

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΕΠΙΧΡΙΣΜΑΤΑ με ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ TiO_2 με Fe**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΞΥΝΙΔΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Επιβλέπουσα Αναπληρώτρια Καθηγήτρια
Παγώνα Μαραβελάκη

ΧΑΝΙΑ
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2015

Υπό

Ξυνίδα Νικόλαο

MSc. Μηχανικός Περιβάλλοντος

Προπτυχιακός φοιτητής του Τμήματος Αρχιτεκτόνων Μηχανικών

«ΕΠΙΧΡΙΣΜΑΤΑ ΜΕ ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ TiO_2 ΜΕ Fe »

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΠΑΓΩΝΑ (ΝΟΝΗ) ΜΑΡΑΒΕΛΑΚΗ (επιβλέπουσα)

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Τμήμα Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Πολυτεχνείο Κρήτης

ΜΑΛΛΟΥΧΟΥ-ΤΟΥΦΑΝΟ-ΦΑΝΗ

Καθηγήτρια

Τμήμα Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Πολυτεχνείο Κρήτης

ΠΑΠΑΜΑΝΩΛΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Καθηγητής

Τμήμα Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Πολυτεχνείο Κρήτης

Η ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης σε συνεργασία με τα Εργαστήρια Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας-Μικρορύπανσης του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος και Αναλυτικής – Περιβαλλοντικής Χημείας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ευχαριστίες

Η παρούσα Ερευνητική Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης σε συνεργασία με το Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας-Μικρορύπανσης του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, κατά το χρονικό διάστημα Μάρτιος 2014-Δεκέμβριος 2014, υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας Παγώνας (Νόνη) Μαραβελάκη προς την οποία θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την εκπόνηση της εργασίας αυτής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, επίσης, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Μαλλούχου Tufano Φανή και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Παπαμανώλη Νικόλαο που διετέλεσαν μέλη της τριμελούς μου επιτροπής.

Ευχαριστώ, ακόμη, θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, Διευθυντή του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας - Μικρορύπανσης του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος για τη συνεργασία και τη βοήθεια που μου παρείχε για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Χρειάζεται να ευχαριστήσω και τον Ομότιμο καθηγητή Περδικάτση Βασίλειο του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για τη συμβολή του στη έρευνα της παρούσας εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην υποψήφια διδάκτορα Καπριδάκη Χρύση για τη πολύ καλή συνεργασία, καθοδήγηση και τη πολύτιμη και πάντα πρόθυμη βοήθεια της καθόλη τη διάρκεια της έρευνας.

Επιπλέον, ευχαριστώ την υποψήφια διδάκτορα Αναστασία Βεργανελάκη για τη συνεργασία και την αρμονική συνύπαρξη μας.

Τέλος, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ηθική και υλική συμπαράσταση που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια, καθώς επίσης και τους αγαπημένους μου συμφοιτητές για την υποστήριξη που μου παρείχαν κανοντας το έργο αυτό ευκολότερο.

Ξυνίδης Νικόλαος
Χανιά, Φεβρουάριος 2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η θέσπιση νέων αυστηρότερων νομοθετικών πλαισίων με στόχο την προστασία του περιβάλλοντος οδήγησε στην ανάπτυξη αποτελεσματικών μεθόδων περιβαλλοντικής αποκατάστασης για τη διάσπαση ρύπων στον αέρα και το νερό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν η μελέτη και εφαρμογή των τεχνολογιών της κατάλυσης υπό την επίδραση ακτινοβολίας, γνωστή με τον όρο φωτοκατάλυση, λόγω των πλεονεκτημάτων που οι μέθοδοι αυτές προσφέρουν σε αντίθεση με τις συμβατικές μεθόδους απορρύπανσης.

Πέραν όμως του περιβαλλοντικού οφέλους, υποστηρίζεται ότι η χρήση φωτοκαταλυτικά ενεργών δομικών και οικοδομικών υλικών έχει και αισθητικό όφελος. Είναι γεγονός ότι τα κτήρια, τα μνημεία και οποιαδήποτε κατασκευή με το πέρασμα του χρόνου και εξαιτίας της ατμοσφαιρικής ρύπανσης τείνουν να χάσουν το αρχικό τους χρώμα αποκτώντας μια πιο σκούρα απόχρωση, λόγω προσρόφησης αιωρούμενων σωματιδίων και άλλων ρύπων στην επιφάνειά τους. Η ανάπτυξη δομικών, οικοδομικών και άλλων υλικών διοξειδίου του τιτανίου αποτελεί έναν εναλλακτικό τρόπο πρόληψης και αντιμετώπισης του φαινομένου αυτού καθώς, χάρη στις υπερυδροφίλες ιδιότητες του ημιαγωγού τα υλικά μπορούν να αποκτήσουν ιδιότητες αυτοκαθαρισμού, επιτρέποντας έτσι τη διατήρηση του αρχικού χρώματος των επιφανειών και συμβάλλοντας στη μείωση των δαπανών συντήρησης.

Τα τελευταία χρόνια γίνεται μια σημαντική προσπάθεια εξέλιξης του φωτοκαταλυτικού συστήματος ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά και το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας, εγχείρημα θεμελιώδους σημασίας για την ενσωμάτωση των υλικών αυτών σε πρακτικές εφαρμογές. Το γεγονός αυτό όπως επίσης και η παρεμπόδιση των παραγόμενων ηλεκτρονίων να επανασυνδεθούν με τις οπές, εξαρτάται από τη φύση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των σωματιδίων του TiO_2 . Η τροποποίηση της επιφάνειας του TiO_2 μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα, εμποδίζοντας την αντίδραση της επανασύνδεσης και αυξάνοντας την απόκριση του υλικού προς το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας. Η τροποποίηση αυτή μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους.

Στην παρούσα ερευνητική με θέμα: **«Επιχρίσματα με προσμίξεις ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe»** το ενδιαφέρον εστιάστηκε στη δυνατότητα που προσφέρει η φωτοκαταλυτική τεχνολογία για την αποτελεσματική αντιμετώπιση της αέριας ρύπανσης καθώς και της προστασίας των κτηρίων και μνημείων στο πέρασμα του χρόνου από την ατμοσφαιρική ρύπανση. Αξιοποιώντας τη νανοτεχνολογία, στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στα ακόλουθα:

α) Σύνθεση δομών ενισχυμένης νανοτιτανίας με Fe με στόχο την επέκταση της φωτοκαταλυτικής τους δράσης στο φάσμα της ορατής ακτινοβολίας.

β) Τη μελέτη της ικανότητας των νανοσωματιδίων αυτών να καταστρέφουν ρύπους. Συγκεκριμένα ως αναφορά χρησιμοποιήθηκε η οργανική χρωστική πορτοκαλί του εθυλίου (Methyl Orange), οξειδώνοντάς την με φωτοκαταλυτική διεργασία στο φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας.

γ) Σύνθεση επιχρισμάτων CaCO_3 με προσμίξεις ενισχυμένης νανοτιτανίας με Fe.

δ) Μελέτη ενανθράκωσης επιχρισμάτων με υδράρβεστο με προσμίξεις ενισχυμένης νανοτιτανίας με Fe.

Επίσης εξετάστηκαν και νανοδομές του τιτανίου με άλλα μέταλλα όπως V και Mg.

Τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της παρούσας μελέτης απέδειξαν ότι μικρές συγκεντρώσεις Fe στη νανοτιτανία μπορούν να βελτιώσουν τη φωτοκαταλυτική δράση της στο φάσμα της ορατής ακτινοβολίας. Ακόμα, η προσθήκη νανοσωματιδίων TiO_2 και νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe συμβάλουν στην επιτάχυνση της αντίδρασης της ενανθράκωσης στα ασβεστίτικα επιχρίσματα.

Οι μοναδικές ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου με Fe σε συνδυασμό με τις εξαιρετικές δυνατότητες που μπορεί να έχει η ενσωμάτωσή του σε επιχρίσματα, αποτελούν καινοτομία στον τομέα της αποκατάστασης και της προστασίας μνημείων και κτιρίων, καθώς επίσης βελτιώνουν την ποιότητα του αέρα τόσο στο εσωτερικό, όσο και στο εξωτερικό περιβάλλον. Ωστόσο οι προοπτικές έρευνας ανάπτυξης είναι απεριόριστες. Η ενασχόληση με το αντικείμενο παραμένει ενεργή ώστε να εξελιχθεί η φωτοκαταλυτική τεχνολογία και να εισαχθεί σε εφαρμογές στην καθημερινή πραγματικότητα.

ABSTRACT

The introduction of new stricter laws for the environmental control and pollution management led to the development of new methods for the decomposition of pollutants in air and water. Special interest is given to the photocatalysis applications because of the benefits that these methods offer.

Apart from the environmental benefits, the photocatalytic building materials are beneficial for the constructions. Exposed buildings, monuments and any structure lose their original color and obtain a darker shade over time, due to the adsorption of suspended particles and other pollutants on their surface, which can react with the basic constituents of materials transforming them in harmful byproducts. The development of materials with titanium dioxide is an alternative way to prevent and treat the facades of buildings. The superhydrophilic properties of the semiconductor TiO_2 can produce a material with self-cleaning properties, which preserves the original color of the exposed surface resulting in a reduction of the maintenance cost.

During the recent years there is an effort for the development of photocatalytic systems that can be activated with the visible part of the radiation. Therefore, the development of materials that can be used into several practical applications exhibits an intensive increase. Into this framework, the inhibition of the generated electrons to be recombined with the holes depends on the nature of the photocatalytic reaction and the surface characteristics of the particles of TiO_2 . The modification of TiO_2 can improve the photocatalytic activity by preventing the reaction of reconnection between holes and electrons, thus increasing the response to the visible part of the radiation. This modification can be carried out in several ways.

In the present research entitled "Coatings with Fe doped TiO_2 nanoparticles" we try to use the photocatalytic technology in order to protect buildings and monuments from air pollution. By using nanotechnology, the context of this research focuses to:

- a) The synthesis of Fe doped TiO_2 nanoparticles with the aim of extending their photocatalytic activity in the spectrum of visible light.
- b) The study of the ability of these nanoparticles to destroy pollutants. The photodegradation of methyl orange dye was chosen as a probe reaction to measure the photocatalytic activity.
- c) The synthesis of CaCO_3 coatings with Fe doped TiO_2 nanoparticles.
- d) The study of the carbonation of lime plasters with Fe doped TiO_2 nanoparticles.

We have also examined and other metal doped TiO_2 , such as V and Mg.

The results of this study show that low concentrations of Fe in nanotitania can improve the photocatalytic activity towards the spectrum of visible light. Even the addition of pure TiO_2 and Fe doped TiO_2 nanoparticles accelerate the reaction of carbonation in lime plasters.

The unique properties of Fe doped TiO_2 and the excellent features that they possess can be exploited in the field of restoration and protection of monuments and building. Furthermore, the indoor

and outdoor air quality was also improved. However, there is more room in this innovative research in order to establish whether various applications of the photocatalytic technology can be part in everyday life.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ABSTRACT	3
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	5
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	13
1. Εισαγωγή.....	13
1.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση και ποιότητα αέρα	13
1.2 Σύγχρονα υλικά – Νανοϋλικά	15
1.3 Η φωτοκαταλυτική οξείδωση στην αντιμετώπιση της ρύπανσης.....	16
2 Φωτοκατάλυση με TiO_2	17
2.1 Εισαγωγή στην φωτοκατάλυση	17
2.2 Ημιαγώγιμοι καταλύτες – Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2)	17
2.3 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO_2	19
2.4 Απόδοση φωτοκατάλυσης με TiO_2	21
2.4.1 Επίδραση των μορφολογικών χαρακτηριστικών του TiO_2 στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας	22
2.4.2 Εξωτερικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της φωτοκατάλυσης	22
2.4.3 Απενεργοποίηση του καταλύτη.....	26
2.5 Η μέθοδος sol-gel για την παρασκευή TiO_2 και ενίσχυσης αυτού	30
2.5.1 Παράγοντες ενίσχυσης του TiO_2 με τη μέθοδο sol-gel.....	32
2.6 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO_2 με προσμίξεις Fe	33
2.7 Ενανθράκωση επιχρισμάτων	35
3 Εφαρμογές ως παράγοντας παρεμπόδισης υπεριώδους ακτινοβολίας.....	36
3.1 Μέθοδοι εφαρμογής	36
3.1.1 Ως πρόσθετη ύλη	36
3.1.2 Ως επικάλυψη	36

3.2	Εφαρμογή σε ελαστομερή, ίνες και υφάσματα	37
3.3	Εφαρμογή σε καλλυντικά	37
3.4	Εφαρμογή στην καλλιέργεια	39
4	Εφαρμογές του TiO_2 σε κατασκευαστικά υλικά	40
4.1	Εισαγωγή.....	40
4.2	Απορρόπηση του αέρα	42
4.3	Αυτοκαθαριζόμενα κατασκευαστικά υλικά	43
4.4	Κατασκευαστικά υλικά με αντιμικροβιακή δράση.....	49
4.5	Εφαρμογές TiO_2 σε κονιάματα	50
4.5.1	Επιχρίσματα (σοβάδες).....	50
4.5.2	Συνδετικά κονιάματα με TiO_2 στο μνημείο της Ακρόπολης	51
5	Αναλυτικές τεχνικές και μέθοδοι χαρακτηρισμού	52
5.1	Ανακλαστική φασματοφωτομετρία.....	53
5.2	Φασματοφωτομετρία ορατού υπεριώδους.....	55
5.3	Περίθλασιμετρία ακτίνων Χ (X-ray Diffractometry, XRD).....	55
5.4	Φασματοφωτομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	56
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ		58
8	Πειραματική διαδικασία.....	63
8.1	Εισαγωγή.....	63
8.2	Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe.....	66
8.3	Έλεγχος φωτοκαταλυτικής δράσης νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe στο UV & UV-VIS	70
8.4	Παρασκευή επιχρισμάτων με πρόσθετα τα νανοδωματίδια TiO_2 και τα ενισχυμένα νανοδωματίδια TiO_2 με Fe.....	72
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ		74
9	Χαρακτηρισμός και έλεγχος νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe .	74
9.1	Μελέτη χημικής σύστασης φασματοφωτομετρίας Υπερύθρου (FTIR)	74

9.2	Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)	77
9.2.1	Επίδραση μεγέθους κρυσταλλιτών	79
9.3	Ενεργειακό Χάσμα καταλυτών σε μορφή κόνεως.....	80
9.4	Φωτοκαταλυτική ικανότητα νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων TiO_2 με Fe σε αιώρημα στο UV.....	82
9.5	Φωτοκαταλυτική ικανότητα νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων TiO_2 με Fe σε αιώρημα υπό την ηλιακή ακτινοβολία	85
10	Σύνθεση και μελέτη επιχρισμάτων με προσμίξεις ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe ή νανοσωματιδίων TiO_2	89
10.1	Εισαγωγή.....	89
10.2	Μελέτη εναθράκωσης επιχρισμάτων.....	89
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....		97
11	Γενικά συμπεράσματα, προοπτικές και προτάσεις για μελλοντική εργασία των νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe.....	97
11.1	Γενικά συμπεράσματα & προοπτικές για τα νανοσωματίδια TiO_2 και τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe.....	97
11.2	Προτάσεις για μελλοντική εργασία	99
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		101
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ		108
Προκαταρκτική μελέτη νανοσωματιδίων TiO_2 και νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe		108
I Πειραματικές διαδικασίες σύνθεσης		108
II. Αποτελέσματα.....		109

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Απεικόνιση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο νανοϋλικού με βάση τον άνθρακα, μεγένθυση 20000X	15
Εικόνα 2: Οι κρυσταλικές δομές του TiO_2 , η τετραγωνική δομή του ανατασίου, του ρουτίλιου και η ορθορομβική του μπρουκίτη [7].	18
Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση φωτοδιέγερσης μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης σκόνης ακολουθούμενη από φαινόμενα αποδιέγερσης (οξειδωση, αναγωγή, επανασύνδεση h^+/e^-) [9].	19
Εικόνα 4: Ο μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO_2 $h\nu_1$: pure TiO_2 , $h\nu_2$:metal-doped TiO_2 and $h\nu_3$: nonmetal-doped TiO_2 .[10]	29
Εικόνα 5: Τυπική διαδικασία σύνθεσης ενισχυμένου TiO_2 [40].	31
Εικόνα 6: Ο μηχανισμός διάσπασης των ρύπων από καταλύτη με προσμίξεις Fe, στο φάσμα εκπομπής της υπεριώδους και της ορατής ακτινοβολίας [43].	34
Εικόνα 7: Φωτογραφία της καθολικής εκκλησίας Dives in Misericordia της Ρώμης. Δείγμα εφαρμογής της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας σε δομικά υλικά [53].	44
Εικόνα 8: Σύγκριση της επιφάνειας γρανίτη που έχει καθαριστεί και έχει εφαρμοστεί σε τμήμα αυτού φωτοκαταλύτης TiO_2 [59].	45
Εικόνα 9: Σύγκριση της επιφάνειας από τσιμέντο με θρύμματα γανίτη που έχει καθαριστεί και έχει εφαρμοστεί σε τμήμα αυτού φωτοκαταλύτης TiO_2 [59].	45
Εικόνα 10: Μεταβολή της γωνίας επαφής της σταγόνας νερού ως προς την επιφάνεια χάρη στην ανάπτυξη υπερυδρόφιλων ιδιοτήτων μετά από ακτινοβολία υλικού το οποίο είναι επιφανειακά τροποποιημένο με TiO_2 [59].	46
Εικόνα 11: Έκτίθεση υπερυδρόφιλης επιφάνειας με TiO_2 σε ακτινοβολία αποδομούνται οι οργανικοί ρύποι που έχουν επικαθίσει σε αυτή, με απλή έκπλυση της επιφάνειάς έχουμε πλήρη απομάκρυνση των εναποτιθέμενων ανόργανων ρύπων	47
Εικόνα 12: Εφαρμογή υπερυδρόφιλων επικαλύψεων TiO_2 στο στέγαστρο του σταθμού στο Τόκιο, φωτοκαταλυτική μεμβράνη της εταιρείας Taiyo Kogyo Corporation [62].	47
Εικόνα 13: Σύγκριση της αντιμικροβιακής ιδιότητας ενός κοινού χρώματος και ενός χρώματος εμπλουτισμένου με φωτοκαταλύτη TiO_2 [53].	50
Εικόνα 14: Απεικόνιση της πορείας της υπέρυθρης ακτινοβολίας, ξεκινώντας από την πηγή και καταλήγοντας στον ανιχνευτή.	57
Εικόνα 15: Φασματοφωτόμετρο Konica-Minolta CM-2600d.	60
Εικόνα 16: Φασματοφωτόμετρο ορατού/υπεριώδους Cary 1E.	60

Εικόνα 17: Περιθλασίμετρο ακτίνων X Siemens D 500 diffractometer (Cu-Ka).....	61
Εικόνα 18: Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) Perkin-Elmer 1000.	61
Εικόνα 19: Φυγόκεντρος 5415D της εταιρείας Eppendorf.....	62
Εικόνα 20: Φυγόκεντρος Mistral 2000 της εταιρείας MSE.....	62
Εικόνα 21: Ζυγός ABT 200 5DM της εταιρείας KERN.....	62
Εικόνα 22: Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe.	67
Εικόνα 23: Φωτογραφίες των υπό εξέταση νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe σε μορφή κόνεως.	68
Εικόνα 24: Αντιδραστήρας προσομοίωσης ηλιακής ακτινοβολίας.....	71
Εικόνα 25: Αντιδραστήρας υπεριώδους ακτινοβολίας	71
Εικόνα 26: Φωτογραφίες των επιχρισμάτων με πρόσθετα τα νανοδωματίδια TiO_2 και τα ενισχυμένα νανοδωματίδια TiO_2 με Fe.....	73
Εικόνα 27: Ο αποχρωματισμός της χρωστικής MO πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική δράση των νανοσωματιδίων T_Fe0.10_500 στο UV.....	83

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Υλικά που περιέχουν TiO_2	41
Πίνακας 2: Οι κωδικοί των συνθέσεων που έγιναν στο εργαστήριο με τη χρήση του αντιδραστήρα sol-gel και autoclave και με sol-gel με θερμοκρασία	64
Πίνακας 3: Τα επιχρίσματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με την προσθήκη νανοσωματιδίων.	73
Πίνακας 4: Οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις FTIR των TTIP, EtOH, Degussa P-25 και των νανοσωματιδίων που συντέθηκαν στο εργαστήριο.	76
Πίνακας 5: Το ποσοστό (%) της εκάστου φάσεως, το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών TiO_2 και οι σταθερές πλέγματος ανατάσης και μπρουκίτη των νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe T_Fe0.05_500, T_Fe0.10_500, T_Fe0.20_500, T_Fe0.70_500, T_Fe1.00_500 και των νανοσωματιδίων TiO_2 χωρίς Fe T_-0.00_500, που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο	77
Πίνακας 6: Ενεργειακό χάρμα καταλυτών	81
Πίνακας 7: Κινητικά δεδομένα και αποτελέσματα της αποδόμησης του Μ.Ο. έπειτα από φωτοκατάλυση με νανοσωματίδια TiO_2 και ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe υπό την υπεριώδη ακτινοβολία.	84
Πίνακας 8: Κινητικά δεδομένα και αποτελέσματα της αποδόμησης του Μ.Ο. έπειτα από φωτοκατάλυση με νανοσωματίδια TiO_2 και ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe υπό την ηλιακή ακτινοβολία.	86
Πίνακας 9: Οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις FTIR των επιχρισμάτων.	89

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Το φάσμα απορρόφησης του εμπορικού καταλύτη Degussa P25 όπως υπολογίστηκε με την παραπάνω μέθοδο.....	53
Διάγραμμα 2: Το ενεργειακό χάσμα του εμπορικού καταλύτη Degussa P25 όπως υπολογίστηκε με τη βοήθεια του διαγράμματος της τροποποιημένης συνάρτησης Kubelka-Munk, $[F(R) \times h\nu]^{1/2}$ έναντι της ενέργειας του φωτός που απορροφάται($h\nu$).	54
Διάγραμμα 3: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του M.O. υπό την επίδραση των T_-0.00_400 και T_-0.00_400-a σε προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας.	65
Διάγραμμα 4: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του M.O. υπό την επίδραση των T_-0.00_400 και T_-0.00_400-a σε προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας.	65
Διάγραμμα 5: Το φάσμα FTIR των χημικών ενώσεων, EtOH-TTIP, που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών καθώς και του εμπορικού καταλύτη Degussa-P25.....	75
Διάγραμμα 6: Το φάσμα FTIR των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, τα νανοσωματίδια TiO ₂ με Fe T_Fe0.05_500, T_Fe0.10_500, T_Fe0.15_500, T_Fe0.20_500, T_Fe0.70_500, T_Fe1.00_500 και τα νανοσωματίδια TiO ₂ χωρίς Fe T_-0.00_500	75
Διάγραμμα 7: Διάγραμμα XRD των νανοσωματιδίων, TiO ₂ με Fe T_Fe0.05_500, T_Fe0.10_500, T_Fe0.20_500, T_Fe0.70_500, T_Fe1.00_500 και των νανοσωματιδίων TiO ₂ χωρίς Fe T_-0.00_500 που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, όπου Α η κορυφή του ανατάσιου και Β η κορυφή του μπρουκίτη.	78
Διάγραμμα 8: Φάσματα απορρόφησης των καταλυτών (360-740nm)	80
Διάγραμμα 9: Η τροποποιημένη συνάρτησης Kubelka-Munk, $[F(R) \times h\nu]^{1/2}$ έναντι της ενέργειας του φωτός που απορροφάται($h\nu$) για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος (Eg) των νανοσωματιδίων.	81
Διάγραμμα 10: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του M.O. υπό την επίδραση των νανοσωματιδίων TiO ₂ και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO ₂ με Fe στο UV	82
Διάγραμμα 11: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του M.O. υπό την επίδραση των εξεταζόμενων νανοσωματιδίων TiO ₂ και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO ₂ με Fe στην ηλιακή ακτινοβολία.....	85
Διάγραμμα 12: Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) για το Ca_blank (δείγμα αναφοράς χωρίς νανοπρόσθετα) στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών.....	90
Διάγραμμα 13: Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) για το Ca_T_P-25 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών.....	90
Διάγραμμα 14: Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) για το Ca_T_-0.00_500 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών	91
Διάγραμμα 15: Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) για το Ca_T_Fe0.05_500 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών.....	91

Διάγραμμα 16: Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) για το Ca_T_Fe0.10_500 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών	92
Διάγραμμα 17: Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) για το Ca_T_Fe0.15_500 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών	92
Διάγραμμα 18: Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) για το Ca_T_Fe0.50_500 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών	93
Διάγραμμα 19: Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) για το Ca_T_Fe0.70_500 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών	93
Διάγραμμα 20: Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) για το Ca_T_Fe1.00_500 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών	94
Διάγραμμα 21: Η εξέλιξη της ενανθράκωσης των επιχρισμάτων με προσθήκη νανοσωματιδίων TiO ₂ ή ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO ₂ με Fe στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών ...	95

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή

1.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση και ποιότητα αέρα

Τις τελευταίες δεκαετίες η εκβιομηχάνιση των αστικών κέντρων καθώς και η αύξηση των οικιακών, γεωργικών και αστικών δραστηριοτήτων έχει οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης ενός μεγάλου αριθμού οργανικών και ανόργανων ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Μέχρι πριν δύο αιώνες, οι διαταραχές που προκαλούσε ο άνθρωπος στο φυσικό περιβάλλον βρίσκονταν μέσα στις δυνατότητες αντιμετώπισής τους από τη φύση. Σήμερα όμως, οι αλλαγές στη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας, ως αποτέλεσμα της απελευθέρωσης και συσσώρευσης μεγάλων ποσοτήτων χημικών ενώσεων στον αέρα σε συνδυασμό με την ταχεία κατανάλωση των φυσικών αποθεμάτων, έχουν οδηγήσει σε μείωση της αποτελεσματικότητας αφομοίωσής τους από τη φύση και στην εμφάνιση φαινομένων με συνέπειες καταστροφικές για την οικονομία αλλά κυρίως για τη ζωή και την υγεία των έμβιων όντων [1].

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η τρύπα του όζοντος, η όξινη βροχή, η φωτοχημική ρύπανση αποτελούν παραδείγματα ανθρωπογενών διαταραχών, οι περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις των οποίων γίνονται πλέον αντιληπτές και στις πιο απομακρυσμένες περιοχές του πλανήτη. Η δραματική αύξηση της θερμοκρασίας της Γης τα τελευταία 100 χρόνια, η εμφάνιση σημαντικών κλιματικών αλλαγών όπως για παράδειγμα η εμφάνιση ακραίων καιρικών φαινομένων, η αύξηση της θερμοκρασίας στους πόλους της Γης, η μείωση της ποσότητας των πάγων κ.ά., καθώς και η καταστροφή χερσαίων και υδάτινων οικοσυστημάτων αποτελούν τα ορατά αποτελέσματα της ραγδαίας αύξησης μιας σειράς χημικών ρυπαντών στην ατμόσφαιρα με κυριότερους το διοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, τους πτητικούς οργανικούς υδρογονάνθρακες και τους χλωροφθοράνθρακες. Ορατές όμως έχουν γίνει πλέον οι αρνητικές επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και στη ζωή και στην υγεία του ανθρώπου. Όπως πλέον υποστηρίζει ένας ολοένα αυξανόμενος αριθμός μελετών, η επιβάρυνση του περιβάλλοντος και η εντατικοποίηση των δυσμενών περιβαλλοντικών φαινομένων έχει επιφέρει τις τελευταίες δεκαετίες μια σημαντική μείωση και αλλοίωση των φυσικών πόρων της Γης, αυξάνοντας ραγδαία την αδυναμία κάλυψης αρκετών βασικών αναγκών του ανθρώπου και εγείροντας μια σειρά νέων κοινωνικοοικονομικών προβλημάτων ανάμεσα στα οποία είναι η μείωση των οικονομικών ωφελειών μιας χώρας, μεταναστευτικά προβλήματα, προβλήματα στην καθημερινή διαβίωση του πληθυσμού και πολλά άλλα. Επιπλέον αποδεικνύεται η ύπαρξη συσχέτισης ανάμεσα στη συνεχή έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού σε βλαβερούς χημικούς παράγοντες και σε αναπνευστικές διαταραχές, εξαιτίας της ικανότητας των χημικών παραγόντων να εισέρχονται στους ανθρώπινους πνεύμονες, καθώς επίσης και σε αλλοιώσεις και βλάβες που εμφανίζονται στο ανοσοποιητικό σύστημα και στα μάτια. Παράλληλα, εκτιμάται ότι υπάρχει στενή σχέση ανάμεσα στα υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων αέριων ρυπαντών με τις αυξημένες ασθένειες, τους πρόωρους θανάτους από καρδιακές παθήσεις, την αλλοίωση του γενετικού κώδικα και την εμφάνιση καρκινογενέσεων και τερατογενέσεων, φαινόμενο που αποδίδεται στην υψηλή τοξικότητα πολλών από αυτές τις χημικές ενώσεις [2].

Τα τελευταία χρόνια στα πλαίσια της μελέτης των βραχυπρόθεσμων αλλά και μακροπρόθεσμων συνεπειών της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στη ζωή και την υγεία του ανθρώπου ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί και στην ποιότητα του αέρα στους εσωτερικούς χώρους. Σήμερα, ένας αρκετά σημαντικός αριθμός μελετών αποδεικνύει την υποβάθμιση της ποιότητας του «εσωτερικού αέρα» (Indoor Air Quality-IAQ) ως άμεση συσχέτιση των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων και της υποβάθμισης της ποιότητας της ατμόσφαιρας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μελετών αυτών, στο εσωτερικό περιβάλλον καταγράφονται αυξημένες συγκεντρώσεις μιας ευρείας γκάμας οργανικών και ανόργανων ενώσεων με κύριες κατηγορίες τους πτητικούς οργανικούς υδρογονάνθρακες (VOCs: *Volatile Organic Compounds*), τα οξείδια του αζώτου (NOX: *Nitrogen Oxides*) και τα οξείδια του άνθρακα (διοξείδιο CO₂ και μονοξείδιο του άνθρακα CO). Όπως υποστηρίζεται, τα ρεύματα του εξωτερικού αέρα, οι εγκαταστάσεις κλιματισμού και ανακύκλωσης αέρα, οι διάφορες πηγές καύσης (σόμπες, τζάκια, εστίες μαγειρέματος κτλ), τα εξαρτήματα και οι συσκευές για την εσωτερική επένδυση κτηρίων (έπιπλα, χαλιά, υπολογιστές, φωτιστικά κτλ) αλλά και πολλές ανθρώπινες δραστηριότητες (κάπνισμα, μαγείρεμα κτλ) αποτελούν σημαντικές πηγές υποβάθμισης της ποιότητας του αέρα στους εσωτερικούς χώρους [3].

Αναφέρεται δε ότι σε πολλές περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις των ρύπων αυτών μπορεί να είναι σημαντικά υψηλότερες, ακόμη και 2-5 φορές μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές τους στο εξωτερικό περιβάλλον, ενώ η ένταση του φαινομένου αυτού φαίνεται να ενισχύεται και από την παλαιότητα των κτηρίων, με το μεγαλύτερο ποσοστό των οποίων (60%) να έχει σήμερα μέσο όρο ηλικίας που ξεπερνά τα 25 χρόνια. Η σημασία της βελτίωσης της ποιότητας του εσωτερικού αέρα και της ανάπτυξης νέων συστημάτων και τεχνολογιών αντιρρύπανσης έγκειται στην εμφάνιση σοβαρών προβλημάτων υγείας, εξαιτίας του χρόνου που περνάει ένας άνθρωπος στο εσωτερικό περιβάλλον, ο οποίος κατά μέσο όρο φτάνει το 90% του χρόνου ζωής [4].

Το 1991 η Επίλεκτη Βουλή των Κοινοτήτων (House of Commons Select Committee Enquiry) σχολιάζοντας το θέμα της ρύπανσης του αέρα εσωτερικών χώρων τόνισε τη σημασία της ύπαρξης «καθαρού αέρα» λέγοντας ότι «συνολικά φαίνεται να υπάρχει ένας ανησυχητικά μεγάλος αριθμός προβλημάτων υγείας, ο οποίος συνδέεται με την ύπαρξη εσωτερικής ρύπανσης και επηρεάζει ένα πολύ μεγάλο ποσοστό του πληθυσμού». Λίγα χρόνια αργότερα, το 1995, η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) δήλωσε ότι «η εσωτερική ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί πλέον για το έθνος μας το υπ' αριθμόν ένα περιβαλλοντικό πρόβλημα υγείας»[1].

Σήμερα το πρόβλημα φαίνεται να έχει πάρει ακόμη μεγαλύτερες διαστάσεις με εκατομμύρια ανθρώπους να υποφέρουν και δισεκατομμύρια ευρώ να χάνονται στον κόσμο κάθε χρόνο εξαιτίας της περαιτέρω επιβάρυνσης της ποιότητας του αέρα των εσωτερικών χώρων ως αποτέλεσμα της ολοένα και αυξανόμενης χρήσης χημικών ενώσεων [1].

Μελέτες καταδεικνύουν τις μεταβολές της σύστασης του αέρα ως κύριο παράγοντα της ραγδαίας αύξησης στα καταγεγραμμένα ποσοστά των αναπνευστικών ασθενειών και της συχνότητας εμφάνισης προβλημάτων δυσφορίας στην αναπνοή, αλλεργικών και τοξικολογικών αντιδράσεων, φαινόμενο το οποίο αναφέρεται ως «Σύνδρομο Αρρωστού Κτηρίου» (Sick- Building Syndrome) [1].

Το πρόβλημα δυσχεραίνεται περισσότερο με την υιοθέτηση των νέων πρακτικών κατασκευής κτηρίων, οι οποίες έχουν στόχο την ενισχυμένη μόνωση των κτηριακών κατασκευών προκειμένου να

πληρούν τις απαιτήσεις για μειωμένη κατανάλωση ενέργειας και συμμορφώσης με τις νέες περιβαλλοντικές ρυθμίσεις για αειφόρο ανάπτυξη. Ειδικότερα αναφέρεται σύμφωνα με πρόσφατα αποτελέσματα ότι η μείωση των «διαρροών» που επιτυγχάνεται διαμέσου της ενισχυμένης μόνωσης των κτηρίων μπορεί να υποβαθμίσει περαιτέρω την ποιότητα του αέρα στους εσωτερικούς χώρους, οδηγώντας σε παρεμπόδιση της αντικατάστασης και αναπλήρωσης του εσωτερικού αέρα από τον εξωτερικό μέσω των φυσικών συστημάτων εξαερισμού έχοντας ως συνέπεια τη μεγαλύτερη συσσώρευση χημικών ενώσεων στο εσωτερικό περιβάλλον [1]

Τέλος, υπογραμμίζεται ότι οι πιθανότητες για πιο σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία αυξάνονται, εάν η εσωτερική χημική ρύπανση συνδυαστεί με τη μικροβιολογική μόλυνση του συστήματος εξαερισμού κτηρίων [1].

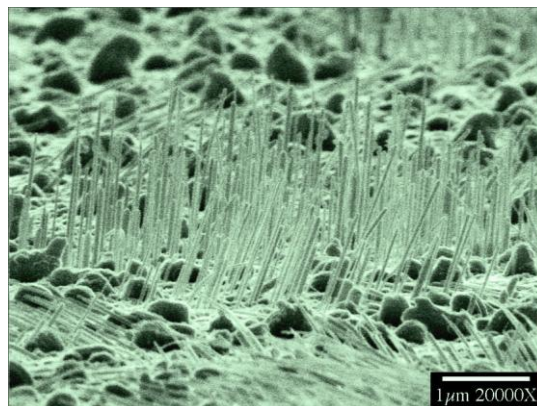
1.2 Σύγχρονα υλικά – Νανοϋλικά

Τα «νανοϋλικά» είναι υλικά των οποίων τα κύρια συστατικά έχουν διαστάσεις μεταξύ ενός και 100 δισεκατομμυριοστών του μέτρου.

Τα νανοϋλικά χρησιμοποιούνται ήδη σε εκατοντάδες εφαρμογές και καταναλωτικά προϊόντα, από τις οδοντόπαστες έως τις μπαταρίες, τις βαφές και τα ενδύματα. Οι καινοτόμες αυτές ουσίες συνιστούν σημαντικό παράγοντα ώθησης της ανταγωνιστικότητας, της οικονομίας και της τεχνολογίας, ενώ διαθέτουν επίσης σημαντικό δυναμικό προόδου σε πεδία όπως η ιατρική, η περιβαλλοντική προστασία και η ενεργειακή απόδοση.

Ο ορισμός βασίζεται σε προσέγγιση που εξετάζει το μέγεθος των συστατικών σωματιδίων ενός υλικού και όχι την επικινδυνότητα αυτών. Το νανοϋλικό ορίζεται ως «φυσικό, περιστασιακό ή μεταποιημένο υλικό που περιέχει σωματίδια, σε μη δεσμευμένη μορφή ή ως σύμπυγμα ή συσσωμάτωμα και του οποίου ποσοστό τουλάχιστον 50% των σωματιδίων στην αριθμητική κατανομή μεγέθους έχει μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις σε κλίμακα μεγέθους 1 nm – 100 nm» [5].

Η Εικόνα 1 παρουσιάζει ένα νανοϋλικό με βάση τον άνθρακα σε μεγέθυνση 20000X με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.



Εικόνα 1: Απεικόνιση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο νανοϋλικού με βάση τον άνθρακα, μεγένθυση 20000X

1.3 Η φωτοκαταλυτική οξείδωση στην αντιμετώπιση της ρύπανσης

Τις τελευταίες δεκαετίες η θέσπιση νέων αυστηρότερων νομοθετικών πλαισίων με στόχο τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα για την αντιμετώπιση δυσμενών περιβαλλοντικών φαινομένων και σοβαρών βραχυπρόθεσμων και μακροπρόθεσμων προβλημάτων στην ανθρώπινη υγεία, κατέστησε επιτακτική ανάγκη την προσπάθεια ανεύρεσης αποτελεσματικών μεθόδων περιβαλλοντικής αποκατάστασης για τη μείωση της συγκέντρωσης ενός μεγάλου αριθμού οργανικών και ανόργανων ρύπων στον αέρα. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη και εφαρμογή των προχωρημένων τεχνολογιών οξείδωσης (Advanced Oxidation Technologies and Processes AOPs) και ειδικότερα των τεχνολογιών κατάλυσης υπό την επίδραση ακτινοβολίας, γνωστή με τον όρο **φωτοκατάλυση**, λόγω των πλεονεκτημάτων που οι μέθοδοι αυτές προσφέρουν σε αντίθεση με τις συμβατικές μεθόδους απορρύπανσης.

2 Φωτοκατάλυση με TiO_2

2.1 Εισαγωγή στην φωτοκατάλυση

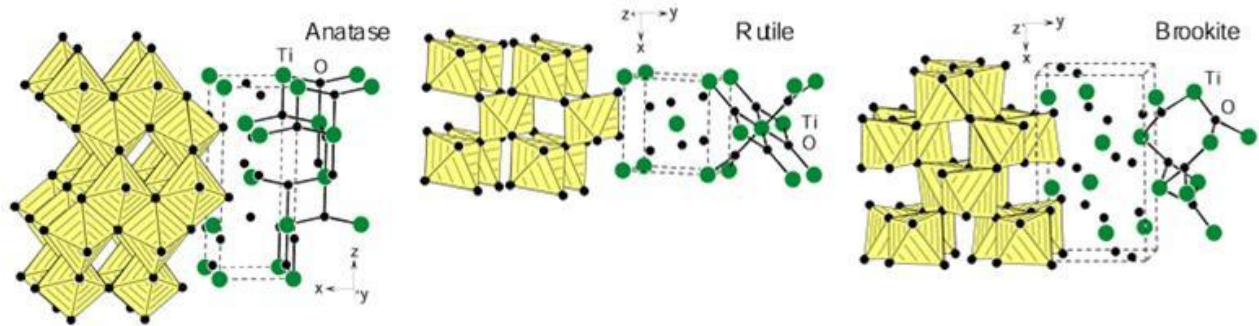
Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη, φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης με την παρουσία ενός καταλύτη. Ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προσφέροντας έναν εναλλακτικό μηχανισμό για την πραγματοποίηση αυτής, χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται. Στις αμφίδρομες αντιδράσεις αυξάνει την ταχύτητα προσέγγισης της θέσης της χημικής ισορροπίας, χωρίς να επηρεάζει τη θέση της χημικής ισορροπίας.

2.2 Ημιαγώγιμοι καταλύτες – Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2)

Το διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί έναν αποτελεσματικό φωτοκαταλύτη για τον καθαρισμό του νερού και του αέρα. Επίσης χρησιμοποιείται στα υλικά δίνοντας σε αυτά ιδιότητες διάσπασης ρύπων, καθιστώντας τα αυτο-καθαριζόμενα υλικά. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αντιβακτηριακός παράγοντας, λόγω της ισχυρής δραστηριότητας οξειδωσης και υπερυδροφιλικότητας. Το TiO_2 είναι ένας εξαιρετικός ημιαγωγός καθώς δείχνει σχετικά υψηλή δραστηριότητα και χημική σταθερότητα, είναι μη τοξικός και έχει χαμηλό κόστος.

Το TiO_2 είναι ένα από τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης και οι κρυσταλλικές δομές με τις οποίες απαντάται συνήθως είναι το ρουτήλιο (rutile) και ο ανατάσης (anatase) που είναι τετραγωνικής μορφής καθώς και ο μπρουκίτης (brookite), με ορθορομβικούς κρυστάλλους. Ο μπρουκίτης είναι μια όχι και τόσο συνηθισμένη και σταθερή δομή, σε θερμοκρασία δωματίου. Η πιο σταθερή δομή του TiO_2 είναι το ρουτήλιο, όμως η χρήση της δομής του ανατάσης οδηγεί σε περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα, σε χαμηλές κυρίως θερμοκρασίες. Οι δομές του TiO_2 , απεικονίζονται στην Εικόνα 2. Οι διαφορές στη δομή αυτών οδηγούν σε ουσιαστικές διαφορές στη συμπεριφορά τους κατά τη φωτοκατάλυση. Η δομή του ανατάσης είναι η περισσότερο ενεργή. Αυτό οφείλεται κυρίως σε διαφορές που υπάρχουν στα χαρακτηριστικά της επιφάνειας της κάθε δομής, που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 . Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι η κρυσταλλική δομή, η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων, το πορώδες και η επιφανειακή πυκνότητα των ριζών υδροξυλίου. Οι ιδιότητες αυτές επηρεάζουν το ποσοστό παραγωγής ζευγών ηλεκτρονίων και οπών κατά τη διέγερση του ημιαγωγού αλλά και την επιφανειακή προσρόφηση και εκρόφηση οργανικών μορίων στον ημιαγωγό [6].

Τα σχετικά υψηλά ενεργειακά χάσματα που παρατηρούνται στις μορφές του TiO_2 αποτελούν σημαντικό μειονέκτημα για τη χρήση τους ως φωτοκαταλύτες, αφού η ακτινοβολία που απαιτείται για να ενεργοποιήσει το TiO_2 πρέπει να είναι στο υπεριώδες φάσμα της και όχι στο ορατό. Δηλαδή, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία σαν φωτεινή πηγή, μόνο ένα μικρό ποσοστό της ενέργειας που φτάνει στη γη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές διεργασίες [6].



Εικόνα 2: Οι κρυσταλλικές δομές του TiO_2 , η τετραγωνική δομή του ανατασίου, του ρουτιλίου και η ορθορομβική του βρουκίτη [7].

Ένα πρόβλημα που παρουσιάζεται κατά τη χρήση του TiO_2 σε μορφή σκόνης είναι η δυσκολία στην πρακτική εφαρμογή του σε βιομηχανική κλίμακα. Η σκόνη διαχωρίζεται δύσκολα από την υγρή φάση και ανακτάται με πολύπλοκες μεθόδους, επιβαρύνοντας οικονομικά και τεχνολογικά τις προσπάθειες που γίνονται για βιομηχανικές εφαρμογές των φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Για το λόγο αυτό, επιδιώκεται η εναπόθεση της τιτάνιας σε στερεά υποστρώματα, με τη μορφή υμενίων, τα οποία μπορούν εύκολα να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν [6].

Η Ιαπωνία, οι Ηνωμένες Πολιτείες και πρόσφατα η Κίνα ασχολούνται με την εμπορευματοποίηση σε διάφορους τομείς του φωτοκαταλύτη TiO_2 . Στην Ιαπωνία, η εμπορεία προϊόντων με βάση τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO_2 άρχισε στα μέσα της δεκαετίας του 1990. Περισσότερες από 2000 επιχειρήσεις έχουν ενταχθεί στον νέο αυτό κλάδο, τα προϊόντα των οποίων είναι τα εξής: εξωτερικά δομικά υλικά (π.χ. αυτο-καθαριζόμενες πλάκες, γυαλιά και τέντες), υλικά και έπιπλα εσωτερικού χώρου (π.χ. αυτο-καθαριζόμενα και αντιβακτηριακά πλακάκια και στόρια), υλικά οδοποιίας (π.χ. αυτο-καθαριζόμενα τοιχώματα σήραγγας, ηχομονωτικοί τοίχοι και καλύμματα φώτων), εγκαταστάσεις καθαρισμού (π.χ. συσκευές καθαρισμού αέρα, κλιματιστικά, σύστημα καθαρισμού των λυμάτων και αποχέτευσης, σύστημα καθαρισμού για πισίνες) και ειδών οικιακής χρήσης (π.χ. αυτο-καθαρισμού και αντιβακτηριακές ίνες, ρούχα και σπρέι) [1].

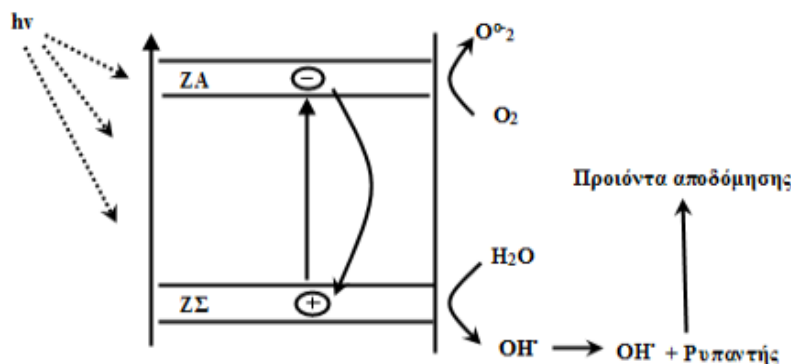
Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη νέων και η βελτιστοποίηση υφιστάμενων φωτοκαταλυτών με δραστηριότητα στο ορατό φως με βελτιωμένα χαρακτηριστικά, επιδόσεις και υψηλή χημική και φυσική σταθερότητα, είναι ζωτικής σημασίας για την ευρύτερη αξιοποίηση των συστημάτων φωτοκαταλυτικής κλίμακας σε εμπορικές εφαρμογές. Τέτοια υλικά και η ανάπτυξη τεχνικών με εφαρμογή σε φωτοκαταλυτικά συστήματα θα αποτελέσουν την πρωτοπορία και την αλλαγή στον τομέα αυτό, ιδιαίτερα στην οικονομική βιωσιμότητα μιας σειράς πιθανών διαδικασιών με επίστρωση σε μεγάλες επιφάνειες (πολυμερή, γυαλί, κεραμικά ή μέταλλα) [8].

2.3 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO_2

Ο μηχανισμός απαιτεί ο ρύπος να προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη ως προϋπόθεση για την αποδοτική οξείδωση. Η διαδικασία προσρόφησης-εκρόφησης χαρακτηρίζεται από τη μεταφορά των αντιδραστηρίων στην επιφάνεια του καταλύτη, προσρόφηση των αντιδραστηρίων, αντίδραση στην προσροφημένη φάση, εκρόφηση των προϊόντων και αφαίρεση των προϊόντων από την περιοχή διεπαφής [6].

Κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση ένα ημιαγώγιμο υλικό αποτελεί το στοιχείο αυτό που απορροφά την ακτινοβολία. Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονική δομή των περισσότερων ημιαγώγιμων υλικών περιλαμβάνει μια μέγιστα κατειλημμένη ζώνη από ηλεκτρόνια e^- , η οποία ονομάζεται ζώνη σθένους (ΖΣ) και μια μη κατειλημμένη ζώνη η οποία ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ). Οι ζώνες αυτές χωρίζονται από μία περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων η οποία ονομάζεται ενεργειακό χάσμα και η ενεργειακή διαφορά των ζωνών ονομάζεται ενέργεια χάσματος E_g [6].

Εάν ένα τέτοιο ημιαγώγιμο υλικό ακτινοβοληθεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος ($h\nu > E_g$) με τεχνητό ή ηλιακό φως, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($h\nu \geq E_g$), και μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση φωτοδιέγερσης μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης σκόνης ακολουθούμενη από φαινόμενα αποδιέγερσης (οξείδωση, αναγωγή, επανασύνδεση h^+/e^-) [9].

Παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές (holes, h^+) στην επιφάνεια του καταλύτη.



Τα ζεύγη αυτά μπορούν είτε να επανασυνδυαστούν απελευθερώνοντας ενέργεια με μορφή θερμότητας, είτε να ακολουθήσουν διαφορετικές κατευθύνσεις προς την επιφάνεια του ημιαγώγιμου υλικού και να αντιδράσουν με μόρια τα οποία έχουν ροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη.

Η επανασύνδεση, είτε στην επιφάνεια είτε στο κύριο μέρος του καταλύτη, είναι η συνήθης κατάληξη των φωτοενεργοποιημένων ζευγών οπών-ηλεκτρονίων. Το ελάχιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για να προωθήσει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη

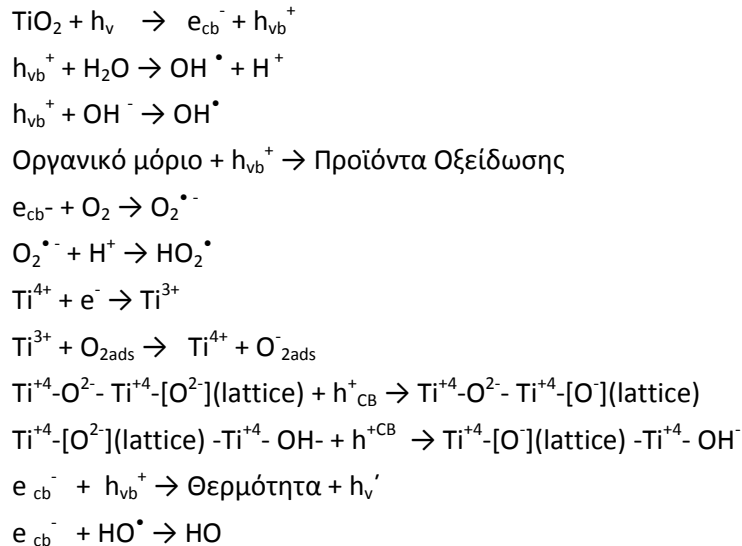
αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια της κενής ζώνης του φωτοκαταλύτη. Η ενεργειακή διαφορά E_g καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών σε σχέση με τη φωτοκατάλυση. Η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει κυρίως την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη [6].

Η ισχυρή οξειδωτική δύναμη των οπών δίνει τη δυνατότητα στο TiO_2 να αντιδράσει με νερό για να δημιουργήσει την εξαιρετικά ενεργή ρίζα του υδροξυλίου (HO^\bullet) που είναι επίσης ένα ισχυρό οξειδωτικό. Οι πιο πολλοί οργανικοί ρύποι μπορούν να οξειδώνονται εντελώς, είτε από ρίζες υδροξυλίου, είτε από τις ίδιες τις οπές προς CO_2 και H_2O . Επιπλέον, τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το O_2 και δημιουργείται το O_2^- . Έχει επιβεβαιωθεί ότι το υπεροξειδίο O_2^- είναι σχεδόν το ίδιο αποτελεσματικό με τις οπές και τις ρίζες υδροξυλίου σε αλυσιδωτές αντιδράσεις για την κατάτμηση των οργανικών ενώσεων. Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτικά ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης [6].

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση ξεκινά με το σχηματισμό ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών στον ημιαγωγό (e_{CB}^- και h_{VB}^+). Ένα μέρος των σχηματιζόμενων e_{CB}^- που έχουν διεγερθεί στη στοιβάδα αγωγιμότητας του ημιαγωγού διαχέονται στην επιφάνειά του, όπου και έρχονται σε επαφή με τα προσροφημένα μόρια οξυγόνου $\text{O}_{2(\text{ads})}$ προς σχηματισμό των ιδιαίτερα αναγωγικών ριζών οξυγόνου O_2^- .

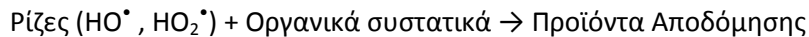
- Ένα άλλο μέρος, ωστόσο, παγιδεύεται στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού από τα κατιόντα Ti^{+4} που βρίσκονται στην επιφάνεια ή ακόμη και εσωτερικά. Τα σχηματιζόμενα επιφανειακά κατιόντα Ti^{+3} στη συνέχεια αλληλεπιδρούν με τα προσροφημένα μόρια οξυγόνου $\text{O}_{2(\text{ads})}$ προς σχηματισμό υπεροξειδικών ιόντων O_2^- (ads). Από την άλλη πλευρά, οι θετικές οπές h_{VB}^+ , οι οποίες έχουν σχηματιστεί στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού παγιδεύονται στην επιφάνεια του καταλύτη αντιδρώντας είτε με ιόντα οξυγόνου του πλέγματος $\text{Ti}^{+4}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{+4}-[\text{O}^{2-}]_{(\text{lattice})}$ είτε με τις προσροφημένες στην επιφάνεια του ημιαγωγού υδροξυλικές ομάδες $\text{OH}^\bullet_{(\text{ads})}$ προς σχηματισμό ριζών υδροξυλίου $\text{OH}^\bullet_{(\text{ads})}$. Οι θετικές οπές μπορούν ωστόσο να σταθεροποιηθούν και από τα επιφανειακά ιόντα $\text{Ti}^{+4}-[\text{O}^{2-}]_{(\text{lattice})}-\text{Ti}^{+4}-\text{OH}^-$ σε πλεγματικό οξυγόνο $\text{Ti}^{+4}-[\text{O}^\bullet]_{(\text{lattice})}-\text{Ti}^{+4}-\text{OH}^-$ κάτω από την επιφάνεια. Η δέσμευση των σχηματιζόμενων h_{VB}^+ παίζει καθοριστικό ρόλο για την εξέλιξη και απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης καθώς εμποδίζει την επανασύνδεση των φορέων φορτίου e_{CB}^- και h_{VB}^+ και επιτρέπει στα διεγερμένα e_{CB}^- να έρθουν σε επαφή με τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου, διευκολύνοντας έτσι τη διάδοση των φωτοοξειδοαναγωγικών δράσεων και εμποδίζοντας τον άμεσο τερματισμό τους με ταυτόχρονη έκλυση θερμικής ενέργειας ή ακτινοβολίας [6].

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ετερογενή φωτοκαταλυτική διεργασία είναι οι εξής [9]:



Οι δύο ανωτέρω αντιδράσεις που περιγράφουν τον επανασυνδιασμό του ζεύγους οπών/ηλεκτρονίων και την αναγωγή των προσροφημένων ριζών υδροξυλίου από τα ηλεκτρόνια, είναι υπεύθυνες για τη χαμηλή απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής διαδικασίας.

Η φωτοαποδόμηση των οργανικών μορίων γίνεται από τις ρίζες HO^\bullet , HO_2^\bullet και μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα, παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, TiO_2 και ακτινοβολήσης του διαλύματος, μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



2.4 Απόδοση φωτοκατάλυσης με TiO_2

Η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία ($\lambda < 387\text{nm}$) που αποτελεί το 4% της ηλιακής ενέργειας μπορεί να απορροφηθεί από TiO_2 και να ενεργοποιήσει τον καταλύτη, λόγω του υψηλού ενεργειακού της χάσματος 3,3 eV για την κρυσταλλική φάση ανατάση και του 3,0 eV για το ρουτίλιο[10].

Έχουν γίνει πολλές έρευνες για τη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας με σκοπό την εκμετάλλευση αυτής και την εφαρμογή του TiO_2 σε νέες τεχνολογίες. Η ενεργοποίηση του TiO_2 στο ορατό φως ($\lambda > 400\text{nm}$) μπορεί να γίνει με την πρόσμιξη κατιόντων μετάλλου, ανιόντων αμέταλλου, με την ευαισθητοποίηση του TiO_2 με βαφές, καθώς επίσης και με την ταυτόχρονη πρόσμιξη κατιόντων μετάλλου και ανιόντων αμέταλλου σε αυτό. Η πρόσμιξη μετάλλων στον καταλύτη, είναι απλή και αποτελεσματική μέθοδος για την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 .

Είναι γνωστό πως η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO_2 μπορεί να βελτιωθεί με τρεις προσεγγίσεις: (i) τη μείωση του ενεργειακού χάσματος, (ii) την αύξηση της διαθεσιμότητας του ορατού φωτός, (iii) τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας του διαχωρισμού των ζευγών ηλεκτρονίων με τις οπές [11].

Ένας σημαντικός τομέας για μελλοντική έρευνα είναι η ανάπτυξη νέων προσμίξεων και νέων μεθόδων πρόσμιξης στη δομή του TiO_2 για την εφαρμογή σε νέες περιβαλλοντικές τεχνολογίες. Μελλοντικά νέες ευρεσιτεχνίες θα ασχοληθούν με την ενεργοποίηση του TiO_2 στο ορατό φως με την ηλιακή ακτινοβολία [10].

2.4.1 Επίδραση των μορφολογικών χαρακτηριστικών του TiO_2 στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας

Ειδικότερα, μελετώντας την επίδραση της μορφολογίας των σχηματιζόμενων νανοδομών στις ιδιότητες των τελικών ημιαγώγιμων νανοϋλικών αναφέρεται ότι οι διαστάσεις των σωματιδίων του ημιαγωγού αλλά και ο τρόπος παρασκευής και ακινητοποίησής του καθορίζουν τόσο τη διαθέσιμη επιφάνεια όσο και τον τρόπο με τον οποίο σχηματίζονται οι νανοκρυσταλλικές δομές, ενώ υποστηρίζεται ότι μια ρύθμιση του μεγέθους της επιφάνειας και της δομής των επιφανειακών νανοκρυσταλλικών δομών έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη υλικών με διαφορετική επιφανειακή μορφολογία και κατ' επέκταση διαφορετικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες [12].

Όπως αποδεικνύεται περαιτέρω, μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του ημιαγωγού ισοδυναμεί με αύξηση του λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο του καταλύτη, η οποία με τη σειρά της συνεπάγεται αύξηση της ενεργού επιφάνειας [13].

Αύξηση του μεγέθους της ενεργού επιφάνειας του φωτοκαταλύτη δε μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, καθώς υποστηρίζεται ότι η αύξηση της ενεργού επιφάνειας σχετίζεται με μεγαλύτερη και πιο αποτελεσματική απορρόφηση φωτονίων από τα μόρια του φωτοκαταλύτη, μεγαλύτερη και καλύτερη κάλυψη της επιφάνειας από τα μόρια του ρύπου, μεγαλύτερο αριθμό διαθέσιμων ενεργών κέντρων στην επιφάνεια συνεπώς υψηλότερα ποσοστά αντιδράσεων και άρα υψηλότερες τιμές κβαντικών αποδόσεων [14].

2.4.2 Εξωτερικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της φωτοκατάλυσης

Σε γενικές γραμμές έχει αποδειχτεί ότι μια σειρά φυσικών αλλά και χημικών παραγόντων ανάμεσα στους οποίους η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, η ακτινοβολία, η θερμοκρασία, η υγρασία αλλά και ο χρόνος επαφής του ρύπου με τον φωτοκαταλύτη παίζουν σημαντικό ρόλο στην πορεία της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, καθορίζοντας έτσι την απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων. Οι παράγοντες αυτοί φαίνεται να επιδρούν καταλυτικά, από τη μια, στην ταχύτητα και στον ρυθμό της αντίδρασης (*reaction rate*) επηρεάζοντας την κινητική της αντίδρασης, και από την άλλη, στο στάδιο της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη επηρεάζοντας και καθορίζοντας το ρυθμό

μεταφοράς μάζας των μορίων του ρύπου προς και από την επιφάνεια του καταλύτη (*convective mass transfer*). Τόσο το στάδιο της προσρόφησης του ρύπου όσο και το στάδιο της αντίδρασης αποτελούν καθοριστικής σημασίας διεργασίες για την πορεία του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού, και επομένως γίνεται αντιληπτό ότι η εξέλιξή τους κρίνεται σημαντική για την βελτιστοποίηση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού φαινομένου [15].

2.4.2.1 pH

Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης, καθώς επιδρά στην προσρόφηση του υποστρώματος στον καταλύτη επηρεάζοντας τη φόρτιση της επιφάνειάς του και της κατάστασης του ιονισμού της ένωσης [16].

Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο (*zero point charge – ZPC*) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου. Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός της αποδόμησης θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Σε $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ είναι αρνητικά φορτισμένη. Έχει παρατηρηθεί ότι με μεταβολή του pH παράγονται διαφορετικά προϊόντα από την αλλοίωση του [17].

2.4.2.2 Είδος και ένταση ακτινοβολίας

Ο παράγοντας «ακτινοβολία» διαδραματίζει ίσως το σημαντικότερο ρόλο στη διαδικασία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των ρύπων. Η ακτινοβολία αποτελεί το κλειδί για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, καθώς ως μοναδική πηγή ενέργειας του συστήματος δίνει το έναυσμα για την ενεργοποίηση του καταλύτη, ο οποίος με τη σειρά του απορροφώντας τα εκπεμπόμενα προς την επιφάνειά του φωτόνια θα παράγει τα οξειδωτικά μέσα που θα οδηγήσουν στην αποδόμηση των προσροφημένων χημικών ενώσεων. Σύμφωνα με μια σειρά μελετών η επίδραση της ακτινοβολίας στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος έγκειται πρωτίστως στην επίδραση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και κατά δεύτερο λόγο στην ολική ένταση που φτάνει στην επιφάνεια του καταλύτη.

Πιο αναλυτικά, όπως ήδη έχει αναφερθεί παραπάνω, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να παρέχει στα ηλεκτρόνια σθένους του ημιαγωγού ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό του χάσμα προκειμένου αυτά να ξεπεράσουν το ενεργειακό φράγμα και να διεγερθούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού οδηγώντας στο σχηματισμό του ιδιαιτέρως δραστικού ζεύγους των ηλεκτρονίων-οπών. Στην περίπτωση του TiO_2 ημιαγωγού η διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους επιτυγχάνεται με την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας προκειμένου τα ηλεκτρόνια να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα ζώνης των 3.2 eV [18].

Στις χρησιμοποιούμενες πηγές ακτινοβολίας των φωτοκαταλυτικών συστημάτων TiO_2 περιλαμβάνονται οι λάμπες αλογόνου (Xe arc lamps), οι λάμπες υδραργύρου (Hg lamps), οι λάμπες Hg-Xe και οι λάμπες Black-Light. Όπως αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα των πειραματικών μελετών η συμπεριφορά των φωτοκαταλυτικών συστημάτων δεν είναι ίδια σε όλες τις περιπτώσεις αλλά

αντιθέτως μεταβάλλεται ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που εκπέμπει η κάθε πηγή. Ειδικότερα αποδεικνύεται ότι η εξάρτηση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος από το είδος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας οφείλεται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά των εκπεμπόμενων φωτονίων. Σε χαμηλότερα μήκη κύματος υπεριώδους ακτινοβολίας τα εκπεμπόμενα φωτόνια χαρακτηρίζονται από υψηλότερα ποσά ενέργειας, υψηλότερες ταχύτητες ροής, μεγαλύτερη διεισδυτικότητα και υψηλότερη δραστηριότητα. Τα χαρακτηριστικά αυτά φαίνεται να παίζουν καταλυτικό ρόλο στην ταχύτητα σχηματισμού και αναγέννησης του οξειδοαναγωγικού ζεύγους e^-_{CB} και h^+_{VB} , εξαιτίας αυτού επηρεάζουν την ταχύτητα αλλά και την πορεία της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη.

Η επίδραση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην απόδοση του συστήματος ερμηνεύεται με βάση των αριθμό των φωτονίων που φτάνουν στην επιφάνεια του καταλύτη. Η αύξηση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συνεπάγεται αύξηση του αριθμού των φωτονίων που προσπίπτουν στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε σημαντική αύξηση των σχηματιζόμενων φορέων φορτίου (e^-_{CB} και h^+_{VB}), αποτέλεσμα το οποίο με τη σειρά του οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, ενώ φαίνεται να επηρεάζει θετικά και την ταχύτητα της αντίδρασης [18].

Μελέτες αποκαλύπτουν ότι η αύξηση του ρυθμού φωτοκατάλυσης δεν γίνεται επ' αόριστον, αλλά αντιθέτως υπάρχει μια ορισμένη τιμή έντασης ακτινοβολίας πέραν της οποίας επέρχεται ενός είδους κορεσμού (light saturation) με τον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης να παραμένει σχεδόν σταθερός για μεγαλύτερες τιμές έντασης ακτινοβολίας [19].

Αν και η ένταση της ακτινοβολίας αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, αξίζει να αναφερθεί ότι η τεχνολογία της φωτοκατάλυσης με TiO_2 , όπως ακριβώς και το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, εξαρτάται πρωτίστως από την ενέργεια των φωτονίων και δευτερευόντως από την έντασή τους. Το συμπέρασμα αυτό είναι υψίστης σημασίας καθώς υπογραμμίζει τη δυνατότητα εφαρμογής της φωτοκατάλυσης ακόμη και σε συνθήκες χαμηλού/αδύναμου φωτισμού (συννεφιά ή συνθήκες φωτισμού δωματίου) όπου ο αριθμός των φωτονίων είναι μικρός. Έτσι, για παράδειγμα ακόμη και σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού δωματίου και για χαμηλές σχετικά συγκεντρώσεις ρύπων η ύπαρξη ενός μικρού αριθμού φωτονίων με την απαιτούμενη ενέργεια μπορεί να συμβάλλει στη διατήρηση της καθαρότητας του περιβάλλοντα χώρου στα σημεία όπου δύναται να επικαθίσουν οι ρύποι, και γενικότερα να οδηγήσει στην αναβάθμιση της ποιότητας του αέρα με την καταστροφή των οργανικών και ανόργανων ενώσεων.

2.4.2.3 Αρχική συγκέντρωση ρύπου

Προσπαθώντας να ερμηνεύσουν την επίδραση των επιπέδων συγκέντρωσης του ρύπου στο ρυθμό και στην απόδοση της φωτοκατάλυσης, μελέτες υποστηρίζουν ότι η σχέση αυτή καθορίζεται από την επίδραση που έχει η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στην προσρόφηση του στην επιφάνεια του καταλύτη. Σύμφωνα με τους θεωρητικούς ισχυρισμούς, σε πολύ χαμηλές τιμές αρχικής συγκέντρωσης ρύπου τα ποσοστά προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη είναι χαμηλά και η κάλυψη της επιφάνειας ελλιπής. Σαν αποτέλεσμα ένας σημαντικά μικρότερος αριθμός μορίων

ρύπου είναι διαθέσιμος ώστε να αντιδράσει με τις φωτοοξειδοαναγωγικές ρίζες και συνεπώς τόσο ο ρυθμός όσο και η απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι χαμηλοί. Η σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη και καλύτερη κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη από τα μόρια του ρύπου, φαινόμενο το οποίο εκδηλώνεται με αύξηση του ρυθμού φωτοκατάλυσης και υψηλότερες τιμές της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Σε ακόμη υψηλότερες συγκεντρώσεις, ωστόσο, ο αυξημένος αριθμός μορίων του ρύπου στο σύστημα μπορεί να οδηγήσει σε κορεσμό της επιφάνειας του καταλύτη, ενώ παράλληλα μπορεί να εμφανιστούν και σημαντικές αντιστάσεις στη μεταφορά της μάζας των μορίων του ρύπου προς και από την επιφάνεια του καταλύτη. Ο κορεσμός της επιφάνειας του καταλύτη και η εμφάνιση αντιστάσεων κατά την προσρόφηση και εκρόφηση του ρύπου επιφέρει επιβράδυνση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, η οποία και εκφράζεται με μείωση του ρυθμού φωτοαντίδρασης του ρύπου και κατ' επέκταση μείωση της απόδοσης του συστήματος. Σημαντικό ρόλο στη διαδικασία αυτή φαίνεται ακόμη να παίζει και η ίδια η φύση του ρύπου [1].

2.4.2.4 Θερμοκρασία, υγρασία, οξυγόνο και μίγματα χημικών ενώσεων

Μελετώντας την επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό φωτοαποδόμησης, ένας αριθμός ερευνητικών εργασιών τεκμηριώνει την ικανότητα της μεθόδου να εμφανίζει υψηλή αποτελεσματικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες της κλίμακας θερμοκρασιών περιβάλλοντος (20°C - 40°C) και να διατηρεί την ικανότητα αυτή κάτω από μικρές θερμοκρασιακές μεταβολές [20]. Η θερμοκρασιακή αύξηση στη μελέτη των Hager και Bauer (1999) προκάλεσε μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, με μείωση της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του και εμφάνιση λιγότερων ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια του καταλύτη, φαινόμενο το οποίο απέδωσαν στη σημαντική μείωση των προσροφημένων μορίων νερού ως αποτέλεσμα της θερμοκρασιακής αύξησης [21].

Πέραν της θερμοκρασίας, η υγρασία ή αλλιώς η ποσότητα του περιεχόμενου νερού στο σύστημα φαίνεται να αποτελεί έναν παράγοντα εξίσου σημαντικό για την πορεία και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η σημασία της ύπαρξης του στα φωτοκαταλυτικά συστήματα αποδίδεται στο ρόλο που παίζει η ύπαρξη των μορίων του νερού στο σχηματισμό και την αναγέννηση των οξειδοαναγωγικών ριζών υδροξυλίου, διεργασίες οι οποίες, όπως αναφέρθηκε, είναι ζωτικής σημασίας τόσο για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών οξειδώσεων, όσο και για την αναγέννηση και διατήρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του καταλύτη για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Σε γενικές γραμμές η επίδραση της υγρασίας στο ρυθμό της αντίδρασης αποικοδόμησης και στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας φαίνεται να εξαρτάται από τη συνολική περιεκτικότητα του περιεχόμενου νερού στο σύστημα, ενώ είναι συνάρτηση και του είδους και της συγκέντρωσης του ρύπου [22].

Σύμφωνα με τα στοιχεία μιας σειράς μελετών η απουσία υγρασίας από το σύστημα είχε ως αποτέλεσμα την αναστολή της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της φορμαλδεϋδης [23].

Η υψηλή υδροφιλικότητα του καταλύτη επέφερε μεγαλύτερη κάλυψη της επιφάνειας από τα μόρια του νερού, ενώ η ρόφηση των μορίων του ρύπου ήταν χαμηλή, φαινόμενο που οδήγησε σε μικρότερα ποσοστά αντιδράσεων και συνεπώς χαμηλότερες φωτοκαταλυτικές αποδόσεις [24].

Σε γενικές γραμμές υποστηρίζεται ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις νερού οι διεργασίες της προσρόφησης, εκρόφησης και κατανάλωσης των μορίων νερού βρίσκονται σε ισορροπία, γεγονός το οποίο οδηγεί σε υψηλές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις. Η αύξηση της υγρασίας έχει ως συνέπεια τη διατάραξη της ισορροπίας αυτής καθώς όλο και περισσότερα μόρια νερού προσροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ παράλληλα παρεμποδίζεται η προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος [25].

Η διαταραχή στην ισορροπία προσρόφησης - κατανάλωσης όμως, φαίνεται να επιφέρει και μια σημαντική μείωση της υγρασίας, καθώς σε αυτή την περίπτωση ο σχηματισμός και η αναγέννηση των ριζών υδροξυλίου μειώνεται σημαντικά εξαιτίας της δραματικής μείωσης των προσροφημένων στην επιφάνεια μορίων νερού, φαινόμενο το οποίο οδηγεί σε σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη [19].

Ανάμεσα στους παράγοντες που έχουν μελετηθεί ως προς τη σημασία τους στη φωτοκαταλυτική διεργασία βρίσκεται και το οξυγόνο. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, με βάση τις αρχές της φωτοκατάλυσης το οξυγόνο αποτελεί βασικό οξειδωτικό μέσο της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, με μια σειρά μελέτες σήμερα να αναφέρουν ότι η παρουσία οξυγόνου στο αντιδρών μίγμα παίζει καθοριστικό ρόλο στην πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής. Σε γενικές γραμμές, αύξηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο σύστημα οδηγεί σε σημαντική αύξηση της απόδοσης ενώ ακόμη και σε πολύ υψηλά ποσοστά συγκεντρώσεων οξυγόνου δε φαίνεται να εκδηλώνονται φαινόμενα ανταγωνιστικής προσρόφησης για την κατάληψη των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη ανάμεσα στα μόρια του οξυγόνου και στα μόρια του ρύπου [26].

Η ύπαρξη περίσσειας οξυγόνου στο αέριο μίγμα μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη οξείδωση του ρύπου (αποδόσεις της τάξης του 100%) με περιορισμό του σχηματισμού παραπροϊόντων στην επιφάνεια του καταλύτη και ελαχιστοποίηση της πιθανότητας αδρανοποίησής του [27].

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι η παρουσία άλλων ενώσεων στο φωτοκαταλυτικό σύστημα επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική οξείδωση μιας χημικής ένωσης, η οποία μπορεί να επιταχυνθεί ή να επιβραδυνθεί εξαιτίας της ουσίας αυτής. Η παρουσία των οργανικών ενώσεων στο σύστημα έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση του ρυθμού αποδόμησης του ρύπου λόγω των έντονων φαινομένων ανταγωνιστικότητας για την κατάληψη των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη [28].

2.4.3 Απενεργοποίηση του καταλύτη

Η απενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη είναι ένα από τα σημαντικά θέματα στο πεδίο της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αέριων ρύπων. Η διάρκεια ζωής του φωτοκαταλύτη αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ενσωμάτωση των συστημάτων αυτών σε καθημερινές πρακτικές εφαρμογές καθώς ορίζει τη μέγιστη χρονική διάρκεια χρήσης τους και τους χρόνους αναγέννησης και αντικατάστασής τους, παράγοντες που σχετίζονται με το κόστος της διεργασίας [29].

Σε γενικές γραμμές και σύμφωνα πάντα με τα αποτελέσματα μιας σειράς μελετών έχει παρατηρηθεί ότι η δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη μειώνεται με το χρόνο [30].

Εξετάζοντας τα αίτια της μείωσης ή της απώλειας της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του καταλύτη μελέτες σήμερα υποδεικνύουν το σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων, παραπροϊόντων ακόμη και προϊόντων της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ως τη συνηθέστερη αιτία αδρανοποίησής του. Σύμφωνα με τους ισχυρισμούς αυτούς, τα προϊόντα αυτά φαίνεται να παραμένουν προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη ως κατάλοιπα πλέον της αντίδρασης, καταλαμβάνοντας τις ενεργές θέσεις και μπλοκάροντας την προσρόφηση νέων μορίων του ρύπου. Η συνεχής χρήση του καταλυτικού συστήματος χωρίς τη λήψη μέτρων για την απομάκρυνση των ενώσεων αυτών από την επιφάνεια οδηγεί σε σταδιακή συσσώρευσή τους σε αυτή, η οποία προκαλεί σταδιακή μείωση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, ενώ μακροπρόθεσμα μπορεί να προκαλέσει και την πλήρη απενεργοποίηση του καταλύτη.

Διάφορες τεχνικές έχουν προταθεί για την απομάκρυνση των προσροφημένων ανεπιθύμητων προϊόντων και την αναγέννηση των ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού υλικού με απώτερο σκοπό την ανάκτηση και πάλι της δραστηριότητάς του. Ανάμεσα στις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες αναφέρεται η έκθεση του καταλύτη σε ξηρό ή υγροποιημένο ρεύμα αέρα, η ακτινοβολήσή του με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας, η θερμική κατεργασία του σε υψηλές θερμοκρασίες και τέλος η κατεργασία της επιφάνειάς του με χρήση υγροποιημένου ρεύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου, χλωριούχα συστήματα ή ακόμη και όζον. Η επιλογή της μεθόδου και του συνολικού χρόνου εφαρμογής της γίνεται με βάση τη φύση του αντιδρώντος ρύπου και τη χρήση του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Σε γενικές γραμμές οι τεχνικές αυτές είναι ικανές να επαναφέρουν πλήρως τη δραστηριότητα του καταλύτη. Ωστόσο, αναφέρονται και περιπτώσεις όπου παρατηρείται περαιτέρω μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του υλικού ακόμη και μετά την εφαρμογή μέρους ή συνδυασμού των άνωθεν μεθόδων [18].

2.4.4 Τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος του TiO_2 στην απόδοση του καταλύτη και η ευαισθητοποίηση του στο ορατό

Η συγκέντρωση της φωτοκαταλυόμενης ουσίας και του φωτοκαταλύτη, το pH του διαλύματος, η θερμοκρασία και κάποια από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του TiO_2 είναι παράμετροι που μπορούν να μελετηθούν ώστε να βρεθεί μια βέλτιστη συνθήκη για αυτές, όπου ο φωτοκαταλύτης παρουσιάζει τη μέγιστη φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Δεν είναι όμως μόνο αυτή η λύση, καθώς υπάρχουν πολλοί τρόποι όπου στο υπάρχον σύστημα μπορεί να αυξηθεί αισθητά ο ρυθμός και να βελτιωθεί η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 .

Η αξιοποίηση της ορατής ακτινοβολίας για τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, που σχετίζονται κυρίως με την επιφανειακή κατάσταση του φωτοκαταλύτη TiO_2 . Κάποιοι από τους τρόπους αυτούς, οι οποίοι αναλύονται παρακάτω, είναι η ευαισθητοποίηση της επιφάνειας του TiO_2 με προσροφημένες ουσίες που απορροφούν στο ορατό, όπως είναι οι χρωστικές ενώσεις, ο εμπλουτισμός του TiO_2 με μέταλλα καθώς και με διάφορες προσμίξεις με αμέταλλα στοιχεία, ώστε να αυξηθεί η απόκριση του υλικού στο ορατό κομμάτι της ακτινοβολίας και να μπορεί να διεγείρεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.

2.4.4.1 Ευαισθητοποίηση

Η ευαισθητοποίηση με χρήση χρωστικών ενώσεων αποτελεί μια μέθοδο που αποσκοπεί στην αξιοποίηση της ορατής ακτινοβολία για την πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων διάσπασης των ρύπων. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην προσθήκη του χρώματος (ευαισθητοποιητή) πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 και τη διέγερσή του από την ορατή ακτινοβολία. Η μεταφορά των ηλεκτρονίων που παράγονται πραγματοποιείται από τη διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής ένωσης στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Τα ηλεκτρόνια στη συνέχεια μεταφέρονται στα μεταλλικά σωματίδια που βρίσκονται στην επιφάνεια του TiO_2 και είναι υπεύθυνα για την εκκίνηση των αντιδράσεων. Η βιβλιογραφία αναφέρει πολλές ενώσεις που μπορεί να χρησιμοποιηθούν σαν φωτοευαισθητοποιητές σε φωτοκαταλυτικά συστήματα [31].

2.4.4.2 Εμπλουτισμός με αμέταλλα στοιχεία

Ο εμπλουτισμός με αμέταλλα στοιχεία, όπως είναι ο C, S, N, F, P, μπορεί να μετατοπίσει τη φασματική περιοχή στην οποία απορροφά το TiO_2 προς το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας. Στόχος είναι η μείωση του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 και η μετατόπιση της απορρόφησής του προς το ορατό. Το νέο υλικό που σχηματίζεται έχει τροποποιημένες οπτικές ιδιότητες και διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά από αυτά του TiO_2 . Ο εμπλουτισμός με τα ανιόντα δημιουργεί νέες επιφανειακές στάθμες μέσα στο ενεργειακό χάσμα του TiO_2 , οι οποίες βρίσκονται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ή τη ζώνη σθένους του TiO_2 [32].

Από μελέτες που έχουν γίνει, προκύπτουν τα συμπεράσματα ότι ο εμπλουτισμός της τιτάνιας με άτομα N, S και F έδειξε υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση κατά την ακτινοβολή με ορατό φως [33].

2.4.4.3 Εμπλουτισμός με μέταλλα

Η εναπόθεση σωματιδίων μετάλλων στην επιφάνεια του TiO_2 μπορεί να βελτιώσει σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 . Τα σωματίδια των μετάλλων συμπεριφέρονται σαν παγίδες των ηλεκτρονίων, εμποδίζοντας, έτσι, την επανασύνδεσή τους με τις οπές και τον επιτυχή τους διαχωρισμό.

Η προσθήκη μετάλλων στην επιφάνεια του TiO_2 έχει ερευνηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό για τη βελτίωση της δραστηριότητας του TiO_2 και την αύξηση της απόκρισής του στο ορατό φως. Η ενίσχυση του ημιαγωγού με κατιόντα μετάλλων, το σθένος των οποίων μπορεί να είναι μικρότερο ή μεγαλύτερο από αυτό του Ti^{+4} , δημιουργεί καινούριες στάθμες μέσα στο ενεργειακό πλέγμα του TiO_2 . Η διέγερση της στάθμης του ενισχυτή, η οποία μπορεί να είναι στάθμη δότη ή στάθμη δέκτη, οδηγεί στο σχηματισμό ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών [34].

Επίσης, τα ιόντα αυτά πρέπει να εναποτίθενται πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 , για να διευκολύνεται η παγίδευση και η μεταφορά των παραγόμενων φορέων φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ ημιαγωγού και μετάλλου. Με τον τρόπο αυτό βελτιώνεται η ενεργότητα του φωτοκαταλύτη.

Έχουν αναφερθεί αρκετές μέθοδοι παρασκευής ενισχυμένων φωτοκαταλυτών TiO_2 με μέταλλα. Από τα κατιόντα των διαφόρων μετάλλων που έχουν δοκιμαστεί σαν ενισχυτές, μόνο κάποια συγκεκριμένα μπορούν να αυξήσουν την φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Αυτά είναι τα ιόντα των μετάλλων $\text{Fe}(+3)$, $\text{Cu}(+2)$, $\text{V}(+5)$, η χρήση των οποίων πραγματικά παρεμποδίζει την επανασύνδεση των παραγόμενων φορτίων [35].

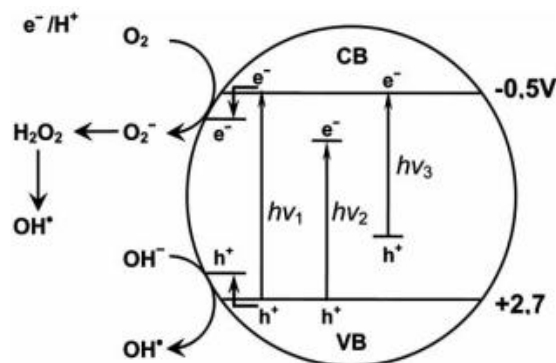
Υπάρχουν και κάποια άλλα μέταλλα, όπως είναι το Al και το Cr τα οποία μπορεί να δημιουργούν στάθμες μέσα στο ενεργειακό πλέγμα του TiO_2 αλλά δεν αποτρέπουν την αντίδραση επανασύνδεσης [36].

Τα κριτήρια επιλογής των μετάλλων που χρησιμοποιούνται είναι η ιοντική τους ακτίνα και η δυνατότητα απορρόφησής τους στο ορατό. Για να μπορέσουν τα ιόντα των μετάλλων να εισέλθουν μέσα στο πλέγμα του TiO_2 , θα πρέπει να έχουν παρόμοιες ιοντικές ακτίνες με το Ti .

Τα μέταλλα αυτά συμπεριφέρονται σαν δότες ηλεκτρονίων και η ενεργειακή τους στάθμη βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Αλλά ακόμα και σε περιπτώσεις μικρότερου σθένους από αυτό του Ti^{4+} (π.χ. Fe^{3+}) έχει παρατηρηθεί βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας. Στην περίπτωση αυτή τα μέταλλα συμπεριφέρονται σαν δέκτες ηλεκτρονίων και η ενεργειακή τους στάθμη βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη σθένους του TiO_2 , με αποτέλεσμα να μειώνουν το ενεργειακό του χάσμα και να επιτρέπουν τη φωτοδιέγερση με ορατή ακτινοβολία [36].

Σύμφωνα με τον Gai et al., η προσμίξη με αμέταλλα ανεβάζει κυρίως το άκρο της ζώνης σθένους, ενώ οι προσμίξεις μετάλλων μειώνουν κατά κύριο λόγο το άκρο της ζώνης αγωγιμότητας (Εικόνα 4). Το άκρο της ζώνης αγωγιμότητας δεν μπορεί να είναι χαμηλότερο από το αναγωγίμο δυναμικό του νερού για να εξασφαλίσει την ικανότητα της μείωσης των H^+ στη φωτοκατάλυση ύδατος, ενώ το άκρο της ζώνης σθένους θα πρέπει να είναι αυξημένο αρκετά, έτσι ώστε περισσότερο ορατό φως να μπορεί να απορροφηθεί [37].

Η φωτοδραστικότητα υπό το ορατό φως του TiO_2 με προσμίξεις μετάλλου εξηγείται από την ενεργειακή αλλαγή μεταξύ της ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας, μείωση του ενεργειακού χάσματος, του TiO_2 λόγω της διασποράς των μεταλλικών νανοσωματιδίων στον καταλύτη. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4 τα ηλεκτρόνια διεγείρονται από τη ζώνη σθένους του TiO_2 στη ζώνη αγωγιμότητας απορροφώντας φωτόνια με ενέργεια ίση με $h\nu_2$. Όφελος επίσης των προσμίξεων μετάλλου είναι η βελτίωση στη δέσμευση των ηλεκτρονίων με τον περιορισμό της επανασύνδεσης των ζευγών οπής-ηλεκτρονίου με αποτελέσματα την ενίσχυση της φωτοδραστηριότητας.



Εικόνα 4: Ο μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO_2 $h\nu_1$: pure TiO_2 , $h\nu_2$: metal-doped TiO_2 and $h\nu_3$: nonmetal-doped TiO_2 . [10]

2.5 Η μέθοδος sol-gel για την παρασκευή TiO_2 και ενίσχυσης αυτού

Το ενδιαφέρον για την φωτοκατάλυση με βάση το TiO_2 έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη διαφόρων μεθόδων παρασκευής των καταλυτών για ποικίλες χρήσεις. Τέτοιες είναι: electrochemical, continuous reaction, multi-gelation, supercritical carbon dioxide, thin films and spin coating and thin film by vacuum arc plasma evaporator, combining inverse micelle and plasma treatment, dip coating and SILAR, two-step wet chemical, precipitation, thermal (ethanol thermal, hydrothermal and solvothermal), chemical solvent and chemical vapour decomposition (CSD & CVD), Ultrasonic irradiation, extremely low temperature, Aerogel and Xerogel, sol-gel, modified sol-gel, two-route sol-gel.

Η μέθοδος **sol-gel** είναι μία ευέλικτη μέθοδος για την παρασκευή νανοϋλικών. Αυτή η τεχνική δεν απαιτεί εξειδικευμένα όργανα, είναι απλή και εύκολη για την παρασκευή νανοσωματιδίων, έχει χαμηλό κόστος και σε μικρό χρονικό διάστημα επιτυγχάνεται η τροποποίηση του ημιαγωγού. Η ενσωμάτωση μιας δραστικής προσμίξης στο κolloειδές διάλυμα κατά το στάδιο ζελατινοποίησης επιτρέπει τα στοιχεία αυτού να έχουν μια άμεση αλληλεπίδραση, ως εκ τούτου, το υλικό διαθέτει καταλυτικές ή φωτοκαταλυτικές ιδιότητες [10].

Μελέτες έχουν δείξει τη δυνατότητα σχηματισμού νανοκρυσταλίων με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων, διαφορετικά μορφολογικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά μέσω της μεταβολής των πειραματικών παραμέτρων της διεργασίας και ειδικότερα μέσω της επιλογής:

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

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

γ) της θερμοκρασίας και της χρονικής διάρκειας της αντίδρασης συμπίκνωσης

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

στ) των επιλεγόμενων πειραματικών συνθηκών του σταδίου της θερμικής κατεργασίας του σχηματιζόμενου gel με κυριότερες το ρυθμό θέρμανσης του gel και τη μέγιστη θερμοκρασία [38].

Τα οφέλη που προκύπτουν από την παρασκευή TiO_2 με την μέθοδο sol-gel, περιλαμβάνουν τη σύνθεση νανομεγέθους κρυσταλλικής σκόνης υψηλής καθαρότητας σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, δυνατότητα υπολογισμού της στοιχειομετρίας, έλεγχο της διαδικασίας, εύκολη προετοιμασία των σύνθετων υλικών και παραγωγή ομοιογενών υλικών. Τα παραπάνω οφέλη έχουν οδηγήσει πολλούς ερευνητές στη χρήση της μεθόδου για την παρασκευή φωτοκαταλυτών TiO_2 με ή χωρίς προσμίξεις .

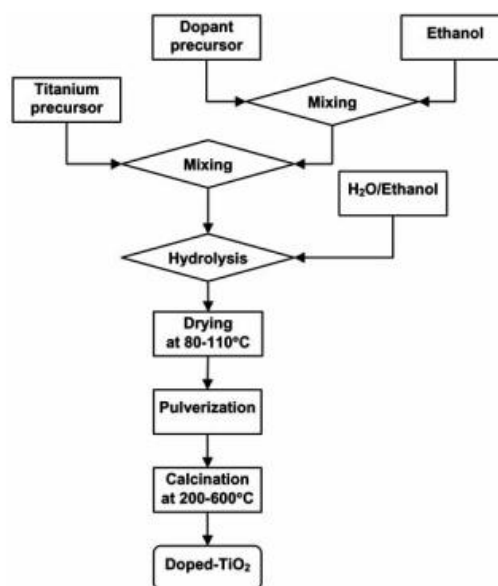
Η τεχνολογία sol-gel βρίσκει εφαρμογές στην ανάπτυξη νέων υλικών για κατάλυση, χημικούς αισθητήρες, μεμβράνες, ίνες, οπτικά μέσα, εφαρμογές photochronic, σε ηλεκτροχημικές συσκευές στερεάς κατάστασης, σε ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών και τεχνολογικών πεδίων, όπως η κεραμική βιομηχανία, η πυρηνική βιομηχανία και η ηλεκτρονική βιομηχανία.

Η Sol-gel είναι μία αξιοποιήσιμη μέθοδος και χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή καταλύτη σε σκόνη. Πολλές μελέτες έχουν γίνει με διάφορες παραλλαγές και τροποποιήσεις της μεθόδου για την παραγωγή σκόνης σε μεγάλες ομογενείς συγκεντρώσεις και με ελεγχόμενη στοιχειομετρία.

Η ενίσχυση TiO_2 με τη μέθοδο sol-gel μπορεί να γίνει με πρόσμιξη σπάνιων γαιών, με μέταλλα, με αμέταλλα καθώς επίσης και με ταυτόχρονη πρόσμιξη μετάλλων και αμετάλλων στο καταλύτη [39].

Η μέθοδος sol-gel επιδέχεται πολλές διαφοροποιήσεις ως προς τον τρόπο και τη διαδικασία σύνθεσης του καταλύτη με πρόσμιξη μετάλλων καθώς υπάρχουν πολλές παράμετροι και συνθήκες οι οποίες έχουν σημαντικό ρόλο και επηρεάζουν τη σύνθεση και την τελική ποιότητα καθορίζοντας έτσι τις τελικές φυσικές, χημικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Παρακάτω παρουσιάζονται δύο τυπικές διαδικασίες παρασκευής με τη μέθοδο sol-gel για πρόσμιξη σε TiO_2 .

1. Ο πρόδρομος του τιτανίου, όπως το ισοπροποξίδιο του τιτανίου (TIP) και το τετραβουτύλιο ορθοτιτανίου (TBOT), αναμειγνύεται με τον πρόδρομο προσμίξεως διαλυμένο σε αλκοόλη, ακολουθεί η υδρόλυση σε θερμοκρασία δωματίου ή σε αυξημένη θερμοκρασία. Το ίζημα ξηραίνεται συνήθως σε εύρος θερμοκρασίας 80 έως 110°C, κονιοποιείται για να ληφθεί το xerogel και πυρώνεται σε θερμοκρασία αέρα από 200 έως 600°C [10] (Εικόνα 5)
2. Ο πρόδρομος του τιτανίου διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη (%) και προστίθεται αργά, σε σταγόνες, και αναμειγνύεται με τον πρόδρομο προσμίξεως ο οποίος βρίσκεται σε διάλυμα απιονισμένου νερού, άνυδρης αιθανόλης (99%) και στο οποίο έχει προστεθεί η απαιτούμενη ποσότητα οξέος, για τη ρύθμιση του pH σε όξινο. Ακολουθεί η υδρόλυση σε θερμοκρασία δωματίου όπου για 2 ώρες το μίγμα αναδεύεται. Έπειτα το αφήνουμε σε ανάδευση για 12 ώρες. Το gel μεταφέρεται σε autoclave, σφραγίζεται και υποβάλλεται σε υδροθερμική επεξεργασία για 24 ώρες σε θερμοκρασία 80°C. Το στερεό υπόλειμμα ανακτάται με τη βοήθεια φυγοκέντρισης και ξεπλένεται αρκετές φορές με νερό. Το ίζημα ξηραίνεται, κονιοποιείται για να ληφθεί το xerogel και πυρώνεται [40].



Εικόνα 5: Τυπική διαδικασία σύνθεσης ενισχυμένου TiO_2 [40].

Παρακάτω γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση για την ενίσχυση του TiO_2 με μέταλλα χρησιμοποιώντας τη μέθοδο sol-gel. Οι αναφορές επιλέχθηκαν με βάση τους παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική δράση στο ορατό και στο υπεριώδες.

2.5.1 Παράγοντες ενίσχυσης του TiO_2 με τη μέθοδο sol-gel

2.5.1.1 συγκέντρωση του μετάλλου στο TiO_2

Οι *Vijayan et al. (2009)* ενίσχυσαν νανοσωματίδια TiO_2 με Fe χρησιμοποιώντας τη μέθοδο sol-gel. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης με diffused reflectance spectra έδειξαν ότι το Fe προκάλεσε σημαντική μετατόπιση της απορρόφησης μέσα στην ορατή περιοχή σε σύγκριση με το όριο απορρόφησης του καθαρού TiO_2 καθώς και ενεργειακές αλλαγές στο ενεργειακό χάσμα από 3,10 eV του καθαρού TiO_2 το οποίο μειωνόταν με την αύξηση της συγκέντρωσης του Fe έως 2,76 eV του 1,00 wt% Fe. Η ανάλυση XRD παρουσίασε μόνο τη φάση του ανατασίου στους κρυστάλλους και το μέγεθος αυτών να μειώνεται όσο η συγκέντρωση του Fe αυξάνεται. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα εξετάστηκε στην οξειδωτική αποδόμηση της 2,4,6-τριχλωροφαινόλης (2,4,6-TCP) σε υδατικό εναιώρημα κάτω από ακτινοβολία UV. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αποδόμηση αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου, φθάνοντας σε μέγιστο στο 0,50 wt% Fe. Η δραστηριότητα των 0,70 wt.% Fe- TiO_2 και 0,30 wt.% Fe- TiO_2 είναι υψηλότερη από το καθαρό TiO_2 . Ωστόσο, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του 1,00 wt.% Fe- TiO_2 είναι μικρότερη από αυτήν του καθαρού TiO_2 και του Degussa P25 [40].

2.5.1.2 Το είδος του μετάλλου

Οι *Colmenares et al. (2009)* ενίσχυσαν με διάφορα μέταλλα, Ag, Fe, Pd, Pt, Zn, και Zr, το TiO_2 με την μέθοδο sol-gel κάτω από εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία. Η συγκέντρωση μετάλλου στο TiO_2 ήταν 0,01% w/w. Η φωτοκαταλυτική δράση των παρασκευασμένων καταλυτών εξετάστηκε στην αποδόμηση της προπανόλης για 5 ώρες υπό ακτινοβολία UV. Τα καλύτερα αποτελέσματα στην αποδόμηση της προπανόλης είχαν οι ενισχυμένοι με Pd, Pt, και Ag καταλύτες με τιμές μετατροπής 41 - 45% και ακολουθεί το καθαρό TiO_2 με 38%. Οι καταλύτες που εμφάνισαν τις χαμηλότερες τιμές μετατροπής, κάτω του 20%, ήταν αυτοί με τις προσμίξεις Fe και Zr [41].

2.5.1.3 Επίδραση χρόνου προσθήκης πρόδρομου του μετάλλου στον πρόδρομο πρόσμιξης

Οι *Song et al. (2008)* ενίσχυσαν TiO_2 με Βανάδιο σε συγκέντρωση 1,00% w/w. Ο πρόδρομος του βαναδίου προστέθηκε σε διαφορετικούς χρόνους στον πρόδρομο πρόσμιξης, μετά από 1 min, 5 min, 30 min και 1 hr.

Η φωτοκατάλυση έδειξε ότι ο χρόνος στον οποίο προστίθεται ο πρόδρομος του βαναδίου στον πρόδρομο προσμίξεως επηρεάζει την ικανότητα του καταλύτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το

δείγμα του TiO_2 στο οποίο η μίξη έγινε μετά από 1 min έδειξε λίγο καλύτερη αποδόμηση του μπλε μεθυλενίου 55% από το καθαρό TiO_2 50% για την έκθεση σε ακτινοβολία UV-VIS [42].

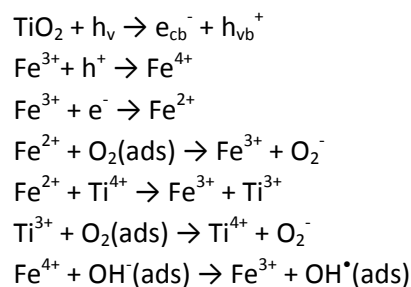
Παρόλο που τα αποτελέσματα είναι αρκετά ελπιδοφόρα και ελκυστικά, παρουσιάζονται κάποια μειονεκτήματα, που δε χαρακτηρίζουν τη διεργασία αρκετά αποδοτική. Αυτό οφείλεται κυρίως στην πιθανότητα επανασύνδεσης των παραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, η οποία είναι μεγαλύτερη απ'ότι στην περίπτωση καθαρού TiO_2 . Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με συνδυασμό της μεθόδου του εμπλουτισμού με μέταλλα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη με την προσθήκη οργανικών «θυσιαζόμενων» ενώσεων στο φωτοκαταλυόμενο σύστημα.

2.6 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO_2 με προσμίξεις Fe

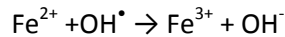
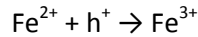
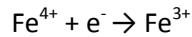
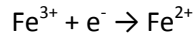
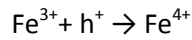
Το Fe συμπεριφέρεται σαν δέκτης ηλεκτρονίων και η ενεργειακή του στάθμη βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη σθένους του TiO_2 , με αποτέλεσμα να μειώνουν το ενεργειακό του χάσμα και να επιτρέπουν τη φωτοδιέγερση με ορατή ακτινοβολία, η οποία είναι μεγαλύτερου μήκους κύματος και μικρότερης ενέργειας [36].

Τα κατιόντα Fe^{3+} δεσμεύονται εύκολα και από τις οπές και τα ηλεκτρόνια δίνοντας Fe^{2+} ή Fe^{4+} ιόντα και στη συνέχεια μεταναστεύουν προς την επιφάνεια για την έναρξη της φωτοκαταλυτικής αντιδράσεως. Τα ιόντα Fe^{2+} μπορούν να οξειδωθούν σε Fe^{3+} ιόντα μεταφέροντας ηλεκτρόνια που λαμβάνονται από το O_2 που βρίσκεται στην επιφάνεια του TiO_2 ή από τα ιόντα Ti^{4+} τα οποία μετατρέπονται σε Ti^{3+} . Εν τω μεταξύ, το προσροφημένο O_2 γίνεται O_2^- , από την αναγωγή είτε σε Fe^{3+} είτε σε Ti^{4+} , και μπορεί να αποδομήσει το ρύπο. Ομοίως, τα ιόντα Fe^{4+} ανάγονται σε ιόντα Fe^{3+} απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια, ενώ στην επιφάνεια η υδροξυλομάδα μετατρέπεται σε ρίζα υδροξυλίου η οποία αποδομεί τους ρύπους. Ως αποτέλεσμα, τα κατιόντα Fe^{3+} είναι υπεύθυνα για τη μείωση του ρυθμού ανασυνδυασμού των δημιουργούμενων οπών-ηλεκτρονίων βελτώνοντας τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.

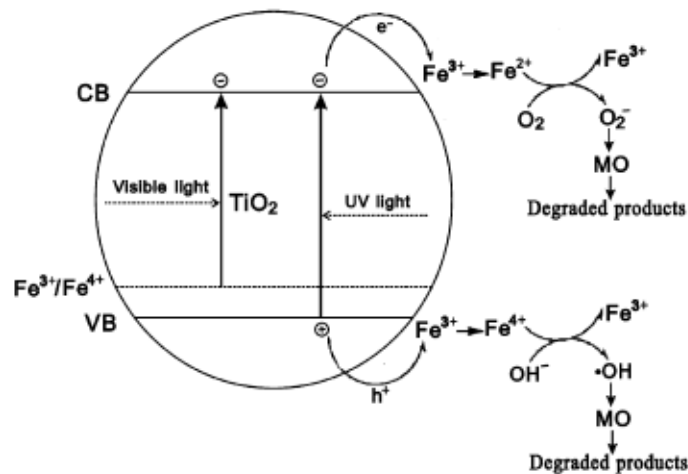
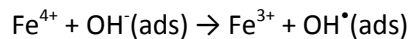
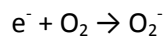
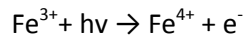
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



Όταν όμως η συγκέντρωση των ιόντων Fe^{3+} γίνεται πολύ μεγάλη, τα ιόντα Fe^{3+} μπορούν να δράσουν ως κέντρα ανασυνδυασμού των δημιουργούμενων οπών-ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δράσης, σύμφωνα και με τις παρακάτω εξισώσεις:



Η διαφορά της διέγερσης του TiO_2 υπό την υπεριώδη ακτινοβολία σε σχέση με τη διέγερση του Fe-TiO_2 υπό ορατή ακτινοβολία, οφείλεται στην ηλεκτρονική μετάβαση από το επίπεδο ενέργειας του ενισχυμένου TiO_2 με Fe στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Λόγω του τροχιακού του κατιόντος Fe^{3+} που είναι πάνω από τη ζώνη σθένους του TiO_2 , το ιόν Fe^{3+} μπορεί να απορροφήσει ένα φωτόνιο με μήκος κύματος άνω των 400 nm για την παραγωγή ενός ιόντος Fe^{4+} και να απελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο. Η αγωγή ζώνη ηλεκτρονίων περαιτέρω αντιδρά με προσροφημένο O_2 προς σχηματισμό O_2^- , ενώ το κατιόν Fe^{4+} αντιδρά στην επιφάνεια με υδροξυλομάδα και παράγει ριζες υδροξυλίου που αποδομούν τους ρύπους. Έτσι, φωτοαποδόμηση των ρύπων συμβαίνει ακόμη και κάτω από την ακτινοβολία του ορατού φωτός [43].

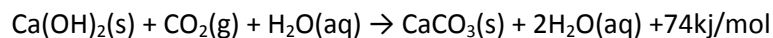


Εικόνα 6: Ο μηχανισμός διάσπασης των ρύπων από καταλύτη με προσμίξεις Fe , στο φάσμα εκπομπής της υπεριώδους και της ορατής ακτινοβολίας [43].

2.7 Ενανθράκωση επιχρισμάτων

Όταν το επίχρισμα από ασβέστη εκτεθεί στον αέρα απορροφά μέρος του διοξειδίου του άνθρακα με αποτέλεσμα να παράγεται CaCO_3 (κοινώς ασβεστίτης). Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ενανθράκωση και αποτέλεσμα της είναι η σκλήρυνση του ασβέστη. Σε ένα κονίαμα ο ασβέστης συνδέει τα αδρανή και καθώς αυτός σκληραίνει, μαζί του σκληραίνει και το κονίαμα. Η σκλήρυνση αυτή, είναι συνήθως εκφραζόμενη σε αύξηση της αντοχής σε θλίψη και αποτελεί δείκτη σκληρότητας. Η ενανθράκωση είναι μία αργή διαδικασία που χρειάζεται παρουσία διοξειδίου του άνθρακα και υγρασία [44].

Παρακάτω παρουσιάζεται η αντίδραση της ενανθράκωσης.



Η διαδικασία της ενανθράκωσης είναι μια εξώθερμη αντίδραση και ελέγχεται κυρίως από δύο μηχανισμούς, α) της διάχυσης του ατμοσφαιρικού CO_2 στη δομή του κονιάματος μέσω των πόρων αυτού και β) της χημικής αντίδρασης μεταξύ του διαλυμένου CO_2 και του Ca(OH)_2 . Η παρουσία νερού είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τη διάλυση των αντιδραστηρίων. Η αντίδραση της ενανθράκωσης λαμβάνει χώρα όταν υπάρχει ελεύθερη διαδρομή στους πόρους του ασβεστοκονιάματος για το φυσικό αέριο CO_2 υπο την παρουσία νερού.[44]

3 Εφαρμογές ως παράγοντας παρεμπόδισης υπεριώδους ακτινοβολίας

Με το φαινόμενο του θερμοκηπίου να λαμβάνει σοβαρές διαστάσεις, η καταστροφή του όζοντος προκαλεί αύξηση χρόνου με το χρόνο της συνολικής ποσότητας της υπεριώδους ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της γης [45].

Σήμερα, η UV ακτινοβολία γίνεται όλο και μεγαλύτερο πρόβλημα για την ανθρώπινη κοινωνία. Δισεκατομμύρια δολάρια χάνονται από τις βλάβες που προκαλεί η UV ακτινοβολία. Από το ακρυλικό χρώμα έως το ανθρώπινο δέρμα, εκατομμύρια είδη επιφανειών είναι ευαίσθητα στην UV ακτινοβολία. Υπάρχουν διάφορα υλικά που μπορούν να παρεμποδίσουν την UV ακτινοβολία και χρησιμοποιούνται ευρέως σε τομείς όπως βαφές, καλλυντικά, επικαλύψεις. Τα περισσότερα από αυτά έχουν οργανική βάση, όπως διφαινυλκετόνη, αλλά αρκετοί από αυτούς είναι τοξικοί και έχουν παροδική δράση καθώς εκφυλίζονται σταδιακά από την υπεριώδη ακτινοβολία. Η νανοτεχνολογία, με τις νέες ανόργανες νανοουσίες μπορούν να παρεμποδίσουν την UV ακτινοβολία και αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία. Υπάρχουν κυρίως δύο μέθοδοι εφαρμογής της νανοτεχνολογίας με νάνο TiO_2 για την παρεμπόδιση της UV ακτινοβολίας, ως πρόσθετη ύλη και ως επικάλυψη.

3.1 Μέθοδοι εφαρμογής

3.1.1 Ως πρόσθετη ύλη

Οι βιομηχανίες καλλυντικών, σαμπουάν και χρωμάτων συνήθως χρησιμοποιούν το νάνο TiO_2 ως πρόσθετο στα προϊόντα τους. Μια πολύ χαμηλή δοσολογία νάνο TiO_2 θα έχει μια πολύ εξαιρετική απόδοση στην παρεμπόδιση της UV ακτινοβολίας. Τα νάνο TiO_2 έχουν μεγαλύτερη διάρκεια και είναι ασφαλέστερα για τον άνθρωπο από τα υλικά με οργανική βάση που χρησιμοποιούνται ως παράγοντες παρεμπόδισης της UV ακτινοβολίας.

3.1.2 Ως επικάλυψη

Η επικάλυψη είναι ένα καινοτόμος τρόπος εφαρμογής του νάνο TiO_2 με σκοπό την παρεμπόδιση της UV ακτινοβολίας. Με αυτόν τον τρόπο η τιτανία επιτρέπει το ορατό φως να διαπερνά τη διαφανή επίστρωση του νάνο TiO_2 σε διάφορες επιφάνειες. Το υπόστρωμα της επικάλυψης απορροφά τις υπεριώδεις ακτίνες και προσφέρει προστασία στην επιφάνεια. Η μέθοδος επικάλυψης μπορεί να εφαρμοστεί σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές, ειδικά όταν δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο. Για παράδειγμα, τα χρώματα στις διαφημιστικές επιγραφές εύκολα αλλοιώνονται από την υπεριώδη ακτινοβολία και προκαλούν ζημιές εκατομμυρίων δολαρίων κάθε χρόνο. Η επικάλυψη με νάνο TiO_2 προσφέρει προστασία στο χρώμα και μπορεί να διαρκέσει περισσότερο κρατώντας τα χρώματα φωτεινά. Επιπροσθέτως, η επικάλυψη με νανοτιτανία προσφέρει τη δυνατότητα αυτοκαθαρισμού στην εξωτερική επιφάνεια της διαφήμισης. Τα πολλαπλά χαρακτηριστικά της

επικάλυψης με νανο TiO_2 που αναφέρθηκαν την καθιστούν μια πολύ υποσχόμενη τεχνολογία παρεμπόδισης της UV ακτινοβολίας.

3.2 Εφαρμογή σε ελαστομερή, ίνες και υφάσματα

Η χρήση του νάνο TiO_2 μπορεί να λειτουργήσει ως παράγοντας παρεμπόδισης της UV ακτινοβολίας, σε συνθέσεις ελαστικού με καλύτερα αποτελέσματα από τις συνήθεις τεχνικές. Οι συνθέσεις ελαστικού που περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, ένα ή περισσότερα ελαστομερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επικάλυψη της επιφάνειας αντικειμένων. Το νάνο TiO_2 δρα ως ένα ενισχυτικό πληρωτικό και επιτρέπει τη σύζευξη μεταξύ των ελαστομερών και της επιφανείας προστασίας. Είναι γνωστή η χρήση συστημάτων για την προστασία έναντι στην υπεριώδη ακτινοβολία σε συνθέσεις ελαστικού για τον περιορισμό της γήρανσης αυτού από το φως και την πρόληψη των μηχανικών ιδιοτήτων τους από την υποβάθμιση. Ωστόσο, η απόδοση των γνωστών συστημάτων όπως εκείνων που χρησιμοποιούν φαινολικά παράγωγα σε συνθέσεις με ανοιχτόχρωμα καουτσούκ, αυτές που δεν περιέχουν αιθάλη, δεν είναι η καλύτερη. Το νάνο TiO_2 δεν κινείται προς την επιφάνεια του καουτσούκ, σε αντίθεση με τους οργανικούς παράγοντες παρεμπόδισης της UV ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να διατηρεί την προστατευτική δράση στην πάροδο του χρόνου [46].

Η UV ακτινοβολία είναι μία από τις κύριες αιτίες της υποβάθμισης υφαντικών υλών, η οποία οφείλεται στη διεγέρση των μορίων του πολυμερούς και τη σταδιακή απώλεια της ακεραιότητας, η οποία εξαρτάται από τη φύση των ινών. Λόγω της μεγάλης αναλογίας όγκου επιφάνειας οι υφαντικές ύλες είναι ευαίσθητες σε επιδράσεις φωτός και άλλων περιβαλλοντικών παραγόντων. Η διεύθυνση της υπεριώδους ακτινοβολίας στο νάιλον προκαλεί οξείδωση και προκαλεί μείωση στην ελαστικότητα. Η απώλεια αντοχής στον εφελκυσμό φαίνεται να είναι υψηλότερη στην περίπτωση του νάιλον (απώλεια 100%), ακολουθούμενη από μαλλί, βαμβάκι και πολυεστέρα, με περίπου 23%, 34% και 44% αντίστοιχα μετά από 30 ημέρες σε έκθεση [47].

Η επικάλυψη με νάνο TiO_2 των υφασμάτων αποτελεί μια μέθοδο που βελτιώνει τις ιδιότητες των υφασμάτων και προωθεί τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα. Το κολλοειδές διάλυμα του νάνο TiO_2 μπορεί να δεσμευτεί στην επιφάνεια του υφάσματος και να διατηρείται μακροπρόθεσμα μετά από κατεργασία. Η φωτοκατάλυση του νάνο TiO_2 έχει σαν αποτέλεσμα την απόσπηση των υφασμάτων και την καταστροφή των βακτηριδίων και των ιών. Το ύφασμα είναι αντιαλλεργικό και προστατεύει το ευαίσθητο δέρμα. Η επικάλυψη με νάνο TiO_2 εκτός από την απομάκρυνση της κακοσμίας αποσυνθέτει και τα επιβλαβή αέρια. Η εφαρμογή μπορεί να γίνει με απλή εμβάπτιση του υφάσματος στο διάλυμα ή με ψεκασμό της επιφάνειας.

3.3 Εφαρμογή σε καλλυντικά

Η υπεριώδης ακτινοβολία αλληλεπιδρά με το ανθρώπινο δέρμα, το κεντρικό νευρικό σύστημα και την οφθαλμική περιοχή προκαλώντας διάφορες παθολογικές αλλαγές. Η έρευνα και η ανάπτυξη εφαρμογών προστασίας από την υπεριώδη ακτινοβολία αποτελεί ένα κομβικό σημείο των τελευταίων ετών [48].

Η ικανότητα του νανο TiO_2 να δρα ως παράγοντας παρεμπόδισης της ηλιακής ακτινοβολίας με ανώτερη απόδοση μπορεί να αποτελέσει μια εφαρμογή με προοπτικές. Η χρήση του ως αντηλιακό σε καλλυντικά μπορεί να λύσει προβλήματα με την κατάλληλη εφαρμογή και έρευνα.

Η υπερβολική έκθεση του δέρματος σε υπεριώδη ακτινοβολία προκαλεί ερύθημα, σκούρες κηλίδες, γήρανση του δέρματος και μπορεί να οδηγήσει σε καρκίνο του δέρματος.

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει αύξηση της ευαισθητοποίησης σε θέματα υγείας με αποτέλεσμα να αναπτυχθούν αντηλιακά καλλυντικά και η εφαρμογή τους έχει αποκτήσει σταδιακά μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Το νανο TiO_2 , λόγω του υψηλού δείκτη διάθλασής του έχει αναγνωριστεί ως αποτελεσματικό αντηλιακό. Η ανώτερη απόδοσή του έχει κεντρίσει την προσοχή και χρησιμοποιείται στα νέα υψηλής ποιότητας καλλυντικά με συνεχιζόμενη την έρευνα και ανάπτυξη. Βήμα-βήμα αποδεικνύει τα δικά του πλεονεκτήματα και τις ευρείες προοπτικές εφαρμογής.

Η υπεριώδης ακτινοβολία αποτελεί για το ανθρώπινο σώμα μεγάλο κίνδυνο, οι ανεπτυγμένες χώρες τα τελευταία χρόνια δίνουν μεγαλύτερη έμφαση στα αντηλιακά προϊόντα. Η έρευνα και η ανάπτυξη εισήγαγε ένα ευρύ φάσμα προϊόντων όπως ίνες UV, πλαστικά, φιλμ, επικαλύψεις, καθώς και αντηλιακές κρέμες προσώπου, κραγιόν, μους, αλοιφές, κλπ.

Κατά το παρελθόν, τα αντηλιακά περιείχαν βενζοφαινόνες, εστέρες σαλικυλικού οξέος, βενζοϊκό οξύ, εστέρες του κινναμικού οξέος και άλλες οργανικές ενώσεις. Ως εκ τούτου ήταν ασταθή, με μικρή διάρκεια ζωής, και με παρενέργειες. Ήταν τοξικά και προκαλούσαν ερεθισμό. Αν δεν τηρηθεί η δοσολογία προκαλούν χημικές αλλεργίες και μπορούν ακόμη και να οδηγήσουν σε καρκίνο του δέρματος.

Το διοξείδιο του τιτανίου ως ανόργανο, έχει εξαιρετική χημική και θερμική σταθερότητα, είναι άχρωμο, με χαμηλή διαβρωτικότητα, εύκολο στην εφαρμογή, μη τοξικό, άγευστο, μη-ερεθιστικό, ασφαλές στη χρήση και μπορεί να δράσει ως βακτηριοκτόνο αποσμητικό. Πιο σημαντικό, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το TiO_2 απορροφά αλλά και σκεδάζει την υπεριώδη ακτινοβολία παρεμποδίζοντάς την καθ' όλο το μήκος της σε αντίθεση με τα οργανικά αντηλιακά που προστατεύουν στα υψηλότερα μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας. Ειδικότερα, λόγω των μικρότερων σωματιδίων του νανο TiO_2 μπορεί να είναι διαφανές στο ορατό φως και να μην αλλοιώνει το φυσικό χρώμα του δέρματος σε αντίθεση με τα οργανικά καλλυντικά με τα οποία φαίνεται πιο χλωμό. Γι' αυτό, το νανο TiO_2 σύντομα απέκτησε προσοχή, και σταδιακά αντικαθιστά μερικά από τα οργανικά αντηλιακά καλλυντικά λόγω της ανώτερης απόδοσης ως μέσο με φυσική θωράκιση στην UV ακτινοβολία.

Με τη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων και το διεθνή ανταγωνισμό να εντείνεται, ασφαλείς, αποτελεσματικές προσπάθειες διεξάγονται με την έρευνα και την ανάπτυξη αντηλιακών καλλυντικών να αυξάνεται σταδιακά. Οι ανεπτυγμένες χώρες στην αγορά αντηλιακών καλλυντικών επιδεικνύουν ισχυρή ζωτικότητα. Το 2000, οι Ηνωμένες Πολιτείες είχαν ετήσιες πωλήσεις των 100.000.000 δολαρίων, με ετήσια αύξηση της ζήτησης περίπου στο 10%, ταυτόχρονα και του διοξειδίου του τιτανίου. Στην Ιαπωνία τα καλλυντικά έχουν ετήσιες απαιτήσεις περισσότερο από 1000 τόνους σε διοξείδιο του τιτανίου με τις βιομηχανίες υφασμάτων, πλαστικών και καουτσούκ να έχουν μεγαλύτερες ανάγκες.

3.4 Εφαρμογή στην καλλιέργεια

Ο εντομοπαθογόνος μύκητας *Metarhizium anisopliae* χρησιμοποιείται ως εναλλακτική λύση αντί χημικών εντομοκτόνων για τον έλεγχο των γεωργικών παρασίτων και αποτελεί ένα βιολογικό παράγοντα ελέγχου. Ένας από τους κύριους περιβαλλοντικούς παράγοντες που μπορούν να θέσουν σε κίνδυνο την αποτελεσματικότητα του μύκητα είναι η ηλιακή υπεριώδης ακτινοβολία UV-A (320-400 nm) και UV-B (290-320 nm). Η άμεση έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία για λίγες ώρες μπορεί να απενεργοποιήσει εντελώς τον μύκητα *M. anisopliae*.

Ο μηχανισμός που προκαλεί το θάνατό του δεν είναι γνωστός. Η προστασία των *M. anisopliae* από την υπεριώδη ακτινοβολία είναι απαραίτητη για την αύξηση της επιβίωσης και την αποτελεσματικότητα στην προστασία της καλλιέργειας. Ο ψεκασμός και η επικάλυψη της καλλιέργειας με νανο TiO_2 έδωσε μεγαλύτερο ποσοστό βλάστησης από αυτή που δεν έλαβε καμία θεραπεία επικάλυψης [49].

4 Εφαρμογές του TiO_2 σε κατασκευαστικά υλικά

4.1 Εισαγωγή

Τα κατασκευαστικά υλικά, ειδικά αυτά που εκτίθενται σε εξωτερικές συνθήκες, είναι άμεσα και συνεχώς εκτεθειμένα σε πολλούς ατμοσφαιρικούς ρύπους, (οργανικά, ανόργανα και αιωρούμενα σωματίδια), μικροοργανισμούς (π.χ. φύκη, μύκητες, κυανοβακτήρια) και διαφορετικές καιρικές συνθήκες. Ως αποτέλεσμα, έχουν μια ταχεία διαδικασία υποβάθμισης που μπορεί να παράγει, σε πολλές περιπτώσεις, σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες των υλικών, μεταξύ των οποίων και αισθητικές αλλοιώσεις, όπως για παράδειγμα την αλλαγή του χρώματός τους. Το σχετικά υψηλό πορώδες και η τραχύτητα των κατασκευαστικών υλικών επιτρέπουν την εναπόθεση των οργανικών ρύπων ή των αιωρούμενων σωματιδίων [50].

Για να αποφευχθεί λοιπόν η αλλαγή στο χρώμα των υλικών αυτών, χρησιμοποιούνται κοινές πρακτικές όπως η χρήση στεγανοποιητικών ή χημικών καθαριστικών, χωρίς όμως να έχουν πάντα το επιθυμητό αποτέλεσμα. Συνεπώς, είναι σημαντικό να αντιμετωπιστούν αυτά τα προβλήματα με την εφαρμογή αποτελεσματικών, καινοτόμων και φιλικών προς το περιβάλλον εφαρμογών [50].

Το TiO_2 θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση του κύκλου ζωής των κατασκευαστικών υλικών, ενώ θα μπορούσε επίσης να μειώσει σημαντικά τη συγκέντρωση ορισμένων ατμοσφαιρικών ρύπων στον αέρα, ειδικά σε κλειστούς χώρους [50].

Αρχικά, οι αντιβακτηριακές ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου χρησιμοποιήθηκαν σε συστήματα καθαρισμού του αέρα και του νερού. Στη συνέχεια, κεραμικά πλακίδια με επιστρώσεις διοξειδίου του τιτανίου χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία αντισηπτικής δράσης στα δωμάτια από νοσοκομεία, κέντρα φροντίδας, σχολεία, κουζίνες και λουτρά. Σήμερα, η προσθήκη μετάλλων όπως ο χαλκός (Cu) και ο άργυρος (Ag) στο διοξείδιο του τιτανίου, βρέθηκε ότι μπορεί να αυξήσει τις αντιβακτηριακές του ιδιότητες [50].

Το 1995 οι επιστήμονες ανακάλυψαν ότι λεπτά φιλμ TiO_2 που παρασκευάζονταν με ένα ορισμένο ποσοστό πυριτίου (SiO_2), ανέπτυξαν μια υδρόφιλη συμπεριφορά όταν εκτέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία. Σύμφωνα με διάφορα πειράματα, η υδροφιλικότητα φαίνεται να σχετίζεται με την πυκνότητα στην επιφάνεια ριζών υδροξυλίου (HO^\cdot). Αυτή η πυκνότητα αυξάνεται με την υπεριώδη ακτινοβολία. Όταν το TiO_2 συνδυάζεται με διοξείδιο του πυριτίου ο υδρόφιλος χαρακτήρας της επιφάνειας διατηρείται για αρκετές ημέρες, ακόμη και στο σκοτάδι [50].

Σήμερα, η υδρόφιλη συμπεριφορά του TiO_2 έχει εφαρμοστεί ευρέως στο εμπόριο, σε γυαλί και καθρέφτες, για τη διατήρηση των οπτικών ιδιοτήτων των υλικών αυτών, κάτω από καιρικές συνθήκες που είναι ευνοϊκές για τη συμπύκνωση υδρατμών. Πρόσφατα, έχει ανακοινωθεί μια νέα προσέγγιση για την απόκτηση της ιδιότητας του αυτο-καθαρισμού των επιφανειών.

Ωστόσο, η υδρόφιλη/υδρόφοβη συμπεριφορά που παράγεται από τα νανοσωματίδια TiO_2 είναι πιο έντονη σε λείες επιφάνειες όπως το γυαλί και τα κεραμικά πλακίδια, και όχι στις τραχιές επιφάνειες άλλων κατασκευαστικών υλικών. Η επίδραση είναι περιορισμένη λόγω της σχετικά υψηλής τραχύτητάς τους, του πορώδους και της διαπερατότητας. Παρ' όλα αυτά, λόγω της φωτοκαταλυτικής

δράσης του TiO_2 η αποδόμηση των οργανικών ουσιών θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί επιτρέποντας αργότερα τον πιο εύκολο καθαρισμό των υλικών αυτών με νερό [50].

Κατά την τελευταία δεκαετία, πολλές μελέτες έχουν γίνει για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων του φωτοκαταλύτη και την εφαρμογή τους στην απορρύπανση του αέρα, του νερού, σε αυτοκαθαριζόμενα υλικά και σε υλικά με αντιβακτηριακή δράση. Όλες οι ιδιότητες του φωτοκαταλύτη μπορούν να αποδοθούν σε δύο θεμελιώδη φωτοχημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνειά του υπό την επίδραση της ακτινοβολίας. Το πρώτο είναι οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που λαμβάνουν χώρα με τις προσροφημένες στην επιφάνεια ουσίες, υπό την επίδραση της ακτινοβολίας, και το δεύτερο η υδροφιλική ιδιότητα που εμφανίζεται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Η συνέργεια των δύο αυτών ιδιοτήτων είναι, επίσης, το θεμέλιο της εφαρμογής της στα δομικά και κατασκευαστικά υλικά [51].

Ο εμπλουτισμός της επιφάνειας των κατασκευαστικών υλικών με TiO_2 , που είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος φωτοκαταλύτης, επιτυγχάνει αντιμικροβιακή δράση, αυτοκαθαρισμό και καθαρισμό του αέρα από τους ρυπαντές του, εξαιτίας των ιδιοτήτων που αποκτούν τα υλικά κατασκευής [52].

Τα υλικά που κατασκευάζονται με τη χρήση TiO_2 καθώς και οι ιδιότητες τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης του TiO_2 στα οικοδομικά υλικά έχουν προσελκύσει πολλά βιομηχανικά συμφέροντα. Αναφέρεται, ότι το 2003, οι πωλήσεις των φωτοκαταλυτικών δομικών υλικών αντιπροσώπευε το 60% του συνόλου της φωτοκαταλυτικής αγοράς στην Ιαπωνία[51].

Πίνακας 1: Υλικά που περιέχουν TiO_2

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

4.2 Απορρύπανση του αέρα

Έχει αποδειχθεί ότι τόσο οι οργανικοί ρύποι όσο και τα οξείδια του αζώτου και θείου, όπως NO , NO_2 και SO_2 , σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να οξειδωθούν από τη χρήση TiO_2 υπό ακτινοβολία [53].

Όπως έχουμε αναφέρει και παραπάνω, η ισχυρή οξειδωτική δύναμη των οπών δίνει τη δυνατότητα στο TiO_2 να αντιδράσει με νερό για να δημιουργήσει την εξαιρετικά ενεργή ρίζα του υδροξυλίου (HO^\bullet) που είναι επίσης ένα ισχυρό οξειδωτικό. Οι πιο πολλοί οργανικοί ρύποι μπορούν να οξειδώνονται εντελώς, είτε από ρίζες υδροξυλίου, είτε από τις ίδιες τις οπές προς CO_2 και H_2O . Επιπλέον, τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το O_2 και δημιουργείται το O_2^- . Έχει επιβεβαιωθεί ότι το υπεροξείδιο O_2^- είναι σχεδόν το ίδιο αποτελεσματικό με τις οπές και τις ρίζες υδροξυλίου σε αλυσιδωτές αντιδράσεις για την κατάτμηση των οργανικών ενώσεων. Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτικά ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης [53].

Οι κυριότεροι ρύποι των εσωτερικών χώρων είναι τα οξείδια του αζώτου, οι πτητικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (volatile organic compounds, VOCs) και τα αιωρούμενα σωματίδια (particulate matters, PM). Η τεχνολογία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης (photocatalytic oxidation) είναι μια από τις επιλογές στη βελτίωση της ποιότητας του αέρα των εσωτερικών χώρων για δυο κυρίως λόγους [53]:

- η φωτοκαταλυτική οξείδωση μπορεί να μετατρέψει τους οργανικούς ρύπους σε αβλαβή προϊόντα, όπως CO_2 και H_2O
- τα επίπεδα συγκεντρώσεων των ρύπων των εσωτερικών χώρων είναι αρκετά χαμηλά (της τάξεως των ppb), οπότε η χρήση φωτοκαταλυτών σε υλικά εσωτερικών χώρων δε χρειάζεται συχνά η αλλαγή τους, επιμηκύνοντας το χρόνο λειτουργίας τους.

Οι *Maggos et al. (2007)* μελέτησαν την απορρυπαντική αποτελεσματικότητα των χρωμάτων που περιέχουν TiO_2 σε ένα κλειστό χώρο στάθμευσης αυτοκινήτων. Ο χώρος στάθμευσης ήταν επιβαρυσμένος με τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική οξείδωση των NO_x ήταν σημαντική. Η φωτοκαταλυτική μείωση των NO και NO_2 ήταν 19% και 20%, αντίστοιχα [54].

Οι *Ichijura et al. (2003)* κατασκεύασαν ταπετσαρία για τοίχο με σύνθεση TiO_2 και ζεόλιθο με μια ειδική τεχνική. Οι ρύποι που μελετήθηκαν ήταν το τολουόλιο και η φορμαλδεΐδη. Η έρευνα κατέληξε στο ότι πρέπει να γίνεται χρήση τέτοιων φύλλων στους τοίχους για την απομάκρυνση ρυπαντών εσωτερικού χώρου [55].

Στις μεγαλουπόλεις το επίπεδο των συγκεντρώσεων των ρύπων στους δρόμους είναι αρκετά υψηλό, λόγω της διασποράς των καυσαερίων που παράγονται από ένα μεγάλο αριθμό οχημάτων και εγκλωβίζονται από τα γύρω ψηλά κτίρια. Γι' αυτό το λόγο εφαρμόζεται η χρήση TiO_2 σε τροποποιημένα κατασκευαστικά υλικά επάνω στο εξωτερικό περίβλημα των κτηρίων ή των δρόμων. Οι επιφάνειες των οδοστρωμάτων και των εξωτερικών επιφανειών των κτηρίων διευκολύνουν την έκθεση του φωτοκαταλύτη στο φως του ήλιου.

Με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας οι αέριοι ρύποι μπορούν να οξειδωθούν στην επιφάνεια των δομικών υλικών και κατόπιν απομακρύνονται με τη βροχή. Η όλη διαδικασία απομάκρυνσης των ρύπων είναι ενεργειακά ανεξάρτητη.

Πέρα από τις εργαστηριακές μελέτες, πιλοτικές εφαρμογές έχουν πραγματοποιηθεί σε διάφορες χώρες, όπως στην Bergamo της Ιταλίας. Στο κέντρο της πόλης, τοποθετήθηκαν στους δρόμους πλάκες σκυροδέματος με TiO_2 σε επιφάνεια 12000 m^2 . Οι μετρήσεις έδειξαν ότι ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του NO_x μειώθηκε στα 45% κατά τη διάρκεια της ημέρας (από 9:00 έως 17:00) [56].

Έρευνες έχουν δείξει ότι το πορώδες είναι μία από τις βασικές παραμέτρους που πρέπει να ελέγχονται για τη λήψη αποτελεσματικής απορρόπησης του αέρα, με καλύτερα αποτελέσματα σε υψηλό πορώδες [57].

4.3 Αυτοκαθαριζόμενα κατασκευαστικά υλικά

Είναι συνηθισμένο φαινόμενο η αισθητική και η λάμψη της επιφάνειας των κτηρίων να χάνονται σταδιακά με το χρόνο. Οι επιφάνειες των κτηρίων μπορούν να είναι λερωμένες με λιπαρές και κολλώδεις εναποθέσεις, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερη προσκόλληση της ατμοσφαιρικής σκόνης. Αυτό το πρόβλημα έρχεται να επιλύσει η εφαρμογή των αυτοκαθαριζόμενων κατασκευαστικών υλικών, που παρέχουν μια εξαιρετική λύση. Η προσροφημένη οργανική ύλη μπορεί να διασπαστεί σε CO_2 και H_2O , ενώ άλλα κατάλοιπα και σκόνη μπορούν να παρασυρθούν από τα όμβρια ύδατα. Η εφαρμογή αυτή μπορεί να εξοικονομήσει χρόνο και χρήματα που δαπανώνται για τον καθαρισμό και τη συντήρηση, ιδίως για τα ψηλά κτήρια.

Μια κατηγορία αυτοκαθαριζόμενων υλικών αποτελούν τα τσιμεντοειδή υλικά. Στην κατηγορία αυτών των υλικών βρίσκονται κυρίως οι προσόψεις κτηρίων που είναι κατασκευασμένα από λευκό τσιμέντο. Στις περισσότερες περιπτώσεις σε εργαστηριακή κλίμακα, η φωτοκαταλυτική δράση των υλικών αυτών ενεργοποιήθηκε με τη χρήση διαφόρων τύπου λαμπτήρων υπεριώδους ακτινοβολίας. Έτσι, οι επιστήμονες πέρασαν από τη χρήση των υλικών αυτών σε εργαστηριακή κλίμακα σε πραγματική κλίμακα, οπότε και χτίστηκαν κτήρια με τσιμέντο ενισχυμένο με TiO_2 , σε Ευρώπη και Ασία.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η εφαρμογή υλικών διοξειδίου του τιτανίου στην κατασκευή της γνωστής καθολικής εκκλησίας Dives in Misericordia στη Ρώμη, έργο του Richard Meier, Εικόνα 7. Η εκκλησία κατασκευάστηκε αμιγώς από δομικά υλικά τροποποιημένα με διοξείδιο του τιτανίου [58].



Εικόνα 7: Φωτογραφία της καθολικής εκκλησίας Dives in Misericordia της Ρώμης. Δείγμα εφαρμογής της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας σε δομικά υλικά [53].

Εκτός από τα αυτοκαθαριζόμενα οικοδομικά υλικά τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει ευρέως γνωστά και τοποθετούνται σε κτήρια τα αυτοκαθαριζόμενα πλακίδια και γυαλιά. Όσον αφορά τα πλακίδια, πρόκειται για λευκά κεραμικά πλακίδια που τοποθετούνται σε εξωτερικούς τοίχους δημόσιων κτηρίων και σπιτιών.

Για πλακάκια εσωτερικών επιφανειών, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται στις τουαλέτες ή μπάνια, η βρωμιά είναι πάντα ένα πρόβλημα. Τα λιπαρά οξέα από το σαπούνι δημιουργούν χημικούς δεσμούς με το ασβέστιο και το μαγνήσιο του σκληρού νερού και είναι δύσκολο να καθαριστούν μετά τη συσσώρευση της βρωμιάς πάνω στο πλακάκι. Όμως, τα πλακάκια που περιέχουν TiO_2 μπορούν να σπάσουν τους δεσμούς αυτούς και καθιστούν τη διαδικασία της πλύσης ευκολότερη [56].

Εκτός από τα οικοδομικά υλικά του εσωτερικού χώρου, ο φωτοκαταλύτης χρησιμοποιείται και σε υλικά εξωτερικού χώρου. Τα πλεονεκτήματα της εφαρμογής του φωτοκαταλύτη σε εξωτερικά υλικά είναι η διατήρηση του αισθητικού αποτελέσματος (μη αλλοιώσεις στο χρώμα) και η μείωση του κόστους του κύκλου ζωής του υλικού (Life Cycle Cost), συμπεριλαμβανομένων των δαπανών καθαρισμού [50].

Στην Εικόνα 8 γίνεται σύγκριση αυτοκαθαριζόμενης επιφάνειας γρανίτη όπου σε ένα τμήμα αυτής έχει γίνει εφαρμογή φωτοκαταλύτη TiO_2 . Αφού καθαριστεί η επιφάνεια με τα κατάλληλα χημικά γίνεται εφαρμογή του φωτοκαταλύτη TiO_2 . Όπως φαίνεται η επιφάνεια χωρίς τον φωτοκαταλύτη TiO_2 έχει μολυνθεί μετά από μόλις τρεις μήνες.



Εικόνα 8: Σύγκριση της επιφάνειας γρανίτη που έχει καθαριστεί και έχει εφαρμοστεί σε τμήμα αυτού φωτοκαταλύτης TiO_2 [59].

Στην Εικόνα 9 παρουσιάζεται ένα ακόμα παράδειγμα εφαρμογής φωτοκαταλύτη TiO_2 σε επιφάνεια. Η προστατευτική επιφάνεια μιας κολόνας, από τσιμέντο και θρύμματα γρανίτη, έχει καταστραφεί από μη ενδεδειγμένο καθαρισμό αυτής με όξινα χημικά. Στη κολόνα έπειτα από 40 χρόνια έχει συσσωρευτεί βρωμιά, φωτογραφία 1. Η κολόνα καθαρίζεται και στο χαμηλότερο τμήμα αυτής γίνεται εφαρμογή του φωτοκαταλύτη TiO_2 , φωτογραφία 2. Μετά από 30 ημέρες το τμήμα που δεν έχει γίνει εφαρμογή του φωτοκαταλύτη TiO_2 είναι πιο σκούρο και βρώμικο από τους οργανικούς ρύπους του μολυσμένου αέρα.



Εικόνα 9: Σύγκριση της επιφάνειας από τσιμέντο με θρύμματα γρανίτη που έχει καθαριστεί και έχει εφαρμοστεί σε τμήμα αυτού φωτοκαταλύτης TiO_2 [59].

Σύμφωνα με μελέτες η ενσωμάτωση ή τροποποίηση των δομικών και οικοδομικών υλικών με ποσότητα TiO_2 που φτάνει το 5% κ.β είναι τεχνολογικά εφαρμόσιμη αφού δεν φαίνεται να επιφέρει αλλαγές στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των αρχικών σωμάτων. Τα υλικά ωστόσο που προκύπτουν, υποστηρίζεται ότι αποκτούν υψηλή προστιθέμενη αξία αφού η τροποποίησή τους έστω και με μικρές ποσότητες του ημιαγωγού αποδεικνύεται ότι τους προσδίδει μοναδικές ιδιότητες και

μάλιστα σε χαμηλό κόστος, ενώ η εφαρμογή τους επιτρέπει και την επίτευξη θεμελιώδους σημασίας περιβαλλοντικών στόχων όπως είναι οι αναγραφόμενοι παρακάτω [60]:

- η περιβαλλοντική πρόνοια και η καταπολέμηση ρύπων σε αστικές περιοχές και επιβαρυμένα σημεία (αστικοί κόμβοι και εθνικοί οδοί)
- η ανάπτυξη αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών με μεγαλύτερο χρόνο ζωής και ανθεκτικότητα στη διάβρωση
- ο σχεδιασμός και η χρήση απλών τεχνολογιών χαρακτηριζόμενες από απλές χημικές διεργασίες
- η ανάπτυξη προϊόντων υψηλής τεχνολογίας και προστιθέμενης αξίας αφού οι πρώτες ύλες χαρακτηρίζονται φθηνές και ευρείας χρήσης ενώ το τελικό προϊόν κατέχει προηγμένες ιδιότητες.

Η τεχνολογία της υπερυδροφιλικότητας αποτελεί μια εξίσου σημαντική φωτοεπαγόμενη διεργασία, η οποία όπως ακριβώς και η φωτοκαταλυτική τεχνολογία μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στην αναβάθμιση της ποιότητας ζωής. Και η τεχνολογία της υπερυδροφιλικότητας στηρίζεται στη χρήση ενός ημιαγωγού όπως το διοξείδιο του τιτανίου, ο οποίος εναποτιθέμενος στην επιφάνεια οποιουδήποτε υποστρώματος μπορεί να βελτιώσει τη διαβροχή της επιφάνειας του υλικού όταν σε αυτό προσπέσει υπεριώδης ακτινοβολία και καθιστώντας το υπερυδρόφιλο μεταβάλλοντας σημαντικά τη γωνία επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια του υλικού (Εικόνα 10) [61].

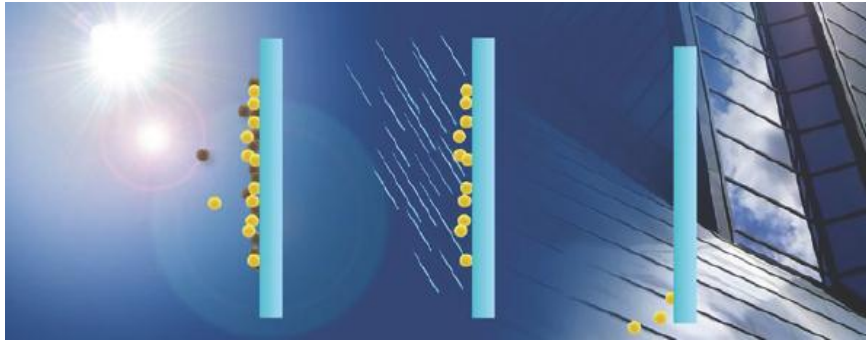


Εικόνα 10: Μεταβολή της γωνίας επαφής της σταγόνας νερού ως προς την επιφάνεια χάρη στην ανάπτυξη υπερυδρόφιλων ιδιοτήτων μετά από ακτινοβόληση υλικού το οποίο είναι επιφανειακά τροποποιημένο με TiO_2 [59].

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μελετών, η χρήση του διοξειδίου του τιτανίου σε τέτοια συστήματα μπορεί να οδηγήσει σε γωνίες επαφής μικρότερες και από πέντε μοίρες (5°) προσεγγίζοντας ακόμη και τις μηδέν μοίρες (0°) και οδηγώντας έτσι σε απόλυτη διαβροχή της, όπου το σχηματιζόμενο στρώμα νερού απλώνεται τέλεια πάνω στην επιφάνεια του υλικού.

Τα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας της φωτοεπαγόμενης υπερυδροφιλικότητας έχουν αρχίσει να βρίσκουν πρακτική εφαρμογή στον τομέα της απομάκρυνσης ακαθαρσιών από επιφάνειες μέσω της τροποποίησης δομικών και οικοδομικών υλικών με υπερυδρόφιλες επικαλύψεις TiO_2 προκειμένου αυτές να αποκτήσουν ιδιότητες αυτοκαθαρισμού. Όπως υποστηρίζεται οι υπερυδρόφιλες επικαλύψεις δίνουν στο υλικό τη δυνατότητα διάσπασης των οργανικών ρύπων και πλήρη απομάκρυνση των εναποτιθέμενων σε αυτό ανόργανων ρύπων με απλή έκπλυση της επιφάνειάς του (Εικόνα 11). Παράλληλα φαίνεται να εμποδίζουν και την επικάθιση νέων με πολύ μικρή διαβροχή της επιφάνειας, η οποία μπορεί να επιτευχθεί ακόμη και με χαμηλά επίπεδα υγρασίας στο χώρο. Η ωφέλεια ενός τέτοιου εγχειρήματος αποδεικνύεται ιδιαίτερα σημαντική για τις αστικές περιοχές όπου το πρόβλημα της ρύπανσης είναι ιδιαίτερα έντονο. Λεκέδες και ρύποι, προερχόμενοι κυρίως από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων και τα εργοστάσια, επικάθονται στις εξωτερικές επιφάνειες των κτηρίων προκαλώντας τη

ρύπανσή τους. Το μεγαλύτερο μέρος των εναποτιθέμενων ρύπων αποτελούν ενώσεις που είναι υδρόφοβες και λιπαρές. Για την απομάκρυνσή τους απαιτείται η χρήση κάποιου απορρυπαντικού κοινής φύσης με τη φύση του ρύπου. Στην περίπτωση όμως τροποποίησης της επιφάνειας με μια υπερυδρόφιλη επικάλυψη καθίσταται εύκολος ο καθαρισμός του με απλή ενυδάτωση της επιφάνειας χωρίς να είναι αναγκαία η χρήση κάποιου απορρυπαντικού.



Εικόνα 11: Έκθεση υπερυδρόφιλης επιφάνειας με TiO_2 σε ακτινοβολία προκαλεί την αποδόμηση των οργανικών ρύπων που έχουν επικαθίσει σε αυτή όπου με απλή έκπλυση της επιφάνειας έχουμε πλήρη απομάκρυνση των εναποτιθέμενων ανόργανων ρύπων .

Σε κάποιες χώρες έχουν ήδη προχωρήσει στην αξιοποίηση του φωτοεπαγόμενου αυτού [59] φαινομένου. Στην Εικόνα 12 φαίνεται η εφαρμογή υπερυδρόφιλων επικαλύψεων TiO_2 στο στέγαστρο του σταθμού στο Τόκιο, φωτοκαταλυτική μεμβράνη της εταιρείας Taiyo Kogyo Corporation.



Εικόνα 12: Εφαρμογή υπερυδρόφιλων επικαλύψεων TiO_2 στο στέγαστρο του σταθμού στο Τόκιο, φωτοκαταλυτική μεμβράνη της εταιρείας Taiyo Kogyo Corporation [62].

Όσον αφορά το αυτοκαθαριζόμενο γυαλί που περιέχει επίστρωση TiO_2 , βρίσκει εμπορική εφαρμογή τα τελευταία χρόνια και χρησιμοποιείται σε πάνελ ηλιακών θερμοσιφώνων, πάνελ ηλιακών συλλεκτών, γυάλινα σκέπαστρα, εξωτερικά τζάμια αυτοκινήτων, εξωτερικά τζάμια σπιτιών, πολυόροφων κτηρίων και θερμοκηπίων. Η επιτυχής εφαρμογή του έγκειται αρχικά στην ιδιότητα που έχει ως αυτοκαθαριζόμενο υλικό να υποβαθμίζει τις οργανικές εναποθέσεις μέσω της φωτοκατάλυσης. Επίσης, έχει αντιθαμβωτική προστασία και δε θολώνει όπως γίνεται συνήθως με τους καθρέπτες και τα γυαλιά όταν ψύχεται ατμός στην επιφάνειά τους.

Συμπληρωματικά, τα γυαλιά αυτού του είδους στεγνώνουν πολύ γρήγορα όταν βραχούν από το νερό. Αυτό οφείλεται στην έντονα υδροφιλική επιφάνεια του TiO_2 η οποία σχηματίζει ένα λεπτό φύλλο νερού που απλώνεται πάνω στην επιφάνειά του και σε συνδυασμό με την βαρύτητα γλιστρά προς τα κάτω. Έτσι, παρασύρει μαζί του και κάθε άλλο σωματίδιο σκόνης που είχε καθίσει πάνω στην επιφάνεια, προσφέροντας στο γυαλί το βασικό γνώρισμα του αυτοκαθαρισμού. Επίσης δεν επιτρέπουν την επικόλληση αλάτων πάνω στις επιφάνειές τους.

Η πρόκληση που αντιμετωπίζεται όταν τοποθετούνται λεπτές επιστρώσεις TiO_2 σε γυαλί είναι ότι θα πρέπει αφενός να είναι υψηλά αποτελεσματική και σταθερή ενώ παράλληλα δε θα πρέπει να αλλοιώνεται η εμφάνισή του και η ορατότητα μέσα από αυτό [51].

Το ενδιαφέρον ενσωμάτωσης των υπερυδροφιλικών ιδιοτήτων του TiO_2 σε διάφορα προϊόντα γυαλιού ανάμεσα στα οποία καθρέπτες, υαλοπίνακες παραθύρων, γυάλινα πλακίδια κ.α. έχει αρχίσει να επεκτείνεται και σε άλλους κλάδους της βιομηχανίας και ειδικότερα στο πεδίο της ανάπτυξης υλικών με αντιθαμβωτικές ιδιότητες. Το θόλωμα στην επιφάνεια των καθρεπτών και των γυάλινων επιφανειών εμφανίζεται όταν υγρός αέρας συμπυκνώνεται στην επιφάνεια σχηματίζοντας πολλά μικρά σταγονίδια νερού, τα οποία στη συνέχεια διασκορπίζουν τη φωτεινή ακτινοβολία που πέφτει στην επιφάνειά τους. Μελέτες υποστηρίζουν ότι σε μια υπερυδρόφιλη επιφάνεια δεν παρατηρείται το φαινόμενο αυτό. Στις υπερυδρόφιλες επιφάνειες τα εναποτιθέμενα σταγονίδια υδρατμών σχηματίζουν ένα ομοιόμορφο στρώμα νερού, το οποίο δε διασκορπίζει την προσπίπτουσα ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να μην προκαλείται θάμβωμα, ενώ παράλληλα δύναται να απομακρυνθεί γρήγορα από την επιφάνεια ιδιαίτερα αν η υγρασία και η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι τέτοια που επιτρέπουν την εξάτμισή του. Η χρήση της φωτοεπαγώμενης υπερυδροφιλικότητας με TiO_2 για την ανάπτυξη αντιθαμβωτικών ιδιοτήτων φαίνεται να εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως είναι το χαμηλό κόστος και η ευκολία παρασκευής των υλικών, και ξεπερνά τα προβλήματα άλλων τεχνικών που έχουν κατά καιρούς εφαρμοστεί. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής της υπερυδρόφιλης αντιθαμβωτικής ιδιότητας αποτελεί η κατασκευή πολλών μερών του εξοπλισμού των ιαπωνικών αυτοκινήτων με αντιθαμβωτικά υπερυδρόφιλα παράθυρα και καθρέπτες.

4.4 Κατασκευαστικά υλικά με αντιμικροβιακή δράση

Έρευνες έχουν δείξει ότι το TiO_2 σε συνδυασμό με την υπεριώδη ακτινοβολία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απολύμανση βακτηρίων όπως η *Escherichia coli* αλλά και διαφόρων ειδών άλγη όπως *Cladophora*. Η χρήση διοξειδίου του τιτανίου (Degussa P-25) οδηγεί σε πλήρη φωτοδιάσπαση φυκών (*Cladophora*). Πειράματα *in vitro* έδειξαν ότι *Cladophora* δείγματα ήταν φυσικά και βιολογικά υποβαθμισμένα όταν υποβλήθησαν σε φωτοκατάλυση με TiO_2 . Με την αυξανόμενη ανησυχία για την υγεία του ανθρώπου και της ποιότητας ζωής, η χρήση του TiO_2 για την απολύμανση γίνεται όλο και πιο σημαντική. Στην βιομηχανία κεραμικών και οικοδομικών υλικών, υπάρχει ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη βακτηριοκτόνο δράση του TiO_2 , και ιδιαίτερα όταν το κεραμικό πρόκειται να τοποθετηθεί σε μικροβιολογικά ευαίσθητο περιβάλλον, όπως οι ιατρικές εγκαταστάσεις και οι βιομηχανίες τροφίμων, όπου η μικροβιολογική μόλυνση πρέπει να εμποδιστεί. Χρησιμοποιώντας TiO_2 σε υλικά εσωτερικής επίπλωσης έχει αποδειχθεί ότι είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος να μειωθούν τα βακτήρια σε αμελητέα επίπεδα.

Ειδικότερα, αναφέρεται ότι ο σχηματισμός οξειδοαναγωγικών ριζών κατά την ακτινοβολήση του ημιαγωγού έχει ως αποτέλεσμα:

- Την αναστολή των μεταβολικών λειτουργιών του κυττάρου των μικροοργανισμών εξαιτίας της φωτοχημικής οξείδωσης των συνενζύμων Α στο διμερές του
- Την καταστροφή της κυτταρικής μεμβράνης λόγω της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης

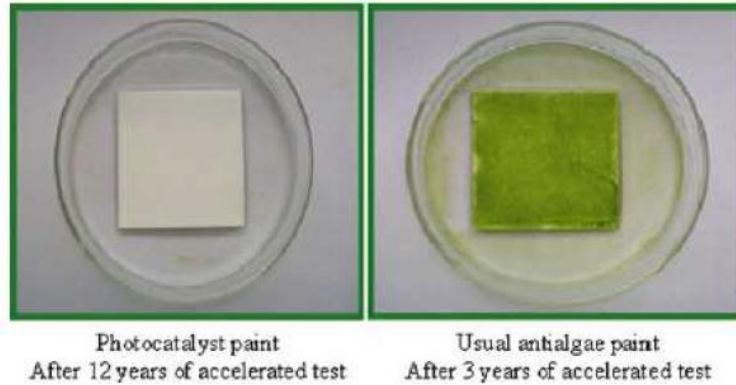
Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι η προσθήκη μετάλλων όπως ο χαλκός (Cu) και ο άργυρος (Ag) βελτιώνουν την αντιβακτηριδιακή δράση του φωτοκαταλύτη. Για εφαρμογές που στοχεύουν στην απολύμανση, οι φωτοκαταλύτες εμπλουτίζονται με αυτά τα μέταλλα που διατηρούν την αντιβακτηριακή ιδιότητα του καταλύτη ακόμη και στο σκοτάδι.

Η αντιβακτηριακή δράση του TiO_2 έχει ήδη αρχίσει να βρίσκει πρακτικές εφαρμογές στην κατασκευή των κτηρίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η κατασκευή χώρων νοσοκομειακών εγκαταστάσεων και ειδικότερα χειρουργείων και μονάδων εντατικής θεραπείας με εφαρμογή δομικών υλικών όπως πλακάκια δαπέδου, τοίχου και ψευδοροφές τα οποία είναι τροποποιημένα με TiO_2 .

Έχει αναφερθεί ότι στο χειρουργείο ενός νοσοκομείου ο αριθμός των βακτηρίων στην επιφάνεια του τοίχου είχε μειωθεί στο μηδέν και τα βακτήρια στον αέρα μειώθηκαν σημαντικά μετά την εγκατάσταση φωτοκαταλυτικών πλακιδίων. Το μακροπρόθεσμο αποτέλεσμα ήταν πολύ καλύτερο από τον ψεκασμό απολυμαντικών. Πολλές εταιρείες, όπως η Toto, Karperry και Biocera έχουν εμπορευματοποιηθεί την ιδέα του λεπτού φιλμ των φωτοκαταλυτικών ημιαγωγών στα κεραμικά ως αντιμικροβιακού παράγοντα αλλά και με ιδιότητες απόσμησης των ρύπων.

Λόγω της αντιβακτηριακής δράσης του το TiO_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της ανάπτυξης μικροοργανισμών σε συγκεκριμένες επιφάνειες. Λεκέδες λόγω της ανάπτυξης βιοφίλμ μπορούν να προκαλέσουν απώλεια της αισθητικής ομορφιάς, αλλά και χημική αλλαγή του μπετόν και μείωση της ανθεκτικότητας.

Στην Εικόνα 13 γίνεται η σύγκριση της αντιμικροβιακής ιδιότητας ενός κοινού χρώματος και ενός χρώματος εμπλουτισμένου με φωτοκαταλύτη TiO_2 . Όπως φαίνεται το εμπλουτισμένο με φωτοκαταλύτη χρώμα διατηρεί την αντιμικροβιακή του δράση ακόμη και μετά από δώδεκα χρόνια, ενώ το κοινό χρώμα έχει αλλοιωθεί μετά από τρία μόλις χρόνια [50].



Εικόνα 13: Σύγκριση της αντιμικροβιακής ιδιότητας ενός κοινού χρώματος και ενός χρώματος εμπλουτισμένου με φωτοκαταλύτη TiO_2 [53].

4.5 Εφαρμογές TiO_2 σε κονιάματα

Η άσβεστος είναι από τα παλαιότερα νανοϋλικά που χρησιμοποιούνται από την ανθρωπότητα ως συνδετικό υλικό και ως επίχρισμα σε κονιάματα για λιθοδομές. Η απόδοση των ασβεστοκονιαμάτων βασίζεται στη νανοδομή, στα κολλοειδή χαρακτηριστικά του ασβέστη και στη διαδικασία ενανθράκωσης με την οποία σκληραίνει το ασβεστοκονίαμα [44].

4.5.1 Επιχρίσματα (σοβάδες)

Το επίχρισμα είναι στρώση (απλή ή πολλαπλή) νωπού κονιάματος ορισμένου πάχους, σε τοίχους, ταβάνια και οροφές, που αποκτά τις χρήσιμες ιδιότητές του με τη στερεοποίησή του πάνω στο καλυπτόμενο δομικό στοιχείο. Τα χαρακτηριστικά που αποκτούν τα επιχρίσματα μόλις ολοκληρωθεί η σκλήρυνσή τους εξαρτώνται από τον τύπο της κονιάς ή των κονιών, από τις αναλογίες και από το πάχος των στρώσεων. Η διαμόρφωση των ιδιοτήτων των επιχρισμάτων επηρεάζεται κυρίως από τη φύση και τις συνθήκες του υποστρώματος, τη φύση και τις συνθήκες του περιβάλλοντος, τις απαιτήσεις της απόχρωσης, την τελική εμφάνιση, την αντοχή, το πάχος και τον τρόπο εργασίας.

Τα επιχρίσματα προστατεύουν από την υγρασία, τη θερμότητα, τους θορύβους και βελτιώνουν την πυροπροστασία ενώ οι κατηγορίες τους είναι: α) Γενικής χρήσης, β) Ελαφροβαρή, γ) Έγχρωμα εξωτερικά, δ) Μιας στρώσης για εξωτερική χρήση, ε) Ανακαίνισης, στ) Θερμομονωτικά.

Σημαντικό συστατικό που χρησιμοποιείται στα κονιάματα είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Η προσθήκη νανοτιτανίας έχει αποδειχτεί ότι επιταχύνει την ενανθράκωση και αυξάνει το βαθμό ενυδάτωσης. Επίσης λόγω των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων και του αντιβακτηριδιακού ρόλου που έχει η τιτανία, χρησιμοποιείται για απομάκρυνση οργανικών ρύπων από επιφάνειες εκτεθειμένες σε υπεριώδεις ακτινοβολίες και την αντιμετώπιση βιολογικών φθορών [63].

4.5.2 Συνδεδειγμένα κονιάματα με TiO_2 στο μνημείο της Ακρόπολης

Η νανοτιτανία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο σε συνδεδειγμένα κονιάματα με θετικά αποτελέσματα. Μελέτη που διεξήγαγε το Πολυτεχνείο Κρήτης στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος με θέμα «Συγκολλήσεις πώρινων θραυσμάτων μνημείων Ακροπόλεως» χρησιμοποιήθηκε η νανοτιτανία ως πρόσθετο και είχε θετικά αποτελέσματα στη συμπεριφορά των συγκολλημένων θραυσμάτων λίθων.

Η νανοτιτανία έδρασε ως επιταχυντικός παράγοντας στην ενυδάτωση και σκλήρυνση της υδραυλικής ασβέστου και στην ενανθράκωση της υδρασβέστου, συμβάλλει δε στην αντιμετώπιση των βιολογικών φθορών και την καταπολέμηση των ρύπων.

Από τα συνολικά πειραματικά αποτελέσματα στα κονιάματα που μελετήθηκαν αποδεικνύεται ότι η νανοτιτανία συμβάλλει στην ανάπτυξη υδραυλικών φάσεων και τα κονιάματα που έχουν ως πρόσθετο τη νανοτιτανία παρουσιάζουν μεγάλους δείκτες υδραυλικότητας. Επίσης η νανοτιτανία συμβάλλει στην ομοιόμορφη ενανθράκωση και ενυδάτωση στο εσωτερικό και εξωτερικό τμήμα των δειγμάτων [63].

Αν και σημαντικά βήματα έχουν γίνει στον τομέα της φωτοκατάλυσης, περαιτέρω μελέτη και έρευνα είναι απαραίτητη για την κατανόηση των φωτοκαταλυτικών διεργασιών, αλλά κυρίως την ανάπτυξη αποδοτικών φωτοκαταλυτικών συστημάτων σε τυπικές συγκεντρώσεις ρύπων και σε πραγματικές συνθήκες περιβάλλοντος, ώστε να γίνει εφικτή η πρακτική εφαρμογή των συστημάτων αυτών σε μελλοντικές εφαρμογές αποκατάστασης της ποιότητας του αέρα. Είναι γεγονός ότι αν και υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον στον εμπορικό κόσμο για τέτοιου είδους «πράσινα» δομικά και οικοδομικά υλικά ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων είναι ακόμη πολύ περιορισμένος και μάλιστα σε πραγματικές συνθήκες ρύπου, ενώ ακόμη απαιτούνται αρκετά βήματα για την εύρεση της χρυσής τομής ανάμεσα στη βέλτιστη σύνθεση και απόδοση τέτοιων υλικών [64].

Δίχως άλλο η φωτοκαταλυτική τεχνολογία βρίσκεται στο επίκεντρο της προσπάθειας που έχει ξεκινήσει τις τελευταίες δεκαετίες στους κόλπους της ερευνητικής κοινότητας με στόχο την «πράσινη ανάπτυξη». Πιστεύεται δε ότι στις επόμενες δεκαετίες οι απεριόριστες δυνατότητες της εν λόγω τεχνολογίας θα ανοίξουν νέους δρόμους βρίσκοντας αδιαμφισβήτητα εφαρμογή σε ακόμη περισσότερους τομείς, οι οποίοι μέχρι στιγμής είναι άγνωστοι σε εμάς.

Ειδικότερα, το διοξείδιο της νανοτιτανίας, λόγω του σχετικά υψηλού επιπέδου απόδοσης και προοπτικής της εφαρμογής του αποτελεί ένα προϊόν με προοπτικές στην αγορά.

5 Αναλυτικές τεχνικές και μέθοδοι χαρακτηρισμού

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται όλες οι τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί για το χαρακτηρισμό των φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν. Ο χαρακτηρισμός των φωτοκαταλυτών έγινε με χρήση αναλυτικών μεθόδων, όπως είναι η ανακλαστική φασματοφωτομετρία, η περίθλαση ακτίνων Χ, η φασματοφωτομετρία ορατού - υπεριώδους και η φασματοσκοπία υπερύθρου. Επίσης, στην ενότητα αυτή περιγράφονται οι βασικές αρχές λειτουργίας των συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή των τεχνικών αυτών καθώς και το θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτείται για την κατανόηση και την επεξήγηση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν.

5.1 Ανακλαστική φασματοφωτομετρία

Η λήψη των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης των καταλυτών στην παρούσα εργασία, έγινε με το φασματοφωτόμετρο CM-2600d της Konica Minolta. Το φασματοφωτόμετρο CM-2600d μετράει το φάσμα απορρόφησης από τα 360-740 nm με βήμα μέτρησης τα 10 nm. Μετά τη βαθμονόμηση του οργάνου (white calibration), λαμβάνονται τα φάσματα των δειγμάτων.

Με αυτόν τον τρόπο λαμβάνονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης με τη μορφή της ανακλαστικότητας, R_∞ , για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος, σαν συνάρτηση του μήκους κύματος:

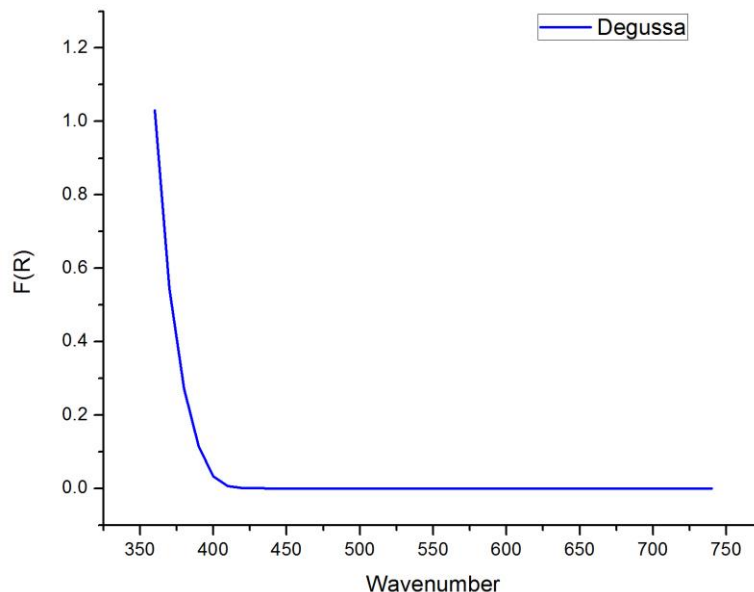
$$R_\infty = \frac{\text{ένταση φωτός που ανακλάται από το δείγμα}}{\text{ένταση φωτός που ανακλάται από την αναφορά}}$$

Το φάσμα περιέχει ένα μέρος της απορρόφησης και ένα μέρος σκέδασης και είναι δύσκολη μια ποσοτική ανάλυση. Η ποσοτική ανάλυση φασμάτων απορρόφησης παρέχεται με την εξίσωση Schuster-Kubelka-Munk (SKM):

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} = \frac{K}{S}$$

όπου: $F(R_\infty)$ είναι η συνάρτηση SKM, K και S οι συντελεστές SKM απορρόφησης και σκέδασης, αντίστοιχα. Η εξίσωση Schuster-Kubelka-Munk είναι μια αρκετά καλή αναπαράσταση του φάσματος απορρόφησης για μικρή συγκέντρωση των κέντρων απορρόφησης ($R_\infty > 0.5$ ή $K/S < 0.3$).

Ενδεικτικά παρουσιάζουμε το φάσμα απορρόφησης του καταλύτη Degussa, όπως υπολογίστηκε με τη μέθοδο που περιγράψαμε, Διάγραμμα 1.



Διάγραμμα 1: Το φάσμα απορρόφησης του εμπορικού καταλύτη Degussa P25 όπως υπολογίστηκε με την παραπάνω μέθοδο.

Απαραίτητη προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί φωτονικά η διέγερση του ημιαγωγού είναι η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να είναι ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, δηλαδή να ισχύει ότι:

$$E_g \leq h\nu$$

Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού μέσω της σχέσης:

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g (eV)}$$

Όπου: E_g η ενέργεια του διακένου (eV)

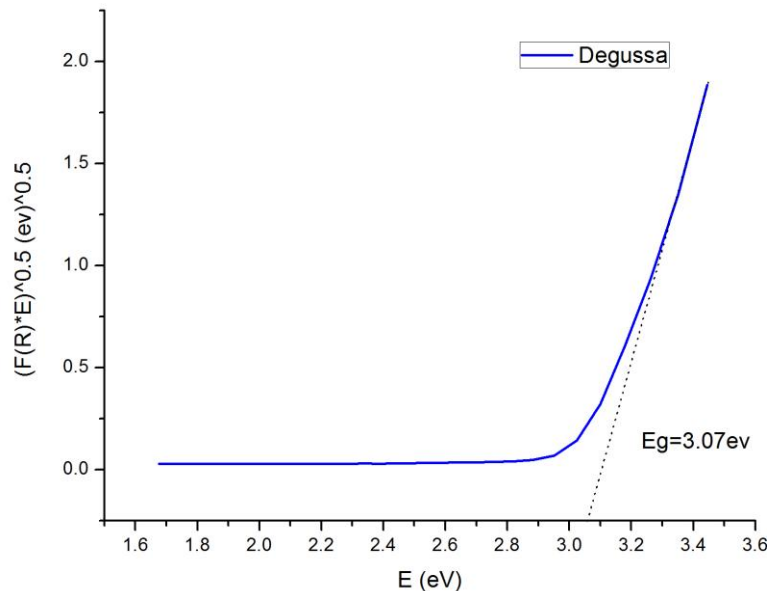
h η σταθερά του Planck (6.626×10^{-34} J s)

c η ταχύτητα φωτός (3×10^8 m/s)

λ το μήκος κύματος (nm)

Μέσω της εξίσωσης Kubelka Munk η διάχυτη ανάκλαση μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη με την απορρόφηση και αυτή τελικά ως μέθοδος προσδιορισμού των E_g . Το ενεργειακό χάσμα (E_g), υπολογίστηκε από την τροποποιημένη συνάρτηση Kubelka-Munk $[F(R) \times h\nu]^{1/2}$ έναντι της ενέργειας του φωτός που απορροφάται ($h\nu$). Οι τιμές E_g προέκυψαν από τις εφαπτόμενες ευθείες των καμπυλών.

Ενδεικτικά παρουσιάζουμε το διάγραμμα του καταλύτη Degussa από το οποίο υπολογίστηκε το ενεργειακό του χάσμα, Διάγραμμα 2.



Διάγραμμα 2: Το ενεργειακό χάσμα του εμπορικού καταλύτη Degussa P25 όπως υπολογίστηκε με τη βοήθεια του διαγράμματος της τροποποιημένης συνάρτησης Kubelka-Munk, $[F(R) \times h\nu]^{1/2}$ έναντι της ενέργειας του φωτός που απορροφάται ($h\nu$).

5.2 Φασματοφωτομετρία ορατού υπεριώδους

Η εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των καταλυτών βασίστηκε στον αποχρωματισμό της χρωστικής ο οποίος υπολογίστηκε μέσω της μείωσης της καμπύλης απορρόφησης αυτής. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λήφθηκαν δείγματα από τον αντιδραστήρα στα οποία μετρήθηκε η απορρόφηση από το φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους Cary 1E. Η μείωση της απορρόφησης της χρωστικής εκφράζει τη μείωση στη συγκέντρωση του ρύπου.

Με βάση την παραπάνω αρχή μέτρησης, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών εκφράστηκε στη συνέχεια σύμφωνα με τις παραμέτρους της φωτοκαταλυτικής απόδοσης και την κινητική σταθερά k .

Η φωτοκαταλυτική απόδοση εκφράζει το επί τοις εκατό (%) ποσοστό του ρύπου που απομακρύνεται φωτοκαταλυτικά κατά τη διάρκεια της πειραματικής διεργασίας και ορίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\text{Π.Α}\% = \frac{C'_{\alpha\rho\chi} - C'_{\tau\epsilon\lambda}}{C'_{\alpha\rho\chi}} \times 100$$

όπου:

$C_{\alpha\rho\chi}$ και $C_{\tau\epsilon\lambda}$: η αρχική και τελική συγκέντρωση του ρύπου

Π.Α. %: το επί τοις εκατό (%) ποσοστό του ρύπου, το οποίο διασπάται.

Όπως αναφέραμε και παραπάνω απορρόφηση από το φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους εκφράζει τη συγκέντρωση της χρωστικής Methyl Orange.

5.3 Περίθλασιμετρία ακτίνων Χ (X-ray Diffractometry, XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ είναι μια αξιόπιστη τεχνική που χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών συστατικών των δειγμάτων (συνήθως πετρωμάτων). Οι αρχές της μεθόδου και ο απαιτούμενος εξοπλισμός περιγράφεται εκτενώς σε πολλά εγχειρίδια όπως αυτό των Klug και Alexander (1974), του Wilson (1987) κ.ά.

Το XRD βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Roentgen, γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα (hkl) του κρυσταλλικού πλέγματος του υπό εξέταση δοκιμίου. Η περίθλαση είναι ο συνδυασμός των φαινομένων της διάθλασης και της ανάκλασης [65].

Ένα κρυσταλλικό σώμα χάρη στην περιοδικότητα των ατόμων του, επανεκπέμπει μια προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων Χ σε συγκεκριμένα σημεία του χώρου, δηλαδή περιθλά τις ακτίνες Χ. Αντίθετα ένα άμορφο σώμα απλώς διαχέει τις ακτίνες Χ, δηλαδή τις διασκορπίζει ομοιόμορφα στο χώρο. Ανάμεσα στις δύο αυτές ακραίες καταστάσεις (περίθλασης ή απλής διάχυσης) υπάρχουν όλες οι δυνατές διαβαθμίσεις. Ανάλογα με την τελειότητα της δομής τους, τα στερεά σώματα μπορούν να ανακατανείμουν τις ακτίνες Χ, δίνοντας από το τέλειο φάσμα της περίθλασης ως το απλό ασαφές

προφίλ της διάχυσης. Το όργανο που χρησιμοποιούμε είναι φασματόμετρο ακτίνων X ή αλλιώς περιθλασίμετρο, το οποίο μετράει και καταγράφει την ένταση των ακτίνων X που περιθλώνται.

Οι ακτίνες X παράγονται από λυχνία χαλκού. Η κάθοδος της λυχνίας αποτελείται από νήμα βολφραμίου και η άνοδος από χαλκό. Η διάταξη βρίσκεται σε κενό. Κατά την εφαρμογή τάσης στο νήμα βολφραμίου τα ηλεκτρόνια θερμαίνονται, διεγείρονται και υπό κενό οδηγούνται στην άνοδο χαλκού. Έτσι τα ηλεκτρόνια του Cu διεγείρονται, μεταπηδούν σε εξωτερικές στοιβάδες και κατά την επαναφορά τους στη θεμελιώδη στοιβάδα παράγουν φωτόνια μήκους κύματος ακτίνων X. Η άνοδος του Cu παράγει ακτίνες μήκους κύματος $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$. Η κάθοδος W διαρρέεται από ρεύμα έντασης $I=40 \text{ mA}$ και τάσης $V=40 \text{ kV}$.

Το περιθλασίμετρο έχει γωνιόμετρο που περιστρέφει το δείγμα κατά γωνία θ (που ορίζει ο χειριστής) και ο ανιχνευτής περιστρέφεται κατά γωνία 2θ για να λαμβάνει όλη την ακτινοβολία. Η σχέση μεταξύ της γωνίας θ , του μήκους κύματος λ , των ακτίνων X και της διαπλεγματικής απόστασης d , δίνεται από την γνωστή εξίσωση Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

5.4 Φασματοφωτομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

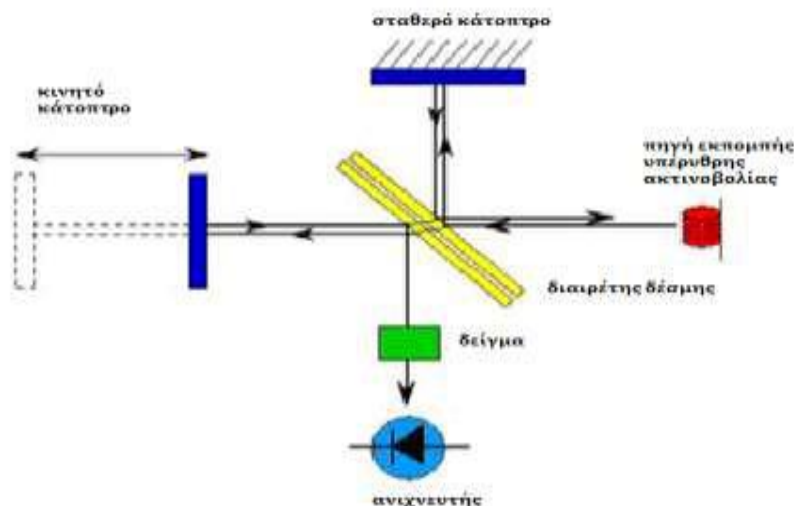
Φασματοσκοπία είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φως, ραδιοκύματα, ακτίνες X, κλπ.) με την ύλη και ανήκει στις χημικές μεθόδους ανάλυσης. Τα άτομα, που αποτελούνται από ηλεκτρικά φορτισμένους πυρήνες και ηλεκτρόνια, μπορούν και αλληλεπιδρούν με το ταλαντευόμενο ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο του φωτός και απορροφούν την ενέργεια που μεταφέρει. Οι δονητικές φασματοσκοπικές τεχνικές είναι χρήσιμα εργαλεία για την κατανόηση της φύσης των χημικών δεσμών ενός συστήματος και τη μελέτη χημικών αντιδράσεων. Τέτοιες τεχνικές είναι η φασματοσκοπία FTIR η οποία είναι μη καταστροφική ως προς το δείγμα.

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπερύθρου έχει επεκταθεί σημαντικότερα τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier.

Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος [65].

Πηγή εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία η οποία προσκρούει στο διαιρέτη δέσμης και χωρίζεται σε δύο ίσες δέσμες (Εικόνα 3.7). Η μία από τις δύο δέσμες διαπερνά το διαιρέτη δέσμης και κτυπά στο σταθερό κάτοπτρο, ενώ η άλλη ανακλάται στο διαιρέτη δέσμης και προσπίπτει στο κινητό κάτοπτρο. Μετά την ανάκλαση στους δύο καθρέπτες, οι δύο δέσμες συναντώνται εκ νέου στον διαιρέτη δέσμης, συμβάλλουν, έπειτα κατευθύνονται στο δείγμα με το οποίο αλληλεπιδρούν και καταλήγουν τέλος στον ανιχνευτή. Αυτή είναι πολύ συνοπτικά η πορεία που ακολουθεί μια δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας σε

ένα φασματοφωτόμετρο FTIR. Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή $4000-400\text{cm}^{-1}$. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία έχει τη δυνατότητα να αναλύει δείγματα όλων των φάσεων (αέριας, υγρής και στερεής).



Εικόνα 14: Απεικόνιση της πορείας της υπέρυθρης ακτινοβολίας, ξεκινώντας από την πηγή και καταλήγοντας στον ανιχνευτή.

Προετοιμασία δείγματος

Στην παρούσα εργασία τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν μόνο στερεά. Παρακάτω περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε.

Ζυγίζονται 100 mg φασματοσκοπικώς καθαρού KBr και 1 mg από το προς ανάλυση δείγμα. Το μίγμα μεταφέρεται σε ένα γουδί από αχάτη και ακολουθεί η ανάμιξή των συστατικών του καθώς και η λειοτριβισή του με το γουδοχέρι. Στη συνέχεια, το λειοτριβιμένο μίγμα τοποθετείται σε μια πρέσα, όπου του ασκείται πίεση 10-14 tonnes. Η ταμπλέτα που προκύπτει έχει διάμετρο περίπου 1,2 cm και πάχος 0,3 cm. Για να αποκλειστεί η περίπτωση πιθανής υγρασίας, η ταμπλέτα τοποθετείται για 10 h στο φούρνο στους $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ακολουθεί η μεταφορά της σε ξηραντήρα μέχρις ότου αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στα επόμενα κεφάλαια γίνεται μια παρουσίαση των πειραμάτων που εκπονήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής και των σημαντικότερων συμπερασμάτων που εξήχθησαν από αυτά. Στόχος της εργασίας είναι η αξιοποίηση και κατανόηση των βασικών αρχών της φωτοκαταλυτικής διεργασίας καθώς και η ανάπτυξη και μελέτη καινοτόμων υλικών TiO_2 με απώτερο σκοπό την κάλυψη των κενών της βιβλιογραφίας, αλλά κυρίως την προώθηση των συστημάτων αυτών σε μελλοντικές πρακτικές εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης.

6 Σκοπός της πειραματικής μελέτης

Το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας εστίασε στη μελέτη της ικανότητας διαφόρων αναδομημένων κόνεων διοξειδίου του τιτανίου να αποδομούν φωτοκαταλυτικά ρύπους, είτε με την εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας, είτε ορατού φωτός.

Το ενδιαφέρον αποδίδεται αφενός στο ρόλο που παίζουν οι ρύποι στο περιβάλλον και στην υγεία του ανθρώπου, αφετέρου στον περιορισμένο αριθμό των πειραματικών αποτελεσμάτων που είναι διαθέσιμα. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, η ρύπανση του αέρα στο εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον έχει σοβαρές συνέπειες σε αυτό και την υγεία του ανθρώπου. Σημαντικά βήματα έχουν γίνει στο πεδίο της φωτοκατάλυσης, όμως αρκετά ερωτήματα παραμένουν αναπάντητα για την εξυγίανση του αέρα καθώς μέχρι πρόσφατα το ενδιαφέρον των ερευνητών είχε επικεντρωθεί κυρίως στην αντιμετώπιση χημικών ενώσεων σε λύματα και γενικότερα σε υδατικά συστήματα. Στόχος των ερευνητών ο έλεγχος των οργανικών ενώσεων που αποτελούν την κύρια αιτία ρύπανσης των υδατικών συστημάτων. Το αποτέλεσμα είναι ότι τόσο η διερεύνηση των ανόργανων ενώσεων όσο και η μελέτη των οργανικών ρύπων σε αέρια συστήματα να μην είναι επαρκής.

Το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας κινήθηκε στη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης του TiO_2 με σκοπό την ενεργοποίησή του, τόσο με την ορατή ακτινοβολία ($\lambda > 400 \text{ nm}$), όσο και με την υπεριώδη για να επιτύχουμε μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα απέναντι στους οργανικούς ρύπους. Αυτό πραγματοποιήθηκε με την πρόσμιξη μετάλλων. Η πειραματική πορεία η οποία ακολουθήθηκε για την πρόσμιξη μετάλλων στον καταλύτη TiO_2 , ήταν απλή και αποτελεσματική μέθοδος με σκοπό, όπως αναφέρθηκε, να ενισχύσει τη φωτοκαταλυτική δράση του. Η μελέτη της ικανότητας διαφόρων νανοδομών διοξειδίου του τιτανίου με προσμίξεις σιδήρου να αποδομούν φωτοκαταλυτικά ρύπους έγινε χρησιμοποιώντας ως αναφορά τη χρωστική ουσία Methyl Orange (MO) κάτω από την ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με διάφορα μέταλλα, όπως σίδηρος, βανάδιο και μαγγάνιο. Επιλέχθηκε ο σίδηρος ως μέταλλο φτηνό και σε αφθονία για την ενίσχυση των νανοσωματιδίων και τη συνέχιση της έρευνας.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η ενσωμάτωση της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας σε πρακτικές εφαρμογές, επιχρίσματα-σοβάδες, για την αναβάθμιση της ποιότητας του αέρα στους

εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους με σκοπό τη βελτίωση των συνθηκών ζωής και ταυτόχρονα τη βελτίωση των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων των επιχρισμάτων από ασβέστη.

Τα επιχρίσματα από ασβέστη είναι στο προσκήνιο καθώς είναι οικολογικά και ενεργειακά, με μικρό οικολογικό αποτύπωμα. Η μικρή ταχύτητα ενανθράκωσης αποτελεί αρνητικό στοιχείο στα επιχρίσματα αυτά, από την οποία εξαρτώνται και οι μηχανικές αντοχές τους.

Προκειμένου λοιπόν να επιτευχθούν οι στόχοι που προαναφέρθηκαν μελετήθηκαν τα παρακάτω:

- Μελετήθηκε η επίδραση παραγόντων όπως η περιεκτικότητα των αναδομημένων κόνεων σε σίδηρο και η δραστηριότητα τους στη φωτοκατάλυση. Η κατανόηση του μηχανισμού απόδοσης των νανοσωματιδίων με TiO_2 και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe βασίστηκε στην ερμηνεία των πειραματικών αναλύσεων που αφορούν τον τρόπο που βρίσκεται ενσωματωμένος ο σίδηρος στα νανοσωματίδια, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, τις χημικές ουσίες της δομής τους και πώς επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική δράση τους στο φάσμα, κυρίως του ορατού, αλλά και του υπεριώδους.
- Τα νανοσωματίδια με TiO_2 και τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe στη συνέχεια εφαρμόστηκαν ως πρόσθετα υλικά σε επιχρίσματα με σκοπό να ελεγχθεί η επίδρασή τους στη διαδικασία της ενανθράκωσης των κονιαμάτων. Για λόγους σύγκρισης, εκτός από τους ενισχυμένους καταλύτες TiO_2 , χρησιμοποιήθηκε και εμπορική τιτανία.
- Εξετάσθηκε ο ρυθμός της ενανθράκωσης επιχρίσματος $\text{Ca}(\text{OH})_2$, με προσμίξεις ενισχυμένων καταλυτών TiO_2 για να μελετηθεί κατά πόσον επηρεάζεται ο ρυθμός σκλήρυνσης των επιχρισμάτων από τους καταλύτες και να συσχετισθεί με τα αποτελέσματα της φωτοκατάλυσης του Methyl Orange των εξεταζόμενων καταλυτών.

Η συσχέτιση των αποτελεσμάτων της ενανθράκωσης με τα αποτελέσματα φωτοκατάλυσης των εν λόγω ενισχυμένων καταλυτών θα προτείνει ένα νέο πρόσθετο υλικό νανοτεχνολογίας για τα επιχρίσματα που θα παρέχει ταυτόχρονα ταχεία ωρίμανση των κονιαμάτων και αυτό-καθαρισμό.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι όλοι οι καταλύτες, πέραν του εμπορικού που χρησιμοποιήθηκε για σύγκριση, παρασκευάστηκαν στο «Εργαστήριο Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης» του Πολυτεχνείου Κρήτης.

7 Οργανολογία & Χημικές Ενώσεις

Παρακάτω παρουσιάζονται οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, στις παρενθέσεις αναφέρεται η εταιρεία του εκάστοτε αντιδραστηρίου:

- Methyl Orange-MO. (Fluka).
- Titanium isopropoxide, 97% (Aldrich).
- Iron(III) Nitrate 9-hydrate PRS- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (Panreac).
- Calcium hydroxide- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, >96% (Fluka).
- Sulphuric acid- H_2SO_4 , >96% (Panreac).
- Oxalic acid dehydrate- $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, >99.5% (Sigma-Aldrich).
- Εμπορική τιτανία P25 της εταιρείας Degussa.

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

- Φασματοφωτόμετρο φορητό Konica-Minolta CM-2600d.



Εικόνα 15: Φασματοφωτόμετρο Konica-Minolta CM-2600d.

- Φασματοφωτόμετρο ορατού/υπεριώδους Cary 1E.



Εικόνα 16: Φασματοφωτόμετρο ορατού/υπεριώδους Cary 1E.

- Περιθλασίμετρο ακτίνων X - Siemens D 500 diffractometer (Cu – Ka)
(X-ray Diffraction, XRD, ορυκτολογική μέθοδος ανάλυσης)



Εικόνα 17: Περιθλασίμετρο ακτίνων X Siemens D 500 diffractometer (Cu-Ka).

- Φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), Perkin-Elmer 1000.



Εικόνα 18: Φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) Perkin-Elmer 1000.

- Φυγόκεντροι 5415D της εταιρείας Eppendorf & Mistral 2000 της εταιρείας MSE.



Εικόνα 19: Φυγόκεντρος 5415D της εταιρείας Eppendorf.



Εικόνα 20: Φυγόκεντρος Mistral 2000 της εταιρείας MSE.

- Ζυγός ABT 220 5DM της εταιρείας KERN.



Εικόνα 21: Ζυγός ABT 200 5DM της εταιρείας KERN.

8 Πειραματική διαδικασία

8.1 Εισαγωγή

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται αναλυτικά η σύνθεση των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe, ο έλεγχος της φωτοκαταλυτικής δράσης ενισχυμένων καταλυτών με σίδηρο στο UV & UV-VIS και η πρακτική εφαρμογή με την παρασκευή επιχρισμάτων με πρόσθετα τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe.

Το κεφάλαιο 7.2 αναφέρει αναλυτικά τη διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων TiO_2 και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe ακολουθώντας τη μέθοδο παρασκευής sol-gel. Επίσης αναφέρονται οι έλεγχοι και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων. Τα νανοσωματίδια έπειτα αξιολογήθηκαν με βάση τη φωτοκαταλυτική δράση τους στην αποδόμηση της χρωστικής M.O. στο ορατό και στο υπεριώδες. Αναλυτικά η διαδικασία αυτή περιγράφεται στο κεφάλαιο 7.3. Η πρακτική εφαρμογή των νανοδομημένων κόνεων γίνεται με την προσθήκη αυτών σε επιχρίσματα από ασβέστη για να μελετηθεί η εξέλιξη της ενανθράκωσης. Η διαδικασία παρασκευής των επιχρισμάτων από ασβέστη με πρόσθετα από νανοσωματίδια TiO_2 και ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe περιγράφεται στο κεφάλαιο 7.4.

Η μελέτη της ενίσχυσης των νανοσωματιδίων TiO_2 έγινε χρησιμοποιώντας διαφορετικούς πρόδρομους προσμίξεως πριν επιλέξουμε το σίδηρο για να ενισχύσουμε τα νανοσωματίδια TiO_2 .

Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων TiO_2 και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με μέταλλα ακολούθησε αυτή των *Vijayan et al. (2009)*, οι οποίοι χρησιμοποίησαν έναν ανοξείδωτο αντιδραστήρα autoclave που παρείχε ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας [40].

Ο αντιδραστήρας autoclave μολύνθηκε από τα ισχυρά οξέα των διαλυμάτων με αποτέλεσμα να τεθεί εκτός λειτουργίας, καθώς δεν μπορεί να θεωρηθεί δεδομένη η σύσταση των νέων διαλυμάτων που θα παρασκευάζονταν με τη χρήση του autoclave.

Η διαδικασία σύνθεσης προσαρμόστηκε στα νέα δεδομένα με βάση τη διαδικασία σύνθεσης των *Delecar et al. (2012)*, οι οποίοι συνέθεσαν νανοσωματίδια TiO_2 με Fe χωρίς τη χρήση autoclave αλλά εκμεταλλευόμενοι τη θερμοκρασία στην ανάδευση κατά τη διεργασία sol-gel [67].

Η προκαταρκτική μελέτη περιελάμβανε συνθέσεις ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Βανάδιο (V), Μαγγάνιο (Mn) και Σίδηρο (Fe) σε διάφορες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες ξήρανσης και πύρωσης.

Επίσης κατά την προκαταρκτική μελέτη έγινε και παρασκευή νανοσωματιδίων με προσθήκη οξαλικού οξέος για τη ρύθμιση του pH.

Η ονομασία των προς μελέτη νανοσωματιδίων ακολούθησε τη γενική κωδικοποίηση

T_MV_θ-a-ox

Όπου: T αντιπροσωπεύει τα νανοσωματίδια TiO_2

M το μέταλλο με το οποίο ενισχύουμε τα νανοσωματίδια TiO_2

V η συγκέντρωση w/w (%) του μετάλλου στα νανοσωματίδια TiO_2

θ η θερμοκρασία ξήρανσης ή πύρωσης

-a ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας με χρήση αντιδραστήρα autoclave

-ox όταν έχει χρησιμοποιηθεί οξαλικό οξύ αντί H_2SO_4 για τη ρύθμιση του pH

Ο Πίνακας 2 παρουσιάζει τους κωδικούς των συνθέσεων που έγιναν στο εργαστήριο με τη χρήση του αντιδραστήρα sol-gel και autoclave και με sol-gel με θερμοκρασία.

Πίνακας 2: Οι κωδικοί των συνθέσεων που έγιναν στο εργαστήριο με τη χρήση του αντιδραστήρα sol-gel και autoclave και με sol-gel με θερμοκρασία

Sol-gel και autoclave	Sol-gel με θερμοκρασία
T_-0.00_80-a	T_-0.00_400
T_-0.00_150-a	T_-0.00_500
T_-0.00_400-a	T_Fe0.05_500
T_Fe0.40_80-a	T_Fe0.10_500
T_Fe0.40_150-a	T_Fe0.15_500
T_Fe0.40_400-a	T_Fe0.20_500
T_Mn0.40_80-a	T_Fe0.70_500
T_Mn0.40_150-a	T_Fe1.00_500
T_Mn0.40_400-a	
T_V0.40_80-a	
T_V0.40_150-a	
T_V0.40_400-a	
T_Fe0.20_500-a-ox	
T_Fe0.70_500-a-ox	
T_Mn0.20_500-a-ox	
T_Mn0.70_500-a-ox	
T_Fe0.20_80-a	

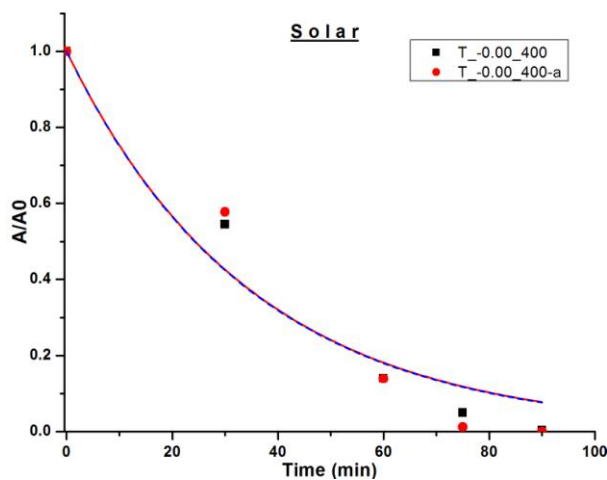
Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν ελέγχθηκαν ως προς την φωτοκαταλυτική διάσπαση της χρωστικής Μ.Ο. σε διάφορα μήκη και εντάσεις ακτινοβολίας.

Η διαδικασία σύνθεσης έχει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες των νανοσωματιδίων. Η αλλαγή της διαδικασίας σύνθεσης με την αντικατάσταση του autoclave και τη χρησιμοποίηση θερμοκρασίας κατά

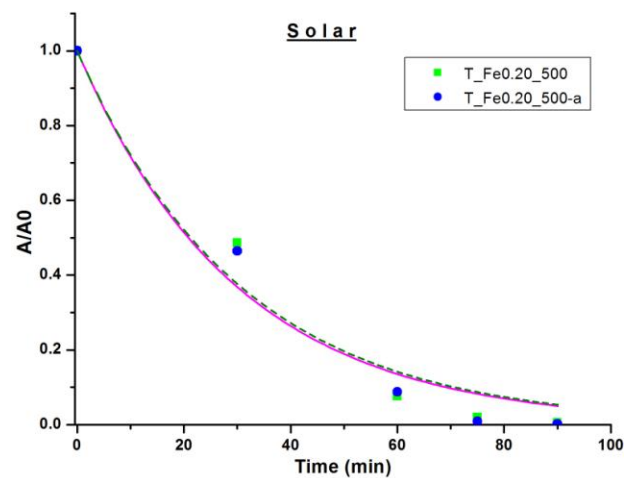
το στάδιο sol-gel ελέγχτηκε συγκρίνοντας τη φωτοκαταλυτική δράση τεσσάρων συνθέσεων νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν με τις δύο διαφορετικές διαδικασίες.

Οι προς σύγκριση συνθέσεις ήταν τα νανοσωματίδια TiO_2 με πύρωση στους 400°C με κωδικούς $T_{-0.00_400}$ και $T_{-0.00_400-a}$, καθώς και τα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe συγκέντρωσης 0.20% (w/w) που έχουν πυρωθεί στους 500°C με κωδικούς $T_{\text{Fe}0.20_500}$ και $T_{\text{Fe}0.20_500-a}$.

Τα αποτελέσματα φωτοκατάλυσης του Μ.Ο. στο φάσμα εκπομπής της ηλιακής ακτινοβολίας των νανοσωματιδίων TiO_2 και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe που παρασκευάστηκαν με τη sol-gel διαδικασία και πυρώθηκαν στους 500°C δείχνουν επαναληψιμότητα με αυτά των νανοσωματιδίων που είχαν παρασκευασθεί με autoclave, Διάγραμμα 3 και 4.



Διάγραμμα 3: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. υπό την επίδραση των $T_{-0.00_400}$ και $T_{-0.00_400-a}$ σε προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας.



Διάγραμμα 4: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. υπό την επίδραση των $T_{\text{Fe}0.20_500}$ και $T_{\text{Fe}0.20_500-a}$ σε προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας.

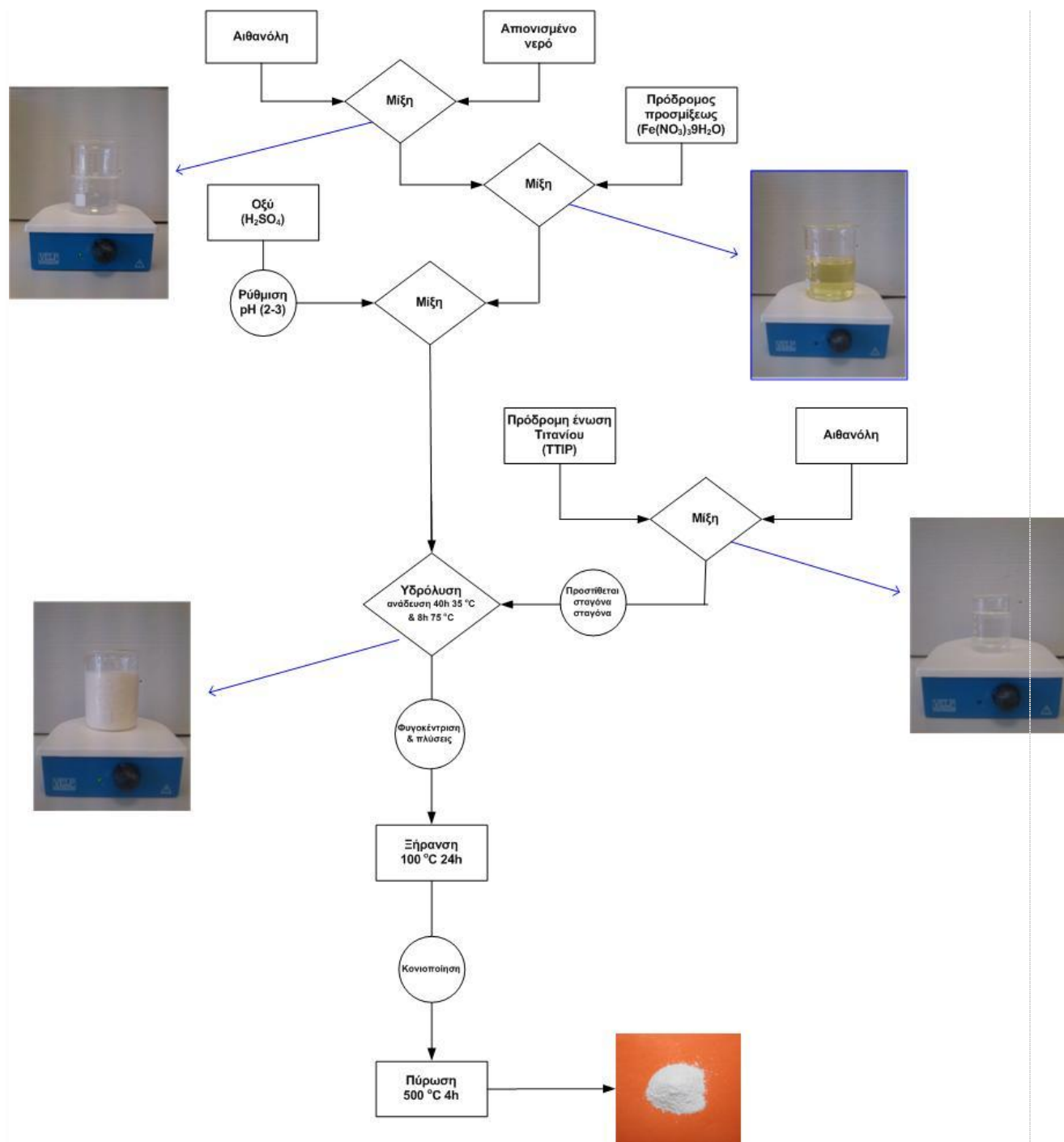
Η προκαταρκτική μελέτη της παρασκευής νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με μέταλλα παρατίθεται στο Παράρτημα όπου αναφέρονται οι πειραματικές συνθήκες σύνθεσης, πρόδρομοι προσμίξεων-οξεία-θερμοκρασίες-χρόνοι καθώς και τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών.

8.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe

Με τη μέθοδο sol-gel παρασκευάστηκαν νανοσωματίδια TiO_2 και νανοσωματίδια TiO_2 με Fe. Για την πρόσμιξη σιδήρου χρησιμοποιήθηκε Νιτρικός Σίδηρος, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

- Η πρόδρομη ένωση του τιτανίου, το ισοπροποξείδιο του τιτανίου (TTIP), διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη (%)
- Η πρόδρομη ένωση πρόσμιξης, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, διαλύεται σε διάλυμα απιονισμένου νερού και άνυδρης αιθανόλης (99%)
- Προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα οξέος (H_2SO_4), για τη ρύθμιση του pH σε όξινο (περίπου 2-3), στο διάλυμα απιονισμένου νερού, άνυδρης αιθανόλης και πρόδρομης ένωσης πρόσμιξης.
- Προστίθεται αργά σε σταγόνες, το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης τιτανίου και άνυδρης αιθανόλης, και αναμιγνύεται με το διάλυμα απιονισμένου νερού, άνυδρης αιθανόλης και πρόδρομης ένωσης πρόσμιξης στο οποίο έχουμε προσθέσει την απαιτούμενη ποσότητα οξέος.
- Ακολουθεί η υδρόλυση όπου για 2 ώρες το μίγμα αναδεύεται.
- Έπειτα το μίγμα αφήνεται σε ανάδευση για 48 ώρες, κατά την ανάδευση το μίγμα είναι σε θερμοκρασία δωματίου για 40 ώρες και για 8 ώρες το μίγμα θερμαίνεται στους 75°C περίπου.
- Φυγοκεντρούμε και ξεπλένουμε αρκετές φορές με νερό για να ανακτήσουμε το στερεό υπόλειμμα
- Το ίζημα ξηραίνεται σε θερμοκρασία 100°C για 24 ώρες και κονιοποιείται για να ληφθεί το xerogel
- Τέλος το xerogel πυρώνεται στους 500°C για 4 ώρες.

Η Εικόνα 22 παρουσιάζει διαγραμματικά τη διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe.

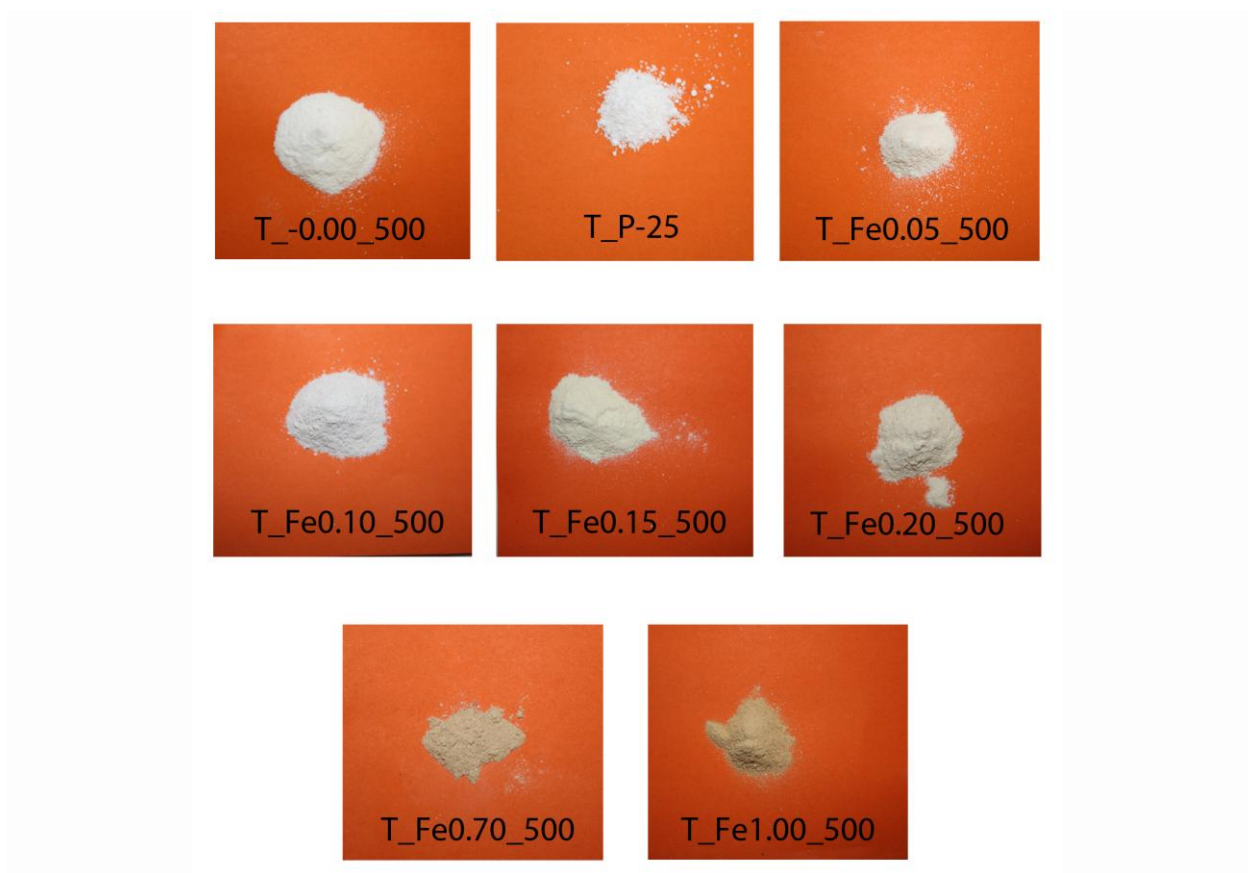


Εικόνα 22: Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe.

Οι συγκεντρώσεις Fe στα διαλύματα ήταν 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.70 και 1 wt.%. Η ονομασία των συνθέσεων βασίστηκε στις συγκεντρώσεις αυτές και αναφέρεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 7.1. Οι συνθέσεις νανοσωματιδίων που έγιναν στο εργαστήριο και θα χαρακτηρισθούν είχαν τους παρακάτω κωδικούς:

- T_-0.00_500
- T_Fe0.05_500
- T_Fe0.10_500
- T_Fe0.15_500
- T_Fe0.20_500
- T_Fe0.70_500
- T_Fe1.00_500

Η Εικόνα 23 παρουσιάζει φωτογραφίες των νανοσωματιδίων TiO_2 και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe σε μορφή κόνεως.



Εικόνα 23: Φωτογραφίες των υπό εξέταση νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe σε μορφή κόνεως.

Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων που συντέθηκαν έγινε με τη χρήση αναλυτικών μεθόδων οι οποίες περιγράφονται στο Κεφάλαιο 4. Η ανακλαστική φασματοφωτομετρία χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της απορρόφησης των νανοσωματιδίων. Η απορρόφηση αποτελεί δεδομένο για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος, δηλαδή την ενέργεια που απαιτείται για τη μετάβαση των ηλεκτρονίων στη ζώνη σθένους. Ο υπολογισμός του ενεργειακού χάσματος των καταλυτών βασίστηκε στις μετρήσεις απορρόφησης του φορητού φασματοφωτόμετρου Konica-Minolta CM-2600d το οποίο μετράει το φάσμα απορρόφησης από τα 360-740 nm με βήμα μέτρησης τα 10 nm. Η περίθλαση ακτίνων Χ χρησιμοποιήθηκε για τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό των κρυστάλλων των νανοσωματιδίων. Η χημική σύσταση και οι χημικές ενώσεις των νανοσωματιδίων ελέγχτηκαν με τη φασματοφωτομετρία υπερύθρου. Το πρότυπο αναφοράς και το υπόβαθρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της φασματοσκοπίας υπερύθρου ήταν το Βρωμιούχο Κάλιο, KBr. Ο έλεγχος της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των νανοσωματιδίων έγινε με τη βοήθεια της φασματοφωτομετρίας ορατού - υπεριώδους, η οποία βασιζόταν στον αποχρωματισμό της χρωστικής Μ.Ο. που είχε υποστεί τη φωτοκαταλυτική δράση των νανοσωματιδίων.

8.3 Έλεγχος φωτοκαταλυτικής δράσης νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe στο UV & UV-VIS

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υπό μελέτη καταλυτών μελετήθηκε αξιολογώντας τη διάσπαση της χρωστικής Μ.Ο.

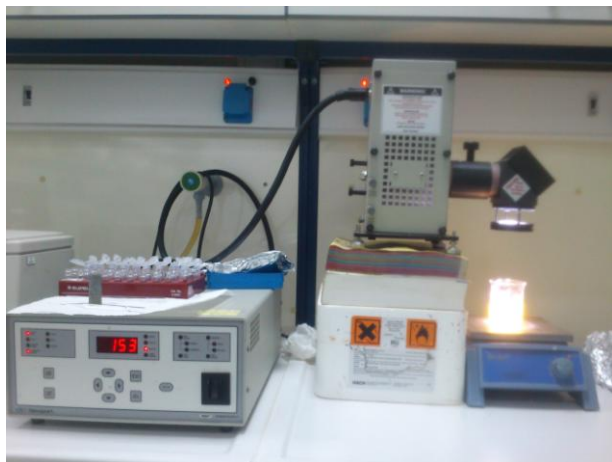
Η διαδικασία φωτοκατάλυσης που ακολουθήθηκε ήταν η εξής

- Διάλυμα Methyl Orange, όγκου 37,5 ml, συγκέντρωσης 2.5 ppm για τα πειράματα υπεριώδους ακτινοβολίας και 5 ppm για τα πειράματα προσομοίωσης της ορατής ακτινοβολίας, οδηγείται προς επεξεργασία στον αντιδραστήρα σε ένα ποτήρι ζέσεως όγκου 50 ml.
- Το διάλυμα αναμιγνύεται με την κατάλληλη ποσότητα καταλύτη, η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν σταθερή και ίση με 0.8 gr / lt (0.03 gr), και αναδεύεται για 30 λεπτά στο σκοτάδι ώστε να επέλθει η πλήρης ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης της χρωστικής πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.
- Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα ανάβει η λάμπα (ηλιακής ή υπεριώδους ακτινοβολίας), τοποθετείται το δείγμα σε απόσταση 10 cm από την πηγή και το χρονικό σημείο αυτό λαμβάνεται ως ο χρόνος εκκίνησης της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης.
- Ακολουθεί η μέτρηση του pH. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο φυσικό pH της υδατικής μήτρας, το οποίο ισούται με 5 περίπου και το οποίο παρέμενε πρακτικά σταθερό κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Στις περιπτώσεις των πειραμάτων UV-A και προσομοίωσης ηλιακής ακτινοβολίας τα διαλύματα ήταν υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση στις 360 rpm.
- Σε χρονικά διαστήματα 15 και 30 λεπτών, λαμβάνονταν δείγμα όγκου περίπου 4 ml.
- Το δείγμα φυγοκεντρούταν στις 13200 rpm για χρονικό διάστημα 10 λεπτών για να διαχωριστούν ως ίζημα τα σωματίδια του καταλύτη που βρίσκονταν σε αιώρηση από το διάλυμα, στον πυθμένα του φιαλιδίου, για να αποφευχθούν τυχόν αλλοιώσεις των αποτελεσμάτων.
- Έπειτα το καθαρό διάλυμα Μ.Ο., 3 mL, χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της απορρόφησης του φάσματος ακτινοβολίας αυτού στο Φασματοφωτόμετρο ορατού/υπεριώδους Cary 1E. Η μεταβολή του ύψους της καμπύλης απορρόφησης μας δείχνει τη διάσπαση της χρωστικής έπειτα από τη φωτοκαταλυτική διεργασία.

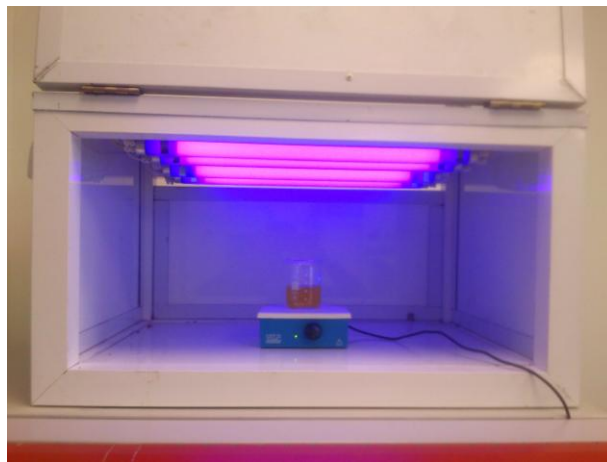
Η χρονική διάρκεια των πειραμάτων εξαρτήθηκε από τη δραστηριότητα των νανοσωματιδίων, ήταν από 120 min έως 270 min για τα πειράματα στην υπεριώδη ακτινοβολία και 90 min έως 120 min για τα πειράματα στο φάσμα προσομοίωσης της ορατής ακτινοβολίας.

Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία του υπεριώδους προερχόταν από 4 λάμπες UV-A της εταιρείας Sylvania της σειράς 8W black light blue lamps, οι οποίες εξέπεμπαν ακτινοβολία στο φάσμα 315-400 nm, ενώ η εκπεμπόμενη ακτινοβολία προσομοίωσης ορατού προερχόταν από το σύστημα Newport 67005 Solar Simulator system με ισχύ λάμπας 150 watt.

Οι φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες εμφανίζονται στις Εικόνες 24 και 25.



Εικόνα 24: Αντιδραστήρας προσομοίωσης ηλιακής ακτινοβολίας



Εικόνα 25: Αντιδραστήρας υπεριώδους ακτινοβολίας

8.4 Παρασκευή επιχρισμάτων με πρόσθετα τα νανοδωματίδια TiO_2 και τα ενισχυμένα νανοδωματίδια TiO_2 με Fe

Αρχικά παρασκευάστηκαν 9 διαφορετικές συνθέσεις επιχρισμάτων εκ των οποίων:

- έξι περιείχαν ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο
- μία περιείχε νανοσωματίδια TiO_2 που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο
- μία χωρίς νανοσωματίδια
- μία περιείχε νανοσωματίδια από τον εμπορικό Degussa P25

Στις συνθέσεις αυτές χρησιμοποιήθηκε εμπορικό $Ca(OH)_2$ και το ποσοστό του πρόσθετου καταλύτη ήταν περίπου 3%.

Η διαδικασία παρασκευής της εκάστου πάστας επιχρίσματος ήταν η εξής:

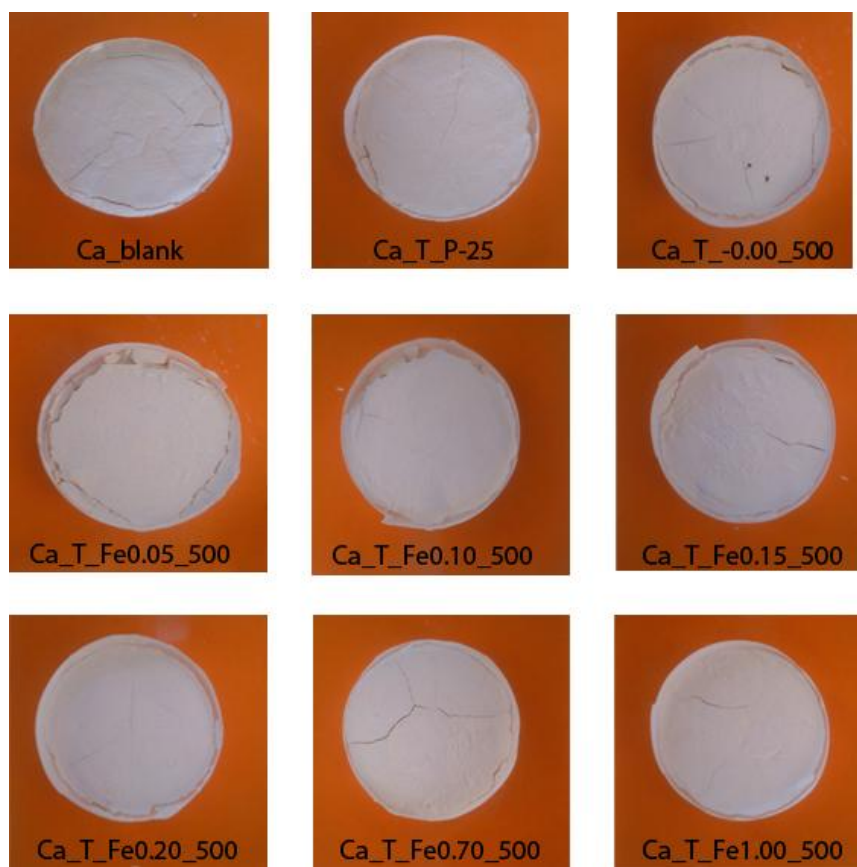
Η ποσότητα $Ca(OH)_2$ που χρησιμοποιήθηκε για την εκάστοτε πάστα ήταν 10 gr, και στις περιπτώσεις που προστέθηκε καταλύτης, η ποσότητα αυτού ήταν 0,3 gr. Έπειτα από επιμελή ανάμειξη αυτών, για να επιτύχουμε ομογενοποιημένο μίγμα σκόνης, προσθέταμε αργά 7ml νερό σε σταγόνες και πλάθαμε την πάστα. Οι πάστες απλώνονταν σε κυκλικά δισκία διαμέτρου 3 cm.

- Τα παρασκευασμένα επιχρίσματα αφήνονταν σε συνθήκες δωματίου και καθημερινά τοποθετούνταν για 5 ώρες περίπου (10:30-15:30) σε εξωτερικό περιβάλλον υπό ηλιακή ακτινοβολία.
- Για τη μελέτη της ενανθράκωσης, λαμβάνονταν αντιπροσωπευτικά δείγματα ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα: 5, 10, 15, 25, 30 και 45 μέρες και αναλύονταν με τη μέθοδο φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) για τη μελέτη της εξέλιξης της ενανθράκωσης.
- Η σύνθεση των επιχρισμάτων από ασβέστη με πρόσθετα νανοσωματίδια TiO_2 ή νανοσωματίδια TiO_2 με Fe χρησιμοποίησε τη συντομογραφία Ca στην αρχή του κωδικού της σύνθεσης των νανοσωματιδίων και αντιπροσωπεύει την προσθήκη $Ca(OH)_2$.
- Οι κωδικοί των επιχρισμάτων που παρασκευάστηκαν παραθέτονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Τα επιχρίσματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με την προσθήκη νανοσωματιδίων.

Κωδικός επιχρίσματος	Νανοπρόσθετα (3%)	Open air (days)
Ca_blank	-	5 , 10 , 15, 25 , 30 , 45
Ca_P25	Degussa P25	
Ca_T_-0.00_500	0.00% Fe	
Ca_T_Fe0.05_500	0.05% Fe	
Ca_T_Fe0.10_500	0.10% Fe	
Ca_T_Fe0.15_500	0.15% Fe	
Ca_T_Fe0.20_500	0.20% Fe	
Ca_T_Fe0.70_500	0.70% Fe	
Ca_T_Fe1.00_500	1.00% Fe	

Η Εικόνα 26 παρουσιάζει φωτογραφίες των επιχρισμάτων με πρόσθετα τα νανοδωματίδια TiO_2 και τα ενισχυμένα νανοδωματίδια TiO_2 με Fe.

**Εικόνα 26:** Φωτογραφίες των επιχρισμάτων με πρόσθετα τα νανοσωματίδια TiO_2 και τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

9 Χαρακτηρισμός και έλεγχος νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των νανοσωματιδίων TiO_2 και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe χρησιμοποιώντας αναλυτικές τεχνικές, οι οποίες είναι η ανακλαστική φασματοφωτομετρία, η περίθλαση ακτίνων X, η φασματοφωτομετρία ορατού - υπεριώδους και η φασματοσκοπία υπερύθρου. Οι φυσικοχημικές μέθοδοι μελέτης και οι πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφηκαν αναλυτικά στα προηγούμενα κεφάλαια.

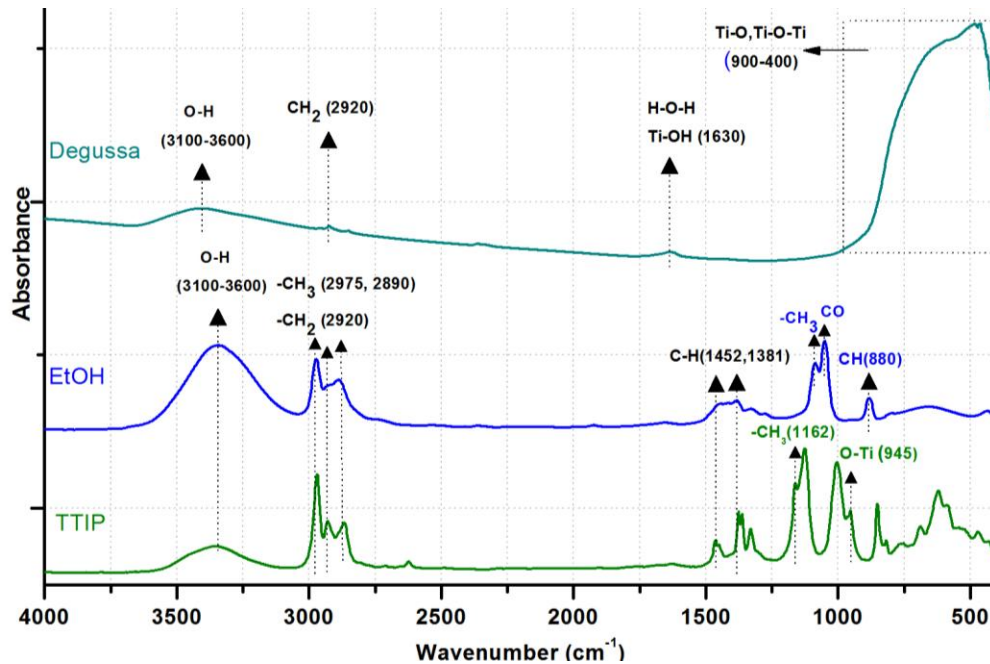
9.1 Μελέτη χημικής σύστασης φασματοφωτομετρίας Υπερύθρου (FTIR)

Η τεχνική της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR) χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η σύσταση των δειγμάτων και οι τυχόν νέοι χημικοί δεσμοί που μπορεί να δημιουργηθούν κατά τη σύνθεση των νανοσωματιδίων TiO_2 και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe χρησιμοποιώντας τη μέθοδο sol-gel.

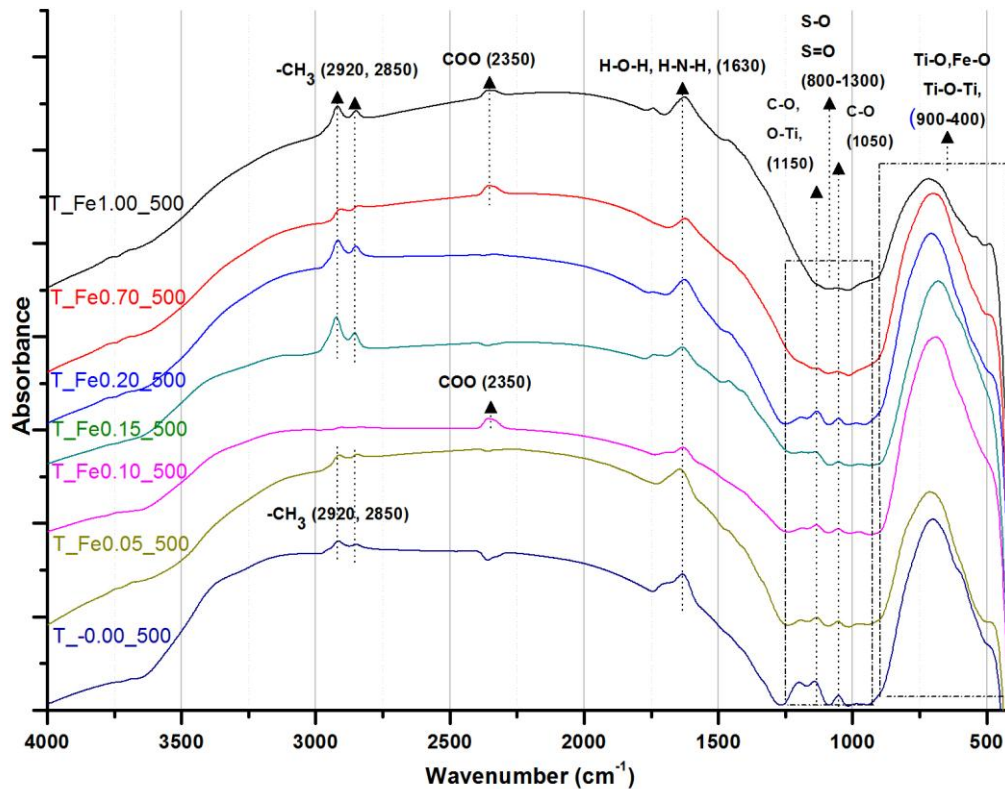
Στο Διάγραμμα 5, φαίνονται τα φάσματα των χημικών ενώσεων, ισοπροποξειδίου τιτανίου (TTIP) και άνυδρης αιθανόλης (EtOH) που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των νανοσωματιδίων. Οι χημικές ενώσεις της σύνθεσης αναλύθηκαν για να συσχετισθούν τα αποτελέσματα τους με αυτά των παρασκευασμένων νανοσωματιδίων. Ακόμα στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζεται και το φάσμα του εμπορικού καταλύτη καταλύτη Degussa P25 ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά για το συσχετισμό με τα νανοσωματίδια TiO_2 και των ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe που συντέθηκαν στο εργαστήριο.

Στο Διάγραμμα 6, παρουσιάζονται τα φάσματα των T_Fe0.05_500, T_Fe0.10_500, T_Fe0.15_500, T_Fe0.20_500, T_Fe0.70_500, T_Fe1.00_500 που περιέχουν σίδηρο σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καθώς και το φάσμα του T_-0.00_500 στο οποίο δεν έχει προστεθεί σίδηρος. Τα φάσματα θα βοηθήσουν στην κατανόηση των χημικών αντιδράσεων και τη σύνθεση των νανοσωματιδίων TiO_2 και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe.

Στα διαγράμματα έχουν σημειωθεί και αποδοθεί οι κορυφές των δεσμών που εμφανίζονται στο εκάστοτε φάσμα. Η αντιστοιχία των κορυφών βασίζεται σε διεθνείς μελέτες και δημοσιεύσεις άλλων ερευνητών, οι δε αναφορές τους εμφανίζονται στον Πίνακα 4.



Διάγραμμα 5: Το φάσμα FTIR των χημικών ενώσεων, EtOH-TTIP, που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών καθώς και του εμπορικού καταλύτη Degussa-P25.



Διάγραμμα 6: Το φάσμα FTIR των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, τα νανοσωματίδια TiO₂ με Fe T_Fe0.05_500, T_Fe0.10_500, T_Fe0.15_500, T_Fe0.20_500, T_Fe0.70_500, T_Fe1.00_500 και τα νανοσωματίδια TiO₂ χωρίς Fe T_-0.00_500

Πίνακας 4: Οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις FTIR των TTIP, EtOH, Degussa P-25 και των νανοσωματιδίων που συντέθηκαν στο εργαστήριο.

Κυματάριθμος (cm^{-1})	Μοριακή δόνηση	Αναφορά
3000-3700	O-H δόνηση εκτάσεως	[67], [64], [69], [70], [71], [72]
2920	Ασύμμετρη δόνηση εκτάσεως C-H στο $-\text{CH}_2$	[69]
2850	Συμμετρική δόνηση εκτάσεως C-H στο $-\text{CH}_3$	[68], [69], [73]
2350	Δόνηση δεσμών O-C-O	[74]
1630-1650	Δόνηση δεσμών H-N-H και H-O-H	[71], [72], [74]
1452	Ασύμμετρη δόνηση εκτάσεως C-H στο $-\text{CH}_3$ και $-\text{CH}_2$ (EtOH)	[69], [73]
1381	Συμμετρική δόνηση εκτάσεως C-H CH_3 (TTIP και EtOH)	[69], [73], [75]
800-1300	Ασύμμετρη δόνηση δεσμών S-O και S=O	[76]
1152	Δονήσεις των δεσμών O-Ti και C-O (TTIP)	[77]
1090	Λικνιζόμενη δόνηση κάμψεως του $-\text{CH}_3$ (EtOH)	[73]
1077	Ασύμμετρη δόνηση εκτάσεως C-O (EtOH)	[68], [70], [78], [79]
1065	Δόνηση δεσμών C- CH_3 (EtOH)	[80]
1050	Δονήσεις δεσμών C-O (EtOH)	[81], [82]
945	Λικνιζόμενη δόνηση κάμψεως του $-\text{CH}_3$ (TTIP)	[77]
400-900	Ti-O, Fe-O, Ti-O-Ti δόνηση κάμψης (TiO_2 και Fe-doped)	[63], [67], [68],
880	Δόνηση $-\text{CH}_2$ και $-\text{CH}_3$ (EtOH)	[69], [73]
678	Συμμετρική δόνηση εκτάσεως του O-Ti-O (TiO_2)	[83]

Χαρακτηριστική σε όλα τα φάσματα είναι η εμφάνιση ευρείας ζώνης απορρόφησης από 400-900 cm^{-1} η οποία οφείλεται στους δεσμούς Ti-O, Ti-O-Ti καθώς επίσης και στο Fe-O στην περίπτωση των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 [71]. Η απορρόφηση αυτή αποδεικνύει την υδρόλυση του TTIP και τη δημιουργία TiO_2 δεσμών, Διαγράμματα 5 και 6. Ανάλογη είναι και η ζώνη 400-900 cm^{-1} του εμπορικού καταλύτη Degussa που αποδεικνύει την υδρόλυση του TTIP Διάγραμμα 5. Η κορυφή στα 1630 cm^{-1} η οποία εμφανίζεται σε όλα τα νανοσωματίδια που συντέθηκαν ακόμα και στα εμπορικά νανοσωματίδια του Degussa [68] αποδίδεται στην περίσσεια των υδροξυλομάδων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων και σε δεσμούς Ti-OH. Επίσης στην ίδια κορυφή στα 1630 cm^{-1} σύμφωνα και με τον Tsoukleris et al. (2013) εμφανίζονται και οι δεσμοί H-N-H, όπου οι δεσμοί αζώτου που δημιουργούνται προέρχονται από το Νιτρικό Σίδηρο, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, που χρησιμοποιήθηκε σαν πρόδρομος για την ενίσχυση των καταλυτών [74]. Τα ενισχυμένα νανοσωματίδια T_Fe0.15_500, T_Fe0.70_500 και T_Fe1.00_500 εμφανίζουν μία κορυφή στο μήκος κύματος 2350 cm^{-1} που αποδίδεται στους δεσμούς O-C-O. α. Επίσης η εμφανιζόμενη κορυφή στα 1150 cm^{-1} αποδίδεται στους δεσμούς S-O, S=O, C-O και O-Ti και εμφανίζεται σε όλα τα νανοσωματίδια που συντέθηκαν στο εργαστήριο [77]. Η κορυφή στο μήκος κύματος 1050 cm^{-1} που εμφανίζεται και αυτή σε όλα τα νανοσωματίδια οφείλεται στους δεσμούς C-O, S-O και S=O. Οι δεσμοί S-O και S=O προέρχονται από το H_2SO_4 που χρησιμοποιήθηκε για τη ρύθμιση του pH κατά τη sol-gel διαδικασία [82]. Τέλος οι κορυφές στα 2920 cm^{-1} και 2850 cm^{-1} οι οποίες εμφανίζονται σε όλα τα νανοσωματίδια που συντέθηκαν στο εργαστήριο πλην του T_Fe0.10_500 προέρχονται από τους δεσμούς CH_2 και CH_3 από το TTIP [65]. Η ύπαρξη των ομάδων $-\text{CH}_2$ και $-\text{CH}_3$ στα εν λόγω νανοσωματίδια αποδεικνύει ότι το TTIP δεν υδrolύθηκε πλήρως με αποτέλεσμα η ποσότητα των σχηματισμένων νανοσωματιδίων TiO_2 στη παρασκευασμένη σκόνη να είναι μικρότερη από την αναμενόμενη. Το T_Fe0.10_500 είναι το μόνο που έχει υδrolυθεί πλήρως, ως εκ τούτου έχει και τη

μεγαλύτερη ποσότητα ενεργού TiO_2 από όλα τα εξεταζόμενα νανοσωματίδια, ενώ τα $\text{T}_{-0.00_500}$ και $\text{T}_{\text{Fe}0.05_500}$ που $\text{T}_{\text{Fe}0.70_500}$ που δεν έχουν υδρολυθεί πλήρως έχουν μικρότερη ποσότητα TiO_2 από τα $\text{T}_{\text{Fe}0.15_500}$, $\text{T}_{\text{Fe}0.20_500}$ και $\text{T}_{\text{Fe}1.00_500}$, καθώς έχουν μικρότερα ύψη κορυφών στα 2920 cm^{-1} και 2850 cm^{-1} .

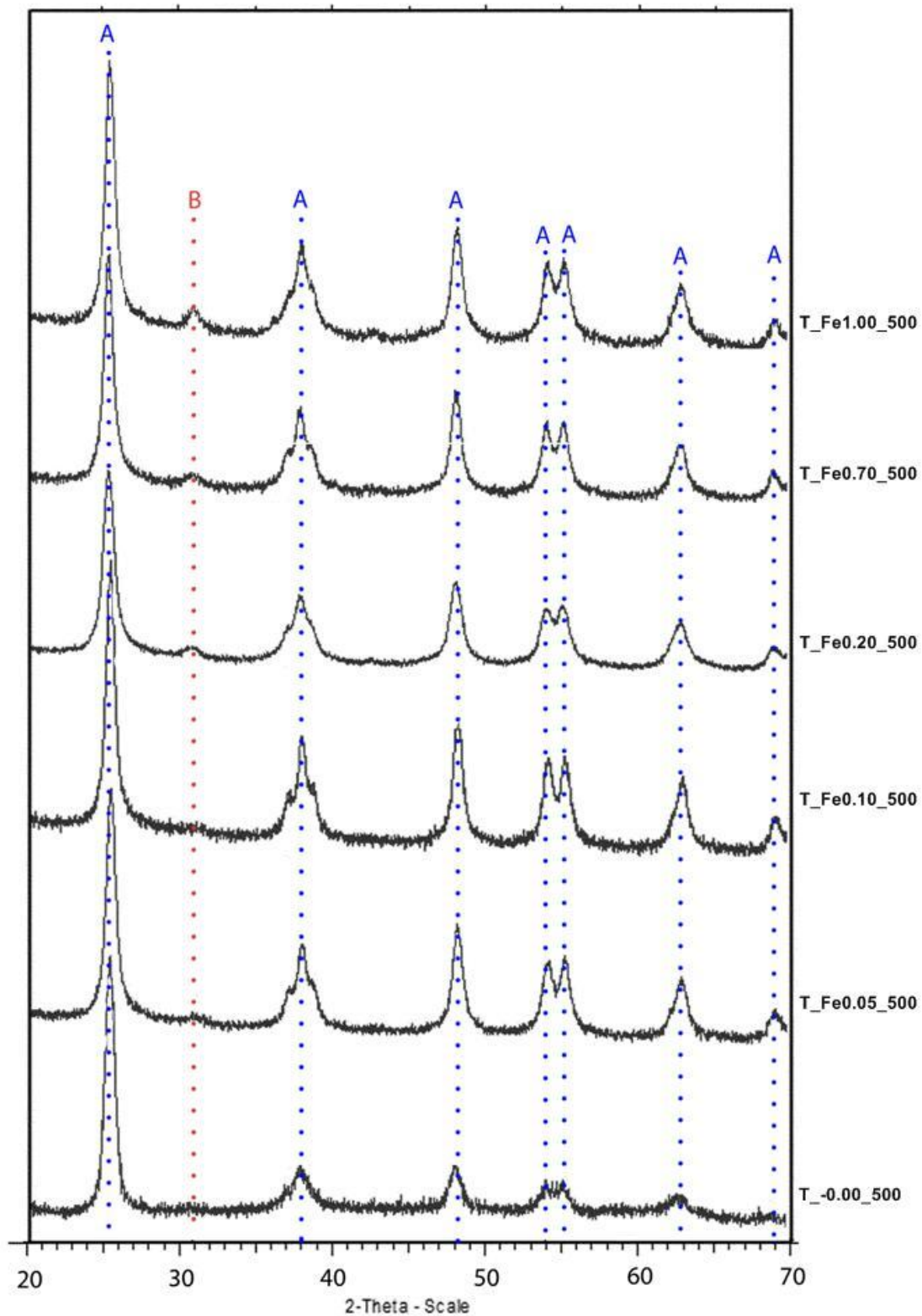
9.2 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)

Η κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 , μελετήθηκε με Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD). Στο Διάγραμμα 7 παρατίθενται τα φάσματα από τα οποία εξάγεται ότι η κρυσταλλική μορφή των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο έχει κυρίως δομή ανατάσιου με κάποια ίχνη μπρουκίτη στα ενισχυμένα νανοσωματίδια με Fe. Η ποιοτική ανάλυση των κρυσταλλικών δομών των νανοσωματιδίων TiO_2 πραγματοποιήθηκε από τη ταυτοποίηση των αντίστοιχων κορυφών τους. Το παραπάνω συμπέρασμα εξάγεται από τις υπάρχουσες κορυφές των διαγραμμάτων, $2\theta = 25.2^\circ$, 37.8° , 47.9° , 54.0° , 62.6° και 68.7° που απαντάται στα κρυσταλλικά επίπεδα του ανατάσιου [84], ενώ η κορυφή $2\theta = 30.8^\circ$ απαντάται στα κρυσταλλικά επίπεδα του μπρουκίτη [85].

Επίσης, το ποσοστό (%) της εκάστου φάσεως, το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών TiO_2 και οι σταθερές πλέγματος ανατάσιου και μπρουκίτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Το ποσοστό (%) της εκάστου φάσεως, το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών TiO_2 και οι σταθερές πλέγματος ανατάσης και μπρουκίτη των νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe $\text{T}_{\text{Fe}0.05_500}$, $\text{T}_{\text{Fe}0.10_500}$, $\text{T}_{\text{Fe}0.20_500}$, $\text{T}_{\text{Fe}0.70_500}$, $\text{T}_{\text{Fe}1.00_500}$ και των νανοσωματιδίων TiO_2 χωρίς Fe $\text{T}_{-0.00_500}$, που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο

Sample	Anatase(%)	Crystallite (Å) (101)	ao (Å)	co (Å)	Brookite(%)	ao (Å)	bo (Å)	co (Å)
$\text{T}_{-0.00_500}^\circ\text{C}$	100	105	3.7875(51)	9.4955(13)	-	-	-	-
$\text{T}_{-0.05_500}^\circ\text{C}$	97.61(30)	129	3.7835(37)	9.4998(92)	2.39(30)	9.226(15)	5.4431(98)	5.1574(69)
$\text{T}_{-0.10_500}^\circ\text{C}$	98.17(29)	131	3.7834(32)	9.4987(80)	1.83(29)	9.124(18)	5.4875(12)	5.1490(77)
$\text{T}_{-0.20_500}^\circ\text{C}$	96.68(21)	115	3.783(27)	9.4605(69)	3.38(21)	9.148(97)	5.4485(65)	5.1680(50)
$\text{T}_{-0.70_500}^\circ\text{C}$	95.58(28)	126	3.7832(32)	9.4971(79)	4.42(28)	9.1705(95)	5.4500(61)	5.1457(48)
$\text{T}_{-1.00_500}^\circ\text{C}$	92.24(37)	125	3.7839(46)	9.4965(11)	7.76(37)	9.174(11)	5.4605(71)	5.1445(63)



Διάγραμμα 7: Διάγραμμα XRD των νανοσωματιδίων, TiO₂ με Fe T_Fe0.05_500, T_Fe0.10_500, T_Fe0.20_500, T_Fe0.70_500, T_Fe1.00_500 και των νανοσωματιδίων TiO₂ χωρίς Fe T_-0.00_500 που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, όπου Α η κορυφή του ανατάσιου και Β η κορυφή του μπρουκίτη.

Μελέτες αναφέρουν ότι η εμφάνιση μπρουκίτη εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Οι Cassaignon et al. αναφέρουν την εμφάνιση μπρουκίτη σε χαμηλές θερμοκρασίες πύρωσης και σε αρκετά όξινα περιβάλλοντα ($\text{pH} < 2.5$) σύνθεσης, ίχνη ρουτίλιου εμφανίζονται σε θερμοκρασίες πάνω από 600°C [86]. Ενώ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700°C ο ανατάσιος και ο μπρουκίτης δίνουν τη θέση τους στο ρουτίλιο σύμφωνα και με τους *Cristian Fàbrega et al. (2010)* [83]. Οι Camilo et al. αναφέρουν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του Fe πάνω από 5% επιφέρει την αύξηση της συγκέντρωσης του μπρουκίτη στον καταλύτη [71]. Η ισχνή εμφάνιση της φάσης του μπρουκίτη στα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe της παρούσας εργασίας, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα και τις ανωτέρω μελέτες οφείλεται πιθανότατα στη παρουσία του Fe και στο όξινο περιβάλλον της σύνθεσης των νανοσωματιδίων.

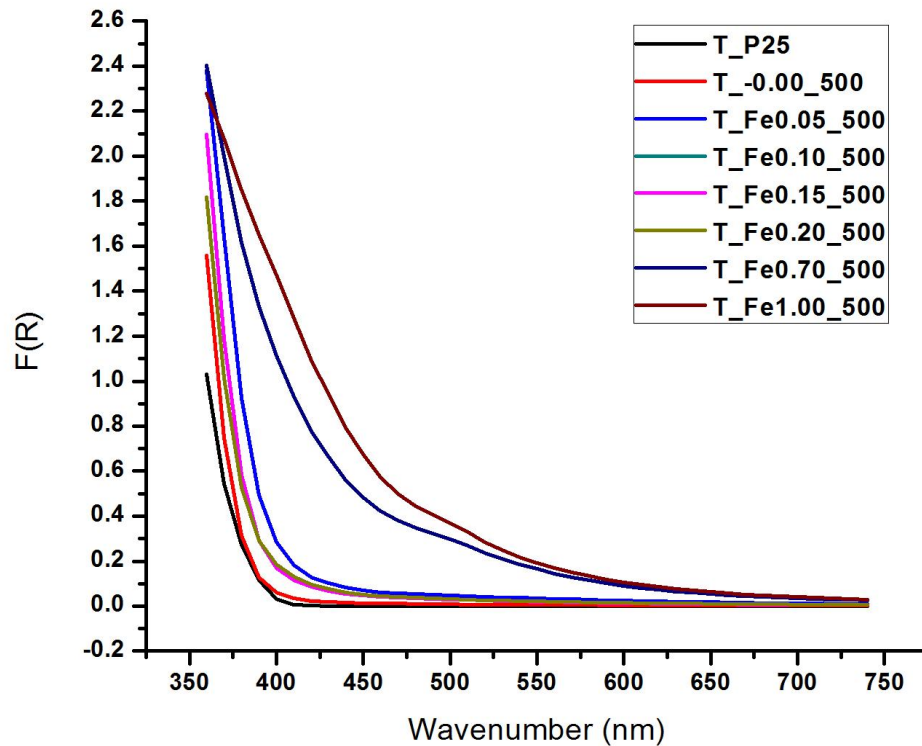
9.2.1 Επίδραση μεγέθους κρυσταλλιτών

Το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών TiO_2 και των ενισχυμένων νανοκρυσταλλιτών TiO_2 με Fe εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες. Οι *Tianzhong et al (2008)* αναφέρουν μείωση του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών TiO_2 με την αύξηση της συγκέντρωσης του Fe στο TiO_2 στη κρυσταλλική φάση του ανατασίου [43]. Η μελέτη των *Elghniji et al. (2012)* [88] δεν παρουσίασε την ίδια τάση με αυτή των *Tianzhong et al. (2008)*. Αυτό οφείλεται πιθανότατα στην ύπαρξη διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων καθώς οι *Elghniji et al. (2012)* είχαν δύο κρυσταλλικές φάσεις ανατασίου και μπρουκίτη σε αντίθεση με τον *Tianzhong et al. (2008)* που είχαν μόνο τη φάση του ανατασίου. Οι *Elghniji et al. (2012)* παρατήρησαν επίσης αύξηση του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών TiO_2 με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης.

Το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών έχει τάση να μεγαλώνει με την αύξηση της προσθήκης Fe στα νανοσωματίδια TiO_2 . Η αύξηση της συγκέντρωσης Fe αυξάνει γενικά το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών, αλλά δεν είναι η αύξηση αναλογική της συγκέντρωσης του Fe και εκτείνεται στο εύρος 115-131 Å, σε σχέση με το μέγεθος κρυσταλλιτών του TiO_2 αναφοράς 105 Å. Το μέγεθος των κόκκων και πόρων καθώς και η ειδική επιφάνεια των νανοσωματιδίων χρειάζονται για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της επίδρασης του Fe στους κρυστάλλους του TiO_2 . Μετρήσεις TEM και BET θα μας έδιναν ιδιαίτερα χρήσιμες και επικουρικές πληροφορίες για τα ανωτέρω αποτελέσματα.

9.3 Ενεργειακό Χάσμα καταλυτών σε μορφή κόνεως

Οι καμπύλες απορρόφησης των νανοσωματιδίων TiO_2 T_-0.00_500, T_P25 και των νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe T_Fe0.05_500, T_Fe0.10_500, T_Fe0.20_500, T_Fe0.70_500, T_Fe1.00_500 παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 8.



Διάγραμμα 8: Φάσματα απορρόφησης των καταλυτών (360-740nm)

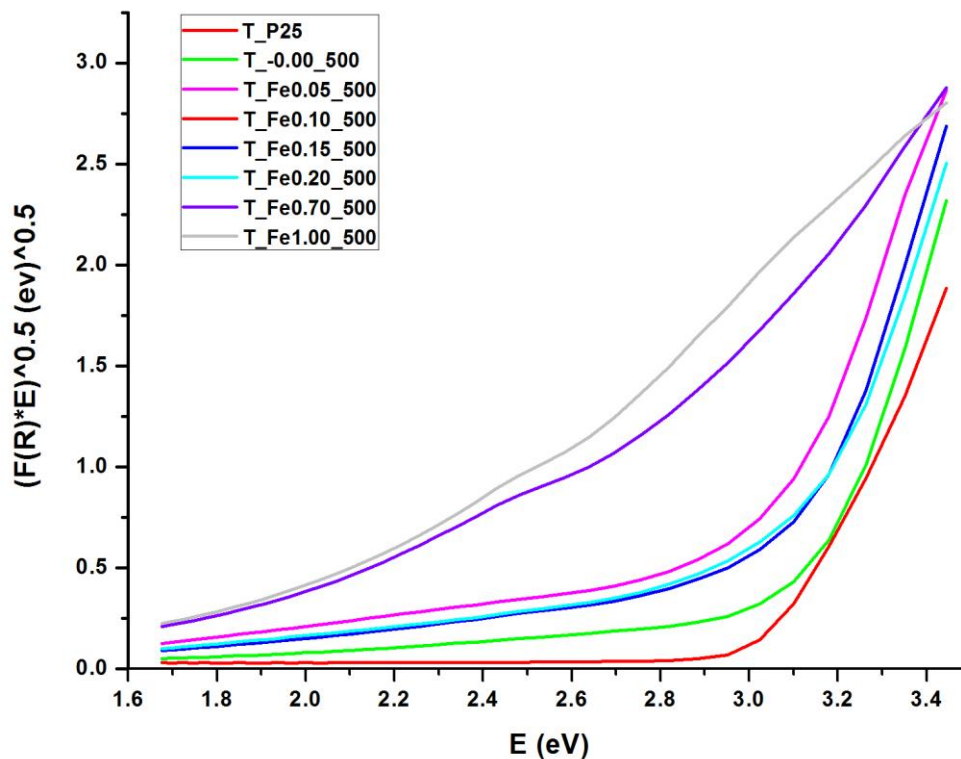
Είναι προφανές ότι οι προσμίξεις Fe στο TiO_2 προκαλούν σημαντική αλλαγή στο φάσμα απορρόφησής του μετατοπίζοντάς το στην ορατή περιοχή ($> 400 \text{ nm}$), όπως δείχνει το Διάγραμμα 8, όπου τα νανοσωματίδια απορροφούν ακτινοβολία και από μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η αύξηση της συγκέντρωσης Fe προκαλεί αύξηση της απορρόφησης στο φάσμα του ορατού και συνοδεύεται με αλλαγή στο χρώμα του καταλύτη από λευκό σε κίτρινο και τελικά καφέ, όπως είδαμε και προηγουμένως στην Εικόνα 23.

Το παραπάνω είναι απόρροια του ότι η παρουσία ιόντων μετάλλου δημιουργεί νέα ενεργειακά επίπεδα μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους του TiO_2 . Σύμφωνα και με μελέτες η δημιουργία νέων ενεργειακών επιπέδων επιτρέπει στα νανοσωματίδια να απορροφούν ακτινοβολία και από το φάσμα του ορατού [89]. Με αυτόν τον τρόπο ευνοείται η μετάβαση ηλεκτρονίων και η δημιουργία οπών με αποτέλεσμα την εκκίνηση των αντιδράσεων οξείδωσης.

Το ενεργειακό χάσμα (E_g), που είναι το κενό μεταξύ των νέων ενεργειακών επιπέδων και της ζώνης αγωγιμότητας, υπολογίστηκε από την τροποποιημένη συνάρτηση Kubelka-Munk, $[F(R) \times h\nu]^{1/2}$

έναντι της ενέργειας του φωτός που απορροφάται ($h\nu$), όπως παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 9. Οι τιμές E_g προέκυψαν από τις εφαπτόμενες ευθείες των καμπυλών.

Τα αποτελέσματα του υπολογισμού του ενεργειακού χάσματος των νανοσωματιδίων TiO_2 T_-0.00_500 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe T_Fe0.05_500, T_Fe0.10_500, T_Fe0.20_500, T_Fe0.70_500, T_Fe1.00_500 παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.



Διάγραμμα 9: Η τροποποιημένη συνάρτηση Kubelka-Munk, $[F(R) \times h\nu]^{1/2}$ έναντι της ενέργειας του φωτός που απορροφάται ($h\nu$) για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος (E_g) των νανοσωματιδίων.

Πίνακας 6: Ενεργειακό χάσμα καταλυτών

Δείγματα Νανοσωματιδίων	E_g (eV)
T_-0.00_500	3.13
T_Fe0.05_500	3.02
T_Fe0.10_500	3.04
T_Fe0.15_500	2.93
T_Fe0.20_500	3.04
T_Fe0.70_500	2.55
T_Fe1.00_500	2.10
T_P25	3.07

Τα νανοσωματίδια TiO_2 της T_P25, T_-0.00_500 έχουν τις μεγαλύτερες τιμές, 3.07 και 3.13 αντίστοιχα και είναι μεγαλύτερες από τα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe. Το ενεργειακό χάσμα των

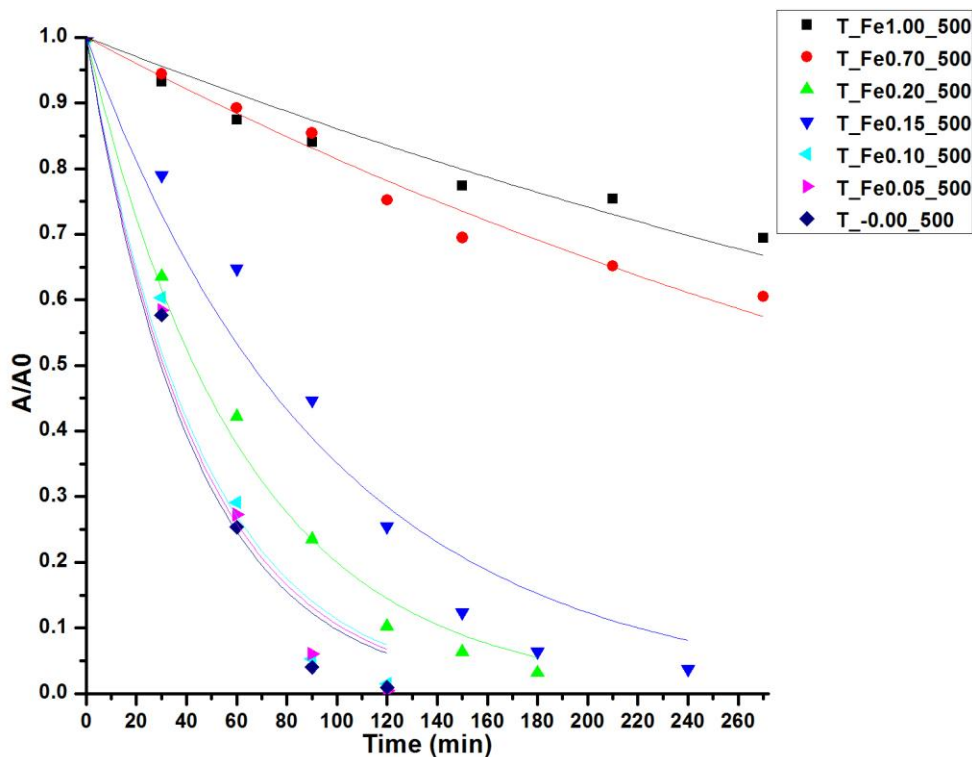
νανοσωματιδίων εμφανίζει μείωση με την αύξηση της συγκέντρωσης του Fe, τη μεγαλύτερη τιμή δε, έχουν τα νανοσωματίδια TiO_2 με τη μικρότερη συγκέντρωση Fe (Fe T_Fe0.05_500), ενώ τη μικρότερη τιμή έχουν τα νανοσωματίδια TiO_2 με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση Fe (Fe T_Fe1.00_500) με τιμές 3.02 και 2.10 αντίστοιχα.

Οι τιμές από το φορητό φασματοφωτόμετρο είναι ενδεικτικές και θα πρέπει να γίνει περαιτέρω ανάλυση με φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους-ορατού (Ultraviolet-visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-vis DRS). Η εργασία αυτή είναι σε εξέλιξη.

Θα προσπαθήσουμε να συσχετίσουμε το ενεργειακό χάσμα των νανοσωματιδίων με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αυτών.

9.4 Φωτοκαταλυτική ικανότητα νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων TiO_2 με Fe σε αιώρημα στο UV

Η φωτοκαταλυτική ικανότητα των νανοσωματιδίων TiO_2 και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe στην υπεριώδη ακτινοβολία παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 10, στο οποίο εμφανίζεται η διάσπαση της χρωστικής Μ.Ο. ως προς το χρόνο.



Διάγραμμα 10: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. υπό την επίδραση των νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe στο UV

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, τα νανοσωματίδια αμιγούς νανοτιτανίας T_-0.00_500 έχουν τα καλύτερα αποτελέσματα, στο υπεριώδες, με τα νανοσωματίδια T_Fe0.05_500 T_Fe0.10_500 να ακολουθούν με παρόμοια δραστηριότητα.

Αναλυτικότερα έχουμε:

- Τα νανοσωματίδια T_-0.00_500 αποδόμησαν κατά 99,5% το Μ.Ο. σε 120 min
- Τα νανοσωματίδια T_Fe0.05_500 αποδόμησαν κατά 99% το Μ.Ο. σε 120 min.
- Τα νανοσωματίδια T_Fe0.10_500 αποδόμησαν κατά 98.5% το Μ.Ο. σε 120 min.
- Τα νανοσωματίδια T_Fe0.20_500 αποδόμησαν κατά 96.8% το Μ.Ο. σε 180 min.
- Τα νανοσωματίδια T_Fe0.15_500 αποδόμησαν κατά 96.2% το Μ.Ο. σε 240 min.
- Τα νανοσωματίδια T_Fe0.70_500 αποδόμησαν κατά 39.5% το Μ.Ο. σε 270 min.
- Τα νανοσωματίδια T_Fe1.00_500 αποδόμησαν κατά 30.5% το Μ.Ο. σε 270 min.

Στην Εικόνα 27 αποτυπώνεται εμφανή δράση των νανοσωματιδίων στη χρωστική ΜΟ, όπου παρουσιάζεται ο αποχρωματισμός του διαλύματος Μ.Ο. με νανοσωματίδια T_Fe0.10_500 μετά την έκθεση του στην υπεριώδη ακτινοβολία.



Εικόνα 27: Ο αποχρωματισμός της χρωστικής ΜΟ πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική δράση των νανοσωματιδίων T_Fe0.10_500 στο UV.

Τα αποτελέσματα της φωτοκατάλυσης έδειξαν καλή προσαρμογή με τη μέθοδο επεξεργασίας της μη γραμμικής παλινδρόμησης, θεωρώντας ότι η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. σε έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία ακολουθεί το μοντέλο κινητικής ψευδοπρώτης τάξης. Έτσι, η κινητική συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$C = C_0 * e^{-kt} \quad (1)$$

όπου :

C = Η συγκέντρωση του Μ.Ο. στο χρόνο

k = Η κινητική σταθερά ψευδοπρώτης τάξης

t = Ο χρόνος αντίδρασης

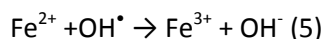
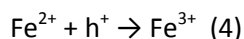
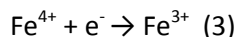
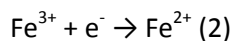
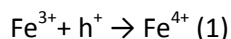
C₀ = Η αρχική συγκέντρωση Μ.Ο. (t = 0)

Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα κινητικά δεδομένα και τα αποτελέσματα από την έκθεση των διαλυμάτων σε υπεριώδη ακτινοβολία, παρουσιάζονται στον Πίνακα 7 που ακολουθεί.

Πίνακας 7: Κινητικά δεδομένα και αποτελέσματα της αποδόμησης του Μ.Ο. έπειτα από φωτοκατάλυση με νανοσωματίδια TiO_2 και ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe υπό την υπεριώδη ακτινοβολία.

Δείγματα Νανοσωματιδίων	k (min^{-1})	r^2	Χρόνος φωτοκατάλυσης (min)	Αποχρωματισμός χρωστικής A/A ₀ (%)
T_-0.00_500	0.0233	0.97699	120	99.5
T_Fe0.05_500	0.0225	0.97817	120	99.0
T_Fe0.10_500	0.02177	0.97291	120	98.5
T_Fe0.15_500	0.01047	0.95917	240	96.2
T_Fe0.20_500	0.01611	0.99334	180	96.8
T_Fe0.70_500	0.00205	0.97245	270	39.5
T_Fe1.00_500	0.0051	0.99521	270	30.5

Τα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα που λαμβάνονται σε αυτήν τη μελέτη δείχνουν ότι τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe δεν έχουν καλύτερη φωτοκαταλυτική ικανότητα στο φάσμα εκπομπής της UV ακτινοβολίας. Η δραστηριότητα στη διάσπαση του Μ.Ο. των T_-0.00_500, T_Fe0.05_500 και T_Fe0.10_500 είναι παρόμοια με τα νανοσωματίδια αμιγούς TiO_2 χωρίς Fe (T_-0.00_500), που όπως φαίνεται και από τις κινητικές σταθερές είναι ταχύτερος. Αντίθετα τα ενισχυμένα νανοσωματίδια με Fe σε συγκεντρώσεις Fe μεγαλύτερες από 0.15% (w/w) μειώνουν αισθητά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη. Οι *Tianzhong et al. (2008)*, για τη διάσπαση του Μ.Ο. με εκπεμπόμενη ακτινοβολία στο υπεριώδες φάσμα [43], αναφέρουν ότι, σε συγκεντρώσεις Fe μεγαλύτερες από 0.15% (w/w) αυξάνεται η συγκέντρωση των ανιόντων Fe^{3+} και λειτουργούν ως κέντρα επανασυνδυασμού των φωτοδημιουργούμενων οπών και ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δράσης, σύμφωνα και με τις αντιδράσεις (1)-(2)-(3)-(4)-(5), καθώς δεν μπορούν να συνεχιστούν οι φωτοοξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με την παραγωγή ριζών υδροξυλίου και οξυγόνου που διασπούν τους ρύπους. Ενώ, λοιπόν, θα περιμέναμε η προσθήκη Fe στα νανοσωματίδια TiO_2 να λειτουργήσει θετικά στις μικρές συγκεντρώσεις Fe βελτιώνοντας τη φωτοκαταλυτική δράση αυτών των νανοσωματιδίων στο UV, αυτό δε συμβαίνει.



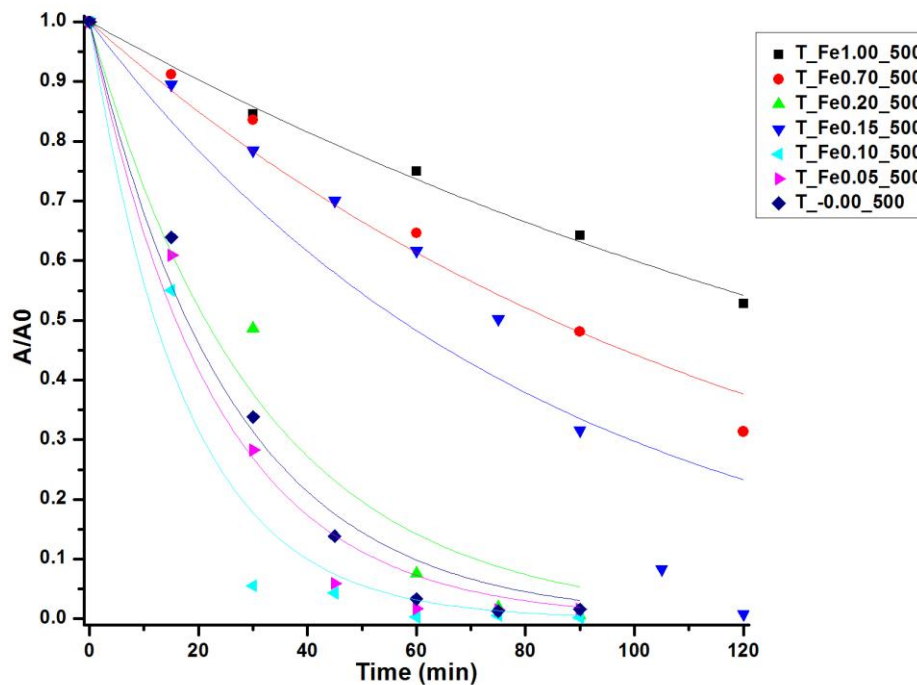
Οι *Vijayan et al. (2009)* αναφέρουν αντίστοιχα για τη διάσπαση της 2,4,6-τριχλωροφαινόλης στο φάσμα UV ότι η φωτοκαταλυτική δράση μειώνεται σε ποσοστά πρόσμιξης Fe σε TiO_2 μεγαλύτερα

από 0,70% Fe [40]. Επίσης η μειωμένη δράση σε υψηλά επίπεδα σιδήρου μπορεί να οφείλεται και στον αποκλεισμό του πυρήνα του ημιαγωγού λόγω της κάλυψης της επιφάνειας από Fe όπως αναφέρουν οι *Zhu et al. (2004)* [90].

Η φωτοκαταλυτική δράση των ενισχυμένων νανοσωματιδίων T_Fe0.15_500 δεν είναι η αναμενόμενη καθώς η σταθερά ταχύτητάς του είναι μικρότερη από αυτή των ενισχυμένων νανοσωματιδίων T_Fe0.20_500, ενώ θα περιμέναμε η κινητικά σταθερά να έχει μεγαλύτερη τιμή από τα ενισχυμένα νανοσωματίδια T_Fe0.20_500 και μικρότερη των T_Fe0.20_500. Η μη αναμενόμενη φωτοκαταλυτική δράση των ενισχυμένων νανοσωματιδίων T_Fe0.15_500 μπορεί να ερμηνευτεί από τα αυξημένα αλκύλια που έχει σύμφωνα με το φάσμα FTIR, Διάγραμμα 4, σε σχέση με τα ενισχυμένα νανοσωματίδια T_Fe0.20_500, όπου φανερώνεται ότι έχουν περισσότερη δραστική ποσότητα TiO_2 , λόγω υδρόλυσης μεγαλύτερης ποσότητας από το TTIP.

9.5 Φωτοκαταλυτική ικανότητα νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων TiO_2 με Fe σε αιώρημα υπό την ηλιακή ακτινοβολία

Η φωτοκαταλυτική ικανότητα των νανοσωματιδίων TiO_2 και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe στην ηλιακή ακτινοβολία παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 11, στο οποίο εμφανίζεται η διάσπαση της χρωστικής M.O. ως προς το χρόνο. Η ηλιακή ακτινοβολία προσομοιάζεται στο εργαστήριο από σύστημα της εταιρείας Newport.



Διάγραμμα 11: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του M.O. υπό την επίδραση των εξεταζόμενων νανοσωματιδίων TiO_2 και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe στην ηλιακή ακτινοβολία.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, τα ενισχυμένα νανοσωματίδια με Fe, T_Fe0.05_500 και T_Fe0.10_500 παρουσιάζουν τα καλύτερα αποτελέσματα στη διάσπαση του Μ.Ο. , στο ορατό, από τα νανοσωματίδια αμιγούς TiO₂, όπου τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO₂ με Fe του T_Fe0.10_500 να έχουν την μεγαλύτερη δραστικότητα.

Αναλυτικότερα έχουμε:

- Τα νανοσωματίδια T_-0.00_500 αποδόμησαν κατά 98.4% το Μ.Ο. σε 90 min
- Τα νανοσωματίδια T_Fe0.05_500 αποδόμησαν κατά 98.5% το Μ.Ο. σε 90 min.
- Τα νανοσωματίδια T_Fe0.05_500 αποδόμησαν κατά 99.8% το Μ.Ο. σε 90 min.
- Τα νανοσωματίδια T_Fe0.20_500 αποδόμησαν κατά 94.6%το Μ.Ο. σε 90 min.
- Τα νανοσωματίδια T_Fe0.15_500 αποδόμησαν κατά 98.2% το Μ.Ο. σε 120 min.
- Τα νανοσωματίδια T_Fe0.70_500 αποδόμησαν κατά 96.8% το Μ.Ο. σε 120 min.
- Τα νανοσωματίδια T_Fe1.00_500 αποδόμησαν κατά 94.7% το Μ.Ο. σε 120 min.

Τα αποτελέσματα της φωτοκατάλυσης έδειξαν καλή προσαρμογή με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης, θεωρώντας ότι η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. σε έκθεση τόσο στην ηλιακή, όσο και στην υπεριώδη ακτινοβολία ακολουθεί το μοντέλο κινητικής ψευδοπρώτης τάξης. Έτσι, η κινητική συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με την εξίσωση (1) που αναφέρθηκε και αναλύθηκε στο προηγούμενο Κεφάλαιο 9.4 .

Σύμφωνα με τα παραπάνω, όλα τα κινητικά δεδομένα για την έκθεση των διαλυμάτων στο ορατό, παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Κινητικά δεδομένα και αποτελέσματα της αποδόμησης του Μ.Ο. έπειτα από φωτοκατάλυση με νανοσωματίδια TiO₂ και ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO₂ με Fe υπό την ηλιακή ακτινοβολία.

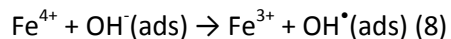
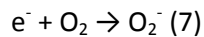
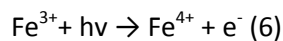
Δείγματα Νανοσωματιδίων	k (min ⁻¹)	r ²	Χρόνος φωτοκατάλυσης (min)	Αποχρωματισμός χρωστικής A/A ₀ (%)
T_-0.00_500	0.03866	0.98332	90	98.4
T_Fe0.05_500	0.04377	0.97913	90	98.5
T_Fe0.10_500	0.05763	0.96337	90	99.8
T_Fe0.15_500	0.01213	0.85159	120	98.2
T_Fe0.20_500	0.03253	0.96855	90	94.6
T_Fe0.70_500	0.00815	0.97602	120	96.8
T_Fe1.00_500	0.0051	0.99521	120	94.7

Τα αποτελέσματα, του Διαγράμματος 11 και Πίνακα 8, δείχνουν τη διαφορετική συμπεριφορά των νανοσωματιδίων TiO₂ και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO₂ με Fe στο UV και στο ορατό.

Τα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα για την έκθεση των μελετούμενων νανοσωματιδίων TiO₂ και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO₂ με Fe για το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας δείχνουν ότι τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO₂ με Fe σε συγκεντρώσεις μέχρι 0.10% Fe (w/w) έχουν δραστικότητα

μεγαλύτερη σε σχέση με τα νανοσωματίδια TiO_2 , για τη διάσπαση του Μ.Ο. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις κινητικές σταθερές όπου ταχύτερος είναι ο T_Fe0.10_500 . Αντίθετα τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.15% Fe (w/w) έχουν μειωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Οι *Tianzhong et al.*, (2008) για τη διάσπαση του Μ.Ο. με εκπεμπόμενη ακτινοβολία στο ορατό φάσμα, αναφέρουν ότι όταν οι συγκεντρώσεις του Fe είναι μεγαλύτερες από 0.30% τα κατιόντα Fe^{3+} λειτουργούν ως κέντρα επανασυνδυασμού των φωτοδημιουργούμενων οπών και ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δράσης, όπως έχουμε αναφέρει στο προηγούμενο Κεφάλαιο 9.4, αντιδράσεις (1)-(2)-(3)-(4)-(5), καθώς δεν μπορούν να συνεχιστούν οι φωτοοξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με την παραγωγή ριζών υδροξυλίου και οξυγόνου που διασπούν τους ρύπους [42].

Οι *Tianzhong et al.* (2008) αναφέρουν επίσης ότι η διέγερση των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe στην ορατή ακτινοβολία βασίζεται στη διαδικασία της ηλεκτρονικής μετάβασης από το νέο επίπεδο ενέργειας που δημιουργήσαν οι προσμίξεις ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{4+}$) στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 [43]. Αυτό συμβαίνει επειδή το επίπεδο του τροχιακού ιόντος Fe^{3+} είναι πάνω από τη ζώνη σθένους του TiO_2 , το ιόν Fe^{3+} μπορεί να απορροφήσει ένα φωτόνιο με μήκος κύματος πάνω από τα 400 nm για την παραγωγή ενός ιόντος Fe^{4+} και ενός ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Το ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας αντιδρά με το προσροφημένο O_2 σχηματίζοντας O_2^- , ενώ το Fe^{4+} αντιδρά στην επιφάνεια με την υδροξυλομάδα και παράγουν ρίζα υδροξυλίου, αντιδράσεις (6)-(7)-(8) που παρουσιάζονται παρακάτω. Με αυτό το μηχανισμό έχουμε καλύτερα αποτελέσματα διάσπασης του Μ.Ο. στο φάσμα εκπομπής της ηλιακής ακτινοβολίας, των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe σε σχέση με τα νανοσωματίδια TiO_2 .



Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι προσμίξεις Fe στο TiO_2 δημιουργούν μια νέα ζώνη πάνω από τη ζώνη σθένους, η οποία χρειάζεται μικρότερη ενέργεια από τα φωτόνια για να διεγερθούν τα ηλεκτρόνια αυτής και να κινηθούν προς τη ζώνη αγωγιμότητας. Η διέγερση αυτή δημιουργεί με αυτόν τον τρόπο ζεύγη οπών και ηλεκτρονίων. Η νέα αυτή ζώνη είναι το τροχιακό επίπεδο των ιόντων Fe^{3+} . Τα ιόντα Fe^{3+} βοηθούν στη δέσμευση των ηλεκτρονίων με τον περιορισμό της επανασύνδεσης των ζευγών οπής-ηλεκτρονίου από την ακτινοβόληση με αποτελέσματα την ενίσχυση της φωτοδραστηριότητας. Όταν η συγκέντρωση ιόντων Fe^{3+} αυξηθεί πάνω από μια ορισμένη τιμή, στη περίπτωση μας στα 0.10%Fe τα κατιόντα Fe^{3+} λειτουργούν ως κέντρα επανασυνδυασμού των φωτοδημιουργούμενων οπών και ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δράσης. Επίσης η μειωμένη δράση σε υψηλά επίπεδα σιδήρου μπορεί να οφείλεται στον αποκλεισμό του πυρήνα του ημιαγωγού, λόγω της κάλυψης της επιφάνειας από Fe, όπως αναφέρουν οι *Zhu et al.* (2004) [90].

Επίσης, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο Κεφάλαιο 9.4, η φωτοκαταλυτική δράση των ενισχυμένων νανοσωματιδίων T_Fe0.15_500 δεν είναι η αναμενόμενη, καθώς η σταθερά ταχύτητάς του είναι μικρότερη από αυτήν των ενισχυμένων νανοσωματιδίων T_Fe0.20_500 , ενώ θα περιμέναμε η

σταθερά να έχει μεγαλύτερη τιμή από τα ενισχυμένα νανοσωματίδια T_Fe0.20_500 και μικρότερη των T_Fe0.20_500. Η μη αναμενόμενη φωτοκαταλυτική δράση των ενισχυμένων νανοσωματιδίων T_Fe0.15_500 μπορεί να ερμηνευτεί από τα αυξημένα αλκύλια που έχει σύμφωνα με το φάσμα FTIR, Διάγραμμα 6, σε σχέση με τα ενισχυμένα νανοσωματίδια T_Fe0.20_500, όπου φανερώνεται ότι έχουν περισσότερη δραστική ποσότητα TiO_2 λόγω υδρόλυσης μεγαλύτερης ποσότητας από το TTIP.

10 Σύνθεση και μελέτη επιχρισμάτων με προσμίξεις ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe ή νανοσωματιδίων TiO_2

10.1 Εισαγωγή

Τα νανοσωματίδια TiO_2 καθώς και τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe που μελετήθηκαν παραπάνω εφαρμόστηκαν ως πρόσθετα σε αερικά επιχρίσματα από ασβέστη (Ca(OH)_2), όπως αναλυτικά αναφέρθηκε στο Κεφ. 8.4 και στην συνέχεια μελετήθηκε η εξέλιξη της ενανθράκωσης αυτών. Η μελέτη ενανθράκωσης έγινε για να εξαχθούν συμπεράσματα για το κατά πόσον η προσθήκη των νανοσωματιδίων TiO_2 , καθώς και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe σε επιχρίσματα Ca(OH)_2 επηρεάζει τη σκλήρυνση αυτών. Δημιουργήθηκαν 9 διαφορετικές συνθέσεις επιχρισμάτων Ca(OH)_2 στις οποίες συγκρίθηκε ο ρυθμός μετατροπής του υδροξειδίου του ασβεστίου σε ανθρακικό ασβέστιο αντίδραση (9). Τα δείγματα μελετήθηκαν στις 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημέρες από την παρασκευή του μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) για τη μελέτη της εξέλιξης της ενανθράκωσης. Η αντίδραση 9 παρουσιάζει το μετασχηματισμό του υδροξειδίου του ασβεστίου σε ανθρακικό ασβέστιο.



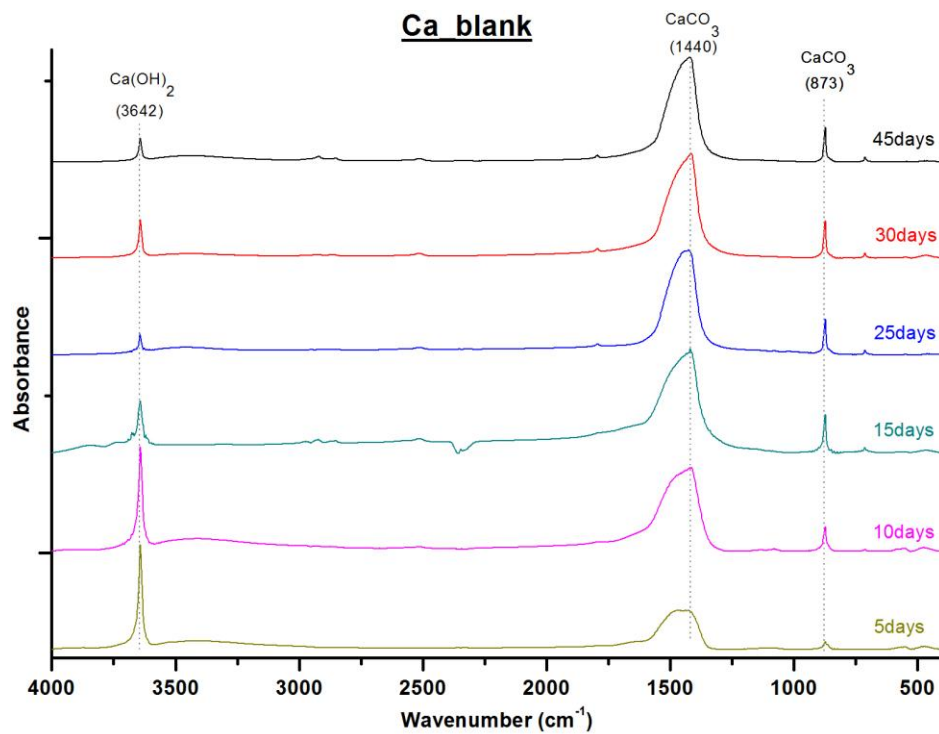
10.2 Μελέτη ενανθράκωσης επιχρισμάτων

Η μελέτη ενανθράκωσης βασίστηκε στα φάσματα υπερύθρου τα οποία παρατίθενται σε αυτό το κεφάλαιο. Στα διαγράμματα 12-20 απεικονίζεται η πορεία της αντίδρασης της 5^{ης}, 10^{ης}, 15^{ης}, 25^{ης}, 30^{ης} και 45^{ης} ημέρας του κάθε επιχρίσματος που εξετάστηκε, καθώς και δείγματος αναφοράς από ασβέστη χωρίς νανοσωματίδια. Τα φάσματα εμφανίζουν απορρόφηση στα 3642 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} και 873 cm^{-1} . Η κορυφή στα 3642 cm^{-1} οφείλεται στο υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2 , ενώ οι κορυφές στα 1440 cm^{-1} και 873 cm^{-1} οφείλονται στον σχηματισμό του ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 . Γίνεται αντιληπτό ότι με την πάροδο του χρόνου το Ca(OH)_2 μειώνεται και μετατρέπεται σε CaCO_3 σύμφωνα με την αντίδραση (9) που αναφέραμε προηγουμένως.

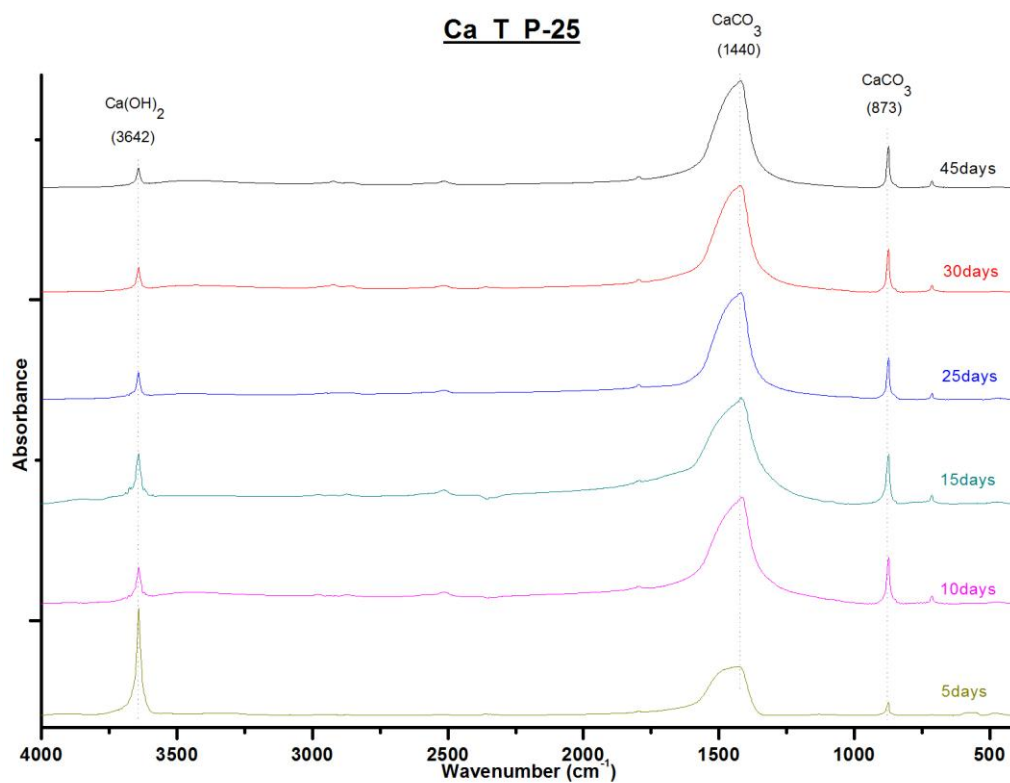
Παρόλο που προσπαθήσαμε να έχουμε ίδια διαδικασία δειγματοληψίας από τις πάστες αυτό δεν κατέστη δυνατό σε όλες τις περιπτώσεις λόγω της κατάστασης των παστών.

Πίνακας 9: Οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις FTIR των επιχρισμάτων.

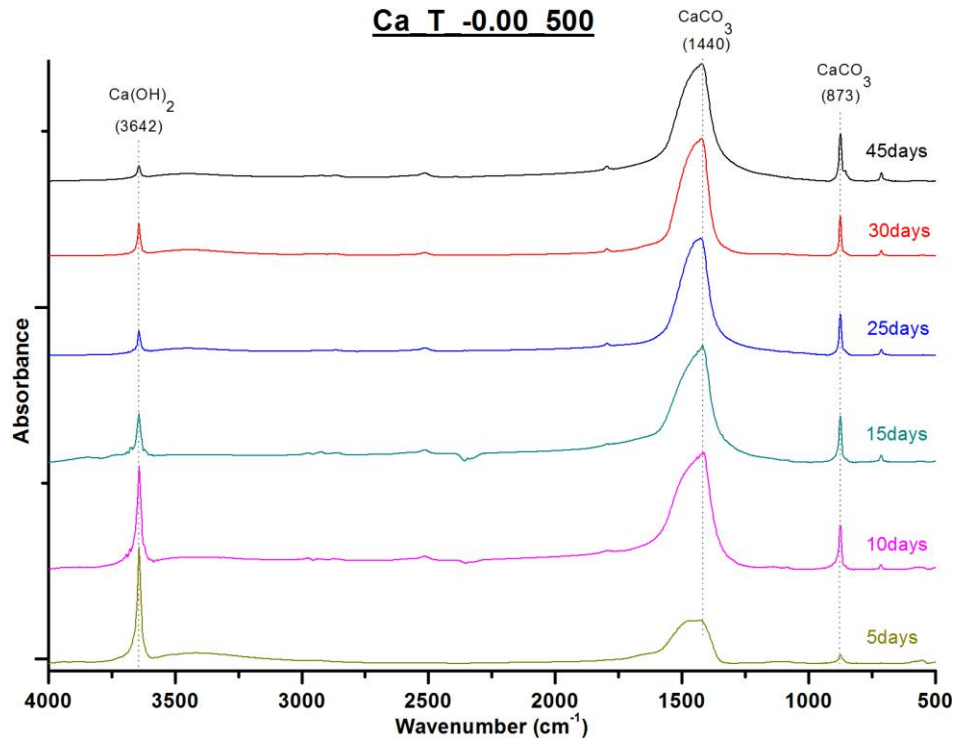
Κυματάρτιμος (cm^{-1})	Μοριακή δόνηση	Αναφορά
3642	Δόνηση Ca(OH)_2 (lime)	[91]
1440	Δόνηση CaCO_3 (lime)	[91]
873	Δόνηση CaCO_3 (lime)	[91]



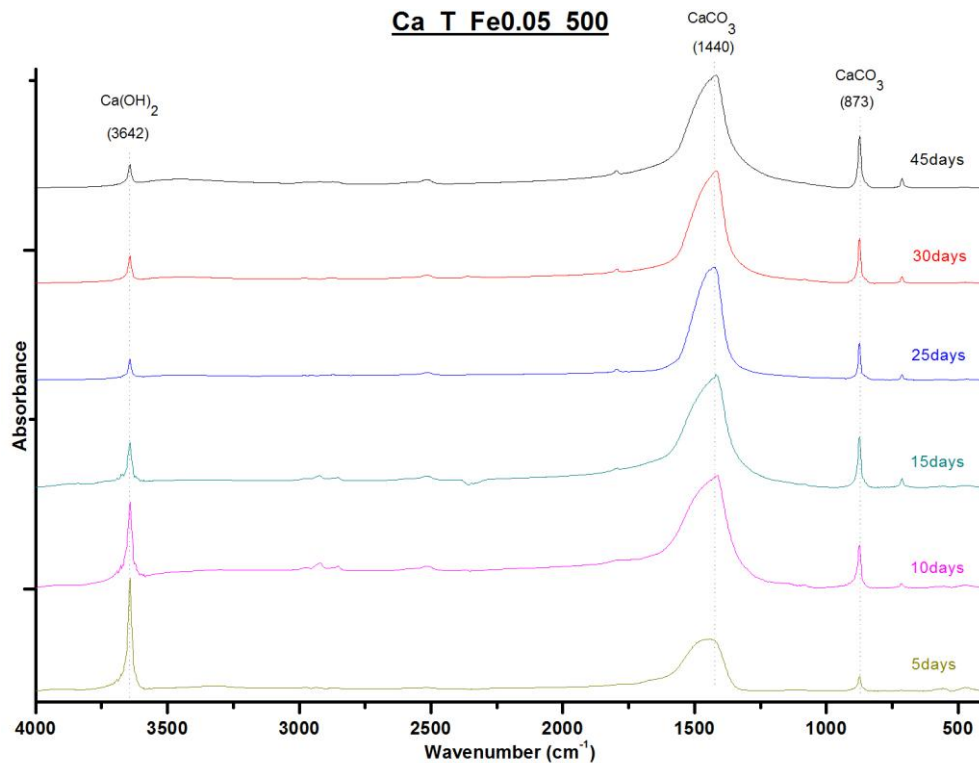
Διάγραμμα 12: Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR) για το Ca_blank (δείγμα αναφοράς χωρίς νανοπρόσθετα) στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών



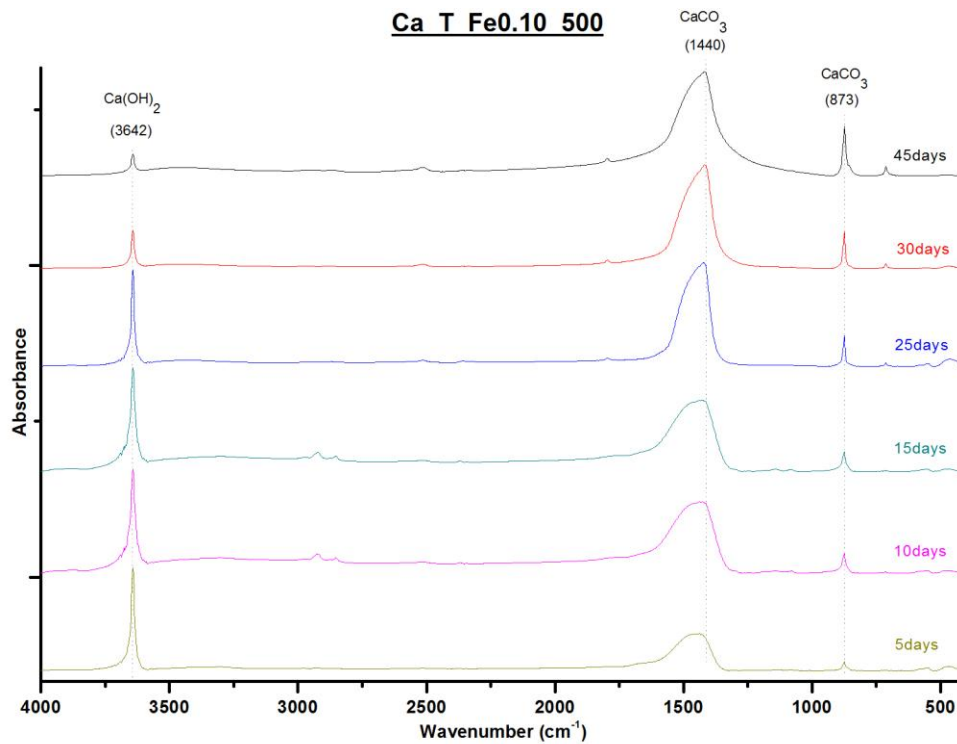
Διάγραμμα 13: Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR) για το Ca_T_P-25 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών



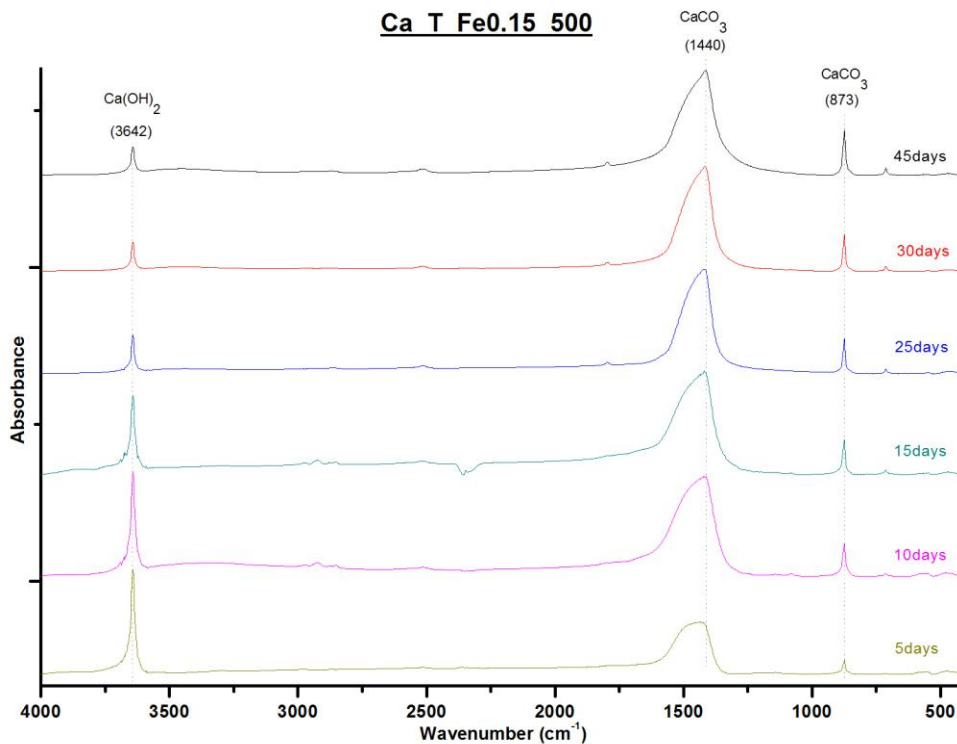
Διάγραμμα 14: Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR) για το Ca_T_-0.00_500 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών



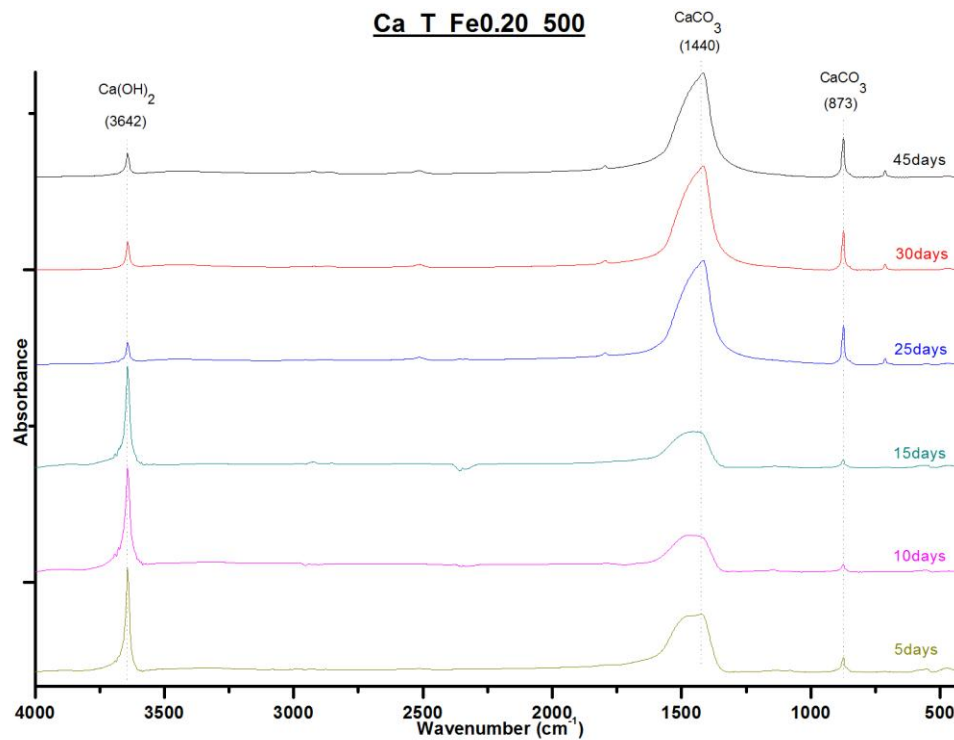
Διάγραμμα 15: Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR) για το Ca_T_Fe0.05_500 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών



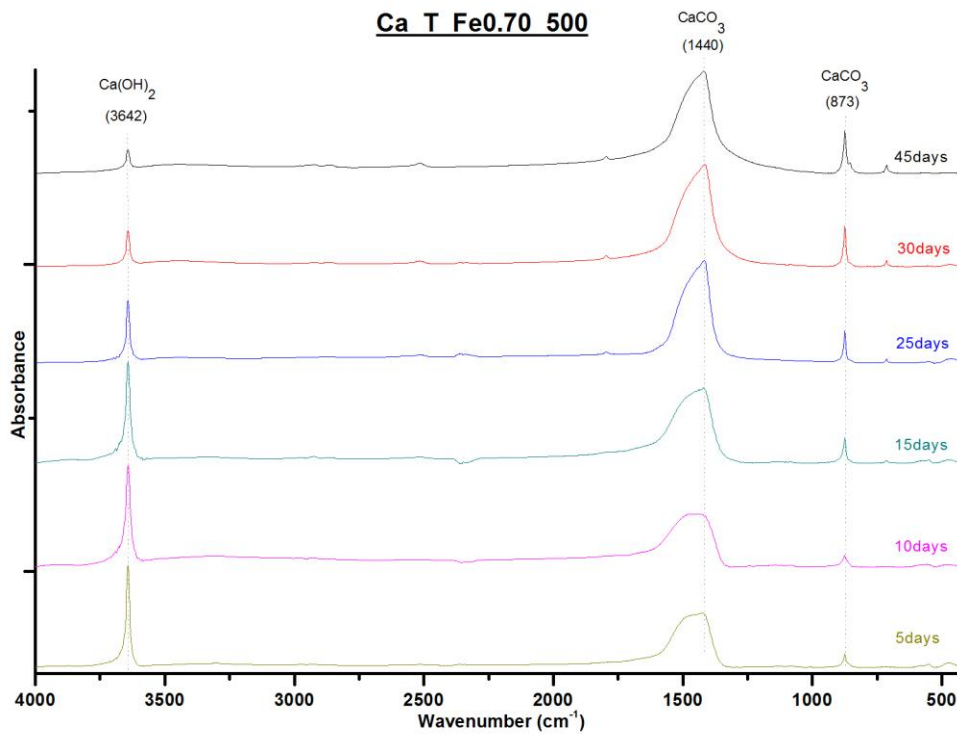
Διάγραμμα 16: Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR) για το Ca_T_Fe0.10_500 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών



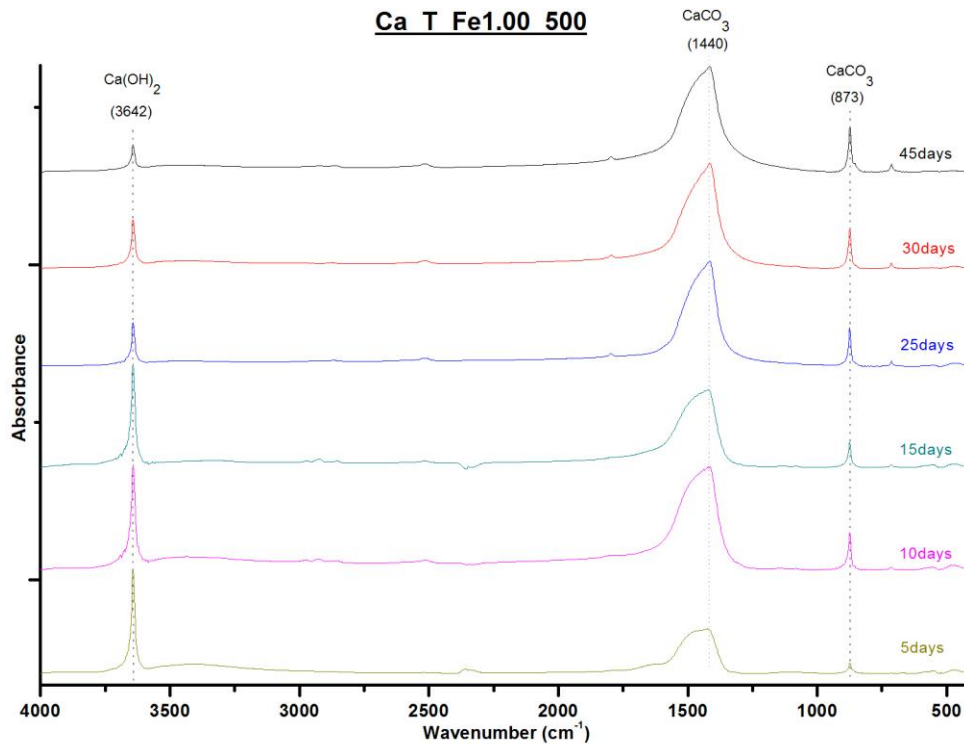
Διάγραμμα 17: Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR) για το Ca_T_Fe0.15_500 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών



Διάγραμμα 18: Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR) για το Ca_T_Fe0.50_500 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών



Διάγραμμα 19: Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR) για το Ca_T_Fe0.70_500 στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών



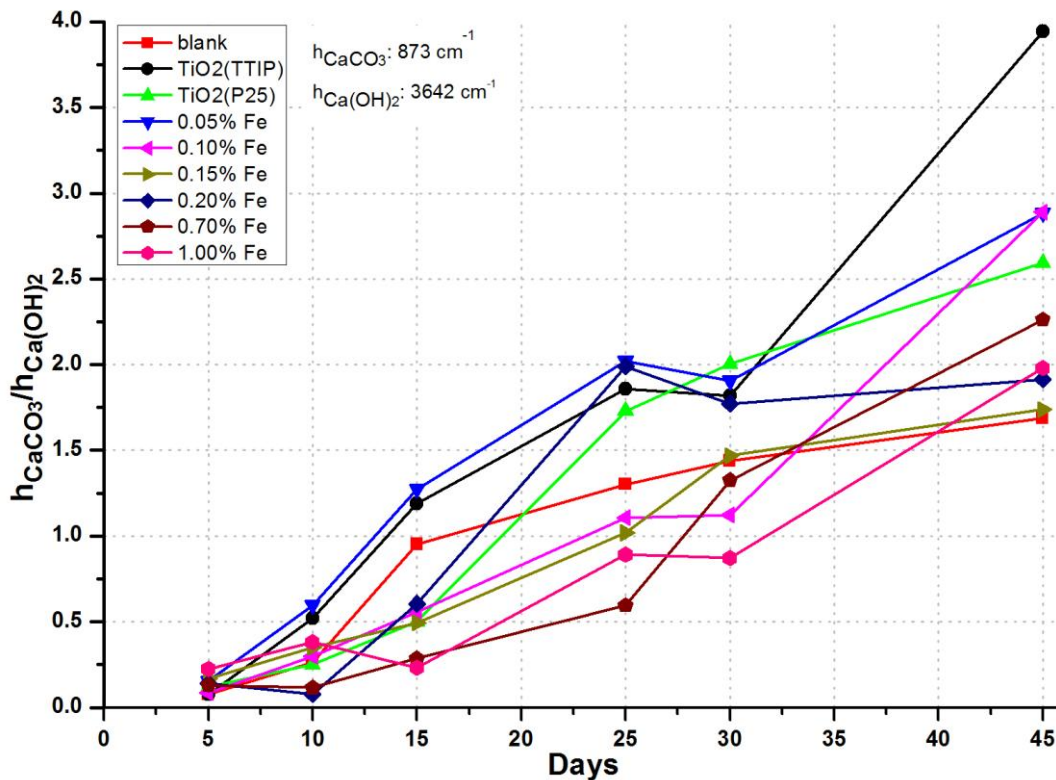
Διάγραμμα 20: Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR) για το $\text{Ca}_T\text{Fe1.00_500}$ στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών

Η μετατροπή του Ca(OH)_2 σε ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα για τις μηχανικές ιδιότητες του επιχρίσματος. Η μετατροπή αυτή μας δείχνει και την ταχύτητα με την οποία το επίχρισμα αποκτά τις μηχανικές ιδιότητες του. Επίσης αποτελεί και δείκτη σκλήρυνσης του υλικού.

Οι συγκεντρώσεις υδροξειδίου του ασβεστίου Ca(OH)_2 και ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 είναι ανάλογες των υψών των κορυφών αυτών, όπως προκύπτουν από τα διαγράμματα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου (FTIR). Η κορυφή στα 3642 cm^{-1} οφείλεται στο υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2 και οι κορυφές στα 1440 cm^{-1} και 873 cm^{-1} οφείλονται στο ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 . Έτσι η εξέλιξη της ενανθράκωσης υπολογίστηκε με βάση το λόγο των υψών των κορυφών:

$$h_{\text{CaCO}_3}/h_{\text{Ca(OH)}_2}$$

Για τον υπολογισμό της ενανθράκωσης από τις δύο κορυφές του ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 επιλέχθηκε η κορυφή στα 873 cm^{-1} καθώς είναι πιο οξυκόρυφη και χαρακτηριστική από την 1440 cm^{-1} . Τα ύψη των κορυφών καθώς και ο λόγος $H_{\text{CaCO}_3}/H_{\text{Ca(OH)}_2}$ παρατίθενται στο Παράρτημα, ενώ στο Διάγραμμα 21 παρουσιάζεται η εξέλιξη της ενανθράκωσης στο χρόνο του εκάστοτε καταλύτη.



Διάγραμμα 21: Η εξέλιξη της ενανθράκωσης των επιχρισμάτων με προσθήκη νανοσωματιδίων TiO_2 ή ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe στα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 25, 30 και 45 ημερών.

Η πρόσμιξη νανοσωματιδίων TiO_2 και νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe φαίνεται ότι συμβάλλει στην επιτάχυνση της αντίδρασης της ενανθράκωσης καθώς την 45η ημέρα όλα τα δείγματα έχουν μεγαλύτερο βαθμό ενανθράκωσης από το επίχρισμα χωρίς προσθήκη νανοσωματιδίων TiO_2 ή νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe.

Το επίχρισμα με πρόσμιξη νανοσωματιδίων TiO_2 έχει τα καλύτερα αποτελέσματα ενανθράκωσης ακολουθούμενο από το επίχρισμα με Ca_T_Fe0.05_500 , ενώ τα επιχρίσματα με τον εμπορικό καταλύτη Degussa P-25, Ca_T_P-25 και αυτό με τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe, Ca_T_Fe0.10_500 έχουν αποτελέσματα που ξεχωρίζουν από τα υπόλοιπα επιχρίσματα με προσμίξεις νανοσωματιδίων TiO_2 ή ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe.

Είναι εμφανές ότι τα νανοσωματίδια TiO_2 και τα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe έχουν θετική επίδραση στην ενανθράκωση του επιχρίσματος με αυτό των νανοσωματιδίων TiO_2 να ξεχωρίζει, χρειάζεται όμως μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για να έχουμε πιο σαφή εικόνα για τα επιχρίσματα με προσμίξεις νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe σε συγκεντρώσεις Fe μεγαλύτερες από 0.10%.

Το ποσοστό συμμετοχής των νανοσωματιδίων τιτανίας στην σύνθεση εξαρτάται από την χρήση των υπό παρασκευή κονιαμάτων, καθώς όπως αναφέρεται από τους *Maravelaki et al. (2011)* η

προσθήκη νανοσωματιδίων τιτανίας αυξάνει τις απαιτούμενες ανάγκες σε νερό. Η επιλογή του ποσοστού συμμετοχής των νανοσωματιδίων θα πρέπει να κρίνεται και από τη λειτουργικότητα του κονιάματος και τον επιθυμητό χρόνο ολοκλήρωσης των διεργασιών (πήξη, συγκόλληση κτλ) [63].

Η παρουσία νανοσωματιδίων τιτανίου επιταχύνει την ενυδάτωση των κονιών. Δημιουργεί, σύμφωνα με την έρευνα των *Watanabe et al. (1999)* ένα υδρόφιλο περιβάλλον κατάλληλο για την ωρίμανση των κονιαμάτων που ευνοεί την δημιουργία υδραυλικών ενώσεων [88].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

11 Γενικά συμπεράσματα, προοπτικές και προτάσεις για μελλοντική εργασία των νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση νανοκρυσταλλικών νανοσωματιδίων με προσμίξεις μετάλλου, οι οποίες θα μπορούσαν να ενεργοποιηθούν στο φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, ώστε όταν αυτές προστεθούν σε επιχρίσματα, αυτά να λειτουργήσουν ως αυτοκαθαριζόμενα. Ο χαρακτηρισμός και η μελέτη έγινε με βάση τη δράση των καταλυτών στη φωτοκατάλυση του Μ.Ο., ενώ εξετάστηκε η εφαρμογή τους σε επιχρίσματα από υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2 με σκοπό εφαρμογές στη σύγχρονη και παραδοσιακή οικοδομική.

Από τα αποτελέσματα εξάγονται πολλά και χρήσιμα συμπεράσματα, τα οποία συνοψίζονται σ' αυτό το κεφάλαιο. Εκτός από τα συμπεράσματα που έχουν προκύψει, γίνεται μια αναφορά και σε προτάσεις για μελλοντική εργασία και περαιτέρω μελέτη, ως συνέχεια των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας.

11.1 Γενικά συμπεράσματα & προοπτικές για τα νανοσωματίδια TiO_2 και τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe

Από τα αποτελέσματα των εργασιών που πραγματοποιήθηκαν προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα αναφορικά με τη σύνθεση ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe και την πρόσμιξή τους σε επίχρισμα από υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2 .

Συμπεράσματα σύνθεσης νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe

- Η σύνθεση νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe ήταν επιτυχής, καθώς όλοι οι καταλύτες στα φάσματα FTIR παρουσίασαν κορυφή σε μήκος κύματος $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ το οποίο οφείλεται στους δεσμούς Ti-O, Ti-O-Ti.
- Τα ενισχυμένα νανοσωματίδια με Fe, $\text{T}_{\text{Fe}0.15_500}$, $\text{T}_{\text{Fe}0.20_500}$, $\text{T}_{\text{Fe}0.70_500}$ και $\text{T}_{\text{Fe}1.00_500}$ δεν έχουν την αναμενόμενη ποσότητα TiO_2 καθώς δεν έχει γίνει πλήρης υδρόλυση του πρόδρομου της τιτανίας (TTIP), αφού στα διαγράμματα FTIR παρατηρούνται οι κορυφές 2920 cm^{-1} και 2850 cm^{-1} που αντιστοιχούν στα αλκύλια CH_2 και CH_3 .
- Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση XRD η κρυσταλλική μορφή των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe είναι κυρίως ανατάσιος με μικρά ποσοστά μπρουκίτη (1,80-7,80%), ενώ για τα νανοσωματίδια αμιγούς TiO_2 η κρυσταλλική μορφή είναι 100% ανατάσιος. Η εμφάνιση της φάσης του μπρουκίτη στα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe οφείλεται στη συγκέντρωση του Fe σε αυτόν (μέχρι 1.0%Fe w/w) σε συνδυασμό με τις πειραματικές παραμέτρους του όξινου

περιβάλλοντος ($\text{pH} < 2.5$), της υδρόλυσης, καθώς και της θερμοκρασίας πύρωσης ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) των νανοσωματιδίων.

- Οι προσμίξεις σιδήρου στο διοξείδιο του τιτανίου προκαλούν αλλαγή στο φάσμα απορρόφησης μετατοπίζοντάς το προς την ορατή περιοχή, ενεργοποιώντας δηλ. τον καταλύτη στην ορατή ακτινοβολία, καθώς η παρουσία ιόντων μετάλλου δημιουργεί νέα ενεργειακά επίπεδα μικραίνοντας το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 .
- Η αύξηση της συγκέντρωσης σιδήρου στο διοξείδιο του τιτανίου προκαλεί ανάλογη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό και συνοδεύεται με αλλαγή στο χρώμα του καταλύτη από λευκό σε κίτρινο και καφέ.
- Η πύρωση των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe έγινε στους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, θερμοκρασία κατά πολύ χαμηλότερη από την απαντώμενη στην βιβλιογραφία.

Συμπεράσματα φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας δειγμάτων

- Τα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα για έκθεση στο φάσμα της **υπεριώδους ακτινοβολίας** δείχνουν ότι τα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe δεν έχουν καλύτερη φωτοκαταλυτική ικανότητα στη διάσπαση του Μ.Ο. Η δραστηριότητα των νανοσωματιδίων TiO_2 και των νανοσωματιδίων με Fe σε συγκεντρώσεις 0.05% και 0.10% σιδήρου (w/w) είναι παρόμοια, ενώ τα νανοσωματίδια αμιγούς TiO_2 έχουν τα βέλτιστα αποτελέσματα. Μάλιστα, τα νανοσωματίδια με Fe σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.15% μειώνουν αισθητά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των νανοσωματιδίων, αφού τα κατιόντα Fe^{3+} ενδεχομένως λειτουργούν ως κέντρα επανασυνδυασμού των φωτοδημιουργούμενων οπών και ηλεκτρονίων.
- Γενικά η φωτοκαταλυτική δράση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με προσμίξεις σιδήρου στις συγκεντρώσεις 0.15%, 0.20%, 0.70% και 1.00% (w/w) είναι μειωμένη, καθώς δεν έχουν την αναμενόμενη ενεργή ποσότητα TiO_2 , αφού το αλκόξυσιλάνιο Ti (TTIP) δεν υδrolύθηκε πλήρως.
- Τα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά των ενισχυμένων νανοσωματιδίων με Fe στην **ορατή ακτινοβολία**. Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία, η φωτοκατάλυση του Μ.Ο. στην έκθεση με νανοσωματίδια στο φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας δείχνει ότι τα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe σε συγκεντρώσεις μέχρι 0.10%Fe (w/w) έχουν μεγαλύτερη δραστηριότητα από τα νανοσωματίδια αμιγούς TiO_2 . Οι κινητικές σταθερές παρουσιάζουν ως ταχύτερα τα νανοσωματίδια T_Fe0.10_500. Η δραστηριότητα των νανοσωματιδίων με Fe αυξήθηκε καθώς οι προσμίξεις ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{4+}$) δημιουργούν ένα νέο επίπεδο ενέργειας πάνω από τη ζώνη σθένους του TiO_2 , πιο κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι το ιόν Fe^{3+} μπορεί να απορροφήσει ένα φωτόνιο με μήκος κύματος πάνω από τα 400 nm (ορατή ακτινοβολία) για την παραγωγή ενός ιόντος Fe^{4+} και ενός ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 δεσμεύοντας έτσι τις οπές και τα ηλεκτρόνια, βοηθώντας τις φωτοοξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με την παράγωγή ριζών υδροξυλίου και οξυγόνου οι οποίες διασπούν τους ρύπους. Αντίθετα τα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.15% (w/w) έχουν μειωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια TiO_2 . Η μείωση της

φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας συμβαίνει γιατί η αύξηση του σιδήρου πάνω από μια συγκέντρωση επιτρέπει στα ανιόντα Fe^{3+} να λειτουργούν ως κέντρα επανασυνδυασμού των φωτοδημιουργούμενων οπών και ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δράσης. Ο επανασυνδυασμός των ζευγών οπών/ηλεκτρονίων δεν επιτρέπει να συνεχιστούν οι φωτοοξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με την παραγωγή ριζών υδροξυλίου και οξυγόνου για να διασπαστούν οι ρύποι.

Συμπεράσματα ενανθράκωσης αερίων κονιαμάτων

- Η προσθήκη νανοσωματιδίων τόσο αμιγούς TiO_2 όσο και νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe συμβάλουν στην επιτάχυνση της αντίδρασης της ενανθράκωσης. Τα νανοσωματίδια αμιγούς TiO_2 έχουν τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την ταχύτητα της ενανθράκωσης και ακολουθούν τα επιχρίσματα με χαμηλές συγκεντρώσεις Fe, τα Ca_T_Fe0.05_500 και Ca_T_Fe0,10_500 .
- Επιβεβαιώνεται ότι τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe έχουν θετικά αποτελέσματα στην ταχύτητα της ενανθράκωσης ακόμα και σε μεγάλες συγκεντρώσεις Fe (μέχρι 1% w/w), όπου η ενανθράκωση είναι πιο γρήγορη από το επιχρίσμα χωρίς τις προσμίξεις νανοσωματιδίων.

Πρόταση βέλτιστου ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe

- Η φωτοκαταλυτική δράση νανοσωματιδίων TiO_2 ενισχύεται στο φάσμα του ορατού με την προσθήκη σιδήρου στη δομή τους. Η βέλτιστη συγκέντρωση σιδήρου, λαμβάνοντας υπόψη τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και την ενανθράκωση θεωρείται η 0. 10% (w/w).

11.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε αυτή την εργασία θα μπορούσε να επεκταθεί και να εντατικοποιηθεί προς τις εξής κατευθύνσεις:

- Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους-ορατού (Ultraviolet-visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-vis DRS) θα προσδιορίσει με μεγαλύτερη ακρίβεια το ενεργειακό χάσμα των νανοσωματιδίων.
- Οι μετρήσεις TEM και BET θα δώσουν πληροφορίες για το μέγεθος των κόκκων και πόρων καθώς και την ειδική επιφάνεια των νανοσωματιδίων ολοκληρώνοντας την εικόνα της επίδρασης του Fe στους κρυστάλλους του TiO_2 .

- Η διαδικασία σύνθεσης του ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe θα μπορούσε να τροποποιηθεί και να γίνει σε δύο στάδια, ώστε να επιτύχουμε πλήρη υδρόλυση του πρόδρομου αντιδραστηρίου του TTIP. Αρχικά η σύνθεση της δομής του TiO_2 και σε δεύτερη φάση τα ιόντα σιδήρου να τοποθετηθούν στην επιφάνεια του καταλύτη.
- Η φωτοκαταλυτική ικανότητα των ενισχυμένων καταλυτών να εξετασθεί και σε άλλους ρύπους όπως στις φαινόλες, για να εντοπιστεί πώς αντιδρούν τα νανοσωματίδια TiO_2 και τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe στη φύση του ρύπου.
- Τα επιχρίσματα με την προσθήκη των νανοσωματιδίων να εξεταστούν ως προς τις μηχανικές ιδιότητες τους, όπως η αντοχή τους σε θλίψη, κάμψη, το μέτρο ελαστικότητας, η ταχύτητα των υπερήχων και η αντοχή τους στα άλατα.
- Η ενανθράκωση να παρακολουθηθεί σε βάθος χρόνου και να γίνουν επαναλήψιμα πειράματα αυτής για να αποφευχθούν πειραματικά σφάλματα όπως το εάν είναι ομογενή τα επιχρίσματα και εάν έγινε σωστά η δειγματοληψία.
- Τα πειράματα ενίσχυσης του TiO_2 με άλλα μέταλλα, βανάδιο και μαγγάνιο, που έγιναν στην προκαταρκτική μελέτη να συνεχισθούν και να συσχετισθούν με τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Α. Κατσανάκη, “Φωτοκαταλυτική δράση νανοδομημένων οξειδίων του τιτανίου σε πρώτυπους αντιδραστήρες αέριων ρύπων,” Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2012.
- [2] R. M. Alberici and W. F. Jardim, “Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 14, no. 1–2, pp. 55–68, Dec. 1997.
- [3] U. S. Korsholm, B. Amstrup, T. Boermans, J. H. Sørensen, and S. Zhuang, “Influence of building insulation on outdoor concentrations of regional air-pollutants,” *Atmos. Environ.*, vol. 54, pp. 393–399, Jul. 2012.
- [4] S. Wang, H. M. Ang, and M. O. Tade, “Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of the art,” *Environ. Int.*, vol. 33, no. 5, pp. 694–705, Jul. 2007.
- [5] Ε. Λιονάκης, “Μελέτη Σύνθεσης Κονιαμάτων με Νανο- Υλικά και Υπτάμενη Τέφρα,” Πολυτεχνείο Κρήτης, 2011.
- [6] Ν. Στρατάκη, “Σύνθεση νανοκρυσταλλικών ημιαγωγικών οξειδίων, χαρακτηρισμός και μελέτη των εφαρμογών τους στη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του ύδατος,” Πανεπιστήμιο Πατρών, 2009.
- [7] “www.hardmaterials.de/html/tio2.html.” .
- [8] E. Grabowska, J. Reszczyńska, and A. Zaleska, “Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review,” *Water Res.*, vol. 46, no. 17, pp. 5453–71, Nov. 2012.
- [9] Ν. Ξεκουκουλωτάκης, “Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων,” Παραδόσεις στα πλαίσια μεταπτυχιακού μαθήματος του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. 2008.
- [10] A. Zaleska, “Doped-TiO₂ : A Review,” *Recent Patents Eng.* 2008, no. 1, pp. 157–164, 2008.
- [11] L. P. Peng, L. Xu, and Z. C. Xia, “Study the high photocatalytic activity of vanadium and phosphorus co-doped TiO₂ from experiment and DFT calculations,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 83, pp. 309–317, Feb. 2014.
- [12] S. Hamad, C. Catlow, S. M. Woodley, S. Lago, and Mejias, “Structure and stability of small TiO₂ nanoparticles,” *J. Phys Chem B*, vol. 109, pp. 15741–15748.
- [13] L. P. Miser, D. E. Rabiei, R. . Yadav, and M. R. Hajaligol, “The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles,” *Appl Catal. B Environ.*, vol. 43, pp. 151–162, 2003.
- [14] H. Choi, “Environmental nanotechnology for the control of indoor air quality,” *Kobunja Kwabak Kwa Kisul*, vol. 15, pp. 191–197, 2004.

- [15] D. Biard, P-F., Bouzaza, A., Wolbert, "Photocatalytic degradation of two volatile fatty acids in an annular plug-flow reactor; kinetic modeling and contribution of mass transfer," *Environ. Sci.*, vol. 41, pp. 2908–2914, 2007.
- [16] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, Jan. 2003.
- [17] M. J. C. J. W. Bullard, "Orientation dependence of the isoelectric point of TiO₂ (rutile) surfaces," *Langmuir*, vol. 24, p. 10264, 2006.
- [18] X. Zhao, J., Yang, "Photocatalytic Oxidation for indoor air purification: A literature review," *Build Environm*, vol. 38, pp. 645–654.
- [19] S. C. Kim, S.B., Hong, "Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 35, pp. 305–315, 2002.
- [20] M. B. Wang J.H., Ray, "Application of ultraviolet photooxidation to remove organic pollutants in gas-phase," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 19, pp. 11–20, 2000.
- [21] R. Hager, S., Bauer, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV radiated titanium dioxide," *Chemosphere*, vol. 38, no. 7, pp. 1549–1559, 1999.
- [22] T. Hoffman, M.R, Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis," *Chemistry (Easton).*, vol. 95, pp. 69–96, 2011.
- [23] C. H. Ao, S. C. Lee, S. C. Zous, and C. L. Mak, "Inhibition Effect of SO₂ and NO_x and VOCs during the photodegradation of synchronous indoor air pollutants at parts per billion (ppb) level by TiO₂," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, pp. 187–193, 2004.
- [24] W.-K. Jo and C.-H. Yang, "Feasibility of a tandem photocatalytic oxidation-adsorption system for removal of monoaromatic compounds at concentrations in the sub-ppm-range.," *Chemosphere*, vol. 77, no. 2, pp. 236–41, Sep. 2009.
- [25] L. A. Phillips and G. B. Raupp, "Infrared spectroscopic investigation of gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene," *Mol. Catal.*, vol. 77, pp. 297–311, 1992.
- [26] V. Augugliaro, S. Coluccia, V. Loddo, and Marchese, "Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on TiO₂ catalysts: mechanistic aspects and FTIR investigation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 20, pp. 15–27, 1999.
- [27] S. Yamazaki, X. . Fu, A. M.A., and K. Hori, "Chlorinated by-products from the photoassisted catalytic oxidation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in the gas phase using porous TiO₂ pellets," *Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 97, pp. 175–179, 1996.
- [28] L. Y. Ao, C.H., Lee, S.C., Mak, C.L., Chan, "Photodegradation of Volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: Promotion versus inhibition effects of NO," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 42, pp. 119–129, 2003.

- [29] M. L. Sauer and D. F. Ollis, "Catalyst deactivation in gas-solid photocatalysis," *Catalysis*, vol. 163, pp. 215–217, 1996.
- [30] D. F. Ollis, "Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water." pp. 405–411, 2000.
- [31] H. Osora, W. Li, L. Otero, and M. A. Fox, "Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ thin films by a polyimide bearing pendent substituted-Ru(bpy)₃²⁺ groups," *Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 43, pp. 232–238, 1998.
- [32] Y. Zhao, X. Qiu, and C. Burda, "The effects of sintering on the photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanoparticles," *Chem. Mater.*, vol. 20, pp. 2629–2636, 2008.
- [33] K. Kobayakawa, Y. Murakami, and Y. Sato, "Visible-light active N-doped TiO₂ prepared by heating of titanium hydroxide and urea," *Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 170, pp. 177–179, 2008.
- [34] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, pp. 401–425, 2005.
- [35] E. Davydov, P. Reddy, P. France, and P. G. Smirniotis, "Transition-metal-substituted titania-loaded MCM-41 as photocatalysts for the degradation of aqueous organics in visible light," *Catalysis*, vol. 203, pp. 157–167, 2001.
- [36] A. Di Paola, E. Garcia-Lopez, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani, and L. Palmisano, "Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline TiO₂," *Catal. Today*, vol. 75, pp. 87–93, 2002.
- [37] Y. Gai, J. Li, S.-S. Li, J.-B. Xia, and S.-H. Wei, "Design of Narrow-Gap TiO₂: A Passivated Codoping Approach for Enhanced Photoelectrochemical Activity," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 3, p. 036402, Jan. 2009.
- [38] J. Yu, X. J. Zhao, J. C. Du, and W. M. Chen, "Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO₂ anatase coating by sol-gel processing," *Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 17, pp. 163–171, 2000.
- [39] U. G. Akpan and B. H. Hameed, "The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 375, no. 1, pp. 1–11, Feb. 2010.
- [40] P. Vijayan, C. Mahendiran, C. Suresh, and K. Shanthi, "Photocatalytic activity of iron doped nanocrystalline titania for the oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol," *Catal. Today*, vol. 141, no. 1–2, pp. 220–224, Mar. 2009.
- [41] J. C. Colmenares, R. Luque, J. M. Campelo, F. Colmenares, Z. Karpiński, and A. A. Romero, "Nanostructured Photocatalysts and Their Applications in the Photocatalytic Transformation of Lignocellulosic Biomass: An Overview," *Materials (Basel)*, vol. 2, no. 4, pp. 2228–2258, Dec. 2009.

- [42] S. Song, L. Xu, Z. He, H. Ying, J. Chen, X. Xiao, and B. Yan, "Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO₃/CeO₂ composite as the catalyst.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 3, pp. 1301–8, Apr. 2008.
- [43] T. Tong, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, and D. He, "Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 155, no. 3, pp. 572–9, Jul. 2008.
- [44] Ö. Cizer, K. Van Balen, J. Elsen, and D. Van Gemert, "Real-time investigation of reaction rate and mineral phase modifications of lime carbonation," *Constr. Build. Mater.*, vol. 35, pp. 741–751, Oct. 2012.
- [45] Diffey.B., "Ozone depletion and the impact on ultraviolet exposure of human skin.," *Phys. Med. Biol.*, vol. 49, no. 1, pp. 1–11, 2004.
- [46] C.Enjalbert and D.Labarre, "Use of titanium dioxide as anti-UV agent in a rubber composition," 2004.
- [47] D. Saravanan, "UV PROTECTION TEXTILE MATERIALS," *AUTEX Res.*, vol. 7, no. 1, pp. 11–18, 2007.
- [48] D. & Du Wu, Zhongliang, and G. Xushan, "Nanometer fiber.," *Beijing Chem. Ind. Press.*, 2003.
- [49] C. Liu and P. Lin, "Titanium Dioxide Nanoparticles as UV Protectants for Enhancing the Survival of Conidia of the Entomopathogenic Fungus," vol. 2, no. 1, pp. 21–29, 2013.
- [50] Yoshihiko, O. Dionys, and G. Van, *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*. 2011, pp. 1–61.
- [51] Zhang and A. F. X.T., "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 5–6, pp. 750–760, 2006.
- [52] A. M. Ramirez, K. Demeestere, N. De Belie, T. Mantyla, and E. Levanen, "Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential," *Build. Environ.*, vol. 45, pp. 832–838, 2010.
- [53] Ε.Τσιριγιώτακη, "Το διοξείδιο του τιτανίου TiO₂ ως φωτοκαταλύτης και η εφαρμογή του σε κατασκευαστικά υλικά," 2011.
- [54] Maggos, Bartzis, Liakou, and Gobin, "Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: a real scale study," *Hazard. Mater.*, vol. 146, pp. 668–673, 2007.
- [55] H. Ichiura, T. Kitaoka, and H. Tanaka, "Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO₂ – zeolite sheet prepared using a papermaking technique," vol. 50, pp. 79–83, 2003.
- [56] J. Chena and C. Poon, "Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications," *Build. Environ.*, vol. 44, pp. 1899–1906, 2009.

- [57] P. CS and C. E., “NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 21, pp. 1746–1753, 2007.
- [58] A. Fujishima, “Nanotechnology and Photocatalysis: Important Science and Technology for Comfortable Atmosphere,” *Present. Shanghai Int. Nanotechnol. Coop. Symp. (SINCS 2002)*, Shanghai, China, July 30–Aug 1, 2002.
- [59] “www.dexpert.info.” .
- [60] Lackhoff, Prieto, Nestle, Dehn, and Niessner, “Photocatalytic activity of semiconductormodified cement—influence of semiconductor type and cement ageing,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 43, pp. 205–216, 2003.
- [61] M. Miyauchi, A. Nakajima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, “A Highly Hydrophilic Thin Film Under 1 l W/cm 2,” *Adv. Mater*, no. 24, pp. 1923–1927, 2000.
- [62] “www.makmax.com/news/2014/nw0908.html.” .
- [63] P. Maravelaki, E. Lionakis, C. Kapridaki, and A. Verganelaki, “Physico-chemical characterization of hydraulic mortars containing nano-titania for restoration applications,” in *8th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies 2011 (NN11)*, 12-15 July 2011, Thessaloniki, Greece, 2011.
- [64] L. Cassar, C. Pepe, G. Tognon, G. L. Guerrini, and R. Amadelli, “Cassar,” in *Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Vol. IV (Durban, South Africa, 2003)*, 2003, p. 2012.
- [65] Α. Γ. Α. Π. R.L. Pecsok, L.D. Shields, T. Cairns and I.G. McWilliam, Απόδοση στα Ελληνικά Σ. Βολιώτης, Β΄ Έκδοση, *Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση*. 1980.
- [66] Τ. Χ. Βαλαβανίδης, Α. Πανεπιστήμιο Αθηνών, *Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων*. 2006.
- [67] S. D. Delekar, H. M. Yadav, S. N. Achary, S. S. Meena, and S. H. Pawar, “Applied Surface Science Structural refinement and photocatalytic activity of Fe-doped anatase TiO 2 nanoparticles,” vol. 263, pp. 536–545, 2012.
- [68] 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.
- [69] 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, Jan. 1998.
- [70] Orcel, G.Philippou, and J.Hench, “Structural changes of silica xerogels during low temperature dehydration,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 88, no. 1, pp. 114–130, Nov. 1986.

- [71] A. C. Castro, A. Centeno, and A. G. Sonia, "Iron promotion of the TiO₂ photosensitization process towards the photocatalytic oxidation of azo dyes under solar-simulated light irradiation," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 3, pp. 1176–1183, Oct. 2011.
- [72] M. Cernea, C. Valsangiacom, R. Trusca, and F. Vasiliu, "Synthesis of iron-doped anatase -TiO₂ powders by a particulate sol-gel route," vol. 9, no. 8, pp. 2648–2652, 2007.
- [73] 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, Nov. 1998.
- [74] D. Tsoukleris, C. Fratti, E. Pavlatou, I. Deligkiozi, and K. Hrissagis, "Influence of annealing progress on N-Doped TiO₂ Nanocrystalline powdera prepared by sol gel method"," in *9ο ΠΕΣΧΜ : Η Συμβολή της Χημικής Μηχανικής στην Αειφόρο Ανάπτυξη*, 2013.
- [75] 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.
- [76] Y. Zhang, K. Cheng, F. Lv, H. Huang, B. Fei, Y. He, Z. Ye, and B. Shen, "Photocatalytic treatment of 2,4,6-trinitotoluene in red water by multi-doped TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 452, pp. 103–108, Jun. 2014.
- [77] 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.
- [78] 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, Jul. 1995.
- [79] 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, Dec. 2006.
- [80] 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, Feb. 2011.
- [81] 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. materials*, vol. 10, no. 11, pp. 3410–3421, 1998.
- [82] 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, p. 3175, Nov. 1998.

- [83] 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, Aug. 2006.
- [84] Y. Xie, S. Heo, S. Yoo, G. Ali, and S. Cho, "Synthesis and Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ Nanoparticles-coated Carbon Nanotubes.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 3, pp. 603–7, Jan. 2009.
- [85] T. Ozawa, M. Iwasaki, H. Tada, T. Akita, K. Tanaka, and S. Ito, "Low-temperature synthesis of anatase-brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 281, no. 2, pp. 510–3, Jan. 2005.
- [86] S. Cassaignon, M. Koelsch, and J.-P. Jolivet, "From TiCl₃ to TiO₂ nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, no. 5–6, pp. 695–700, May 2007.
- [87] C. Fàbrega, T. Andreu, A. Cabot, and J. R. Morante, "Location and catalytic role of iron species in TiO₂:Fe photocatalysts: An EPR study," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 211, no. 2–3, pp. 170–175, Apr. 2010.
- [88] K. Elghniji, A. Atyaoui, S. Livraghi, L. Bousselmi, E. Giamello, and M. Ksibi, "Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped TiO₂ nanoparticles and films and their performance for photocurrent response under UV illumination," *J. Alloys Compd.*, vol. 541, pp. 421–427, Nov. 2012.
- [89] X. Lu, Y. Ma, B. Tian, and J. Zhang, "Preparation and characterization of Fe–TiO₂ films with high visible photoactivity by autoclaved-sol method at low temperature," *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 3, pp. 625–629, Mar. 2011.
- [90] J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, and M. Anpo, "Characterization of Fe–TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 216, no. 1, pp. 35–43, Jul. 2004.
- [91] S. Kröner, M. Carbó, and X. Barberà, "HYDRAULIC LIME MORTAR IN THE AMBIT OF STONE RESTORATION : EVALUATION OF APPLICABILITY," *Arche Publ. del Inst. Univ. Restaur. del Patrim. del la UPV*, pp. 181–188, 2010.
- [92] 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, Aug. 1999.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Προκαταρκτική μελέτη νανοσωματιδίων TiO_2 και νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe**I Πειραματικές διαδικασίες σύνθεσης**

1. Ο πρώτος κύκλος πειραμάτων επικεντρώθηκε στην παρασκευή ενισχυμένων νανοσωματιδίων με σίδηρο, βανάδιο και μαγγάνιο σε συγκέντρωση 0.50% (w/w) και σε διάφορες θερμοκρασίες πύρωσης και ξήρανσης. Ο πρόδρομος τιτανίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν το TTIP. Οι πρόδρομοι προσμίξεως που χρησιμοποιήθηκαν για την ενίσχυση με κατιόντα μετάλλου του TiO_2 ήταν το VCl_3 για τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με V, το $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ για τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Mn και το $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ για τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 12 ώρες τουλάχιστον και έπειτα μεταφέρεται σε έναν ανοξείδωτο αντιδραστήρα, autoclave, στον οποίο υπάρχουν ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (80 °C). Τα νανοσωματίδια ενισχυμένα και μη, είτε ξηράθηκαν, είτε πυρώθηκαν σε θερμοκρασίες 80, 150 και 400 °C. Τα αντίστοιχα δείγματα ονομάστηκαν T_-0.00_80-a, T_-0.00_150-a, T_-0.00_400-a, T_V0.50_80-a, T_V0.50_150-a, T_V0.50_400-a, T_Fe0.50_80-a, T_Fe0.50_150-a, T_Fe_400-a, T_Mn0.50_80-a, T_Mn0.50_150-a και T_Mn0.50_400-a.

Εξετάστηκε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των παρασκευασμένων νανοσωματιδίων στην οξειδωτική αποδόμηση χρωστικής Μ.Ο. σε υδατικό εναίωρημα. Τα διαλύματα εκτέθηκαν σε διάφορες ακτινοβολίες και εντάσεις α) UV, β) ορατού, γ) προσομοίωσης ηλιακής και δ) προσομοίωσης ηλιακής με φίλτρο που διακόπτει την ακτινοβολία κάτω από τα 420 nm.

Τα ενισχυμένα νανοσωματίδια δεν είχαν καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες και συγκεντρώσεις από τα νανοσωματίδια TiO_2 .

2. Παρασκευάστηκαν νέα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με σίδηρο και μαγγάνιο, καθώς είχαν καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση από το βανάδιο, σε συγκεντρώσεις 0.20% & 0.70% (w/w), αυξήθηκε η θερμοκρασία πύρωσης στους 500 °C και χρησιμοποιήθηκε Οξαλικό οξύ για τη ρύθμιση του pH. Η κωδική ονομασία τους ήταν: T_Fe0.20_500-a-ox, T_Fe0.70_500-a-ox, T_Mn0.70_500-a-ox και T_Mn0.70_500-a-ox

Η φωτοκαταλυτική δράση τους δεν ήταν καλύτερη από αυτή των νανοσωματιδίων TiO_2 . Ο αντιδραστήρας autoclave μολύνθηκε από τα ισχυρά οξέα των διαλυμάτων με αποτέλεσμα να τεθεί εκτός λειτουργίας καθώς δεν μπορεί να θεωρηθεί δεδομένη η σύσταση των νέων διαλυμάτων που θα παρασκευάζονταν με τη χρήση του autoclave.

3. Με τον αντιδραστήρα autoclave εκτός λειτουργίας ακολουθήθηκε νέα διαδικασία σύνθεσης για την ενίσχυση των νανοσωματιδίων TiO_2 με μέταλλα και βασίστηκε σε αυτή των *Delecar et al. (2012)* οι

οποίοι συνέθεσαν νανοσωματίδια TiO_2 με μέταλλα χωρίς τη χρήση autoclave αλλά έχοντας θερμοκρασία κατά την ανάδευση στη διεργασία sol-gel.¹

Αρχικά με τη νέα διαδικασία παρασκευάσθηκαν νανοσωματίδια TiO_2 χωρίς προσμίξεις μετάλλων μόνο με τη sol-gel διαδικασία χωρίς τη χρήση του αντιδραστήρα autoclave, με πύρωση 400 °C για 4 ώρες. Κατά τη διεργασία sol-gel δε χρησιμοποιήθηκε θερμοκρασία κατά την ανάδευση, κωδικός νανοσωματιδίων T_-0.00_400.

II. Αποτελέσματα

1. Η ορυκτολογική ανάλυση XRD για τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με βανάδιο, σίδηρο και μαγγάνιο στις θερμοκρασίες 80°C, 150°C και 400°C έδειξε την ύπαρξη ανατάσιου, T_V0.50_80-a, T_V0.50_150-a, T_V0.50_400-a, T_Fe0.50_80-a, T_Fe0.50_150-a, T_Fe_400-a, T_Mn0.50_80-a, T_Mn0.50_150-a και T_Mn0.50_400-a. Επίσης και τα νανοσωματίδια TiO_2 στις θερμοκρασίες 80 , 150 και 400 °C είχαν ανατάσιο, T_-0.00_80-a, T_-0.00_150-a, T_-0.00_400-a.

Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο αυξάνεται και το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Στους 80°C και 150 °C το crystallite size είναι περίπου το ίδιο και αυξάνεται αρκετά στους 400 °C. Στους 400 °C το μέγεθος των κρυσταλλιτών είναι πολύ μεγαλύτερο για τα νανοσωματίδια TiO_2 .

Π.Π.1 : Το μέγεθος κρυστάλλων και οι σταθερές πλέγματος των νανοσωματιδίων

Sample	ao (Å)	co (Å)	Crystallite(Å) (10 1)
T_-0.00_80-a	3.801(16)	9.481(41)	55
T_-0.00_150-a	3.800(14)	9.485(36)	56
T_-0.00_400-a	3.7928(48)	9.516(12)	114
T_V0.50_80-a	3.805(13)	9.496(33)	46
T_V0.50_150-a	3.803(15)	9.492(38)	48
T_V0.50_400-a	3.7923(60)	9.511(15)	78
T_Fe0.50_80-a	3.800(16)	9.480(43)	50
T_Fe0.50_150-a	3.800(16)	9.480(41)	50
T_Fe0.50_400-a	3.7938(72)	9.512(18)	89
T_Mn0.50_80-a	3.802(15)	9.491(39)	49
T_Mn0.50_150-a	3.801(15)	9.486(40)	50
T_Mn0.50_400-a	3.7921(65)	9.514(17)	90

Μετρήθηκε επίσης το φάσμα απορρόφησης των νανοσωματιδίων TiO_2 και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με μέταλλα χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο CM-2600d της Konica Minolta. Το φάσμα απορρόφησης σε συνδυασμό με την εξίσωση Kubelka Munk έδωσαν το ενεργειακό χάρμα του εκάστοτε καταλύτη.

¹ S.D. Delekar, H.M. Yadav, S.N. Achary, S.S. Meena, S.H. Pawar, Structural refinement and photocatalytic activity of Fe-doped anatase TiO_2 nanoparticles

Η ενίσχυση των νανοσωματιδίων TiO_2 με μέταλλα μετατόπισε το φάσμα απορρόφησης όλων των ενισχυμένων νανοσωματιδίων στην περιοχή του ορατού σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια TiO_2 .

Το ενεργειακό χάσμα των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με μέταλλα μειώθηκε σε σχέση με αυτό των νανοσωματιδίων TiO_2 με μόνη εξαίρεση το $\text{T}_{\text{Mn0.50}_80}$.

Π.Π.2 : Το ενεργειακό χάσμα των νανοσωματιδίων

Νανοσωματίδια	E_g (eV)
T NP (Patra)	3.03
T NP (TUC)	3.10
T -0.00 80-a	3.10
T -0.00 150-a	2.97
T V0.50 80-a	2.97
T V0.50 150-a	2.83
T Fe0.50 80-a	2.98
T Fe0.50 150-a	2.94
T Mn0.50 80-a	3.10
T Mn0.50 150-a	2.82

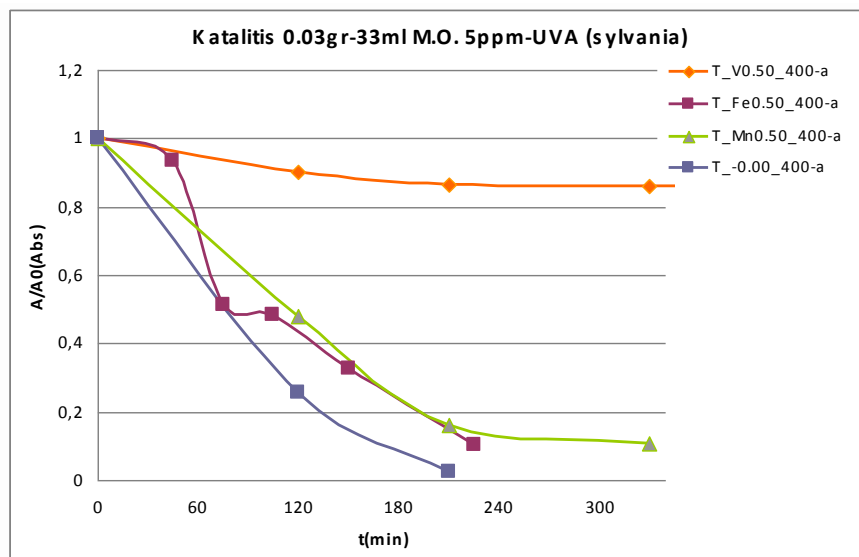
Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα με τις φωτοκαταλυτικές δραστηριότητες των νανοσωματιδίων TiO_2 και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με βανάδιο, σίδηρο και μαγγάνιο στις θερμοκρασίες 80, 150 και 400 °C, στην οξειδωτική αποδόμηση χρωστικής Μ.Ο. σε υδατικό εναιώρημα. Τα διαλύματα εκτέθηκαν σε διάφορες ακτινοβολίες και εντάσεις α) UV, β) ορατού, γ) προσομοίωσης ηλιακής και δ) προσομοίωσης ηλιακής με φίλτρο που διακόπτει την ακτινοβολία κάτω από τα 420 nm.

α) Ακτινοβολία UVA με πύρωση του καταλύτη στους 400 °C

Πειραματικές παράμετροι

- Συγκέντρωση Μ.Ο. 5 ppm
- Συγκέντρωση νανοσωματιδίων 0,91 gr/lit – 0,03 gr νανοσωματίδια και 33 ml MO
- Τα νανοσωματίδια που μελετήθηκαν T_{-0,00_400-a}, T_{α_Fe0.50_400-a}, T_{α_V0.50_400-a} και T_{α_Mn0.50_400-a}.
- Λαμπτήρες

4 λαμπτήρες της σειράς BLACK LIGHT BLUE F15w/BLB-T8 της Sylvania, φθορισμού χαμηλής πίεσης ατμών υδραργύρου, η λάμπα έχει ένα εσωτερικό περίβλημα επικαλυμμένο με μία φθορίζουσα σκόνη, φώσφορο, με φίλτρο μπλε γυαλού, που εκπέμπει ακτινοβολία UV σε μήκος κύματος 356 nm. Συνολικής έντασης 4 x 15 w=60 w.



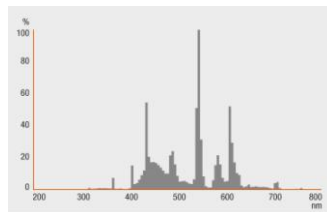
Π.Δ.1: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. στο UV υπό την επίδραση των νανοσωματιδίων TiO₂ και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO₂ με Fe, V και Mn με συγκέντρωση πρόσμιξης 0.50% (w/w) οι οποίοι συντέθηκαν σε αντιδραστήρα autoclave.

β) Ακτινοβολία ορατού φάσματος πύρωση του καταλύτη στους 400 °C

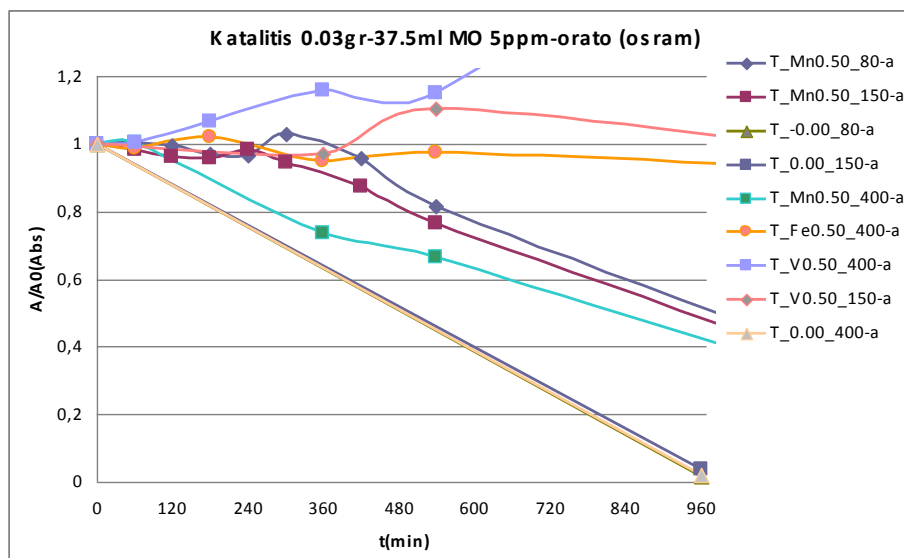
Πειραματικές παράμετροι

- Συγκέντρωση Μ.Ο. 5 ppm
- Συγκέντρωση νανοσωματιδίων 0,8 gr/lit – 0,03 gr νανοδοματίδια και 37,5 ml Μ.Ο.
- Τα νανοσωματίδια που μελετήθηκαν T_{-0.00_80-a}, T_{-0.00_150-a}, T_{0.00_400-a}, T_{V0.50_150-a}, T_{V0.50_400-a}, T_{Fe0.50_400-a}, T_{Mn0.50_80-a}, T_{Mn0.50_150-a} και T_{Mn0.50_400-a}.
- Λαμπτήρες

2 λαμπτήρες της σειράς Luminux cool daylight της osram L 15w/865, φθορισμού χαμηλής πίεσης ατμών υδραργύρου, η λάμπα έχει ένα εσωτερικό περίβλημα επικαλυμμένο με μία φθορίζουσα σκόνη, φώσφορο, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα. Συνολικής έντασης 2 x 15 w=30 w



Π.Δ.2: Το φάσμα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας του λαμπτήρα της εταιρείας Osram της σειράς Luminux cool daylight L 15w/865

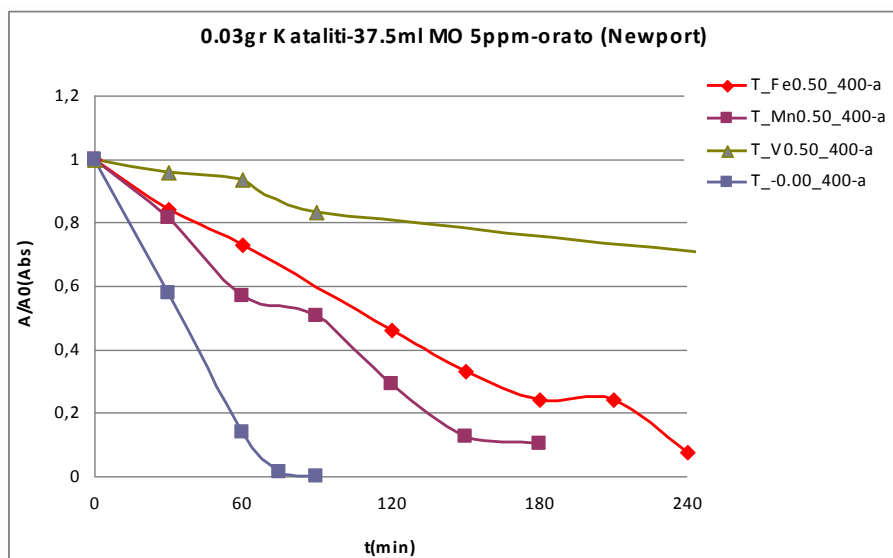


Π.Δ.3: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. στο ορατό με λάμπες εμπορίου, υπό την επίδραση των νανοσωματιδίων TiO₂ και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO₂ με Fe, V και Mn με συγκέντρωση πρόσμιξης 0.50% (w/w) σε θερμοκρασίες 80, 150 και 400 °C και οι οποίοι συντέθηκαν σε αντιδραστήρα autoclave.

γ) Προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας με πύρωση του καταλύτη στους 400 °C

Πειραματικές παράμετροι

- Συγκέντρωση Μ.Ο. 5 ppm
- Συγκέντρωση νανοσωματιδίων 0,8 gr/lit – 0,03 gr νανοσωματίδια και 37,5 ml Μ.Ο.
- Τα νανοσωματίδια που εξετάστηκαν ήταν T_{-0.00_400-a}, T_{V0.50_400-a}, T_{Fe0.50_400-a} και T_{Mn0.00_400-a}.
- Σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας στο ορατό φάσμα, Newport 67005 Solar Simulator system με ισχύ λάμπας 150 watt

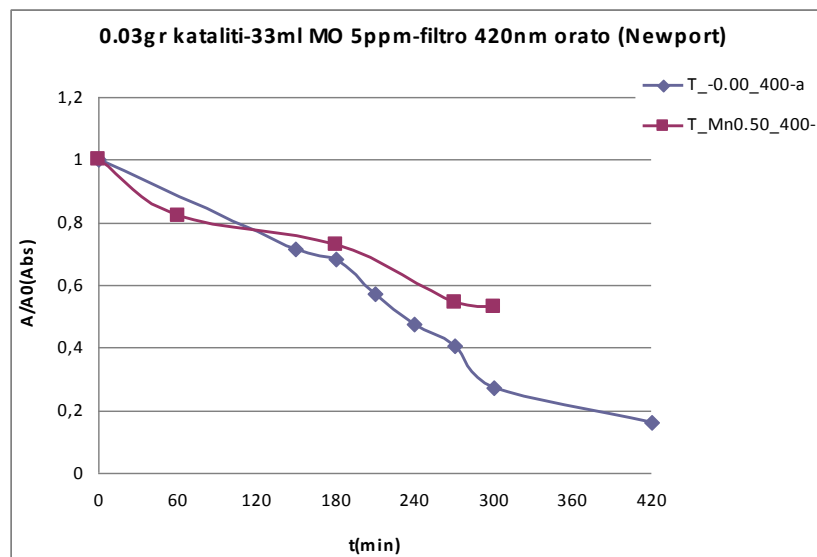


Π.Δ.4: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. στο ορατό με λαμπήρα της Newport, υπό την επίδραση των νανοσωματιδίων TiO₂ και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO₂ με Fe, V και Mn με συγκέντρωση πρόσμιξης 0.50% (w/w) σε θερμοκρασία 400 °C οι οποίοι συντέθηκαν σε αντιδραστήρα autoclave.

δ) Προσομοίωση ηλιακής με φίλτρο που διακόπτει την ακτινοβολία κάτω από τα 420 nm και πύρωση του καταλύτη στους 400 °C.

Πειραματικές παράμετροι

- Συγκέντρωση Μ.Ο. 5 ppm
- Συγκέντρωση νανοσωματιδίων 0,8 gr/lit – 0,03 gr νανοσωματίδια και 37,5 ml Μ.Ο.
- Τα νανοσωματίδια που εξετάστηκαν ήταν T_-0.00_400-a και T_Mn0.50_400-a.
- Σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας στο ορατό φάσμα με φίλτρο που διακόπτει την ακτινοβολία κάτω από τα 420 nm, Newport 67005 Solar Simulator system με ισχύ λάμπας 150 watt

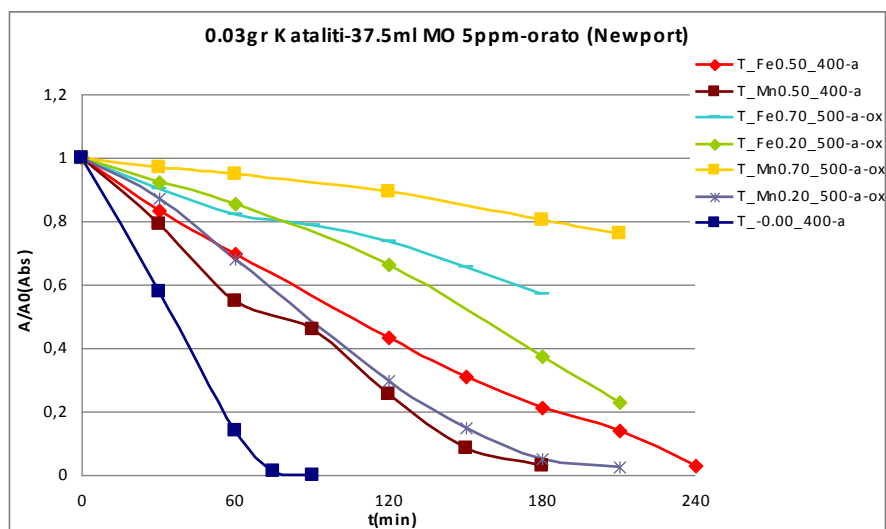


Π.Δ.5: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. στο ορατό με λαμπήρα της Newport με εκπομπή πάνω από τα 420 nm, υπό την επίδραση των νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Mn με συγκέντρωση πρόσμιξης 0.50% (w/w) σε θερμοκρασία 400 °C οι οποίοι συντέθηκαν σε αντιδραστήρα autoclave.

2. Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα με τις φωτοκαταλυτικές δραστηριότητες των ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe και με Mn στα οποία χρησιμοποιήθηκε οξαλικό οξύ για τη ρύθμιση του pH, αντί του θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε στα προηγούμενα. Η θερμοκρασία πύρωσης των νανοσωματιδίων ήταν 500°C . Η φωτοκαταλυτική δράση εξετάστηκε στην οξειδωτική αποδόμηση της χρωστικής Μ.Ο. σε υδατικό εναιώρημα. Επίσης στο διάγραμμα παρουσιάζονται και οι δραστηριότητες των νανοσωματιδίων TiO_2 και των ενισχυμένων νανοσωματιδίων με Fe και Mn που συντέθηκαν με θειικό οξύ για τη ρύθμιση του pH για να συγκριθούν τα αποτελέσματα. Τα διαλύματα εκτέθηκαν σε προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας.

Πειραματικές παράμετροι

- Συγκέντρωση Μ.Ο. 5 ppm
- Συγκέντρωση νανοσωματιδίων 0,8 gr/lit – 0,03 gr νανοσωματίδια και 37,5 ml Μ.Ο.
- Τα νανοσωματίδια που εξετάστηκαν ήταν T_Fe0.20_500-a-ox , T_Fe0.70_500-a-ox , T_Mn0.20_500-a-ox , T_Mn0.70_500-a-ox και συγκρίνονται με T_0.00_400-a , T_Mn0.50_400-a , T_Fe0.50_400-a .
- Σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας στο ορατό φάσμα, Newport 67005 Solar Simulator system με ισχύ λάμπας 150 watt



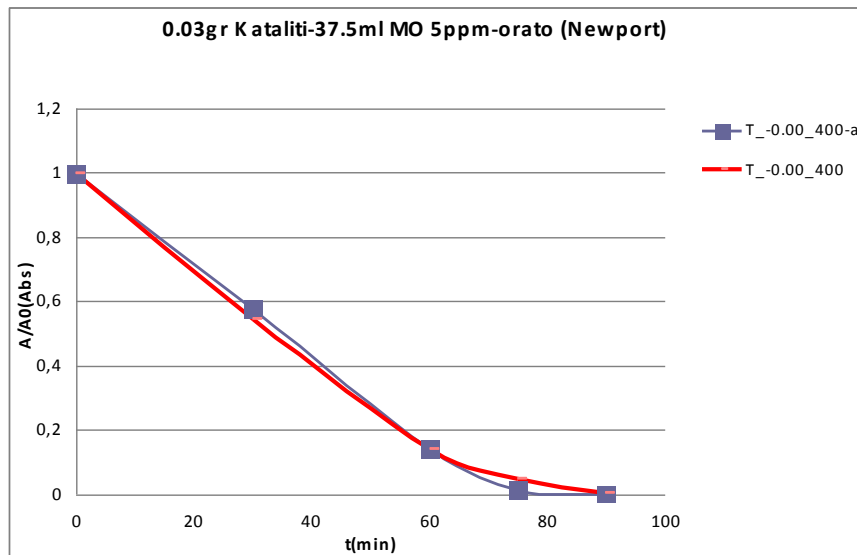
Π.Δ.5: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. στο ορατό με λαμπήρα της Newport, υπό την επίδραση των νανοσωματιδίων TiO_2 και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe και Mn με συγκέντρωση πρόσμιξης 0.20, 0.50 και 0.70% (w/w) και οξαλικού σε θερμοκρασίες 400 και 500°C οι οποίοι συντέθηκαν σε αντιδραστήρα autoclave.

Ο χρόνος διάσπασης του Μ.Ο. και για τις τέσσερις συνθέσεις που περιείχαν οξαλικό οξύ αυξήθηκε αισθητά, σε σχέση με τις αντίστοιχες συνθέσεις ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO_2 με μέταλλα σε συγκέντρωση 0.50% (w/w). Αυτό συνέβη καθώς η προσθήκη του οξαλικού οξέος δημιούργησε σύμπλοκα με τα μέταλλα και δεν τους επέτρεπε να δεσμεύσουν τις οπές και τα ηλεκτρόνια. Το αποτέλεσμα ήταν η επανασύνδεση των οπών με τα ηλεκτρόνια και η μείωση φωτοκατάλυσης του Μ.Ο.

3. Παρακάτω παρουσιάζεται η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των νανοσωματιδίων TiO_2 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel και πυρώθηκαν στους 400°C μαζί με αυτή των νανοσωματιδίων TiO_2 που παρασκευάστηκαν με autoclave και πυρώθηκαν στους 400°C . Η φωτοκαταλυτική δράση εξετάστηκε στην οξειδωτική αποδόμηση της χρωστικής Μ.Ο. σε υδατικό εναιώρημα.

Πειραματικές παράμετροι

- Συγκέντρωση Μ.Ο. 5 ppm
- Συγκέντρωση νανοσωματιδίων 0,8 gr/lit – 0,03 gr νανοσωματίδια και 37,5 ml Μ.Ο.
- Τα νανοσωματίδια που εξετάστηκαν ήταν T_-0.00_400-a και T_-0.00_400
- Σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας στο ορατό φάσμα, Newport 67005 Solar Simulator system με ισχύ λάμπας 150 watt



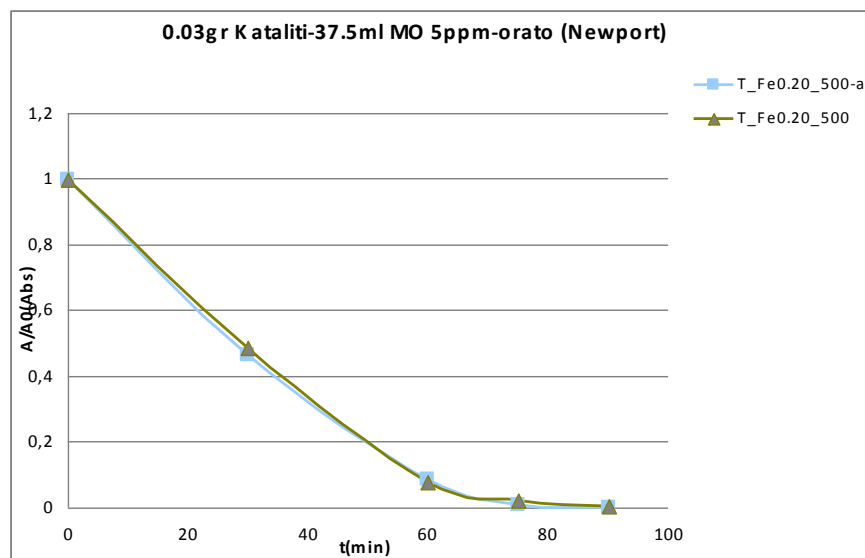
Π.Δ.6: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. στο ορατό με λαμπήρα της Newport, υπό την επίδραση των νανοσωματιδίων TiO_2 σε θερμοκρασία 400°C οι οποίοι συντέθηκαν με και χωρίς αντιδραστήρα autoclave.

Τα αποτελέσματα φωτοκατάλησης του Μ.Ο. στο φάσμα εκπομπής της ηλιακής ακτινοβολίας των νανοσωματιδίων TiO_2 που παρασκευάστηκαν με τη sol-gel διαδικασία και πυρώθηκαν στους 400°C δείχνουν επανάληψιμότητα με αυτά των νανοσωματιδίων TiO_2 που πυρώθηκαν στους 400°C και είχαν παρασκευασθεί με autoclave.

4. Τέλος παρουσιάζεται η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe που παρασκευάσθηκαν με τη μέθοδο sol-gel και πυρώθηκαν στους 500°C μαζί με αυτή των νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe που παρασκευάσθηκαν με autoclave και πυρώθηκαν στους 500°C . Η φωτοκαταλυτική δράση εξετάστηκε στην οξειδωτική αποδόμηση της χρωστικής Μ.Ο. σε υδατικό εναιώρημα.

Πειραματικές παράμετροι

- Συγκέντρωση Μ.Ο. 5 ppm
- Συγκέντρωση νανοσωματιδίων 0,8 gr/lit – 0,03 gr νανοσωματίδια και 37,5 ml Μ.Ο.
- Τα νανοσωματίδια που εξετάστηκαν ήταν T_Fe0.50_400-a και T_Fe0.50_400
- Σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας στο ορατό φάσμα, Newport 67005 Solar Simulator system με ισχύ λάμπας 150 watt



Π.Δ.7: Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Μ.Ο. στο ορατό με λαμπήρα της Newport, υπό την επίδραση των νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe με συγκέντρωση πρόσμιξης 0.20% (w/w) σε θερμοκρασία 400°C οι οποίοι συντέθηκαν με και χωρίς αντιδραστήρα autoclave.

Τα αποτελέσματα φωτοκατάλησης του Μ.Ο. στο φάσμα εκπομπής της ηλιακής ακτινοβολίας των νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe που παρασκευάσθηκαν με τη sol-gel διαδικασία και πυρώθηκε στους 500°C δείχνουν επανάληψιμότητα με αυτά των νανοσωματιδίων TiO_2 με Fe που πυρώθηκαν στους 500°C και είχαν παρασκευασθεί με autoclave.

Αποτελέσματα φωτοκατάλυσης *Methyl Orange*

Π.Π.3: Απορρόφηση A/A0 έπειτα απο φωτοκατάλυση Μ.Ο. , υπό την επίδραση των νανοσωματιδίων TiO₂ και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO₂ με Fe στο UV

Απορρόφηση A/A0 της χρωστικής Μ.Ο.							
Time (min)	TiO ₂	0.05% Fe	0.10% Fe	0.15% Fe	0.20% Fe	0.70% Fe	1.00% Fe
0	1	1	1	1	1	1	1
30	0.576966	0.584422	0.603448	0.789996	0.635351	0.944211	0.932502
60	0.253677	0.272515	0.291277	0.647091	0.422375	0.892655	0.874048
90	0.040262	0.060572	0.053199	0.446702	0.23521	0.853963	0.840464
120	0.004609	0.009324	0.014545	0.254574	0.10215	0.752364	0.773952
150	-	-	-	0.123696	0.063795	0.694804	-
180	-	-	-	0.064104	0.031842	0.651278	-
210	-	-	-	-	-	-	0.753924
240	-	-	-	0.037184	-	0.605147	-
270	-	-	-	-	-	-	0.694477

Π.Π.4: Απορρόφηση A/A0 έπειτα απο φωτοκατάλυση Μ.Ο. , υπό την επίδραση των νανοσωματιδίων TiO₂ και ενισχυμένων νανοσωματιδίων TiO₂ με Fe στο ορατό, σύντημα Newport.

Απορρόφηση A/A0							
Time (min)	TiO ₂	0.05% Fe	0.10% Fe	0.15% Fe	0.20% Fe	0.70% Fe	1.00% Fe
0	1	1	1	1	1	1	1
15	0.63894	0.609301	0.550688	0.895361	-	0.91183	-
30	0.338076	0.282734	0.055444	0.784925	0.486324	0.835856	0.846069
45	0.138315	0.059293	0.043326	0.700531	-	-	-
60	0.03335	0.016793	0.003291	0.616758	0.075881	0.646005	0.749457
75	0.012955	0.014636	0.00568	0.502171	0.019616	-	-
90	0.015883	0.01553	0.002524	0.315705	0.0054	0.481212	0.642747
105	-	-	-	0.082796	-	-	-
120	-	-	-	0.007781	-	0.313672	0.528069

Τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 και τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 με Fe που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία

Π.Π.5: Τα νανοσωματίδια που συντέθηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία 1

Sample	Experiment	H ₂ SO ₄ Oxalic	Sol-gel Autoclave	Drying Calcination	Washed
0.4% Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	1	H ₂ SO ₄	Sol-gel 12h Autoclave 80°C 24h	80°C 19h	Not Washed
0.4% Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	1	H ₂ SO ₄	Sol-gel 12h Autoclave 80°C 24h	150°C 19h	Not Washed
0.4% Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	1	H ₂ SO ₄	Sol-gel 12h Autoclave 80°C 24h	400°C 4h	Not Washed
0.4% Mn Mn(NO ₃) ₂ 4H ₂ O	1	H ₂ SO ₄	Sol-gel 12h Autoclave 80°C 24h	80°C 19h	Washed
0.4% Mn Mn(NO ₃) ₂ 4H ₂ O	1	H ₂ SO ₄	Sol-gel 12h Autoclave 80°C 24h	150°C 19h	Washed
0.4% Mn Mn(NO ₃) ₂ 4H ₂ O	1	H ₂ SO ₄	Sol-gel 12h Autoclave 80°C 24h	400°C 4h	Washed
0.4% V VCl ₃	1	H ₂ SO ₄	Sol-gel 12h Autoclave 80°C 24h	80°C 19h	Washed
0.4% V VCl ₃	1	H ₂ SO ₄	Sol-gel 12h Autoclave 80°C 24h	150°C 19h	Washed
0.4% V VCl ₃	1	H ₂ SO ₄	Sol-gel 12h Autoclave 80°C 24h	400°C 4h	Washed
TiO ₂ TTIP	1	H ₂ SO ₄	Sol-gel 12h Autoclave 80°C 24h	80°C 19h	Washed
TiO ₂ TTIP	1	H ₂ SO ₄	Sol-gel 12h Autoclave 80°C 24h	150°C 19h	Washed
TiO ₂ TTIP	1	H ₂ SO ₄	Sol-gel 12h Autoclave 80°C 24h	400°C 4h	Washed
0.7% Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	1	Oxalic	Sol-gel 20h Autoclave 95°C 24h	100°C 21h 500°C 4h	Not Washed
0.2% Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	1	Oxalic	Sol-gel 24h Autoclave 90°C 24h	105°C 21h 500°C 4h	Not Washed
0.7% Mn Mn(NO ₃) ₂ 4H ₂ O	1	Oxalic	Sol-gel 25h Autoclave 85°C 24h	105°C 20h 500°C 4h	Not Washed
0.2% Mn Mn(NO ₃) ₂ 4H ₂ O	1	Oxalic	Sol-gel 118h Autoclave 80°C 24h	100°C 14h 500°C 4h	Not Washed
0.2% Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	1	H ₂ SO ₄	Sol-gel 15h Autoclave 80°C 23h	100°C 9h 500°C 4h	Not Washed
0.2% Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	1	H ₂ SO ₄	Sol-gel 15h Autoclave 80°C 23h	100°C 14h 500°C 4h	Washed

Π.Π.6: Τα νανοσωματίδια που συντέθηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία 2 ή 3

Sample	Experiment	H ₂ SO ₄ Oxalic	Sol-gel Autoclave	Drying Calcination	Washed
0.2% Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	2	H ₂ SO ₄	Sol-gel 44h	100°C 10h 500°C 4h	Not Washed
0.2% Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	3	H ₂ SO ₄	Sol-gel 42h Sol-gel 75°C 8h	100°C 24h 500°C 4h	Not Washed
TiO ₂ TTIP	3	H ₂ SO ₄	Sol-gel 41h Sol-gel 65°C 8h	105°C 24h 500°C 4h	Not Washed
TiO ₂ TTIP	2	H ₂ SO ₄	Sol-gel 48h 35 °C 150/80ml	100°C 24h 500°C 4h	Not Washed
0.2% Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O (Γεντεκάκης)	3	H ₂ SO ₄	Sol-gel 40h Sol-gel 80°C 8h 150/60ml	100°C 24h 500°C 4h	Not Washed
0.7% Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	3	H ₂ SO ₄	Sol-gel 38h Sol-gel 80°C 8h	100°C 24h 500°C 4h	Not Washed
0.05 Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	3	H ₂ SO ₄	Sol-gel 38h Sol-gel 80°C 8h	100°C 10h 500°C 4h	Not Washed
0.1% Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	3	H ₂ SO ₄	Sol-gel 38h Sol-gel 80°C 8h	100°C 24h 500°C 4h	Not Washed
1.0% Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	3	H ₂ SO ₄	Sol-gel 38h Sol-gel 80°C 8h	105°C 24h 500°C 4h	Not Washed
0.15% Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	3	H ₂ SO ₄	Sol-gel 136h Sol-gel 80°C 8h 150/0ml	100°C 24h 500°C 4h Wash and again 105°C 24h 500°C 4h	Washed

Πειραματική διαδικασία 1: Ο πρόδρομος του τιτανίου (TTIP) διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη (%) και προστίθεται αργά, σε σταγόνες, και αναμειγνύεται με τον πρόδρομο προσμίξεως ο οποίος βρίσκεται σε διάλυμα απιονισμένου νερού, άνυδρης αιθανόλης (99%) και στο οποίο έχει προστεθεί η απαιτούμενη ποσότητα οξέος, για τη ρύθμιση του pH σε όξινο. Ακολουθεί η υδρόλυση σε θερμοκρασία δωματίου όπου για 2 ώρες το μίγμα αναδεύεται. Έπειτα το αφήνουμε σε ανάδευση για 12 ώρες. Το gel μεταφέρεται σε autoclave, σφραγίζεται και υποβάλλεται σε υδροθερμική επεξεργασία για 24 ώρες σε θερμοκρασία 80 °C. Το στερεό υπόλειμμα ανακτάται με τη βοήθεια φυγοκέντρισης και ξεπλένεται αρκετές φορές με νερό. Το ίζημα ξηραίνεται, κονιοποιείται για να ληφθεί το xerogel και πυρώνεται.

Πειραματική διαδικασία 2: Ο πρόδρομος του τιτανίου (TTIP) διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη (%) και προστίθεται αργά, σε σταγόνες, και αναμειγνύεται με τον πρόδρομο προσμίξεως ο οποίος είναι διαλυμένος σε διάλυμα απιονισμένου νερού, άνυδρης αιθανόλης (99%) και στο οποίο έχει προστεθεί η απαιτούμενη ποσότητα οξέος, για τη ρύθμιση του pH σε όξινο. Ακολουθεί η υδρόλυση σε θερμοκρασία δωματίου όπου για 2 ώρες το μίγμα αναδεύεται. Έπειτα το αφήνουμε σε ανάδευση για 48 ώρες. Το στερεό υπόλειμμα ανακτάται με τη βοήθεια φυγοκέντρισης και ξεπλένεται αρκετές φορές με νερό. Το ίζημα ξηραίνεται σε 24 ώρες, κονιοποιείται για να ληφθεί το xerogel και πυρώνεται στους 500 °C για 4 ώρες.

Πειραματική διαδικασία 3: Ο πρόδρομος του τιτανίου (TTIP) διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη (%) και προστίθεται αργά, σε σταγόνες, και αναμειγνύεται με τον πρόδρομο προσμίξεως ο οποίος είναι

διαλυμένος σε διάλυμα απιονισμένου νερού, άνυδρης αιθανόλης (99%) και στο οποίο έχει προστεθεί η απαιτούμενη ποσότητα οξέος, για τη ρύθμιση του pH σε όξινο. Ακολουθεί η υδρόλυση όπου για 2 ώρες το μίγμα αναδεύεται. Έπειτα το αφήνουμε σε ανάδευση για 48 ώρες. Κατά την ανάδευση το μίγμα είναι σε θερμοκρασία δωματίου για 40 ώρες και για 8 ώρες το μίγμα θερμαίνεται στους 75°C περίπου. Το στερεό υπόλειμμα ανακτάται με τη βοήθεια φυγοκέντρησης και ξεπλένεται αρκετές φορές με νερό. Το ίζημα ξηραίνεται σε 24 ώρες, κονιοποιείται για να ληφθεί το xerogel και πυρώνεται στους 500 °C για 4 ώρες.

Αποτελέσματα Ενανθράκωσης

Π.Π.7: Τα ύψη των κορυφών Ca(OH)_2 και CaCO_3 στα 3642 cm^{-1} και 873 cm^{-1} αντίστοιχα της φασματοσκοπίας υπεράυρου για τα επιχρίσματα που μελετήθηκαν καθώς και ο λόγος $\text{C(CaCO}_3\text{)}/\text{C(Ca(OH)}_2\text{)}$ που αντιστοιχεί στην εξέλιξη της ενανθράκωσης

Sample Name (days)	Peak Height (Ca(OH)_2) (1440 cm^{-1})	Peak Height (CaCO_3) (873 cm^{-1})	$h_{\text{CaCO}_3}/h_{\text{Ca(OH)}_2}$
Blank 5	0.7438	0.058	0.077978
Blank 10	0.7988	0.2092	0.261893
Blank 15	0.1542	0.1469	0.952659
Blank 25	0.2848	0.3707	1.301615
Blank 30	0.2159	0.3104	1.437703
Blank 45	0.2392	0.4034	1.686455
TiO ₂ 5	1.0683	0.0825	0.077225
TiO ₂ 10	0.3507	0.1828	0.521243
TiO ₂ 15	0.2137	0.254	1.188582
TiO ₂ 25	0.2383	0.4427	1.857742
TiO ₂ 30	0.2016	0.3667	1.818948
TiO ₂ 45	0.1118	0.4407	3.94186
Degussa 5	1.73	0.209	0.120809
Degussa 10	0.7359	0.1837	0.249626
Degussa 15	0.2338	0.117	0.500428
Degussa 25	0.2382	0.4117	1.72838
Degussa 30	0.1965	0.3938	2.004071
Degussa 45	0.1459	0.3782	2.592186
0,05% 5	0.7402	0.115	0.155363
0,05% 10	0.186	0.111	0.596774
0,05% 15	0.2435	0.3103	1.274333
0,05% 25	0.2617	0.5292	2.022163
0,05% 30	0.1654	0.3152	1.905683
0,05% 45	0.2019	0.5823	2.884101
0,10% 5	0.6646	0.0579	0.08712
0,10% 10	0.2009	0.0604	0.300647
0,10% 15	0.4179	0.2323	0.555875
0,10% 25	0.2625	0.2909	1.10819
0,10% 30	0.29	0.326	1.124138
0,10% 45	0.196	0.5662	2.888776

Π.Π.8: Τα ύψη των κορυφών Ca(OH)_2 και CaCO_3 στα 3642 cm^{-1} και 873 cm^{-1} αντίστοιχα της φασματοσκοπίας υπερύθρου για τα επιχρίσματα που μελετήθηκαν καθώς και ο λόγος $\text{C(CaCO}_3\text{)}/\text{C(Ca(OH)}_2\text{)}$ που αντιστοιχεί στην εξέλιξη της ενανθράκωσης

Sample Name (days)	Peak Height (Ca(OH)_2) (1440 cm^{-1})	Peak Height (CaCO_3) (873 cm^{-1})	$h_{\text{CaCO}_3}/h_{\text{Ca(OH)}_2}$
0,15% 5	0.4702	0.0787	0.167376
0,15% 10	0.4608	0.1615	0.350477
0,15% 15	0.2598	0.1281	0.493072
0,15% 25	0.5638	0.5748	1.01951
0,15% 30	0.4412	0.6479	1.468495
0,15% 45	0.4071	0.7074	1.737657
0,20% 5	0.7958	0.1112	0.139734
0,20% 10	0.2775	0.022	0.079279
0,20% 15	0.8541	0.5171	0.605433
0,20% 25	0.3468	0.6905	1.991061
0,20% 30	0.3961	0.7019	1.772027
0,20% 45	0.2181	0.4176	1.914718
0,70% 5	0.858	0.1109	0.129254
0,70% 10	0.3652	0.0423	0.115827
0,70% 15	0.5506	0.1573	0.285688
0,70% 25	0.7718	0.4596	0.595491
0,70% 30	0.5189	0.6878	1.325496
0,70% 45	0.1165	0.2634	2.260944
1,00% 5	0.5396	0.1213	0.224796
1,00% 10	0.3653	0.1389	0.380235
1,00% 15	0.5269	0.1228	0.233061
1,00% 25	0.567	0.5054	0.891358
1,00% 30	0.3516	0.3065	0.871729
1,00% 45	0.2288	0.4529	1.979458