναπτύχθηκαν.

✓ Τα καινοτόμα νανοσύνθετα προσδίδουν **προστασία** στα δομικά υλικά **αδιαβροχοποιώντας** τις επιφάνειές τους **χωρίς** όμως να τις **μεταβάλλουν αισθητικά**. Κύριο χαρακτηριστικό αυτών των νανοϋλικών είναι η **δυνατότητα διαπνοής** των λίθων και μαρμάρων αφού αποτρέπουν τον εγκλωβισμό της υγρασίας.

- ✓ Ταυτόχρονα, τα υλικά αυτά δύνανται να παρέχουν και **προστασία από την αποσάθρωση**, εφόσον τελικά φάνηκε ότι μπορούν να δρουν επιτυχώς ως **στερεωτικά** μέσα σε ευπαθή δομικά υλικά (βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι).
- ✓ Σημαντική επίσης είναι η προσφορά των νανοϋλικών στη διατήρηση καθαρών επιφανειών δομικών υλικών, μνημειακών, παραδοσιακών και σύγχρονων αρχιτεκτονικών κατασκευών, όπως δείχνουν τα αποτελέσματα του αυτό-καθαρισμού.
- ✓ Τέλος, τα αποτελέσματα των εφαρμογών των νέων νανοϋλικών, η συμμόρφωση τους με τις απαιτήσεις επεμβάσεων σε μνημεία καθώς και η χαμηλή ενεργειακή απαίτηση σύνθεσής τους τα καθιστούν υποψήφια για βιομηχανική παραγωγή ώστε να προκύψουν συμβατά προϊόντα συντήρησης δομικών υλικών.

8.3 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Η μελέτη της παρούσας διδακτορικής διατριβής εστίασε στην ανάπτυξη νέων μη ενεργοβόρων νανοϋλικών προστασίας, συντήρησης και αυτό-καθαρισμού δομικών υλικών και λειτουργεί ως έναυσμα για μετέπειτα έρευνα. Μελλοντικές μελέτες οι οποίες δύνανται να πραγματοποιηθούν είναι οι εξής:

- Εκτενέστερη μελέτη των νανοςύνθετων ως προς τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας, του ιξώδους και των κατανομών των πόρων των υποστρωμάτων πριν και μετά την εφαρμογή.
- Εφαρμογή των καινοτόμων νανοςύνθετων υλικών και σε άλλα υποστρώματα όπως ασβεστοκονιάματα και τσιμεντοκονιάματα. Σημαντική θα ήταν και η μελέτη εφαρμογής των υλικών αυτών σε κονιάματα, ώστε να εκτιμηθεί η συμπεριφορά τους τόσο ως προστατευτικά υλικά (από το νερό και την αποσάθρωση) αλλά και ως αυτό-καθαριζόμενα υλικά.

➤ Μελέτη γήρανσης των νανοϋλικών.

Τα νανοςύνθετα πηκτώματα μπορούν να ελεγχθούν ως προς τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους και τη φωτοκαταλυτική τους δράση μετά από εκτεταμένη έκθεση σε UV ακτινοβολία αλλά και σε άμεσο ηλιακό φως. Οι έλεγχοι αυτοί μπορούν να γίνουν με μελέτη των χημικών δεσμών τους μέσω FT-IR και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης. Η μελέτη αυτή θεωρείται σημαντική ώστε να διεξαχθούν σημαντικά αποτελέσματα για το χρόνο ζωής τους.

➤ Γήρανση επεξεργασμένων δομικών υλικών

Επεξεργασμένα δομικά υλικά (βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι, μάρμαρα, κονιάματα) μπορούν να ελεγχθούν ως προς τις αντοχές τους στη γήρανση αλάτων καθώς και στον έλεγχο προστασίας τους από βιολογική φθορά και ατμοσφαιρική ρύπανση κάτω από πραγματικές συνθήκες.

➤ Εκτίμηση της ιδιότητας του αυτό-καθαρισμού υποστρωμάτων σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Έλεγχος αντιβακτηριδιακής δράσης των νανοςύνθετων υλικών με πειράματα. Η μελέτη αυτή θα περιλαμβάνει την αποτίμηση της φωτοκαταλυτικής δράσης των νανοςύνθετων υλικών απέναντι σε μικροοργανισμούς οι οποίοι απομονώθηκαν από διαβρωμένα μάρμαρα.

➤ Χαρακτηρισμός των νανοςύνθετων υλικών με Απορρόφηση Ακτίνων -X κοντά στην αιχμή απορρόφησης (X-ray Absorption Near Edge Structure, **XANES**). Μέσω της XANES μετριέται με μεγάλη ακρίβεια η μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης των ακτίνων-X γύρω από την αιχμή απορρόφησης (Absorption Edge). Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων μπορούν να βγουν συμπεράσματα για τη χημική κατάσταση και γενικότερα την λεπτομερή ηλεκτρονική δομή των υπό εξέταση στοιχείων. Μετρήσεις μέσω της τεχνικής XANES έχουν

πραγματοποιηθεί ήδη σε πρώτο στάδιο και αναμένεται η ολοκλήρωση τους. Οι αναλύσεις πραγματοποιούνται μέσω της συνεργασίας του Εργαστηρίου Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας (Δ/ντής Εργαστηρίου Καθηγητής Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο) και του Διεθνή Οργανισμού Ατομικής Ενέργειας στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος: «Χαρακτηρισμός υλικών με τη χρήση ακτινοβολίας συγχρότρου». Οι ανωτέρω αναλύσεις υλοποιούνται στο Σύγχροτρο Elettra Τεργέστης (ELETTRA Synchrotron Light Laboratory, Trieste, Italy).

Παράρτημα

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Π.1 Πειραματικές συνθέσεις νανοσύνθετων $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PDMS}$

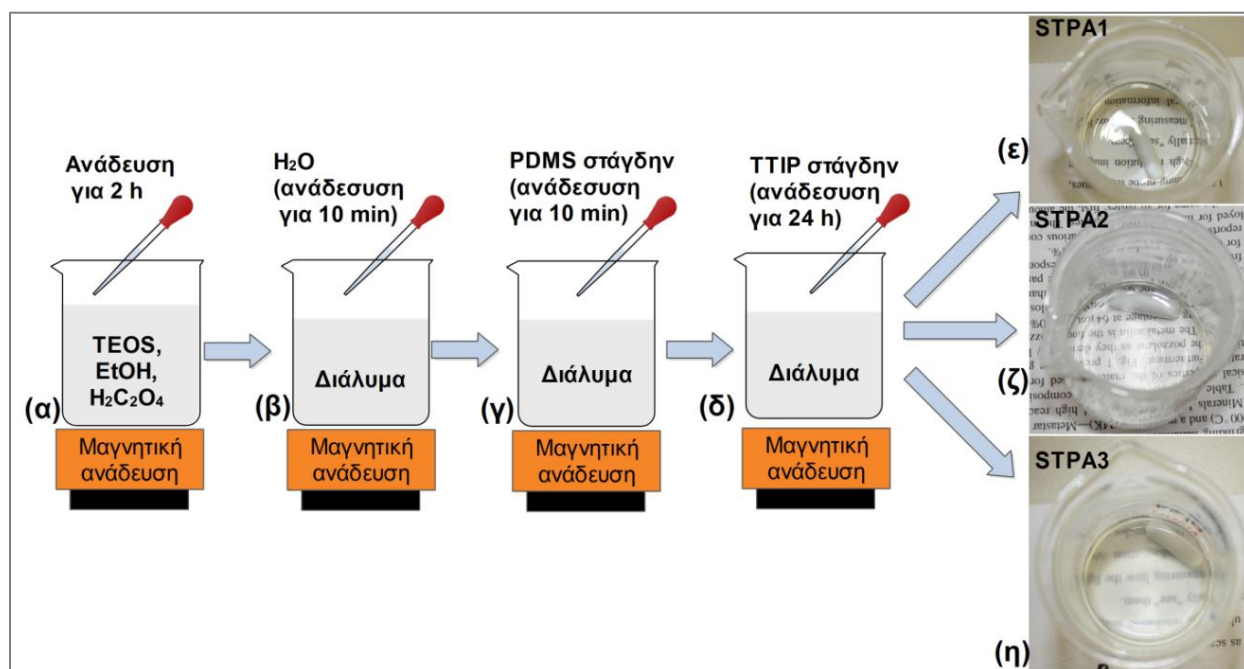
Οι πειραματικές συνθέσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε προκαταρκτικό στάδιο, όπως αναφέρθηκε βασίστηκαν σε δύο πειραματικούς άξονες, Α και Β. Από το προκαταρκτικό αυτό στάδιο προέκυψαν οι βέλτιστες συνθέσεις οι οποίες ικανοποιούσαν τις βασικές προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούν υλικά τα οποία προορίζονται στον τομέα προστασίας και συντήρησης δομικών υλικών. Στις επόμενες ενότητες παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποιες προκαταρκτικές συνθέσεις νανοσύνθετων υλικών των δύο αυτών αξόνων. Οι ονομασίες των πειραματικών συνθέσεων: προέρχονται από τα αρχικά γράμματα των βασικών συστατικών των συνθέσεων στα αγγλικά (*Silica-Titania-Pdms*): STP ακολουθούμενα από τον πειραματικό άξονα Α ή Β και από τον αύξοντα αριθμό.

Π.1.1 Πειραματικές συνθέσεις Α πειραματικού άξονα

Οι πειραματικές συνθέσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στον πειραματικό άξονα Α, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 0 (Σχήμα 5.1) αφορούν αρχικά την υδρόλυση του TEOS και εν συνεχεία την ενσωμάτωση των TiO_2 και PDMS. Οι διαφορετικές πειραματικές διαδικασίες του άξονα αυτού διέφεραν ως προς τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, το στάδιο προσθήκης αυτών και τις ποσότητες των διαλυτών.

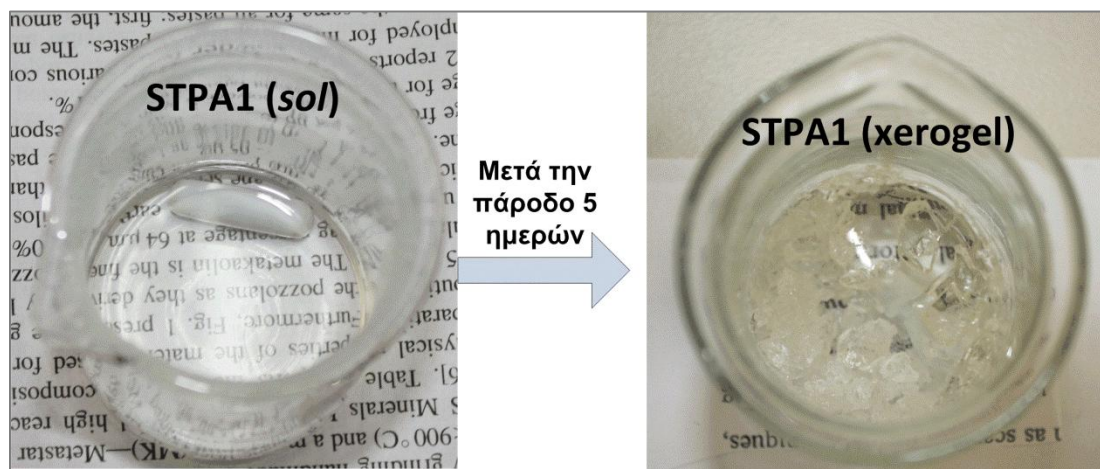
Η πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε αρχικά, περιελάμβανε τρεις πειραματικές συνθέσεις (**STPA1**, **STPA2** και **STPA3**). Αρχικά διάλυμα TEOS, Οx και EtOH εξισορροπούνταν υπό μαγνητική ανάδευση για 2 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια προστίθεντο στάγδην σε αυτό: H_2O , PDMS και TTIP με διαφορά 10 min μεταξύ τους.

Τέλος, το διάλυμα αφηνόταν υπό ανάδευση για 24 h, μέχρι να ολοκληρωθούν όλες οι χημικές αντιδράσεις και να ληφθεί το τελικό κολλοειδές διάλυμα (Σχήμα Π.1).



Σχήμα Π.1: Τυπική πειραματική διαδικασία σύνθεσης των STPA1, STPA2 και STPA3 (α-δ), και οι αντίστοιχες φωτογραφίες των κολλοειδών τους διαλυμάτων (ε-η).

Οι μοριακές αναλογίες των αντιδρώντων για τις συνθέσεις STPA1, STPA2 και STPA3, φαίνονται στον Πίνακα Π.1. Οι συνθέσεις διαφοροποιούνται μεταξύ τους ως προς την συγκέντρωση του H₂O και του Οκ. Αρχικά με τη σύνθεση του διαλύματος STPA1 προέκυψε κολλοειδές διάλυμα το οποίο ήταν διαφανές όπως φαίνεται στο Σχήμα Π.1ε αλλά ο χρόνος ζελατινοποίησης του (σε ανοιχτό δοχείο) ήταν μικρότερος από 18 ώρες. Επίσης, η έκταση των μικρορωγμών στο προκύπτον πήκτωμα, μετά από 5 ημέρες ξήρανσης, ήταν μεγάλη όπως φαίνεται στο Σχήμα Π.2.



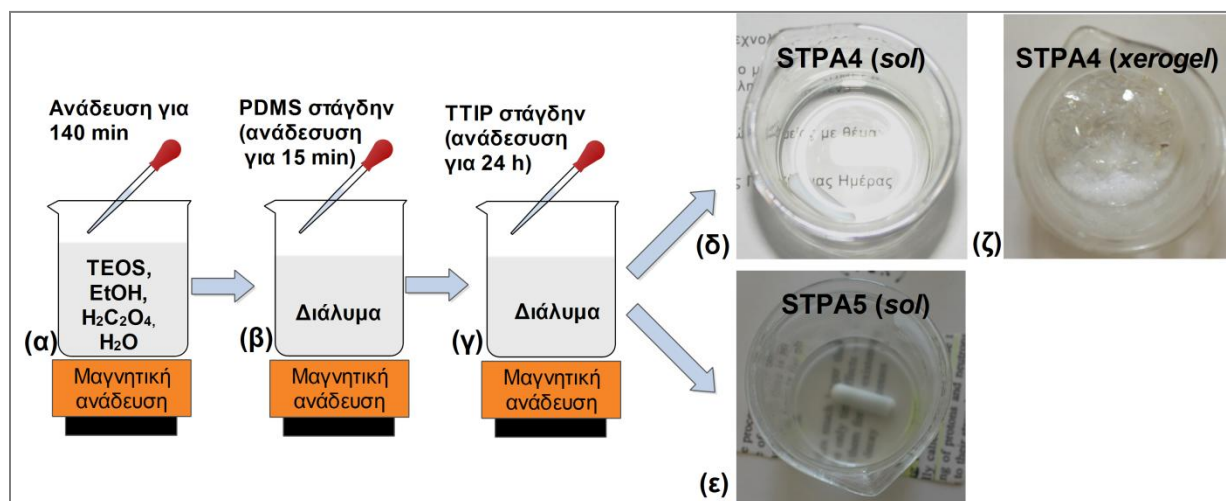
Σχήμα Π.2: Εμφάνιση μικρορωγμών, μετά την πάροδο 5 ημερών, στο πήκτωμα του STPA1.

Για να αντιμετωπιστεί αρχικά ο μικρός χρόνος ζελατινοποίησης πραγματοποιήθηκαν οι συνθέσεις STPA2 και STPA3 με αλλαγές των συγκεντρώσεων του H_2O και Ox . Κατά τη σύνθεση STPA2 μειώθηκε η ποσότητα του H_2O διατηρώντας όμως σταθερή τη συγκέντρωση του Ox . Το κολλοειδές διάλυμα το οποίο προέκυψε και σε αυτή την περίπτωση ήταν διαφανές χωρίς όμως να αλλάξει ιδιαίτερα ο χρόνος ζελατινοποίησης του (Σχήμα Π.1ζ). Τέλος, ακολούθησε η σύνθεση STPA3 κατά την οποία μειώθηκε η ποσότητα του Ox σε σχέση με τις δύο προηγούμενες συνθέσεις. Με τη μείωση της ποσότητας του Ox επηρεάστηκε η διαφάνεια του κολλοειδούς διαλύματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα Π.1η, ενώ δεν άλλαξε ο χρόνος ζελατινοποίησης, ο οποίος διατηρήθηκε στις 18 ώρες. Αξίζει να σημειωθεί ότι και τα πηκτώματα (*xerogels*) των συνθέσεων STPA2 και STPA3 παρουσίασαν αντίστοιχες ρωγμές με τη σύνθεση STPA1.

Πίνακας Π.1: Μοριακές αναλογίες αντιδρώντων για τις πειραματικές συνθέσεις STPA1-5.

	TEOS	EtOH	H ₂ O	Ox	PDMS	TTIP
STPA1	1	4	2.57	0.29	0.04	0.12
STPA2	1	4	1.03	0.29	0.04	0.12
STPA3	1	4	1.03	0.15	0.04	0.12
STPA4	1	4	3.86	0.29	0.04	0.04
STPA5	1	4	2.57	0.07	0.04	0.04

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις (STPA4 και STPA5) με ταυτόχρονη αλλαγή στη διαδοχική προσθήκη των αντιδρώντων καθώς και στις συγκεντρώσεις αυτών. Σκοπός ήταν να αντιμετωπιστούν ο μειωμένος χρόνος ζελατινοποίησης, σε ανοιχτό δοχείο, και η εμφάνιση μικρορωγμών στα πηκτώματα κατά την ξήρανση τους.



Σχήμα Π.3: Τυπική πειραματική διαδικασία σύνθεσης των STPA4 και STPA5 (α-γ), φωτογραφίες των αντίστοιχων κολλοειδών τους διαλυμάτων (δ και ε) και φωτογραφία του πηκτώματος του STPA4 (ζ).

Ειδικότερα, στο Σχήμα Π.3 φαίνεται η νέα πειραματική μέθοδος που ακολουθήθηκε για τις συνθέσεις, STPA4 και STPA5, η οποία περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια: (α) όξινη υδρόλυση του TEOS παρουσία H_2O , EtOH και Ox, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, (β) προσθήκη του PDMS μετά από την πάροδο 140 min και (γ) προσθήκη του TTIP μετά από 15 min. Τέλος, το διάλυμα αφήνονταν υπό μαγνητική ανάδευση για 24 h. Στον Πίνακα Π.1 παρουσιάζονται επίσης οι μοριακές αναλογίες των αντιδρώντων για αυτές τις συνθέσεις.

Το κολλοειδές διάλυμα το οποίο προέκυψε από τη σύνθεση STPA4 δείχνει έντονη διαφάνεια, όπως φαίνεται στο Σχήμα Π.3δ καθώς και αύξηση του χρόνου ζελατινοποίησης του, συγκριτικά με τις συνθέσεις STPA1-3, από 18 ώρες στις 3 μέρες. Το υλικό που προέκυψε από τη σύνθεση STPA4 ελέγχθηκε ως προς τις μικρορωγμές που τυχόν θα παρουσίαζε. Στο Σχήμα Π.3ζ απεικονίζεται η φωτογραφία του πηκτώματος του υλικού (*xerogel*) μετά από την πάροδο 40 ημερών, η οποία δείχνει την έντονη παρουσία μικρορωγμών, αποκλείοντας το υλικό αυτό από την εφαρμογή του ως στερεωτικό ή προστατευτικό υλικό.

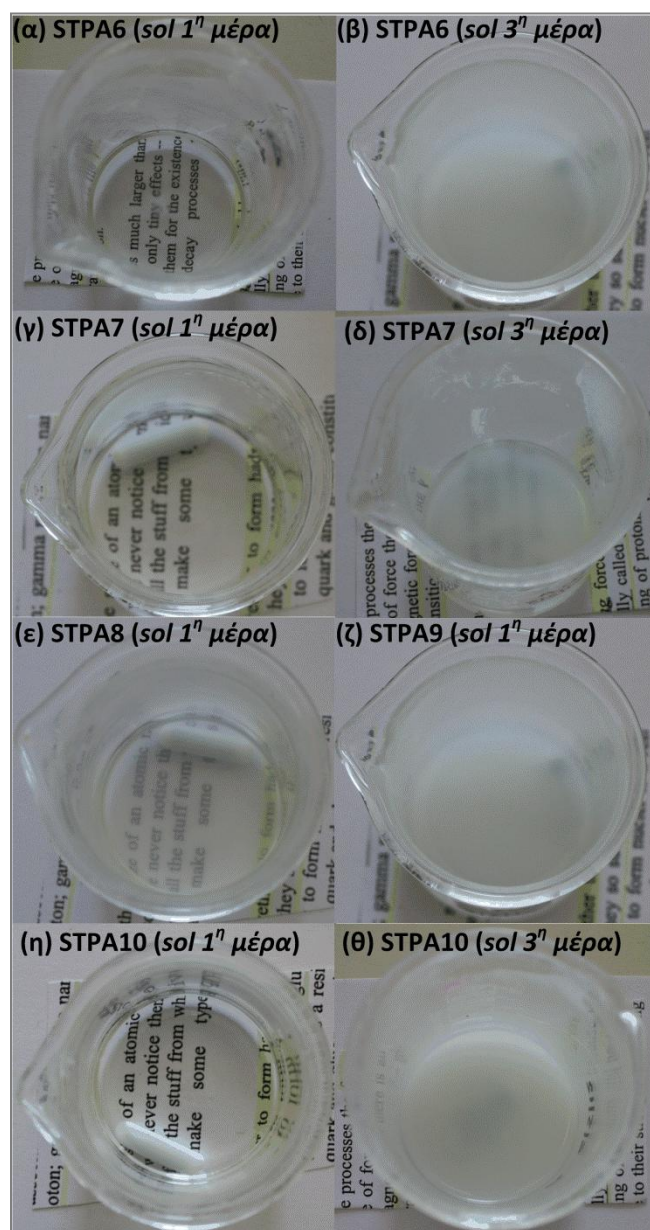
Στη συνέχεια, ακολούθησε η σύνθεση STPA5 με μείωση της συγκέντρωσης του Ox, συγκριτικά με την STPA4, με σκοπό την εξάλειψη των μικρορωγμών. Το κολλοειδές διάλυμα του STPB2 δεν ήταν διαφανές και μάλιστα μετά από την πάροδο 3 ημερών αυξήθηκε ο σχηματισμός και η καταβύθιση των συσσωματωμάτων του TiO_2 . Φωτογραφική απεικόνιση του διαλύματος παρουσιάζεται επίσης στο Σχήμα Π.3ε. Ο χρόνος ζελατινοποίησης παρέμεινε στις 3 ημέρες, όπως και για τη σύνθεση STPA4.

Η επόμενη σειρά πειραματικών διαδικασιών περιελάμβανε την ελεγχόμενη και σταδιακή υδρόλυση του TEOS και του TTIP με την απουσία προσθήκης H_2O κατά την αρχική ανάμειξη των πρόδρομων ενώσεων, Si και Ti, και έναρξη των υδρολύσεων τους μόνο με το ενσωματωμένο νερό του οξαλικού οξέος. Οι μοριακές αναλογίες των αντιδρώντων παρουσιάζονται στον Πίνακα Π.2. Οι συνθέσεις STPA6, STPA7, STPA8 και STPA9 διαφέρουν ως προς τη συγκέντρωση του πρόδρομου αντιδραστήριου του TTIP. Ενώ κατά τη σύνθεση του STPA10 μειώθηκε και η ποσότητα του Ox. Η πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε για αυτές τις συνθέσεις είναι ίδια με αυτή των συνθέσεων STPA4 και STPA5 με τη διαφορά ότι δεν προστέθηκε H_2O στο πρώτο στάδιο της υδρολύσεως του TEOS.

Πίνακας Π.2: Μοριακές αναλογίες αντιδρώντων για τις πειραματικές συνθέσεις STPA6-10.

	TEOS	EtOH	Oxalic acid	PDMS	TTIP
STPA6	1	4	0.29	0.04	0.04
STPA7	1	4	0.29	0.04	0.06
STPA8	1	4	0.29	0.04	0.09
STPA9	1	4	0.29	0.04	0.12
STPA10	1	4	0.15	0.04	0.06

Από τις πειραματικές διαδικασίες των συνθέσεων STPA6, STPA7 και STPA10 αρχικά προέκυψαν διαφανή κολλοειδή διαλύματα (Σχήμα Π.4) στα οποία μετά από τρεις μέρες άρχισε η καταβύθιση των σωματιδίων του υδροξειδίου του τιτανίου (TiOH), δείχνοντας την έναρξη της υδρόλυσης του TTIP. Η μεγάλη συγκέντρωση των διαλυμάτων σε Ox δεν βοήθησε στην επιβράδυνση της υδρολύσεως του TTIP και τελικά στην απόσυσσώματωση των νανοσωματιδίων TiO₂. Στη συνέχεια, στα κολλοειδή διαλύματα των συνθέσεων STPA8 και STPA9 από την αρχή φάνηκε η άμεση καταβύθιση του υδροξειδίου του τιτανίου (TiOH), υποδηλώνοντας τη αδιαφάνεια των τελικών πηκτωμάτων (Σχήμα Π.4) και η οποία μάλιστα ενισχύθηκε μετά από την πάροδο τριών ημερών. Συμπερασματικά, δεν κατέστη δυνατή η σύνθεση διαφανών κολλοειδών διαλυμάτων μέσω της ελεγχόμενης και σταδιακής υδρολύσεως του TEOS και TTIP, με περιορισμένη ποσότητα νερού και μόνο με την παρουσία του οξαλικού οξέος σε ρόλο επιβραδυντή της υδρολύσεως του TTIP.



Σχήμα Π.4: Μακροσκοπικές φωτογραφίες των κολλοειδών διαλυμάτων των υλικών: STPA6, STPA7, STPA8, STPA9 και STPA10.

Από τη πειραματική έρευνα του άξονα Α προέκυψε επιτυχώς η βέλτιστη σύνθεση STP-1, η οποία περιγράφεται αναλυτικά στην Υποκεφάλαιο 5.4.1. Το νανοϋλικό αυτό χαρακτηρίστηκε ως αποδεκτό γιατί κατά το πρώτο στάδιο ελέγχου παρουσίαζε ικανοποιητικό χρόνο ζελατινοποίησης, διαφάνεια και απουσία μικρορωγμών κατά την ξήρανσή του.

Π.1.2 Πειραματικές συνθέσεις Β άξονα

Οι πειραματικές συνθέσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στον πειραματικό άξονα Β, αναφέρθηκαν επίσης στο 0. Πιο συγκεκριμένα, οι συνθέσεις αυτές αφορούσαν αρχικά στο σχηματισμό νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου παρουσία PDMS και O_x και εν συνεχεία την ενσωμάτωση αυτών στην πυριτική μήτρα, προερχόμενη από το TEOS. Ενδεικτικές πειραματικές συνθέσεις του πειραματικού άξονα Β περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

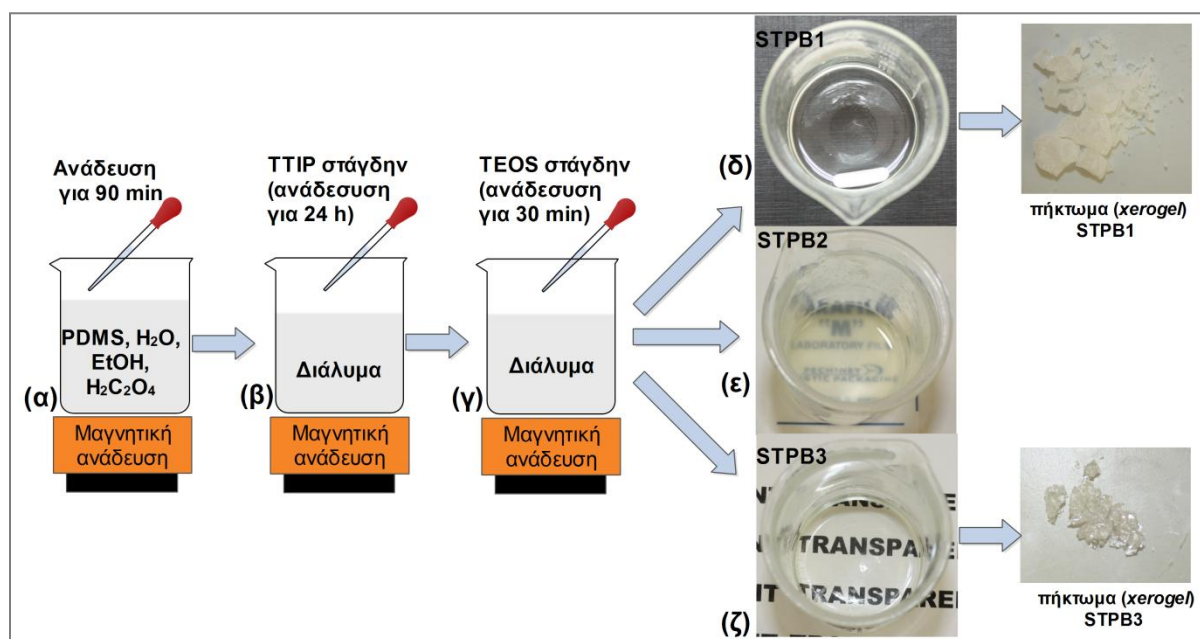
Στον Πίνακα Π.3 παρουσιάζονται οι μοριακές αναλογίες των διαλυτών, των πρόδρομων ενώσεων και του οξαλικού οξέος που χρησιμοποιήθηκαν κατά την σύνθεση των νανοϋλικών του άξονα Β. Η πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε σε αυτόν τον άξονα περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια: (α) αρχική υδρόλυση του TTIP σε εξισορροπημένο διάλυμα EtOH, H₂O, PDMS και O_x, σε θερμοκρασία δωματίου, (β) ολοκλήρωση της υδρολύσεως του TTIP και σχηματισμό των νανοσωματιδίων του TiO₂ και (γ) την προσθήκη της πυριτικής μήτρας, ολοκλήρωση της υδρολύσεως του TEOS μέσα στο κολλοειδές διάλυμα των νανοσωματιδίων TiO₂ με σκοπό την ενσωμάτωση τους σε αυτήν.

Πίνακας Π.3: Μοριακές αναλογίες αντιδρώντων για τις πειραματικές συνθέσεις STPB1-4.

	TEOS	EtOH	H ₂ O	Oxalic acid	PDMS	TTIP
STPB1	1	4	3.86	0.294	0.04	0.017
STPB2	1	5.5	1.03	0.294	0.04	0.118
STPB3	1	4	3.86	0.036	0.04	0.017
STPB4	-	5.5	2.57	0.147	0.04	0.060

Η πορεία η οποία ακολουθήθηκε για τις πειραματικές συνθέσεις STPB1, STPB2, STPB3 και STPB4 παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.5. Πιο συγκεκριμένα, διάλυμα EtOH, H₂O, O_x και PDMS εξισορροπούνταν για 140 min και στη συνέχεια προστίθεντο στο διάλυμα αυτό στάγδην το

ΤΤΙΡ. Το προκύπτον διάλυμα αφήνονταν υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση για 24 h με σκοπό την ολοκλήρωση της υδρολύσεως του ΤΤΙΡ και τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι η προσθήκη του ΤΤΙΡ κατά τις συνθέσεις STPB2 και STPB4 πραγματοποιούνταν μετά από αραιώση του ΤΤΙΡ σε αιθανόλη (30.1% v/v). Επίσης, κατά τη σύνθεση STPB4 μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης του αλκοολικού διαλύματος ΤΤΙΡ στο διάλυμα (α), αυξήθηκε η θερμοκρασία από τους 25 στους 80 °C με σκοπό την εξέταση ενδεχόμενης ενίσχυση της δημιουργίας κρυσταλλικών δομών νανοσωματιδίων TiO_2 .



Σχήμα Π.5: Τυπική πειραματική διαδικασία σύνθεσης των STPB1, STPB2 και STPB3 (α-γ), φωτογραφίες: του κολλοειδούς διαλύματος και πηκτώματος του STPB1 (δ), του διαλύματος STPB2 (ε) και του διαλύματος και πηκτώματος του STPB3 (ε).

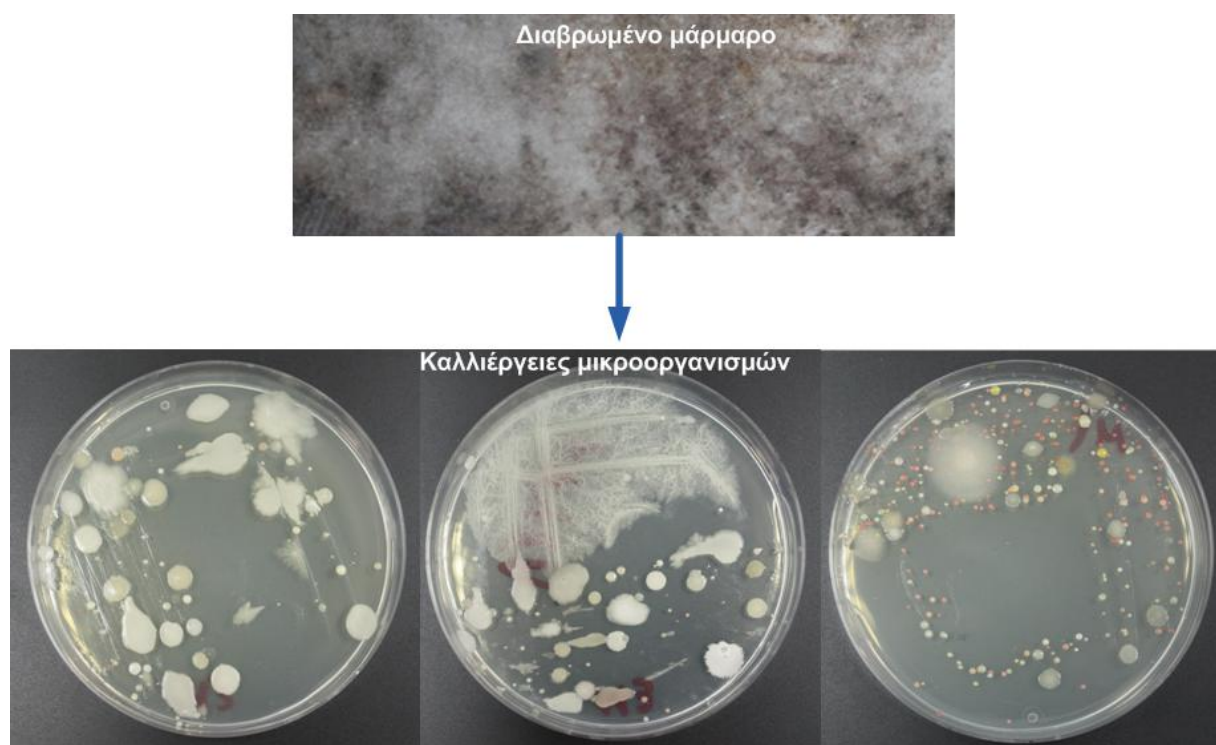
Από την σύνθεση STPB1 προέκυψε κολλοειδές διάλυμα το οποίο χαρακτηριζόταν από διαφάνεια και μικρό χρόνο ζελατινοποίησης (3 μέρες). Σημαντική όμως είναι η εμφάνιση ρωγμών σε όλη την έκταση του υλικού μετά την πάροδο 15 ημερών όπως φαίνεται και στη φωτογραφία του Σχήματος Π.5ε. Η εκτεταμένη εμφάνιση των μικρορωγμών πιθανόν να οφείλεται στην μεγάλη συγκέντρωση του Οκ. Η σύνθεση STPB2 πραγματοποιήθηκε με σκοπό

να ελεγχθεί η ενδεχόμενη επιτρεπτή αύξηση της συγκέντρωσης του TTIP παρουσία μεγάλης συγκέντρωσης Ox. Όμως, όπως φαίνεται και από το Σχήμα Π.5ζ δεν είναι δυνατή η λήψη διάφανου υλικού μεγάλης περιεκτικότητας σε TTIP ακόμα και υπό την παρουσία υψηλής συγκέντρωσης Ox. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε πείραμα (STPB3) με σκοπό την μείωση της συγκέντρωσης του Ox από 0.294 σε 0.037 σε σχέση με τα πειράματα STPB1 και STPB2, ούτως ώστε να εξαλειφτεί το φαινόμενο των μικρορωγμών κατά την ξήρανση. Το προκύπτον διάλυμα ήταν διαφανές αλλά μετά την πάροδο 10 ημερών εμφάνισε αρκετές μικρορωγμές στην έκτασή του. Τέλος, η σύνθεση STPB4 εκτελέστηκε με σκοπό να εξεταστεί η δυνατότητα αύξηση θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Το διάλυμα, ενώ ήταν διαφανές, μετά από πάροδο 3 min μαγνητικής ανάδευσης σε θερμοκρασία 80 °C, έγινε θολό και πραγματοποιήθηκε άμεσα η καταβύθιση του υδροξειδίου του τιτανίου.

Από την πειραματική μελέτη βασισμένη στον πειραματικό άξονα Β πρόέκυψαν δύο συνθέσεις, χαρακτηριζόμενες ως STP-2 και STP-4. Τα προϊόντα των συνθέσεων αυτών ικανοποιούν βασικές προϋποθέσεις για την εφαρμογή τους ως προστατευτικά και στερεωτικά υλικά, για τον λόγο αυτόν η αναλυτική περιγραφή τους παρουσιάζεται στην Υποκεφάλαιο 0. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι η επιτυχημένη σύνθεση STP-4 διαφέρει ουσιαστικά από τη σύνθεση STPB3 στον τρόπο με τον οποίο προστίθεντο το TTIP στο διάλυμα PDMS/Ox. Στην περίπτωση του STP-4, όπως παρουσιάστηκε στην αναλυτική περιγραφή της σύνθεσής του, η προσθήκη του TTIP πραγματοποιήθηκε σταδιακά και μετά από αραιώση σε EtOH, ενώ κατά τη σύνθεση του STPB3 η προσθήκη του TTIP ολοκληρώθηκε σε μικρότερο χρονικό διάστημα και χωρίς να έχει προηγηθεί αραιώση. Τα *xerogels* τα οποία προέκυψαν από αυτές τις δύο συνθέσεις διαφέρουν ως προς τις μικρορωγμές που παρουσιάστηκαν κατά την ξήρανσή τους, το *xerogel* του STPB3 έδειξε εκτεταμένες ρωγμές σε αντίθεση με το υλικό STP-4 το οποίο παρουσιάζει συνεκτική δομή (Σχήμα 5.3). Η διαφορά αυτή ενδεχομένως να οφείλεται στη δράση του Ox ως δισχιδής υποκαταστάτης, η οποία είναι δραστικότερη όταν η προσθήκη του αλκοξειδίου του Ti πραγματοποιείται υπό ελεγχόμενες συνθήκες.

Π.2 Ταυτοποίηση μικροοργανισμών μαρμάρων

Για την ανίχνευση μικροοργανισμών οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί πάνω σε διαβρωμένα μάρμαρα ακολουθήθηκε η διαδικασία ταυτοποίησης με API tests (Biomérieux). Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε αρχικά τη συλλογή των μικροοργανισμών με βαμβakoφόρους στυλεούς και καλλιέργεια αυτών σε τρυβλία στρωμένα με Nutrient agar. Τα τρυβλία επωάστηκαν για 24h με σκοπό τη δημιουργία αποικιών, όπως φαίνεται και στο Σχήμα Π.6.



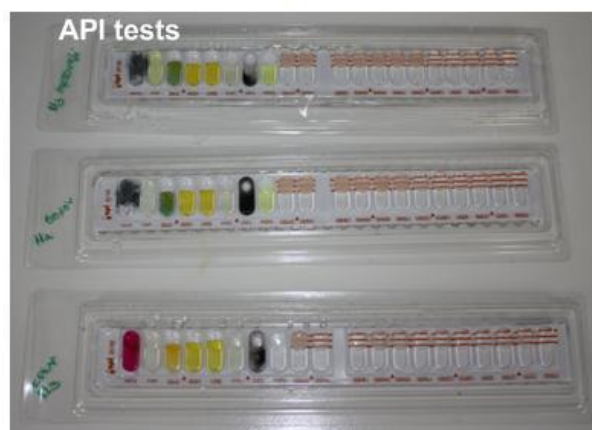
Σχήμα Π.6: Διαβρωμένο μάρμαρο και καλλιέργειες μικροοργανισμών.

Στη συνέχεια επιλέχθηκαν συγκεκριμένα βακτήρια τα οποία καλλιεργήθηκαν με σκοπό την ανακαλλιέργεια ούτως ώστε να ολοκληρωθεί η απομόνωση των μικροοργανισμών. Αφού απομονώθηκαν οι μικροοργανισμοί ακολουθήθηκε η διαδικασία της ταυτοποίησης με τη βοήθεια των API tests (Biomérieux) (Σχήμα Π.7). Αρχικά μέσω της οξειδάσης (*Oxidase Reagent according to Gordon-McLeod, Fluka*) οι μικροοργανισμοί χωρίστηκαν σε gram (+) και gram (-),

ώστε να πραγματοποιηθεί το αντίστοιχο API test. Για τους θετικούς μικροοργανισμούς έγινε test API 20NE και για τους αρνητικούς API 20N.

Οι μικροοργανισμοί οι οποίοι ταυτοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- *Klebsiella pneumonia*
- *Pasteurella pneumotropica*
- *Burkholderia cepacia* (*Pseudomonas*)
- *Spingomonas*



Σχήμα Π.7: Φωτογραφίες ανακαλλιιεργειών μικροοργανισμών και ταυτοποίησή τους με API test.

Αφού πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές και ταυτοποιήθηκαν οι μικροοργανισμοί, τότε πραγματοποιήθηκε η φύλαξη αυτών στους $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, ώστε να υπάρχει δυνατότητα εφαρμογής τους σε μελλοντικό έλεγχο αντιβακτηριδιακής δράσης των νανοςύνθετων υλικών. Η διαδικασία για τη φύλαξη των μικροοργανισμών είναι η εξής: σε γυάλινα μπουκαλάκια μεταφέρονται 300μL Nutrient broth και στη συνέχεια με *loop* μεταφέρεται μία αποικία από τον εκάστοτε μικροοργανισμό. Το διάλυμα ανακινείται λίγο με Vortex και στη συνέχεια οι μικροοργανισμοί gram (+) επωάζονται στους $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 24h, ενώ οι gram (-) επωάζονται στους $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 24h. Τέλος, προστίθενται γλυκερόλη και οι μικροοργανισμοί φυλάσσονται στην κατάψυξη.

Βιβλιογραφία

- [1] Θ. Σκουλικίδης, "Διάβρωση και Συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων" Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000.
- [2] D. Camuffo, "Atmospheric Water and Stone Weathering" in Microclimate for Cultural Heritage, Conservation, Restoration, and Maintenance of Indoor and Outdoor Monuments, Elsevier, 2014, pp. 203–243.
- [3] E. Doehne and C. Price, "Stone Conservation, An Overview of Current Research" Getty Publications, USA, 2010.
- [4] A. Moropoulou, K. Bisbikou, K. Torfs, R. Van Grieken, F. Zezza, and F. Macri, "Origin and growth of weathering crusts on ancient marbles in industrial atmosphere" Atmos. Environ., vol. 32, no. 6, pp. 967–982, 1998.
- [5] E. S. McGee and V. G. Mossotti, "Gypsum accumulation on carbonate stone" Atmos. Environ. Part B. Urban Atmos., vol. 26, no. 2, pp. 249–253, 1992.
- [6] P. Maravelaki-Kalaitzaki, "Black crusts and patinas on Pentelic marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin" Anal. Chim. Acta, vol. 532, no. 2, pp. 187–198, 2005.
- [7] S. W. Massey, "The effects of ozone and NO_x on the deterioration of calcareous stone" Sci. Total Environ., vol. 227, no. 2–3, pp. 109–121, 1999.
- [8] H. Böke, E. H. Hale Göktürk, and E. N. Caner Saltık, "Effect of some surfactants on SO₂–marble reaction" Mater. Lett., vol. 57, no. 4, pp. 935–939, 2002.
- [9] D. Sikiotis and P. Delopoulou, "The corrosion of Pentelic marble by the dry deposition of nitrates and sulphates" Sci. Total Environ., vol. 120, no. 3, pp. 213–224, 1992.
- [10] S. Scheerer, O. Ortega-Morales, and C. Gaylarde, "Microbial deterioration of stone monuments--an updated overview" Adv. Appl. Microbiol., vol. 66, pp. 97–139, 2009.
- [11] N. Thaulow and S. Sahu, "Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization" Mater. Charact., vol. 53, no. 2–4, pp. 123–127, 2004.

- [12] C. Cardell, F. Delalieux, K. Roumpopoulos, A. Moropoulou, F. Auger, and R. Van Grieken, "Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in SW France" *Constr. Build. Mater.*, vol. 17, no. 3, pp. 165–179, Apr. 2003.
- [13] H. Yavuz, R. Altindag, S. Sarac, I. Ugur, and N. Sengun, "Estimating the index properties of deteriorated carbonate rocks due to freeze–thaw and thermal shock weathering" *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, vol. 43, no. 5, pp. 767–775, 2006.
- [14] M. Takarli, W. Prince, and R. Siddique, "Damage in granite under heating/cooling cycles and water freeze–thaw condition" *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, vol. 45, no. 7, pp. 1164–1175, 2008.
- [15] T. Warscheid and J. Braams, "Biodeterioration of stone: a review" *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 46, no. 4, pp. 343–368, 2000.
- [16] F. Pacheco-Torgal and S. Jalali, "Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials" *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 2, pp. 582–590, 2011.
- [17] http://www.nanowerk.com/nanotechnology/ten_things_you_should_know_2.php [Accessed: 18-Nov-2014].
- [18] W. Zhu, P. J. M. Bartos, and A. Porro, "Application of nanotechnology in construction" *Mater. Struct.*, vol. 37, no. 9, pp. 649–658, 2004.
- [19] F. Sanchez and K. Sobolev, "Nanotechnology in concrete – A review" *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 2060–2071, 2010.
- [20] M. J. Hanus and A. T. Harris, "Nanotechnology innovations for the construction industry" *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 7, pp. 1056–1102, 2013.
- [21] M. Zhang and H. Li, "Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement" *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 2, pp. 608–616, 2011.
- [22] L. Chen and D. F. Lin, "Applications of sewage sludge ash and nano-SiO₂ to manufacture tile as construction material" *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, no. 11, pp. 3312–3320, 2009.
- [23] A. Nazari and S. Riahi, "TiO₂ nanoparticles effects on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete with ground granulated blast furnace slag as binder" *Energy Build.*, vol. 43, no. 4, pp. 995–1002, 2011.

- [24] I. Karatasios, M. S. Katsiotis, V. Likodimos, A. I. Kontos, G. Papavassiliou, P. Falaras, and V. Kilikoglou, "Photo-induced carbonation of lime-TiO₂ mortars" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, no. 1–2, pp. 78–86, 2010.
- [25] P. Maravelaki-Kalaitzaki, Z. Agioutantis, E. Lionakis, M. Stavroulaki, and V. Perdikatsis, "Physico-chemical and mechanical characterization of hydraulic mortars containing nano-titania for restoration applications" *Cem. Concr. Compos.*, vol. 36, pp. 33–41, ' 2013.
- [26] A. H. Shekari and M. S. Razzaghi, "Influence of Nano Particles on Durability and Mechanical Properties of High Performance Concrete" *Procedia Eng.*, vol. 14, pp. 3036–3041, 2011.
- [27] A. Nazari and S. Riahi, "Improvement compressive strength of concrete in different curing media by Al₂O₃ nanoparticles" *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 3, pp. 1183–1191, 2011.
- [28] H. Li, H. Xiao, J. Yuan, and J. Ou, "Microstructure of cement mortar with nano-particles" *Compos. Part B Eng.*, vol. 35, no. 2, pp. 185–189, 2004.
- [29] H. Li, H. Xiao, and J. Ou, "A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials" *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 435–438, 2004.
- [30] D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, "Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 25, pp. 3803–3805, 1999.
- [31] G. Li, "Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂" *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 6, pp. 1043–1049, 2004.
- [32] A. Chaipanich, T. Nochaiya, W. Wongkeo, and P. Torkittikul, "Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes–fly ash cement composites" *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 4–5, pp. 1063–1067, 2010.
- [33] J. Li, G. Wang, Q. Meng, C. Ding, H. Jiang, and Y. Fang, "A biomimetic nano hybrid coating based on the lotus effect and its anti-biofouling behaviors" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 315, pp. 407–414, 2014.
- [34] P. N. Manoudis, A. Tsakalof, I. Karapanagiotis, I. Zuburtikudis, and C. Panayiotou, "Fabrication of super-hydrophobic surfaces for enhanced stone protection" *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 10–11, pp. 1322–1328, 2009.

- [35] G. Wheeler, "Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone" Getty Publications, 2005.
- [36] A. Verganelaki, V. Kilikoglou, I. Karatasios, and P. Maravelaki-Kalaitzaki, "A biomimetic approach to strengthen and protect construction materials with a novel calcium-oxalate-silica nanocomposite" *Constr. Build. Mater.*, vol. 62, pp. 8–17, 2014.
- [37] C. Miliani, M. L. Velo-Simpson, and G. W. Scherer, "Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness" *J. Cult. Herit.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–6, 2007.
- [38] M. J. Mosquera, D. M. de los Santos, T. Rivas, P. Sanmartín, and B. Silva, "New Nanomaterials for Protecting and Consolidating Stone" *J. Nano Res.*, vol. 8, pp. 1–12, 2009.
- [39] L. Dei and B. Salvadori, "Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay" *J. Cult. Herit.*, vol. 7, no. 2, pp. 110–115, 2006.
- [40] Π. Μανούδης, "Μελέτη και αξιολόγηση προστατευτικών επιστρώσεων για την επιφανειακή συντήρηση και προστασία μνημείων πολιτισμού" Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτελείο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2009.
- [41] A. P. Ferreira Pinto and J. Delgado Rodrigues, "Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants" *J. Cult. Herit.*, vol. 13, no. 2, pp. 154–166, 2012.
- [42] L. Pinho, F. Elhaddad, D. S. Facio, and M. J. Mosquera, "A novel TiO_2 - SiO_2 nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 275, pp. 389–396, Jun. 2013.
- [43] C. Selwitz, "Epoxy Resins in Stone Conservation" Getty Publications, 1992.
- [44] A. P. F. Pinto and J. D. Rodrigues, "Stone consolidation: The role of treatment procedures" *J. Cult. Herit.*, vol. 9, no. 1, pp. 38–53, 2008.
- [45] W. Ginell and R. Coffman, "Epoxy resin-consolidated stone: appearance change on aging" *Stud. Conserv.*, vol. 43, pp. 242 – 248, 1998.
- [46] P. Cardiano, R. C. Ponterio, S. Sergi, S. Lo Schiavo, and P. Piraino, "Epoxy-silica polymers as stone conservation materials" *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 6, pp. 1857–1864, 2005.

- [47] M. K. Khallaf, A. A. El-Midany, and S. E. El-Mofty, "Influence of acrylic coatings on the interfacial, physical, and mechanical properties of stone-based monuments" *Prog. Org. Coatings*, vol. 72, no. 3, pp. 592–598, 2011.
- [48] O. Chiantore and M. Lazzari, "Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers" *Polymer*, vol. 42, no. 1, pp. 17–27, 2001.
- [49] F. Cappitelli, J. D. Nosanchuk, A. Casadevall, L. Toniolo, L. Brusetti, S. Florio, P. Principi, S. Borin, and C. Sorlini, "Synthetic consolidants attacked by melanin-producing fungi: case study of the biodeterioration of Milan (Italy) cathedral marble treated with acrylics" *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 73, no. 1, pp. 271–7, 2007.
- [50] M. Mazzola, P. Frediani, S. Bracci, and A. Salvini, "New strategies for the synthesis of partially fluorinated acrylic polymers as possible materials for the protection of stone monuments" *Eur. Polym. J.*, vol. 39, no. 10, pp. 1995–2003, 2003.
- [51] P. N. Manoudis, I. Karapanagiotis, A. Tsakalof, I. Zuburtikudis, and C. Panayiotou, "Superhydrophobic composite films produced on various substrates" *Langmuir*, vol. 24, no. 19, pp. 11225–32, 2008.
- [52] D. Scalarone, M. Lazzari, and O. Chiantore, "Acrylic protective coatings modified with titanium dioxide nanoparticles: Comparative study of stability under irradiation" *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 11, pp. 2136–2142, 2012.
- [53] M. Favaro, R. Mendichi, F. Ossola, S. Simon, P. Tomasin, and P. A. Vigato, "Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part II: Photo-oxidative and salt-induced weathering of acrylic–silicone mixtures" *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 3, pp. 335–351, 2007.
- [54] W. Yao, Y. Li, and X. Huang, "Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties" *Polymer*, vol. 55, no. 24, pp. 6197–6211, 2014.
- [55] G. Alessandrini, M. Aglietto, V. Castelvetro, F. Ciardelli, R. Peruzzi, and L. Toniolo, "Comparative evaluation of fluorinated and unfluorinated acrylic copolymers as water-repellent coating materials for stone" *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 76, no. 6, pp. 962–977, 2000.
- [56] J. Scheerder, N. Visscher, T. Nabuurs, and A. Overbeek, "Novel, water-based fluorinated polymers with excellent antigraffiti properties" *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 2, no. 8, pp. 617–625, 2005.

- [57] L. D'Arienzo, P. Scarfato, and L. Incarnato, "New polymeric nanocomposites for improving the protective and consolidating efficiency of tuff stone" *J. Cult. Herit.*, vol. 9, no. 3, pp. 253–260, 2008.
- [58] M. Weller, T. Overton, J. Rourke, and F. Armstrong, "Inorganic Chemistry" Oxford University Press, p. 912, 2014.
- [59] Δ. Κατάκη and Γ. Πνευματικάκη, "Πανεπιστημιακός Ανόργανη Χημεία Α" ΟΕΔΔ, Αθήνα, 1983.
- [60] J.-P. Colinge and C. A. Colinge, "Physics of Semiconductor Devices" Springer Science & Business Media, p. 436, 2002.
- [61] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari, and D. D. Dionysiou, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, 2012.
- [62] V. C. Fuertes, C. F. A. Negre, M. B. Oviedo, F. P. Bonafé, F. Y. Oliva, and C. G. Sánchez, "A theoretical study of the optical properties of nanostructured TiO₂" *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 11, p. 115304, 2013.
- [63] M. K. Nowotny, P. Bogdanoff, T. Dittrich, S. Fiechter, A. Fujishima, and H. Tributsch, "Observations of p-type semiconductivity in titanium dioxide at room temperature" *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 8, pp. 928–930, 2010.
- [64] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, and M. Fan, "Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material" *J. Environ. Sci.*, vol. 26, no. 11, pp. 2139–2177, 2014.
- [65] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications" *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–959, 2007.
- [66] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications" *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012.
- [67] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, "Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications" *Nano Energy*, vol. 2, no. 5, pp. 1031–1045, 2013.
- [68] F. Li, Q. Li, and H. Kim, "Spray deposition of electrospun TiO₂ nanoparticles with self-cleaning and transparent properties onto glass" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 390–396, 2013.

- [69] M. Saif, S. A. El-Molla, S. M. K. Aboul-Fotouh, H. Hafez, M. M. Ibrahim, M. S. A. Abdel-Mottaleb, and L. F. M. Ismail, "Synthesis of highly active thin film based on TiO_2 nanomaterial for self-cleaning application" *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 112, pp. 46–51, 2013.
- [70] R. Vicente, J. Soler, A. Arques, A. M. Amat, Z. Frontistis, N. Xekoukoulotakis, and D. Mantzavinos, "Comparison of different TiO_2 samples as photocatalyst for the degradation of a mixture of four commercial pesticides" *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 89, no. 8, pp. 1259–1264, 2014.
- [71] P. Pichat, "Some views about indoor air photocatalytic treatment using TiO_2 : Conceptualization of humidity effects, active oxygen species, problem of C1–C3 carbonyl pollutants" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, no. 3–4, pp. 428–434, 2010.
- [72] Y.-H. Hsien, C.-F. Chang, Y.-H. Chen, and S. Cheng, "Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO_2 supported on molecular sieves" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 31, no. 4, pp. 241–249, 2001.
- [73] N. P. Xekoukoulotakis, C. Drosou, C. Brebou, E. Chatzisyneon, E. Hapeshi, D. Fattakassinou, and D. Mantzavinos, "Kinetics of UV-A/ TiO_2 photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices" *Catal. Today*, vol. 161, no. 1, pp. 163–168, 2011.
- [74] J. H. Lee, M. Kang, S.-J. Choung, K. Ogino, S. Miyata, M.-S. Kim, J.-Y. Park, and J.-B. Kim, "The preparation of TiO_2 nanometer photocatalyst film by a hydrothermal method and its sterilization performance for *Giardia lamblia*" *Water Res.*, vol. 38, no. 3, pp. 713–9, 2004.
- [75] N. Strataki, V. Bekiari, D. I. Kondarides, and P. Lianos, "Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 77, no. 1–2, pp. 184–189, 2007.
- [76] R. G. Freitas, M. A. Santanna, and E. C. Pereira, "Dependence of TiO_2 nanotube microstructural and electronic properties on water splitting" *J. Power Sources*, vol. 251, pp. 178–186, 2014.
- [77] J. Fan, Z. Li, W. Zhou, Y. Miao, Y. Zhang, J. Hu, and G. Shao, "Dye-sensitized solar cells based on TiO_2 nanoparticles/nanobelts double-layered film with improved photovoltaic performance" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 319, pp. 75–82, 2014.
- [78] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, and G. Wang, "Preparation and characterization of super-hydrophilic porous TiO_2 coating films" *Mater. Chem. Phys.*, vol. 68, no. 1–3, pp. 253–259, 2001.

- [79] V. Bolis, C. Busco, M. Ciarletta, C. Distasi, J. Erriquez, I. Fenoglio, S. Livraghi, and S. Morel, "Hydrophilic/hydrophobic features of TiO₂ nanoparticles as a function of crystal phase, surface area and coating, in relation to their potential toxicity in peripheral nervous system" *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 369, no. 1, pp. 28–39, 2012.
- [80] F. Wang, H. Zhang, H. Zhu, and Y. Guo, "Ultra-hydrophobic modification of TiO₂ nanoparticles via thermal decomposition of polytetrafluoroethylene" *Powder Technol.*, vol. 253, pp. 548–552, 2014.
- [81] M. Hosseini Zori and A. Soleimani-Gorgani, "Ink-jet printing of micro-emulsion TiO₂ nanoparticles ink on the surface of glass" *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 16, pp. 4271–4277, 2012.
- [82] M. Arin, P. Lommens, D. Vandeput, J. Van Acker, and I. Van Driessche, "Durability and efficiency of ink-jet printed TiO₂ coatings: Influence of processing temperature" *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 160–167, 2014.
- [83] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, and F. Babonneau, "Chemical modification of alkoxide precursors" *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 100, no. 1–3, pp. 65–76, 1988.
- [84] J. C. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing". Academic Press, USA, p. 908, 1990.
- [85] Y. Bessekhoud, D. Robert, and J. V. Weber, "Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions" *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 157, no. 1, pp. 47–53, 2003.
- [86] B. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos, and C. Tsakiroglou, "Photodegradation of Basic Blue by highly efficient nanocrystalline titania films" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 51, no. 4, pp. 275–281, 2004.
- [87] M. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides" vol. 18, pp. 229–341, 1989.
- [88] E. Stathatos, P. Lianos, F. Del Monte, D. Levy, and D. Tsiourvas, "Formation of TiO₂ Nanoparticles in Reverse Micelles and Their Deposition as Thin Films on Glass Substrates" *Langmuir*, vol. 13, no. 16, pp. 4295–4300, 1997.
- [89] P. A. Venz, J. T. Klopogge, and R. L. Frost, "Chemically Modified Titania Hydrolysates: Physical Properties" *Langmuir*, vol. 16, no. 11, pp. 4962–4968, 2000.

- [90] D. D. Dunuwila, C. D. Gagliardi, and K. A. Berglund, "Application of Controlled Hydrolysis of Titanium(IV) Isopropoxide to Produce Sol-Gel-Derived Thin Films" *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 9, pp. 1556–1562, 1994.
- [91] H. S. Kibombo, R. Peng, S. Rasalingam, and R. T. Koodali, "Versatility of heterogeneous photocatalysis: synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO₂ based mixed oxides" *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 9, p. 1737, 2012.
- [92] E. Stathatos, D. Papoulis, C. A. Aggelopoulos, D. Panagiotaras, and A. Nikolopoulou, "TiO₂/palygorskite composite nanocrystalline films prepared by surfactant templating route: synergistic effect to the photocatalytic degradation of an azo-dye in water" *J. Hazard. Mater.*, vol. 211–212, pp. 68–76, 2012.
- [93] T. Lopez, E. Sanchez, P. Bosch, Y. Meas, and R. Gomez, "FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of TiO₂ sol-gel" *Mater. Chem. Phys.*, vol. 32, no. 2, pp. 141–152, 1992.
- [94] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972.
- [95] V. Augugliaro, M. Bellardita, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, and S. Yurdakal, "Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 224–245, Sep. 2012.
- [96] A. Ibadon and P. Fitzpatrick, "Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications" *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 189–218, 2013.
- [97] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 38, pp. 20382–6, 2014.
- [98] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, and D. W. Bahnemann, "Understanding TiO₂ Photocatalysis : Mechanisms and Materials" 2014.
- [99] Y. Yamada and Y. Kanemitsu, "Determination of electron and hole lifetimes of rutile and anatase TiO₂ single crystals" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 13, p. 133907, 2012.
- [100] Y. Wang and P. Zhang, "Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by TiO₂ in the presence of oxalic acid" *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 3, pp. 1869–75, 2011.

- [101] Y. Li, B. Wang, S. Liu, X. Duan, and Z. Hu, "Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ photocatalysts for H_2 evolution from aqueous solution with different scavengers" *Appl. Surf. Sci.*, 2014.
- [102] Y. Li and F. Wasgestian, "Photocatalytic reduction of nitrate ions on TiO_2 by oxalic acid" *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 112, no. 2–3, pp. 255–259, 1998.
- [103] S. Bassaid, D. Robert, and M. Chaib, "Use of oxalate sacrificial compounds to improve the photocatalytic performance of titanium dioxide" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 86, no. 1–2, pp. 93–97, 2009.
- [104] W. Gao, R. Jin, J. Chen, X. Guan, H. Zeng, F. Zhang, and N. Guan, "Titania-supported bimetallic catalysts for photocatalytic reduction of nitrate" *Catal. Today*, vol. 90, no. 3–4, pp. 331–336, 2004.
- [105] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis" *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, Jun. 2000.
- [106] http://www.daejoo.co.kr/eng/products/nano_photocatalyst.asp [Accessed: 04-Dec-2014].
- [107] J. Chen and C. Poon, "Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications" *Build. Environ.*, vol. 44, no. 9, pp. 1899–1906, 2009.
- [108] M. Lackhoff, X. Prieto, N. Nestle, F. Dehn, and R. Niessner, "Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement—influence of semiconductor type and cement ageing" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 43, no. 3, pp. 205–216, 2003.
- [109] Π. Μαραβελάκη, Ζ. Αγιουτάντης, Ε. Λιονάκης, Χ. Καπριδάκη, Α. Βεργανελάκη, Ε. Σιουμπάρα, Α. Αγγελικοπούλου, Ε. Φραγκιαδάκη, and Γ. Φραντζή, "Υδραυλικά κονιάματα με νανο-τιτανία για τη συγκόλληση πώρινων αρχιτεκτονικών μελών των Μνημείων Ακροπόλεως" 6^η Διεθνής Συνάντηση για την αποκατάσταση των Μνημείων Ακροπόλεως, 4-6 Οκτωβρίου 2013, Αθήνα, Ελλάδα, 2013.
- [110] L. Pinho and M. J. Mosquera, "Titania-Silica Nanocomposite Photocatalysts with Application in Stone Self-Cleaning" *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 46, pp. 22851–22862, 2011.
- [111] L. Pinho and M. J. Mosquera, "Photocatalytic activity of TiO_2 - SiO_2 nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 134–135, pp. 205–221, 2013.

- [112] I. Poullos, P. Spathis, A. Grigoriadou, K. Delidou, and P. Tsoumparis, "Protection of marbles against corrosion and microbial corrosion with TiO_2 coatings" *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.*, vol. 34, no. 7, pp. 1455–1471, 1999.
- [113] E. Quagliarini, F. Bondioli, G. B. Goffredo, C. Cordoni, and P. Munafò, "Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO_2 nanoparticles for limestone" *Constr. Build. Mater.*, vol. 37, pp. 51–57, Dec. 2012.
- [114] M. F. La Russa, S. A. Ruffolo, N. Rovella, C. M. Belfiore, A. M. Palermo, M. T. Guzzi, and G. M. Crisci, "Multifunctional TiO_2 coatings for Cultural Heritage" *Prog. Org. Coatings*, vol. 74, no. 1, pp. 186–191, 2012.
- [115] L. Bergamonti, I. Alfieri, A. Lorenzi, A. Montenero, G. Predieri, G. Barone, P. Mazzoleni, S. Pasquale, and P. P. Lottici, "Nanocrystalline TiO_2 by sol–gel: Characterisation and photocatalytic activity on Modica and Comiso stones" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 282, pp. 165–173, 2013.
- [116] A. M. Buckley and M. Greenblatt, "The Sol-Gel Preparation of Silica Gels" *J. Chem. Educ.*, vol. 71, no. 7, p. 599, 1994.
- [117] G. W. Scherer, "Theory of Drying" *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 3–14, 1990.
- [118] M. J. Mosquera, D. M. D. L. Santos, L. Valdez-Castro, and L. Esquivias, "New route for producing crack-free xerogels: Obtaining uniform pore size" *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 2–9, pp. 645–650, 2008.
- [119] G. W. Scherer, "Recent progress in drying of gels" *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 147–148, pp. 363–374, 1992.
- [120] <http://www.solgel.com/articles/april01/aerog2.htm> [Accessed: 10-Nov-2014].
- [121] H. Shiomi, C. Kakimoto, A. Nakahira, and S. Takeda, "Preparation of SnO_2 Monolithic Gel by Sol-Gel Method" *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 19, no. 1–3, pp. 759–763, 2000.
- [122] L. Nikolić and L. Radonjić, "Effect of drying control chemical additives in Sol-Gel-Glass Monolith processing" *Ceram. Int.*, vol. 20, no. 5, pp. 309–313, 1994.
- [123] S. H. Jang, M. G. Han, and S. S. Im, "Preparation and characterization of conductive polyaniline/silica hybrid composites prepared by sol–gel process" *Synth. Met.*, vol. 110, no. 1, pp. 17–23, 2000.
- [124] M. J. Mosquera, D. M. de los Santos, and T. Rivas, "Surfactant-synthesized ormosils with application to stone restoration" *Langmuir*, vol. 26, no. 9, pp. 6737–45, 2010.

- [125] L. de Ferri, P. P. Lottici, A. Lorenzi, A. Montenero, and E. Salvioli-Mariani, "Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection" *J. Cult. Herit.*, vol. 12, no. 4, pp. 356–363, 2011.
- [126] E. K. Kim, J. Won, J. Do, S. D. Kim, and Y. S. Kang, "Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants" *J. Cult. Herit.*, vol. 10, no. 2, pp. 214–221, 2009.
- [127] F. Xu, D. Li, Q. Zhang, H. Zhang, and J. Xu, "Effects of addition of colloidal silica particles on TEOS-based stone protection using n-octylamine as a catalyst" *Prog. Org. Coatings*, vol. 75, no. 4, pp. 429–434, 2012.
- [128] E. Ksinopoulou, A. Bakolas, and A. Moropoulou, "Modification of Si-Based Consolidants by the Addition of Colloidal Nanoparticles: Application in Porous Stones" in *Journal of Nano Research*, vol. 27, pp. 143–152, 2014.
- [129] Y. Luo, L. Xiao, and X. Zhang, "Characterization of TEOS/PDMS/HA nanocomposites for application as consolidant/hydrophobic products on sandstones" *J. Cult. Herit.*, Sep. 2014.
- [130] E. Sassoni, S. Naidu, and G. W. Scherer, "The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones" *J. Cult. Herit.*, vol. 12, no. 4, pp. 346–355, 2011.
- [131] E. Sassoni, E. Franzoni, B. Pigino, G. W. Scherer, and S. Naidu, "Consolidation of calcareous and siliceous sandstones by hydroxyapatite: Comparison with a TEOS-based consolidant" *J. Cult. Herit.*, vol. 14, no. 3, pp. e103–e108, 2013.
- [132] S. Naidu, C. Liu, and G. W. Scherer, "Hydroxyapatite-based consolidant and the acceleration of hydrolysis of silicate-based consolidants" *J. Cult. Herit.*, pp. 1–8, 2014.
- [133] Q. Liu and B.-J. Zhang, "Syntheses of a novel nanomaterial for conservation of historic stones inspired by nature" *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 28, pp. 4976–4979, 2007.
- [134] D. S. Facio and M. J. Mosquera, "Simple strategy for producing superhydrophobic nanocomposite coatings in situ on a building substrate" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 7517–26, 2013.
- [135] C. Morris, M. Anderson, R. Stroud, C. Merzbacher, and D. Rolison, "Silica sol as a nanoglue: flexible synthesis of composite aerogels" *Science*, vol. 284, no. 5414, pp. 622–4, 1999.

- [136] J. J. Calvino, M. A. Cauqui, G. Cifredo, L. Esquivias, J. A. Pérez, M. R. Del Solar, and J. M. Rodríguez-Izquierdo, "Ultrasound as a tool for the preparation of gels: effect on the textural properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ aerogels" *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 8, pp. 2191–2195, 1993.
- [137] S. Gontier and A. Tuel, "Synthesis and characterization of Ti-containing mesoporous silicas" *Zeolites*, vol. 15, no. 7, pp. 601–610, 1995.
- [138] M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari, "Structural and surface properties of siliceous and titanium-modified HMS molecular sieves" *Microporous Mater.*, vol. 9, no. 3–4, pp. 173–182, 1997.
- [139] M. A. Cauqui, J. J. Calvino, G. Cifredo, L. Esquivias, and J. M. Rodríguez-Izquierdo, "Preparation of rhodium catalysts dispersed on TiO_2SiO_2 aerogels" *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 147–148, pp. 758–763, 1992.
- [140] K. De Witte, V. Meynen, M. Mertens, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, E. F. Vansant, and P. Cool, "Multi-step loading of titania on mesoporous silica: Influence of the morphology and the porosity on the catalytic degradation of aqueous pollutants and VOCs" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 84, no. 1–2, pp. 125–132, 2008.
- [141] E. Beyers, E. Biermans, S. Ribbens, K. De Witte, M. Mertens, V. Meynen, S. Bals, G. Van Tendeloo, E. F. Vansant, and P. Cool, "Combined $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mesoporous photocatalysts with location and phase controllable TiO_2 nanoparticles," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, no. 3–4, pp. 515–524, 2009.
- [142] P. Judeinstein and C. Sanchez, "Hybrid organic/inorganic materials: a land of multidisciplinary" *J. Mater. Chem.*, vol. 6, no. 4, p. 511, 1996.
- [143] A. Bozzi, T. Yuranova, and J. Kiwi, "Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO_2 -rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature" *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 172, no. 1, pp. 27–34, 2005.
- [144] M. J. Uddin, F. Cesano, D. Scarano, F. Bonino, G. Agostini, G. Spoto, S. Bordiga, and A. Zecchina, "Cotton textile fibres coated by Au/TiO_2 films: Synthesis, characterization and self cleaning properties" *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 199, no. 1, pp. 64–72, 2008.
- [145] K. Tennakone, C. T. K. Tilakaratne, and I. R. M. Kottegoda, "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO_2 supported on polythene films" *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 87, no. 2, pp. 177–179, 1995.

- [146] K. Nakata, M. Sakai, T. Ochiai, T. Murakami, K. Takagi, and A. Fujishima, "Antireflection and self-cleaning properties of a moth-eye-like surface coated with TiO_2 particles" *Langmuir*, vol. 27, no. 7, pp. 3275–8, 2011.
- [147] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, and K. Hashimoto, "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass" *Thin Solid Films*, vol. 351, no. 1–2, pp. 260–263, 1999.
- [148] M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "The effect of SiO_2 addition in super-hydrophilic property of TiO_2 photocatalyst" *J. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 11, pp. 2569–2574, 1999.
- [149] <http://lotusrock.com/what-is-lotus-rock/> [Accessed: 11-Dec-2014].
- [150] <http://www.dec.ny.gov/pubs/56478.html> [Accessed: 11-Dec-2014].
- [151] J. F. Illescas and M. J. Mosquera, "Surfactant-Synthesized PDMS/Silica Nanomaterials Improve Robustness and Stain Resistance of Carbonate Stone" *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 30, pp. 14624–14634, 2011.
- [152] I. Karapanagiotis, A. Pavlou, P. N. Manoudis, and K. E. Aifantis, "Water repellent ORMOSIL films for the protection of stone and other materials" *Mater. Lett.*, vol. 131, pp. 276–279, 2014.
- [153] L. Pinho, "Titania-silica composite materials for self-cleaning applications on monumental stones" PhD Thesis, Univeristy of Cadiz, 2012.
- [154] Θ. Χατζηιωάννου και Μ. Κουμπάρης, "Ενόργανη Ανάλυση." Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 1990.
- [155] A. Skoog, F. Holler, and T. Nieman, "Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης" Απόδοση στα ελληνικά Καραγιάννης Μ.Ι., Ευσταθίου Κ.Η., Χανιωτάκης Ν., Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2002.
- [156] M. Derrick, S. Dusan, and J. Landry, "Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Tools for Conservation." The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999.
- [157] B. Stuart, "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications" West Sussex: John Wiley & Sons, 2004.
- [158] <http://www.ptli.com/testlopedia/tests/FTIR-E168andE1252-more.asp> [Accessed: 02-Oct-2014].
- [159] <http://online.sfsu.edu/trautman/chem452/ftir2.gif> [Accessed: 02-Oct-2014].

- [160] R. S. Das and Y. K. Agrawal, "Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications" *Vib. Spectrosc.*, vol. 57, no. 2, pp. 163–176, 2011.
- [161] E. Smith and G. Dent, "Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach" Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [162] <http://scienceblogs.com/principles/2010/08/30/indirect-excitation-control-ul/> [Accessed: 02-Oct-2014].
- [163] Γ. Καρούντζος, "Η φασματοσκοπία Raman ως εργαλείο ποιοτικής μελέτης των ενώσεων του Βολφραμίου σε τήγματα χλωριούχων αλκαλίων και ποσοτικής ανάλυσης του μετασχηματισμού φάσεων πολυκρυσταλλικής ζirkονίας," Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2003.
- [164] <https://www.gipom.com/search/Raman+spectroscopy> [Accessed: 05-Oct-2014].
- [165] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, "X-Ray Diffraction Crystallography: introduction, examples and solved problems" Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [166] http://www.mediahex.com/X-Ray_Diffraction [Accessed: 05-Oct-2014].
- [167] V. Uvarov and I. Popov, "Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials" *Mater. Charact.*, vol. 85, pp. 111–123, 2013.
- [168] <http://www.azomining.com/article.aspx?ArticleID=160> [Accessed: 05-Oct-2014].
- [169] M. Brown, "Introduction To Thermal Analysis Techniques And Applications" Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [170] http://www.hitachi-hitec-science.com/en/products/thermal/tec_descriptions/ta.html [Accessed: 06-Oct-2014].
- [171] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska, "REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity" *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [172] P. Klobes, K. Meyer, and R. G. Munro, "Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials" Special Publication, NIST, 2006.
- [173] T. Allen, "Particle Size Measurements, Surface area and pore size distribution" CHAPMAN & HALL, 1997.

- [174] J. B. Condon, "Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory" Elsevier, p. 296, 2006.
- [175] M. Kruk and M. Jaroniec, "Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic–Inorganic Nanocomposite Materials" Chem. Mater., vol. 13, no. 10, pp. 3169–3183, 2001.
- [176] http://www.aua.gr/fasseas/electron_microscopes.htm [Accessed: 06-Oct-2014].
- [177] D. B. Williams and C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science" Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [178] E. Kirkland, "Advanced Computing in Electron Microscopy" vol. 40, no. 6. Springer Berlin Heidelberg, p. 9823, 2010.
- [179] R. Egerton, "Physical Principles of Electron Microscopy, An Introduction to TEM, SEM, and AEM" Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [180] S. J. Pennycook and P. D. Nellist, "Scanning Transmission Electron Microscopy, Imaging and Analysis" Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [181] <http://www.globalsino.com/EM/page2799.html> [Accessed: 06-Oct-2014].
- [182] B. Fultz and J. Howe, "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials" Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [183] T. E. Weirich, J. L. Lábár, and X. Zou, "Electron Crystallography, Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized Materials" NATO Science Series, Sringier, 2006.
- [184] M. Auerbach, K. Carrado, and P. Dutta, "Handbook of Zeolite Science and Technology" Marcel Dekker, INC, 2003.
- [185] L. Reimer, "Scanning Electron Microscopy , Physics of Image Formation and Microanalysis" Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [186] G. Kaupp, "Atomic ForceMicroscopy, Scanning Nearfield Optical Microscopy and Nanoscratching: Application to Rough and Natural Surfaces" Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [187] http://simple.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscope [Accessed: 06-Oct-2014].
- [188] V. L. Mironov, "Fundamentals of Scanning Probe Microscopy" Nizhniy Novgorod, 2004.

- [189] <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm> [Accessed: 06-Oct-2014].
- [190] M. Francis, "Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy" John Wiley & Sons, 1998.
- [191] http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=uv_accy_solid_guide1 [Accessed: 06-Oct-2014].
- [192] L. Andronic and A. Duta, "The influence of TiO₂ powder and film on the photodegradation of methyl orange" Mater. Chem. Phys., vol. 112, no. 3, pp. 1078–1082, 2008.
- [193] C. A. Coutinho and V. K. Gupta, "Photocatalytic degradation of methyl orange using polymer-titania microcomposites" J. Colloid Interface Sci., vol. 333, no. 2, pp. 457–64, 2009.
- [194] A. Rapsomanikis, A. Apostolopoulou, E. Stathatos, and P. Lianos, "Cerium-modified TiO₂ nanocrystalline films for visible light photocatalytic activity" J. Photochem. Photobiol. A Chem., vol. 280, pp. 46–53, 2014.
- [195] L. M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, S. K. Papageorgiou, F. K. Katsaros, G. E. Romanos, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, P. Falaras, and A. M. T. Silva, "Photocatalytic behaviour of nanocarbon–TiO₂ composites and immobilization into hollow fibres" Appl. Catal. B Environ., vol. 142–143, pp. 101–111, 2013.
- [196] UNI-EN 15801:2010 Conservation of Cultural Property—Test Methods—Determination of water absorption by capillarity, Official Italian version EN 15801:2009, European Standard issued by CEN, technical body CEN/TC346– Conservation of cultural property. Date of availability (DAV), 2009.
- [197] <http://superhydrophobiccoating.com/hydrophilic-hydrophobic/> [Accessed: 06-Oct-2014].
- [198] ΕΛ.Ο.Τ. 747, Έλεγχος φυσικών λίθων και αδρανών υλικών, προσδιορισμός της υδαταπορρόφησης και του συντελεστή κορεσμού.
- [199] UNI-EN 15803:2010, Conservation of Cultural Property—Test Methods—Determination of water vapour permeability (dp), Official Italian version of EN 15803:2009 European Standard issued by CEN, technical body CEN/TC 346– Conservation of cultural property. Date of availability(DAV), 2009.
- [200] UNI-EN 15886:2010, Conservation of Cultural property - Test methods – Colour measurements of surfaces.

- [201] P. Tiano, "The use of microdrilling techniques for the characterization of stone materials" In: Luigia Binda, Robert C. de Vekey, PRO 26: International RILEM Workshop on On Site Control and Evaluation of Masonry Structures and Materials. RILEM, pp. 203–212, 2001.
- [202] Α. Σοφιανός and Π. Νομικός, "Προχωρημένη Μηχανική Πετρωμάτων" Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2008.
- [203] "Τεχνικά Χρονικά, Πολυτεχνείου Κρήτης" Μάρτιος-Απρίλιος, pp. 1–29, 2005.
- [204] G. Fu, P. S. Vary, and C.-T. Lin, "Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings" J. Phys. Chem. B, vol. 109, no. 18, pp. 8889–98, 2005.
- [205] D. E. Kritikos, N. P. Xekoukoulotakis, E. Psillakis, and D. Mantzavinos, "Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation" Water Res., vol. 41, no. 10, pp. 2236–46, 2007.
- [206] S. Mahshid, M. Askari, and M. S. Ghamsari, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution" J. Mater. Process. Technol., vol. 189, no. 1–3, pp. 296–300, 2007.
- [207] L. C. Klein, Sol-Gel "Optics: Processing and Applications" Kluwer Academic Publishers, Boston, p. 592, 1994.
- [208] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, and J. Livage, "Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid" J. Non. Cryst. Solids, vol. 89, no. 1–2, pp. 206–216, 1987.
- [209] A. Venkateswara Rao and S. D. Bhagat, "Synthesis and physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step (acid–base) sol–gel process" Solid State Sci., vol. 6, no. 9, pp. 945–952, 2004.
- [210] X. Zhang, F. Zhang, and K.-Y. Chan, "Synthesis of titania–silica mixed oxide mesoporous materials, characterization and photocatalytic properties" Appl. Catal. A Gen., vol. 284, no. 1–2, pp. 193–198, 2005.
- [211] J. Wen and G. L. Wilkes, "Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol–Gel Approach" Chem. Mater., vol. 8, no. 8, pp. 1667–1681, 1996.
- [212] T. Adachi and S. Sakka, "The role of N,N-dimethylformamide, a DCCA, in the formation of silica gel monoliths by sol-gel method" J. Non. Cryst. Solids, vol. 99, no. 1, pp. 118–128, 1988.

- [213] L. Hench and G. Orcel, "Glycerol, formamide, oxalic acid and monocarboxylic acids" US4851150 A, 989.
- [214] J. F. Illescas and M. J. Mosquera, "Producing surfactant-synthesized nanomaterials in situ on a building substrate, without volatile organic compounds" ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 4, no. 8, pp. 4259–69, 2012.
- [215] L. Téllez, J. Rubio, F. Rubio, E. Morales, and J. L. Oteo, "FT-IR Study of the Hydrolysis and Polymerization of Tetraethyl Orthosilicate and Polydimethyl Siloxane in the Presence of Tetrabutyl Orthotitanate" Spectrosc. Lett., vol. 37, no. 1, pp. 11–31, 2004.
- [216] F. Rubio, J. Rubio, and J. L. Oteo, "A FT-IR Study of the Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate (TEOS)" Spectrosc. Lett., vol. 31, no. 1, pp. 199–219, 1998.
- [217] G. Orcel, J. Phalippou, and L. L. Hench, "Structural changes of silica xerogels during low temperature dehydration," J. Non. Cryst. Solids, vol. 88, no. 1, pp. 114–130, 1986.
- [218] M. I. Tejedor-Tejedor, L. Paredes, and M. A. Anderson, "Evaluation of ATR–FTIR Spectroscopy as an 'in Situ' Tool for Following the Hydrolysis and Condensation of Alkoxysilanes under Rich H₂O Conditions" Chem. Mater., vol. 10, no. 11, pp. 3410–3421, 1998.
- [219] K. H. A. Bogart, S. K. Ramirez, L. A. Gonzales, G. R. Bogart, and E. R. Fisher, "Deposition of SiO₂ films from novel alkoxysilane/O₂ plasmas" J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces Film., vol. 16, no. 6, pp. 3175–3184, 1998.
- [220] P. D. Moran, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, K. S. Finnie, J. R. Bartlett, and J. L. Woolfrey, "Vibrational Spectra and Molecular Association of Titanium Tetraisopropoxide" Inorg. Chem., vol. 37, no. 11, pp. 2741–2748, 1998.
- [221] P. Maravelaki-Kalaitzaki, N. Kallithrakas-Kontos, Z. Agioutantis, S. Maurigiannakis, and D. Korakaki, "A comparative study of porous limestones treated with silicon-based strengthening agents" Prog. Org. Coatings, vol. 62, no. 1, pp. 49–60, 2008.
- [222] K. Ren and D. A. Kagi, "Study of water repellent effect of earth substrates impregnated with water-based silicones" J. Chem. Technol. Biotechnol., vol. 63, no. 3, pp. 237–246, 1995.
- [223] M. Favaro, R. Mendichi, F. Ossola, U. Russo, S. Simon, P. Tomasin, and P. A. Vigato, "Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering" Polym. Degrad. Stab., vol. 91, no. 12, pp. 3083–3096, 2006.

- [224] A. Chowdhury, J. Bould, M. G. S. Londesborough, and S. J. Milne, "The effect of refluxing on the alkoxide-based sodium potassium niobate sol-gel system: Thermal and spectroscopic studies" *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 2, pp. 317–324, 2011.
- [225] H. Nur, "Modification of titanium surface species of titania by attachment of silica nanoparticles" *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 133, no. 1–3, pp. 49–54, 2006.
- [226] J. Yang, J. Chen, and J. Song, "Studies of the surface wettability and hydrothermal stability of methyl-modified silica films by FT-IR and Raman spectra" *Vib. Spectrosc.*, vol. 50, no. 2, pp. 178–184, 2009.
- [227] R. P. S. de Campos, I. V. P. Yoshida, M. C. Breitreitz, R. J. Poppi, and J. A. Fracassi da Silva, "Raman imaging spectroscopic characterization of modified poly(dimethylsiloxane) for micro total analysis systems applications" *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 100, pp. 67–71, 2013.
- [228] Y. J. Acosta-Silva, R. Nava, V. Hernández-Morales, S. A. Macías-Sánchez, M. L. Gómez-Herrera, and B. Pawelec, "Methylene blue photodegradation over titania-decorated SBA-15" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 110, pp. 108–117, 2011.
- [229] R. L. Frost, "The structure of the kaolinite minerals; a FT-Raman study" *Clay Miner.*, vol. 32, no. 1, pp. 65–77, 1997.
- [230] P. Novotná, J. Zita, J. Krýsa, V. Kalousek, and J. Rathouský, "Two-component transparent $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and TiO_2/PDMS films as efficient photocatalysts for environmental cleaning" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 79, no. 2, pp. 179–185, 2008.
- [231] R. J. Davis and Z. Liu, "Titania-Silica: A Model Binary Oxide Catalyst System" *Chemistry of Materials*, vol. 9, no. 11, pp. 2311–2324, 1997.
- [232] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, and A. V. Neimark, "Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas" *Langmuir*, vol. 22, no. 2, pp. 756–64, 2006.
- [233] X. Gao and I. E. Wachs, "Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties" *Catal. Today*, vol. 51, no. 2, pp. 233–254, 1999.
- [234] D. S. Gopala, R. R. Bhattacharjee, R. Haerr, B. Yeginoglu, O. D. Pavel, B. Cojocar, V. I. Parvulescu, and R. M. Richards, "Synthesis and Characterization of Titanium Dioxide Phases in Mesoporous Silica Matrices with Photocatalytic Activity" *ChemCatChem*, vol. 3, no. 2, pp. 408–416, 2011.

- [235] J. M. Thomas, P. A. Midgley, T. J. V Yates, J. S. Barnard, R. Raja, I. Arslan, and M. Weyland, "The chemical application of high-resolution electron tomography: bright field or dark field?" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 43, no. 48, pp. 6745–7, 2004.
- [236] M. Bonne, S. Pronier, Y. Batonneau, F. Can, X. Courtois, S. Royer, P. Marécot, and D. Duprez, "Surface properties and thermal stability of SiO₂-crystalline TiO₂ nano-composites" *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 41, p. 9205, 2010.
- [237] H. Shin, H. S. Jung, K. S. Hong, and J.-K. Lee, "Crystallization Process of TiO₂ Nanoparticles in an Acidic Solution" *Chem. Lett.*, vol. 33, no. 10, pp. 1382–1383, 2004.
- [238] B. Fei, Z. Deng, J. H. Xin, Y. Zhang, and G. Pang, "Room temperature synthesis of rutile nanorods and their applications on cloth" *Nanotechnology*, vol. 17, no. 8, pp. 1927–1931, 2006.
- [239] Y. Von Lim, H. Fan, Z. Shen, C. H. Kang, Y. Feng, and S. Wang, "Synthesis of silica supported titania nanocomposite in controllable phase content and morphology" *Appl. Phys. A*, vol. 95, no. 2, pp. 555–562, 2008.
- [240] L. Pinho, J. C. Hernández-Garrido, J. J. Calvino, and M. J. Mosquera, "2D and 3D characterization of a surfactant-synthesized TiO₂-SiO₂ mesoporous photocatalyst obtained at ambient temperature" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 8, pp. 2800–8, 2013.
- [241] S. P. Tandon and J. P. Gupta, "Measurement of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Technique" *Phys. status solidi*, vol. 38, no. 1, pp. 363–367, 1970.
- [242] B. Llano, M. C. Hidalgo, L. a. Rios, and J. a. Navío, "Effect of the type of acid used in the synthesis of titania–silica mixed oxides on their photocatalytic properties" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 150–151, pp. 389–395, 2014.
- [243] H. Dimitroula, V. M. Daskalaki, Z. Frontistis, D. I. Kondarides, P. Panagiotopoulou, N. P. Xekoukoulotakis, and D. Mantzavinos, "Solar photocatalysis for the abatement of emerging micro-contaminants in wastewater: Synthesis, characterization and testing of various TiO₂ samples" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 117–118, pp. 283–291, 2012.
- [244] H. Yamashita, S. Kawasaki, Y. Ichihashi, M. Harada, M. Takeuchi, M. Anpo, G. Stewart, M. A. Fox, C. Louis, and M. Che, "Characterization of titanium-silicon binary oxide catalysts prepared by the sol-gel method and their photocatalytic reactivity for the liquid-phase oxidation of 1-octanol" *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 30, pp. 5870–5875, 1998.

- [245] R. van Grieken, J. Aguado, M. J. López-Muñoz, and J. Marugán, "Synthesis of size-controlled silica-supported TiO_2 photocatalysts" *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 148, no. 1–3, pp. 315–322, 2002.
- [246] K. Shiba, S. Sato, and M. Ogawa, "Preparation of well-defined titania–silica spherical particles" *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 19, p. 9963, 2012.
- [247] L. M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, A. G. Kontos, N. G. Moustakas, J. L. Faria, J. M. Doña-Rodríguez, P. Falaras, and A. M. T. Silva, " TiO_2 , surface modified TiO_2 and graphene oxide- TiO_2 photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light" *Chem. Eng. J.*, vol. 224, no. 1, pp. 17–23, 2013.
- [248] I. Petrov and B. Šoptrajanov, "Infrared spectrum of whewellite" *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 31, no. 4, pp. 309–316, 1975.
- [249] D. Pinna, B. Salvadori, and S. Porcinai, "Evaluation of the application conditions of artificial protection treatments on salt-laden limestones and marble" *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 5, pp. 2723–2732, 2011.
- [250] A. Mills and J. Wang, "Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO_2 : An ambiguous system?" *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 127, no. 1–3, pp. 123–134, 1999.