



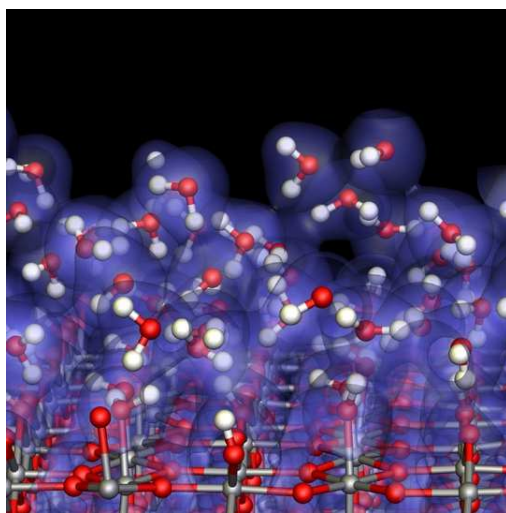
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**"Το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 ως φωτοκαταλύτης
και η εφαρμογή του σε κατασκευαστικά υλικά "**



Τσιριγωτάκη Ελένη

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
Ν. Ξεκουκουλωτάκης

Χανιά, Νοέμβριος 2011

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η περιβαλλοντική ρύπανση είναι ένα αυξανόμενο πρόβλημα που δεν μπορεί να αγνοηθεί αφού επηρεάζει το περιβάλλον και την καθημερινή μας ζωή. Οι αντιρρυπαντικές τεχνολογίες αυξάνουν την κατανάλωση ενέργειας και συνεπώς τις εκπομπές του CO_2 με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη. Μια εναλλακτική λύση σε αυτό το πρόβλημα βρίσκεται στον τομέα της χημείας των ημιαγωγών, η οποία συνεπάγεται τη χρήση φιλικών προς το περιβάλλον καταλυτών, μη επικίνδυνων οξειδωτικών μέσων (π.χ. οξυγόνο) και ηλιακής ενέργειας.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος σε παγκόσμια κλίμακα, έχει επιστήσει την προσοχή στις νέες, φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες και διεργασίες. Σε αυτό το πλαίσιο, η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οικοδομική βιομηχανία προσφέρει ελπιδοφόρες προοπτικές.

Η χρήση του TiO_2 σε αντιδράσεις φωτοκατάλυσης αποκτά σήμερα όλο και μεγαλύτερη σημασία και αυτό αντικατοπτρίζεται στον αυξανόμενο αριθμό των δημοσιεύσεων που ασχολούνται με θεωρητικά ζητήματα και πρακτικές εφαρμογές από αυτές τις αντιδράσεις.

Κατά την τελευταία δεκαετία, πολλές μελέτες έχουν γίνει για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων του φωτοκαταλύτη TiO_2 και την εφαρμογή τους στην απορρύπανση του αέρα, στα αυτοκαθαριζόμενα υλικά και στα υλικά με αντιβακτηριακή δράση. Πράγματι, με τον εμπλουτισμό της επιφάνειας των οικοδομικών υλικών με TiO_2 , που είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος φωτοκαταλύτης, επιτυγχάνεται αντιμικροβιακή δράση, αυτοκαθαρισμός και καθαρισμός του αέρα από τους ρύπους του, εξαιτίας των ιδιοτήτων που αποκτούν τα υλικά κατασκευής.

Στην παρούσα διατριβή θα παρουσιαστούν τα φαινόμενα που χαρακτηρίζουν τον ημιαγωγό TiO_2 και προκύπτουν από την έκθεσή του στη UV ακτινοβολία, και θα μελετηθεί η εφαρμογή του σε κατασκευαστικά υλικά.

Ευχαριστίες...

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος» του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, υπό την καθοδήγηση του επίκουρου καθηγητή Ν. Ξεκουκουλωτάκη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επ. καθηγητή κ.Ν.Ξεκουκουλωτάκη για την ανάθεση του θέματος της μεταπτυχιακής μου διατριβής και τις σημαντικές επισημάνσεις του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Διονύσιο Μαντζαβίνο και τη λέκτορα Δανάη Βενιέρη για τη συμμετοχή τους στη τριμελή επιτροπή εξέτασης της διατριβής μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ.....	1
1.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	4
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	6
2. ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (ΤΙΟ₂)	7
2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΤΙΟ ₂	7
2.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ & ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	9
2.3 ΘΕΩΡΙΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ	14
2.3.1 Θεωρία των ζωνών	14
2.3.2 Ημιαγωγοί n και p τύπου.....	17
2.3.3 Διοξείδιο του Τιτανίου (ΤΙΟ ₂). Ένας "καλός" φωτοκαταλύτης.....	19
2.3.4 Φωτοδιέγερση διοξειδίου του τιτανίου.....	21
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	23
3. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΠΟΥ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΡΟΣΠΙΠΤΟΥΣΑ	
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ (PHOTOINDUCED PROCESSES)	25
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	25
3.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ - ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (ΤΙΟ ₂) ΣΤΗ	
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	288
3.3 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΥΤΤΑΡΑ	34
3.4 ΥΔΡΟΦΙΛΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ.....	36
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	40
4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΤΙΟ₂ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	42
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	42
4.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΤΙΟ ₂	44
4.3 ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΑ.....	46
4.3.1 Ποιότητα Αέρα εσωτερικού Χώρου.....	47
4.3.2 Ποιότητα Αέρα Εξωτερικού Χώρου.....	48
4.4 ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΑ (SELF CLEANING) ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	54
4.5 ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΔΡΑΣΗ (SELF DISINFECTING MATERIALS)	58
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	64
5. ΑΝΕΡΧΟΜΕΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	66
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	68
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	69

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Γενικά χαρακτηριστικά του τιτανίου.....	4
Πίνακας 1.2: Φυσικές ιδιότητες του τιτανίου.....	5
Πίνακας 2.1: Σύγκριση ρουτιλίου, ανατάση και βρουκίτη.[6]	12
Πίνακας 2.2 Ενεργειακά χάσματα ημιαγωγών χρησιμοποιούμενοι ως.....	20
Φωτοκαταλύτες.[14].....	20
Πίνακας 3.1: Σύνολο χημικών ενώσεων που έχουν αποδομηθεί από τον ημιαγωγό TiO ₂ . [12]	32
Πίνακας 4.1: Γενική κατάταξη υλικών που περιέχουν TiO ₂ . [4]	44
Πίνακας 4.2 : Ουσίες που φωτοαποδομούνται με καταλύτη TiO ₂ σε αέρια φάση. [5] .	51
Πίνακας 4.3: Αυτοκαθαριζόμενα υλικά που περιέχουν TiO ₂ και οι εφαρμογές τους. [5]	57
Πίνακας 4.4: Παθογόνοι μικροοργανισμοί που αποδομούνται από το TiO ₂ . [5].....	60

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Ο Martin Heinrich Klaproth.....	2
Σχήμα 1.2: Κρυσταλλική ράβδος τιτανίου από την ιωδική διαδικασία.	3
Σχήμα 2.1: TiO ₂ σε μορφή σκόνης	7
Σχήμα 2.2: Η δομή του TiO ₂	9
Σχήμα 2.3: Η κρυσταλλική δομή του ρουτιλίου.....	10
Σχήμα 2.4: Η κρυσταλλική δομή του βρουκίτη	10
Σχήμα 2.5: Η κρυσταλλική δομή του ανατάση	11
Σχήμα 2.6: Η αλλαγή των φάσεων του TiO ₂ σε υψηλές θερμοκρασίες [3].....	12
Σχήμα 2.7: Σχηματισμός της ενιαίας ζώνης ενέργειας στο μεταλλικό πλέγμα.....	14
Σχήμα 2.8: Περίπτωση μετάλλου (Li) με μερικώς συμπληρωμένη ζώνη αγωγιμότητας.	16
Σχήμα 2.9: Ζώνη σθένους και αγωγιμότητας και διάφορα ενεργειακά επίπεδα.....	17
σε αγωγούς και ημιαγωγούς [9].	17
Σχήμα 2.10: Φωτοδιέγερση διοξειδίου του τιτανίου. [18]	22
Σχήμα 3.1 : Διαδικασίες εκπομπής ηλεκτρονίων με το TiO ₂ . [1]	26
Σχήμα 3.2: Αριθμός δημοσιεύσεων σχετικά με το TiO ₂ / TiO ₂ και φωτοκατάλυση κάθε χρόνο. [1].....	26
Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της φωτοκατάλυσης ενός ημιαγωγού (D ρύπος που οξειδώνεται, A οξυγόνο που ανάγεται).....	28
Σχήμα 3.3: Αποχρωματισμός διαλύματος της χρωστικής Reactive Black 5 παρουσία TiO ₂ και φωτός. [13]	33
Σχήμα 3.4 : Τυπική διάταξη φωτοβολταϊκού κυττάρου. [14].....	34
Σχήμα 3.5 : Μηχανισμός παραγωγής ρεύματος από ηλιακή ακτινοβολία μέσω των φωτοβολταϊκών κυττάρων. [14]	35
Σχήμα 3.6: Αλλαγές στην γωνία επαφής της επιφάνειας με το νερό (CA) πάνω σε επιφάνεια TiO ₂ (α) υπό UV ακτινοβολία και (β) στο σκοτάδι. [15].....	37
Σχήμα 3.7: Η επίδραση της προσθήκης πυριτίου στη διατήρηση της υδροφιλικότητας του TiO ₂ . [16].....	37
Σχήμα 3.8: Υδροφιλική επιφάνεια του TiO ₂ . [17]	39
Σχήμα 4.1: Διαδικασία εφαρμογής λεπτού στρώματος TiO ₂ σε κεραμίδι. [2].....	45
Σχήμα 4.2: Μηχανισμός απομάκρυνσης ρύπων με φωτοκατάλυση και χρήση TiO ₂ [4]	47
Σχήμα 4.3: Απεικόνιση της απομάκρυνσης των ρύπων από τα φωτοκαταλυτικά κατασκευαστικά υλικά, σε φυσικό περιβάλλον. [4]	49

ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Σχήμα 4.4: Σύγκριση της ιδιότητας αυτοκαθαρισμού ενός κοινού πλακιδίου (δεξιά) και ενός πλακιδίου ενισχυμένου με TiO_2 (αριστερά).[2]	55
Σχήμα 4.5: Σύγκριση της αντιμικροβιακής ιδιότητας ενός κοινού χρώματος και ενός χρώματος εμπλουτισμένου με φωτοκαταλύτη TiO_2 . [2]	59
Σχήμα 4.6: Σύγκριση της φωτοαποδόμησης των φυκιών ανάμεσα σε δείγματα σκυροδέματος επικαλυμένα με υμένιο TiO_2 και μη.[2].....	62
Σχήμα 4.7 Κατασκευές με φωτοκαταλυτικά υλικά στην Ιαπωνία.[2].....	63
Σχήμα 5.1: Μέθοδος ψύξης των κτιρίων με τη χρήση του φωτοκαταλύτη TiO_2 . [1]...	67
Σχήμα 5.2: Μέθοδος καθαρισμού του εδάφους με τη χρήση του φωτοκαταλύτη TiO_2 . [1]	68

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι μία από τις πιο σημαντικές και ευρέως διαδεδομένες ουσίες που χρησιμοποιούνται σε όλα τα πεδία της φωτοκατάλυσης. Η χρήση του TiO₂ σε αντιδράσεις φωτοκατάλυσης αποκτά σήμερα όλο και μεγαλύτερη σημασία. Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένας ημιαγωγός με μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Μέχρι στιγμής το πιο ενεργό πεδίο του TiO₂ στη φωτοκατάλυση είναι η φωτοαποδόμηση των οργανικών ενώσεων και η οξείδωση τους σε CO₂ και H₂O.

Την τελευταία δεκαετία οι μελέτες στρέφονται προς την χρήση του TiO₂ στην περιβαλλοντική εξυγίανση, και συγκεκριμένα στην αποδόμηση οργανικών ουσιών – ρύπων που υπάρχουν στον αέρα, αλλά και ιών, βακτηρίων, μυκήτων και καρκινικών κυττάρων. Σε αυτό το πλαίσιο, η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε κατασκευαστικά υλικά όπως προϊόντα σκυροδέματος, τσιμέντο, υλικά επίπλωσης, πλακάκια, κεραμίδια, γυαλί και υφάσματα, προσφέρει ελπιδοφόρες προοπτικές.

Ειδικότερα, με τον εμπλουτισμό των οικοδομικών υλικών με TiO₂ επιτυγχάνεται αντιμικροβιακή δράση στο υλικό, αυτο-καθαρισμός του υλικού και καθαρισμός του αέρα από τους ρύπους του, εξαιτίας των ιδιοτήτων που αποκτούν αυτά τα υλικά.

1.1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Το τιτάνιο ανακαλύφθηκε σαν κράμα μετάλλου από τον William Gregor, έναν ερασιτέχνη γεωλόγο, στην Κορνουάλλη, στην Αγγλία το 1791. Ο Gregor παρατήρησε την παρουσία ενός νέου στοιχείου μέσα στον ιλμενίτη, όταν ανακάλυψε μαύρη άμμο σε ένα ρέμα στην κοντινή κοινότητα του Μάνακαν, η οποία ελκύνονταν από μαγνήτη. Η ανάλυση της άμμου καθόρισε την παρουσία δύο μεταλλικών οξειδίων, του οξειδίου του σιδήρου (που εξηγεί την έλξη στο μαγνήτη) και ενός άσπρου μεταλλικού οξειδίου σε ποσοστό 45,25% που δεν μπορούσε να προσδιορίσει. Ο Gregor, αντιλαμβανόμενος ότι το μη αναγνωρισμένο οξείδιο, περιείχε ένα μέταλλο που δεν ταίριαζε με τις ιδιότητες οποιουδήποτε άλλου γνωστού στοιχείου μέχρι τότε, εξέθεσε τα συμπεράσματά του στην «Βασιλική Γεωλογική κοινότητα» της Κορνουάλλης και στο γερμανικό επιστημονικό περιοδικό Annalen Crell.

Περίπου την ίδια περίοδο, ο Franz Joseph Muller, παρήγαγε μια παρόμοια ουσία, την οποία επίσης δεν μπορούσε να προσδιορίσει. Το οξείδιο του τιτανίου (TiO₂) ανακαλύφθηκε πάλι, ανεξάρτητα το 1795 από τον γερμανό φαρμακοποιό Martin Heinrich Klaproth (σχήμα 1.1), σαν ορυκτό στην Ουγγαρία. Ο Klaproth διαπίστωσε ότι εντόπισε ένα νέο στοιχείο και το ονόμασε τιτάνιο από τους τιτάνες, τους γίους της θεάς γης κατά την μυθολογία. Αφού

ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

πληροφορήθηκε για την προηγούμενη ανακάλυψη του Gregor, έλαβε ένα δείγμα από το Μάνακαν και επιβεβαίωσε ότι περιείχε τιτάνιο.



Σχήμα 1.1: Ο Martin Heinrich Klaproth

Οι διαδικασίες που απαιτούνται για να εξαχθεί το τιτάνιο από τα διάφορα μεταλλεύματά του είναι επίπονες και δαπανηρές, δεν είναι δυνατό να αναχθεί με τον κοινό τρόπο, δηλαδή με θέρμανση παρουσία άνθρακα, επειδή αυτός παράγει καρβίδιο του τιτανίου. Καθαρό μεταλλικό τιτάνιο (99.9% καθαρότητα) παράχθηκε αρχικά το 1910 από Matthew A. Hunter θερμαίνοντας TiCl_4 με νάτριο μέσα σε ένα χαλύβδινο δοχείο πίεσεως στους 700–800 °C, έτσι δημιουργήθηκε η μέθοδος Hunter. Το μέταλλο τιτανίου δεν χρησιμοποιήθηκε εκτός εργαστηρίου μέχρι το 1946 όταν ο William Justin Kroll απέδειξε ότι θα μπορούσε να παραχθεί εμπορικά με την αναγωγή του τετραχλωριδίου του τιτανίου με μαγνήσιο, έτσι δημιουργήθηκε η μέθοδος Kroll. Αν και η έρευνα συνεχίζεται για να βρεθούν αποδοτικότερες και λιγότερο δαπανηρές διαδικασίες η διαδικασία Kroll χρησιμοποιείται ακόμα για την εμπορική παραγωγή του τιτανίου.

Τιτάνιο πολύ υψηλής καθαρότητας παράχθηκε σε μικρές ποσότητες όταν οι Anton Eduard van Arkel and Jan Hendrik de Boer ανακάλυψαν την ιωδική (σχήμα 2) μέθοδο το 1925, Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την αντίδραση με ιώδιο και τη μετατροπή των σχηματιζόμενων ατμών πάνω από ένα πυρακτωμένο νημάτιο σε καθαρό μέταλλο.



Σχήμα 1.2: Κρυσταλλική ράβδος τιτανίου από την ιωδική διαδικασία.

Τη δεκαετία του '50 και του '60 η Σοβιετική Ένωση καινοτόμησε χρησιμοποιώντας το τιτάνιο στις στρατιωτικές και τις υποβρύχιες εφαρμογές (Alfa Class and Mike Class), ως τμήμα προγραμμάτων σχετικών με τον ψυχρό πόλεμο. Ξεκινώντας από τις αρχές της δεκαετίας του 1950, το τιτάνιο άρχισε να χρησιμοποιείται εκτενώς για στρατιωτικούς λόγους και κυρίως σε εφαρμογές αεροναυπηγικής, ιδιαίτερα σε υψηλής απόδοσης αεριωθούμενα, αρχίζοντας από τα αεροσκάφη όπως το F100 Super Sabre και Lockheed A-12.

Στις ΗΠΑ, το υπουργείο αμύνης αντιλήφθηκε από νωρίς τη στρατηγική σημασία του μετάλλου και υποστήριξε τις πρώτες προσπάθειες για την εμπορευματοποίησή του. Κατά τη διάρκεια της περιόδου του ψυχρού πολέμου, το τιτάνιο θεωρήθηκε στρατηγικό υλικό από την Αμερικανική κυβέρνηση, και ένα μεγάλο απόθεμα σπογγοειδούς τιτανίου διατηρήθηκε από το Κέντρο Εθνικών Αμυντικών Αποθεμάτων, το οποίο μειώθηκε τελικά το 2005.

Σήμερα, ο μεγαλύτερος παραγωγός σε παγκόσμιο επίπεδο, η ρωσική εταιρία VSMPO-Avisma, υπολογίζεται ότι κατέχει περίπου το 29% του μεριδίου της παγκόσμιας αγοράς. Το 2006, το πρακτορείο αμύνης των Η.Π.Α. βράβευσε με 5.7 εκατομμύρια δολάρια μια κοινοπραξία δύο επιχειρήσεων για να αναπτύξουν μια νέα διαδικασία για την παραγωγή μεταλλικής σκόνης τιτανίου. Υπό συνθήκες θερμότητας και πίεσης, η σκόνη μπορεί να δημιουργήσει ισχυρά και ελαφριά στοιχεία, τα οποία χρησιμοποιούνται σε μια γκάμα εφαρμογών που περιλαμβάνει επενδύσεις τεθωρακισμένων, αεροδιαστημικά εξαρτήματα, μέσα μεταφοράς.

ΤΟ ΤΙΟ₂ ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Συνοψίζοντας, το τιτάνιο μπορεί να θεωρηθεί σχετικά νέο υλικό για την εφαρμοσμένη μηχανική. Ανακαλύφθηκε πολύ αργότερα από τα υπόλοιπα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα μέταλλα, ενώ η εμπορική του εφαρμογή αρχίζει προς το τέλος του 1940 όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.[1],[2]

1.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Το τιτάνιο είναι ένα γυαλιστερό μέταλλο, με χρώμα άσπρο-αργυροειδές. Στον περιοδικό πίνακα συμβολίζεται με Ti και έχει ατομικό αριθμό 22 (πίνακας 1.1). Είναι ελαφρύ και ταυτοχρόνως ισχυρό μέταλλο με χαμηλή πυκνότητα, και αναγνωρίζεται για τη σχέση δύναμης έναντι του βάρους του. Όταν είναι καθαρό, είναι αρκετά όλκιμο.

Πίνακας 1.1: Γενικά χαρακτηριστικά του τιτανίου

ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	
ΌΝΟΜΑ, ΣΥΜΒΟΛΟ, ΑΤΟΜΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ	ΤΙΤΑΝΙΟ, Ti, 22
ΧΗΜΙΚΗ ΣΕΙΡΑ	ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΛΛΟ
ΟΜΑΔΑ, ΠΕΡΙΟΔΟΣ, ΤΜΗΜΑ	4, 4, d
ΕΜΦΑΝΙΣΗ	 ΑΣΠΡΟ – ΑΡΓΥΡΟ ΧΡΩΜΑ
ΑΤΟΜΙΚΟ ΒΑΡΟΣ	47,867 g mol ⁻¹
ΔΙΑΤΑΞΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	[Ar] 3d ² 4s ²
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ ΑΝΑ ΚΥΨΕΛΙΔΑ	2, 8, 10, 2

Το σχετικά υψηλό σημείο τήξης, πάνω από 1649 °C, το καθιστά χρήσιμο ως πυρίμαχο μέταλλο. Οι εμπορικές κατηγορίες του τιτανίου, οι οποίες έχουν καθαρότητα σε ποσοστό 99,2 %, παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στην επιμήκυνση που φτάνει περίπου στα 63000 psi, αντοχή που ισοδυναμεί με αυτή των κραμάτων του χάλυβα. Επίσης, το τιτάνιο είναι 60% βαρύτερο από το αλουμίνιο, αλλά δύο φορές πιο ισχυρό απ' το σύνηθες χρησιμοποιημένο κράμα αλουμινίου 6061-T6. Ορισμένα κράματα τιτανίου παρουσιάζουν αντοχή στην επιμήκυνση που ξεπερνά τα 200.000 psi (1,4 GPa). Παρ' όλα αυτά, το τιτάνιο

ΤΟ ΤΙΟ₂ ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

χάνει την αντοχή του όταν θερμανθεί πάνω από τους 430 °C οι κυριότερες ιδιότητες του τιτανίου φαίνονται στον παρακάτω πίνακας 1.2.

Πίνακας 1.2: Φυσικές ιδιότητες του τιτανίου

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
ΦΑΣΗ	ΣΤΕΡΕΟ
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	4.506 g·cm⁻³
ΠΙΕΣΗ ΥΓΡΟΥ ΣΕ m.p.	4.11 g·cm⁻³
ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ	1941 K (1668 °C, 3034 °F)
ΣΗΜΕΙΟ ΒΡΑΣΜΟΥ	3560 K (3287 °C, 5949 °F)
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΤΗΞΗΣ	14.15 kJ·mol⁻¹
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΕΞΑΤΜΙΣΗΣ	425 kJ·mol⁻¹
ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ	(25 °C) 25.060 J·mol⁻¹·K⁻¹

Η πιο σημαντική χημική ιδιότητα του τιτανίου είναι η άριστη αντίστασή του στη διάβρωση. Είναι σχεδόν τόσο ανθεκτικό όσο ο λευκόχρυσος, αντιστέκεται στην οξειδωση από υγρά και αέρια χλωρίου, αλλά και στην οξειδωση που προκαλεί το θαλασσινό νερό. Το καθαρό τιτάνιο δεν είναι διαλυτό στο νερό αλλά είναι διαλυτό σε συγκέντρωση οξέων.

Εκτεθειμένες επιφάνειες τιτανίου σχηματίζουν ένα παθητικό επίστρωμα οξειδίων. Αυτό το επίστρωμα οξειδίων κυρίως σχηματίζεται όταν εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες αέρα και λειτουργεί σαν προστατευτικό στρώμα για την υπόλοιπη μάζα του τιτανίου απέναντι στη διάβρωση, αλλά και σε θερμοκρασίες δωματίου βοηθάει στην αντίστασή του στο φαινόμενο της αμαύρωσης. Όταν διαμορφώνεται αρχικά αυτό το προστατευτικό στρώμα έχει πάχος μόνο 1 - 2 nm αλλά συνεχίζει να αυξάνεται αργά, και το πάχος του φτάνει τα 25 nm, σε τέσσερα έτη. Ακόμα το τιτάνιο δεν αντιδρά με το αλκάλιο και με τα περισσότερα οξέα.

Το τιτάνιο όταν καίγεται στον αέρα και σε θερμοκρασία 610 °C ή υψηλότερη, παράγεται το διοξείδιο του τιτανίου. Είναι επίσης ένα από τα λίγα στοιχεία που καίγεται σε καθαρό αέριο αζώτου, στους 800 °C παράγοντας νιτρίδιο του τιτανίου, το οποίο προκαλεί

ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

θραύση. Επίσης, είναι ανθεκτικό στην αραίωση με θειικό και υδροχλωρικό οξύ, μαζί με αέριο χλωρίου, χλωρίδια, και πολλά οργανικά οξέα. Είναι παραμαγνητικό αφού έλκεται αμυδρά από μαγνήτη και παρουσιάζει αρκετά χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα.[1],[2]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry, 32, (2004), 33-177

[2] <http://el.wikipedia.org/>

2. ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO₂)

2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ TiO₂

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂), ανήκει στην οικογένεια των μεταβατικών οξειδίων. Στις αρχές του 20ου αιώνα, η βιομηχανική παραγωγή άρχισε να αντικαθιστά με διοξείδιο του τιτανίου τα τοξικά οξείδια του μολύβδου που χρησιμοποιούνταν ως χρωστικές για λευκό χρώμα. Επί του παρόντος, η ετήσια παραγωγή του TiO₂ υπερβαίνει τους 4 εκατομμύρια τόνους. Χρησιμοποιείται ως μια λευκή χρωστική ουσία (51% της συνολικής παραγωγής), πλαστικά (19%), και το χαρτί (17%), οι οποίες αντιπροσωπεύουν τους σημαντικότερους τομείς τελικής χρήσης του TiO₂.

Η κατανάλωση του TiO₂ ως χρωστική ουσία αυξήθηκε τα τελευταία χρόνια σε μια σειρά τομείς ήσσονος σημασίας όπως η κλωστοϋφαντουργία, τα τρόφιμα (έχει εγκριθεί στα τρόφιμα ως χρωστική τροφίμων (E-171) βάσει της νομοθεσίας της ΕΕ σχετικά με την ασφάλεια των πρόσθετων στα τρόφιμα), τα δερμάτινα, η παρασκευή φαρμακευτικών σκευασμάτων (επιχρίσματα δισκίων, οδοντόκρεμες, απορροφητή υπεριώδους ακτινοβολίας UV σε αντηλιακές κρέμες με υψηλό δείκτη προστασίας και άλλα καλλυντικά προϊόντα), και χρωστικές ουσίες (μείγματα οξειδίων όπως ZnTiO₃, ZrTiO₄, κλπ).



Σχήμα 2.1: TiO₂ σε μορφή σκόνης

Από το 1950, καθαρά οξείδια, μείγματα οξειδίων και υαλοκεραμικά χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες για πυρηνικές, οπτικές και μαγνητικές εφαρμογές. Σήμερα ο όρος κεραμικό συμπεριλαμβάνει ένα πολύ μεγαλύτερο πλήθος υλικών. Έτσι εκτός από τα παραδοσιακά

ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

κεραμικά που κατασκευάζονται με βάση τον άργιλο ως πρώτη ύλη, διάφορα ορυκτά και πετρώματα, γυαλιά, οξειδία, καρβίδια, νιτρίδια, βορίδια, το τσιμέντο, το σκυρόδεμα και ανθρακούχα υλικά χαρακτηρίζονται επίσης ως κεραμικά. Ως φυσικό επακόλουθο είναι και η χρήση των κεραμικών στην εποχή μας να μην περιορίζεται πια στην παραδοσιακή περιοχή της οικοδομικής ή των καταναλωτικών αγαθών, αλλά επεκτείνεται και σε τομείς όπως η ηλεκτροτεχνία, η βιοιατρική, οι μηχανολογικές κατασκευές κ.α. [1].

Τα υλικά αυτά είναι χαρακτηριστικοί μονωτές της μετάδοσης του ηλεκτρικού ρεύματος και της θερμότητας και είναι πιο ανθεκτικά από τα μέταλλα και τα πολυμερή σε υψηλές θερμοκρασίες και δριμύ περιβάλλον.

Το οξείδιο του τιτανίου ανήκει στην κατηγορία των κεραμικών και συγκεκριμένα στα κεραμικά οξείδια. Ένα κεραμικό οξείδιο ονομάζεται έτσι καθώς περιέχει μια σημαντική ποσότητα οξυγόνου ως βασικό συστατικό. Μπορούμε να έχουμε οξείδιο αποτελούμενο από δύο στοιχεία, τριπλά οξείδια καθώς και πιο πολύπλοκα οξείδια.

Το TiO_2 ανήκει στα ιοντικά ή ετεροπολικά κεραμικά και είναι ημιαγωγός. Πρόκειται για ενώσεις μετάλλου με αμέταλλο. Το μέταλλο και το αμέταλλο φέρουν ανόμοια ηλεκτρικά φορτία, μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται ηλεκτροστατική έλξη, η οποία και συνεισφέρει κατά το μεγαλύτερο μέρος στο δεσμό του κεραμικού. Η σταθερότερη δομή συναντάται σε πυκνότερης διάταξης ιόντα, δηλαδή σε διάταξη τέτοια ώστε τα θετικά ιόντα να βρίσκονται πλησιέστερα σε αρνητικά και έτσι οι εξασκούμενες μεταξύ τους ηλεκτροστατικές έλξεις να δημιουργούν σταθερές κρυσταλλικές δομές.

Το διοξείδιο του τιτανίου μπορεί να παραχθεί είτε από θειικό άλας είτε από το χλώριο. Στην πρώτη διαδικασία, το ορυκτό και στην προκειμένη περίπτωση ο ιλμενίτης μετατρέπεται σε σίδηρο και θειικό τιτάνιο από την αντίδραση με θειικό οξύ. Το υδροξείδιο του τιτανίου καθιζάνει με υδρόλυση, φιλτράρεται και θερμαίνεται τους $900\text{ }^\circ\text{C}$. Η υδρόλυση από μόνη της δίνει μόνο τη μορφή της ανατάσης για αποτέφρωση.

Για να αποκτηθεί μία από τις τρεις κρυσταλλικές δομές του TiO_2 , όπως είναι το ρουτίλιο, κρύσταλλοι που παράγονται από αλκαλική υδρόλυση του τετραχλωριούχου τιτανίου, προστίθενται κατά το στάδιο της υδρόλυσης. Αυτή η διαδικασία με το θειικό παράγει μια σημαντική ποσότητα αποβλήτων θειούχου σιδήρου και υποβαθμισμένης ποιότητας TiO_2 , αν και στις μέρες μας η ποιότητα έχει βελτιωθεί σημαντικά. Ως εκ τούτου, η διαδικασία με το χλώριο έχει πλέον καταστεί η κυρίαρχη μέθοδος. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιεί ρουτίλιο, το οποίο είτε βρίσκεται από ανασκαφή είτε παράγεται σε ακατέργαστη μορφή από τον ιλμενίτη.

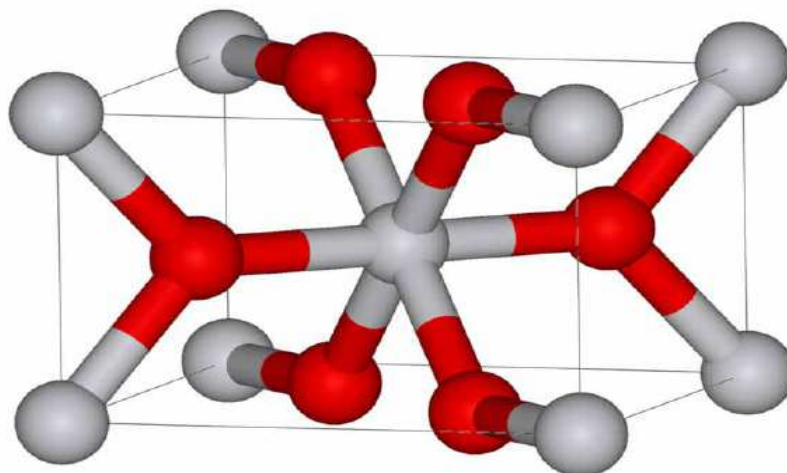
2.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ & ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η κρυσταλλική δομή του οξειδίου του τιτανίου είναι τύπου $AmXp$. Εάν τα φορτία ανιόντων και κατιόντων δεν είναι ίδια, μια ένωση μπορεί να υπάρχει με τον γενικό τύπο $AmXp$, όπου m ή/ και $p \neq 1$.

Υπάρχουν τρεις τύποι κρυσταλλικών δομών στο φυσικό TiO_2 :

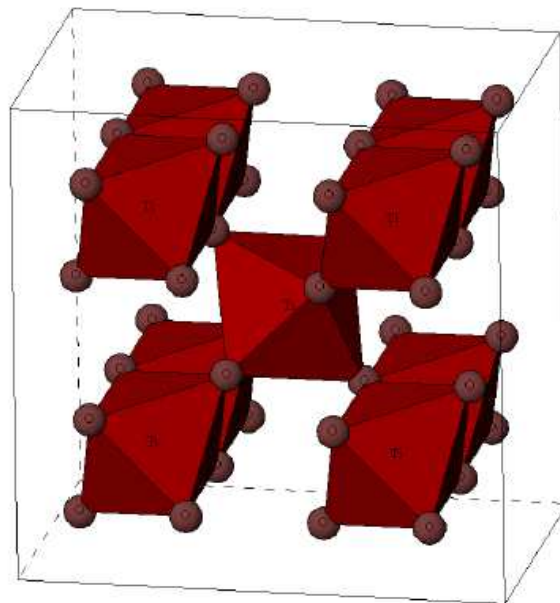
- Ανατάση (anatase type): είναι περισσότερο σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Ρουτίλιο (rutile type): είναι σταθερό σε πιο υψηλές θερμοκρασίες για αυτό το λόγο μερικές φορές βρίσκεται σε πυριγενείς βράχους.
- Μπρουκίτης (brookite type): υπάρχει μόνο σε ορυκτά [2].

Στο σχήμα 2.2, φαίνεται η δομή του TiO_2 . Οι σφαίρες με γκρι χρώμα απεικονίζουν τα άτομα του τιτανίου, ενώ οι σφαίρες με κόκκινο χρώμα τα άτομα του οξυγόνου.

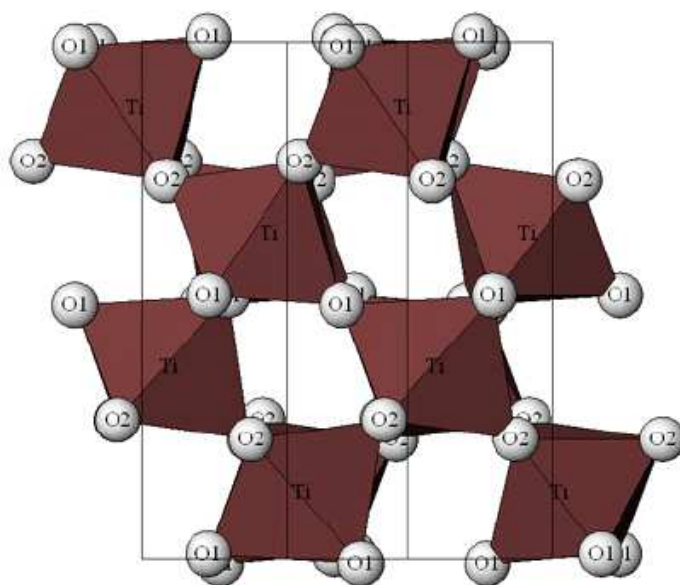


Σχήμα 2.2: Η δομή του TiO_2

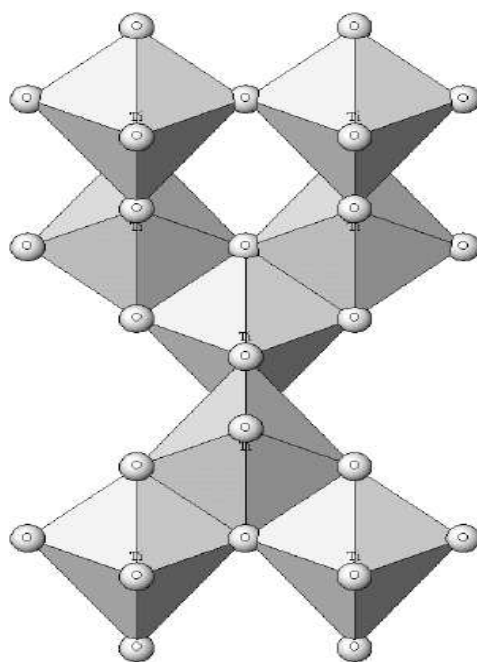
Στο ρουτίλιο, ο αριθμός προσαρμογής για το Ti^{+4} είναι 6 με σθένος +4, που οδηγεί σε ένα δεσμό με δύναμη $2/3^{ov}$ και απαιτεί τριπλάσια προσαρμογή του Ti^{+4} γύρω από κάθε ιόν οξυγόνου. Η δομή αυτή είναι πιο πολύπλοκη από όλες τις υπόλοιπες. Τα κατιόντα γεμίζουν μόνο τις μισές από τις διαθέσιμες θέσεις του οκτάεδρου και η κλειστή διάταξη των ιόντων οξυγόνου γύρω από τις συμπληρωμένες θέσεις κατιόντων οδηγεί σε αλλοίωση του πλέγματος των κλειστών διατάξεων κοντινών ανιόντων.



Σχήμα 2.3: Η κρυσταλλική δομή του ρουτιλίου



Σχήμα 2.4: Η κρυσταλλική δομή του μπρουκίτη



Σχήμα 2.5: Η κρυσταλλική δομή της ανατάσης

Το ρουτίλιο είναι η πιο κοινή και η πιο γνωστή από τις τρεις δομές, ενώ η ανατάση είναι η πιο σπάνια. Η ανατάση χρησιμοποιείται ευρέως στην εργαστηριακή έρευνα . Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, πάνω από 800°C (915°C περίπου), σύμφωνα με την αντίδραση 2.1, η κρυσταλλική δομή της ανατάσης μετατρέπεται σε ρουτίλιο (σχήμα 2.6). Η ανατάση έχει πολλές ίδιες ή περίπου ίδιες ιδιότητες με το ρουτίλιο, όπως γυαλάδα (luster), σκληρότητα και πυκνότητα. Παρόλα αυτά και εξαιτίας των διαφορών στη δομή τους η ανατάση και το ρουτίλιο διαφέρουν ελαφρά στις κρυσταλλικές τους παραμέτρους.[4]

Η δομή του μπρουκίτη, είναι περισσότερο σύνθετη, έχει μεγαλύτερο όγκο κυψελίδας και μικρότερη πυκνότητα, από ότι οι άλλες δύο ενώ ανήκει στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα.

Και οι τρεις φάσεις έχουν μελετηθεί για τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες. Η διαφορά για τις τρεις διαφορετικές δομές, μπορεί να αποδοθεί στις διαφορετικές πιέσεις και θερμοκρασίες κατά το σχηματισμό τους. Οι φάσεις της ανατάσης και του ρουτιλίου μπορούν να περιέλθουν στη φάση του μπρουκίτη, κάτω από υψηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, για την ανατάση η θερμοκρασία αυτή είναι γύρω στους 750 °C και για το ρουτίλιο γύρω στους 915 °C (σχήμα 2.6).[5]

Η ανατάση αλλά και το ρουτίλιο έχουν τετραγωνική συμμετρία (4/m 2/m 2/m), αν και έχουν διαφορετική δομή. [4]



Σχήμα 2.6: Η αλλαγή των φάσεων του TiO₂ σε υψηλές θερμοκρασίες [3]

Στο ρουτίλιο η δομή βασίζεται σε οκτάεδρα οξειδίου του τιτανίου όπου δύο πλευρές του κάθε οκταέδρου μοιράζονται με άλλα οκτάεδρα και σχηματίζουν αλυσίδες. Οι αλυσίδες αυτές «τακτοποιούνται» σε μια τεταρτοταγή συμμετρία. Στην ανατάση, τα οκτάεδρα μοιράζονται τέσσερις πλευρές και ως εκ τούτου τον 4ης τάξης άξονα.

Οι κρύσταλλοι της ανατάσης ξεχωρίζουν και έτσι δεν μπορούν να μπερδευτούν εύκολα με καμία άλλη φάση. Διαμορφώνουν οκτώ τετραγωνικές διπυραμίδες που καταλήγουν σε αιχμηρά επιμηκυμένα σημεία. Η επιμήκυνση αυτή κάνει τη μορφή αυτή του κρυστάλλου να ξεχωρίζει από άλλα οκτάεδρα κρύσταλλα, αλλά και πάλι υπάρχει σχετική ομοιότητα.

Στον πίνακα 2.1 αναφέρονται όλες οι σημαντικές ιδιότητες για καθένα από τους τρεις τύπους κρυσταλλικής δομής του TiO₂, ώστε να μπορέσουμε να τους συγκρίνουμε.

Πίνακας 2.1: Σύγκριση ρουτίλιου, ανατάσης και μπρουκίτη.[6]

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΡΟΥΤΙΛΙΟ	ΑΝΑΤΑΣΗ	ΜΠΡΟΥΚΙΤΗΣ
κρυσταλλική μορφή	τετραγωνικό σύστημα	τετραγωνικό σύστημα	ορθορομβικό σύστημα
σταθερά πλέγματος a	4,594Å ²	3,785Å	9,184Å
σταθερά πλέγματος b	-	-	5,447Å
σταθερά πλέγματος c	2,958Å	9,514Å	5,145Å
συγκεκριμένη πυκνότητα	4,2g.cm ⁻³	3,9g.cm ⁻³	4,1g.cm ⁻³
δείκτης διάθλασης	2,71	2,52	
σκληρότητα	6.0-7.0	5.5-6.0	5.5-6.0
διηλεκτρική σταθερά	114	31	78
σημείο τήξεως	1858°C	γίνεται ρουτίλιο σε υψηλή T	

ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Το TiO_2 χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές γιατί:

- Είναι αδρανές
- Δεν είναι τοξικό
- Είναι ανθεκτικό σε διάβρωση (χημική σταθερότητα)
- Απαιτεί λιγότερη μετέπειτα επεξεργασία και αυτό το κάνει λιγότερο ακριβό
- Παραμένει σταθερό κάτω από υψηλές συνθήκες πίεσης
- Υπάρχουν αρκετά αποθέματα οπότε δεν τίθεται θέμα εξάντλησης για πολλά ακόμη χρόνια
- Είναι φιλικό στο περιβάλλον και στον άνθρωπο
- Παρουσιάζει υψηλή ικανότητα διάθλασης του φωτός, γι αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ως αντι-ανακλαστική επίστρωση σε ηλιακά κελιά (φωτοβολταικά συστήματα) πυριτίου και σε άλλες οπτικές συσκευές
- Είναι αισθητήρας αερίων λόγω της εξάρτησης της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας και της σύστασης του περιβάλλοντος αέρα. Ειδικά, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του οξυγόνου (O_2) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε υψηλές θερμοκρασίες ($> 600^\circ\text{C}$), και ταυτόχρονα τον προσδιορισμό των CO/O_2 και CO/CH_4 [7],[8]

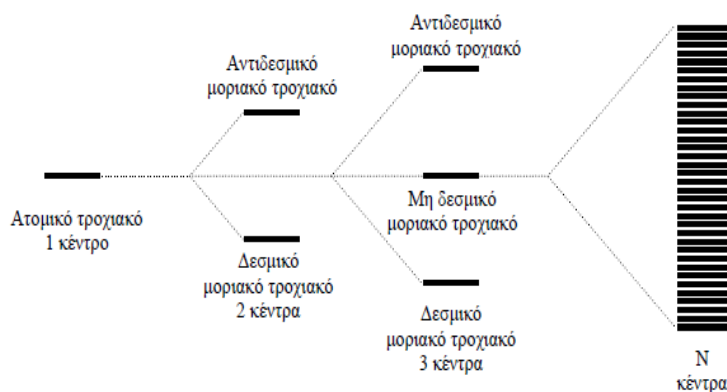
2.3 ΘΕΩΡΙΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ

2.3.1 Θεωρία των ζωνών

Εάν υποθέσουμε ότι έχουμε ένα άτομο τελείως απομονωμένο, τότε έχουμε ένα σύστημα που αποτελείται από έναν πυρήνα και ατομικά τροχιακά.

Έστω ότι δυο άτομα συνέρχονται και σχηματίζουν ένα σύστημα με μορφή μορίου. Τότε το μόριο που θα σχηματιστεί θα έχει δυο πυρήνες στους οποίους σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, τα τροχιακά στα οποία θα αναφέρεται ο σχηματισμός του μορίου θα ανήκουν σε δυο κέντρα. Τα τροχιακά αυτά θα είναι δυο, το ένα δεσμικό και το άλλο αντιδεσμικό. Συνεπώς θα έχουμε σύστημα τροχιακών δυο κέντρων. Στην περίπτωση τριών ατόμων για το σχηματισμό μορίου, μέσω της ίδιας λογικής θα έχουμε το σχηματισμό ενός συστήματος τριών κέντρων με τα αντίστοιχα τροχιακά που θα είναι το δεσμικό, το αντιδεσμικό και το μη δεσμικό. Γενικά εάν έχουμε N ηλεκτροθετικά άτομα που συνέρχονται για το σχηματισμό δεσμών έχουμε σύστημα N κέντρων όπου θα υπάρξουν N τροχιακά τα οποία θα τοποθετούνται το ένα κοντά στο άλλο αλληλεπικαλυπτόμενα και θα σχηματίζουν μια ζώνη όπως απεικονίζεται στο σχήμα 2.7 [9,10].

Αφού σχηματιστούν οι ζώνες και δημιουργηθούν τα συστήματα ατόμων για το σχηματισμό μεταλλικού δεσμού στην στερεά κατάσταση, θα πρέπει να τοποθετηθούν τα ηλεκτρόνια στα μοριακά τροχιακά.



Σχήμα 2.7: Σχηματισμός της ενιαίας ζώνης ενέργειας στο μεταλλικό πλέγμα.

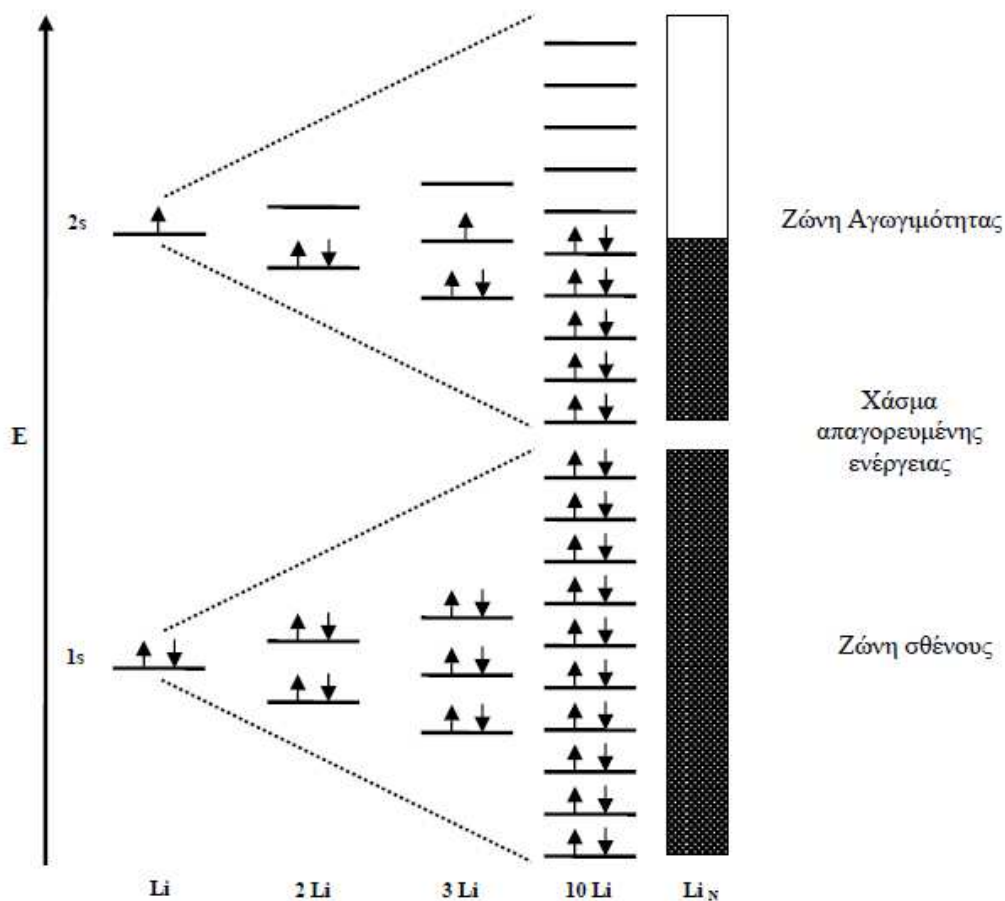
ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Εάν το πλήθος των ηλεκτρονίων είναι αρκετό ώστε να γεμίσει η ζώνη από ηλεκτρόνια τότε η ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους.

Εάν αντίθετα το πλήθος των ηλεκτρονίων που προστίθεται για την πλήρωση της ζώνης, δεν επαρκεί για το σκοπό αυτό, τότε η ζώνη φέρεται ως μερικώς συμπληρωμένη και ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας, όπως φαίνεται στο παράδειγμα του μεταλλικού λιθίου (Li) στο σχήμα 2.8.

Μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας στο μεταλλικό Li υφίσταται ένα ενεργειακό κενό το οποίο ονομάζεται χάσμα απαγορευμένης ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταβούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του Li, μέσω απλών θερμικών διαδικασιών, όμως μπορούν να κινηθούν στη ζώνη αγωγιμότητας του Li, με αποτέλεσμα το Li να είναι ηλεκτροαγώγιμο υλικό. Σε ορισμένες περιπτώσεις ηλεκτροαγώγιμων υλικών (μετάλλων) είναι δυνατόν να είναι άδεια η ζώνη αγωγιμότητας χωρίς όμως να υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας [9].

Το εύρος του ενεργειακού χάσματος είναι η αιτία διαχωρισμού των στερεών σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Οι μονωτές έχουν ενεργειακό χάσμα (E_g) μεγαλύτερο των 4 eV όπως για παράδειγμα το διαμάντι, όπου $E_g = 5.3$ eV, εξηγώντας έτσι γιατί οι μονωτές παρουσιάζουν αμελητέα συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην επάνω ζώνη.



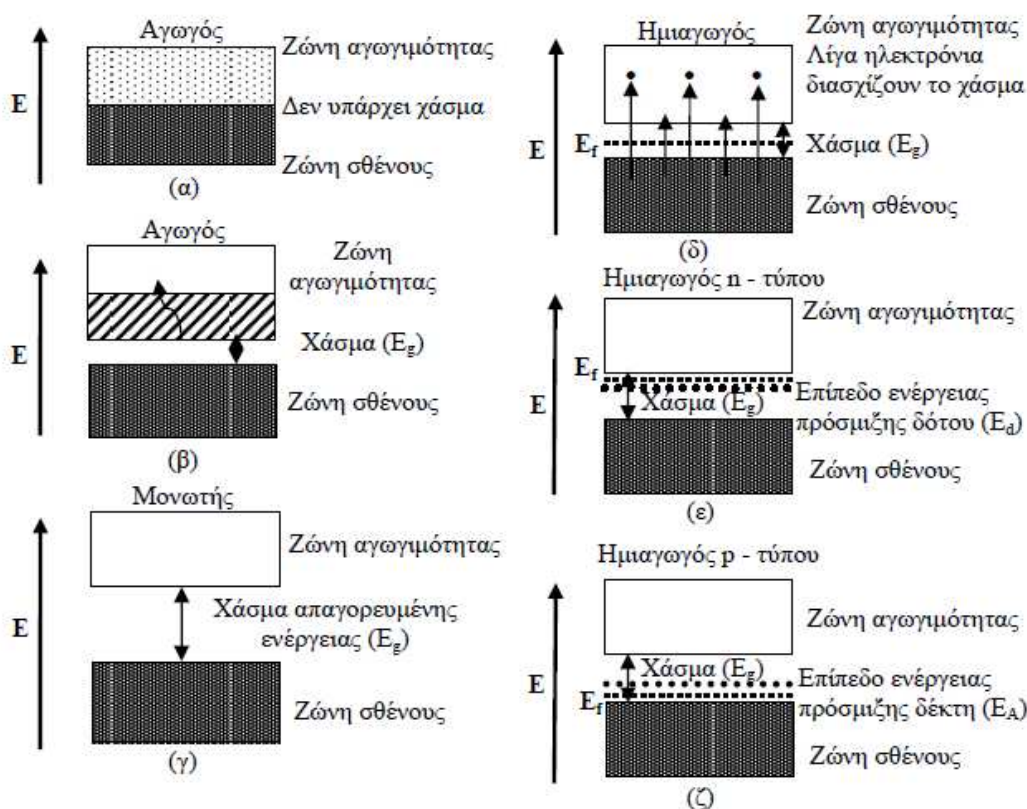
Σχήμα 2.8: Περίπτωση μετάλλου (Li) με μερικώς συμπληρωμένη ζώνη αγωγιμότητας.

Σε υλικά που χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί, το ενεργειακό χάσμα έχει ενδιάμεση τιμή και συνήθως εκτείνεται σε λιγότερο από 4 eV και η πυκνότητα ηλεκτρονίων στην επάνω ζώνη (ή των οπών στη χαμηλότερη) είναι συνήθως μικρότερη από 10^{20} cm^{-3} . Η διάκριση αυτή των στερεών απεικονίζεται στο σχήμα 2.9.[11]

2.3.2 Ημιαγωγοί n και p τύπου

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε δύο είδη: (α) ενδογενείς ημιαγωγοί (intrinsic semiconductors) όπως Si, Ge, CuO κ.ά. και (β) εξωγενείς ημιαγωγοί (extrinsic semiconductors) όπως ZnO, NiO και TiO_2 . Η διαφορά στους τύπους των ημιαγωγών οφείλεται στα παρακάτω γνωρίσματα.

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς το χάσμα απαγορευμένης ενέργειας (E_g) μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας είναι σχετικά μικρό. Με αύξηση της θερμοκρασίας ηλεκτρόνια (e^-) μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα μικρή αύξηση της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία και δημιουργία κενών θέσεων (οπών, h^+) στη ζώνη σθένους. Σε ένα καθαρό κρύσταλλο ενδογενή ημιαγωγού, όπως είναι φυσικό, ο αριθμός των ενδογενών παραγόμενων ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των οπών. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ενδογενείς ημιαγωγοί γίνονται μονωτές. [12]



Σχήμα 2.9: Ζώνη σθένους και αγωγιμότητας και διάφορα ενεργειακά επίπεδα σε αγωγούς και ημιαγωγούς [9].

ΤΟ ΤΙΟ₂ ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενδογενή ημιαγωγού είναι το Si. Ελάχιστες προσμίξεις άλλων στοιχείων (συνήθως φωσφόρου P) σε έναν ενδογενή ημιαγωγό μπορούν να αυξήσουν την αγωγιμότητα του ημιαγωγού.

Στους εξωγενείς ημιαγωγούς η αγωγιμότητα παράγεται από εξωγενή αίτια π.χ. από την προσθήκη προσμίξεων σε ένα μονωτή. Τα ίχνη των προσμίξεων ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του μονωτή. Ανάλογα με το είδος του στοιχείου που προστίθεται ως πρόσμιξη, οι εξωγενείς ημιαγωγοί διακρίνονται σε δύο τύπους, στους ημιαγωγούς n-τύπου και στους ημιαγωγούς p-τύπου (σχήμα 2.9) .[9].

Για παράδειγμα, στο στοιχείο του Si κάθε άτομο συνδέεται με τα γειτονικά του με τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς. Όταν προστεθεί σε ίχνη στα παραπάνω στοιχεία ένα στοιχείο της V ομάδας του Περιοδικού Συστήματος, το στοιχείο αυτό εισέρχεται στο πλέγμα του Si χωρίς να διαταράξει αισθητά τόσο τις ενδοατομικές αποστάσεις όσο και τη γεωμετρία και γενικά τους δεσμούς του πλέγματος κάθε ατόμου Si. Επειδή τα άτομα της V ομάδας του Περιοδικού Συστήματος έχουν ηλεκτρονιακή απεικόνιση $ns^2 np^3$ στην στοιβάδα σθένους, δηλαδή πέντε ηλεκτρονίων αντί τεσσάρων, που απαιτούνται για την δημιουργία τεσσάρων ομοιοπολικών δεσμών, απομένει ένα ηλεκτρόνιο σε περίσσεια σε κάθε προστιθέμενο άτομο, μετά την διευθέτηση του πλέγματος.

Τα ηλεκτρόνια αυτά που βρίσκονται σε περίσσεια, τοποθετούνται στο σύνολο τους λίγο χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του μονωτή ή του ημιαγωγού και σχηματίζουν μια στενή ζώνη που ονομάζεται επίπεδο δότου ή στάθμη δότου (donor level). Ο μονωτής ή ημιαγωγός μικρής αγωγιμότητας γίνεται ημιαγωγός καλής αγωγιμότητας διότι τα ηλεκτρόνια αυτά μεταβαίνουν εύκολα, με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, στη ζώνη αγωγιμότητας. Επειδή η αγωγιμότητα αυτή οφείλεται στην παρουσία ηλεκτρονίων, δηλαδή στην περίσσεια αρνητικών (negative) φορτίων στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, ονομάζεται ημιαγωγός n τύπου (σχήμα 2.9. ε). Συνήθως οι προσμίξεις για την παραγωγή καλού ημιαγωγού είναι συγκέντρωσης της τάξεως 100 – 1000 ppm.

Εάν στο Si προστεθεί στοιχείο της III ομάδας του Περιοδικού Συστήματος, π.χ. B ή Al με ηλεκτρονιακή απεικόνιση $ns^2 np^1$ προκύπτει ημιαγωγός p-τύπου. Λόγω των τριών ηλεκτρονίων η πρόσμιξη μπορεί να σχηματίσει τρεις μόνο δεσμούς με τα γειτονικά άτομα Si. Έτσι σε κάθε άτομο προσμίξεως υπάρχει έλλειμμα ηλεκτρονίων και συνεπώς υπάρχουν άδειες ζώνες που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια.

Οι ζώνες αυτές αποτελούν το επίπεδο του δέκτη (acceptor level) και βρίσκονται συνήθως κοντά στη ζώνη σθένους του μονωτή ή του ημιαγωγού μικρής αγωγιμότητας που δέχεται την

πρόσμιξη όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9 ζ. Έτσι τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του μονωτή ή του ημιαγωγού μικρής αγωγιμότητας μεταπηδούν, με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, στο επίπεδο δέκτη όπου υπάρχει κενό ηλεκτρονίων για να τα δεχτεί. Με τη μεταπήδηση αυτή σχηματίζονται κενές θετικές οπές στη ζώνη σθένους του μονωτή ή του ημιαγωγού που δέχεται την πρόσμιξη. Μετακίνηση των θετικών φορτίων στη ζώνη σθένους επιφέρει τη δημιουργία ρεύματος και σημαντικής αγωγιμότητας. Εξαιτίας της δημιουργίας ηλεκτρικού ρεύματος μέσω θετικών φορτίων που κινούνται στο πλέγμα οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ημιαγωγοί p-τύπου από το αρχικό της λέξης positive.

Εάν ένας ημιαγωγός είναι n-τύπου, τότε η ενεργειακή στάθμη Fermi τοποθετείται κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας και ακριβώς επάνω από την ενεργειακή στάθμη του δότη, ενώ αντίστοιχα εάν είναι p-τύπου η στάθμη Fermi μετατοπίζεται προς τη ζώνη σθένους όπου σε χαμηλές θερμοκρασίες βρίσκεται στο μέσο της απόστασης της στάθμης του δέκτη από τη ζώνη σθένους (σχήμα 2.9).

Οι βασικές διαφορές μεταξύ ενδογενών και εξωγενών ημιαγωγών, εντοπίζονται στο ενεργειακό τους χάσμα και στο μηχανισμό παραγωγής ευκίνητων φορέων φορτίου. Η αγωγιμότητα των ενδογενών ημιαγωγών, λόγω του μικρού ενεργειακού τους χάσματος ($E_g \leq 1,2$ eV), οφείλεται μόνο στη θερμική τους διέγερση και εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Το μικρό ενεργειακό χάσμα ευνοεί τη ταχύτατη επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής με αποτέλεσμα τη θερμική αποδιέγερση του ημιαγωγού. Αντίθετα στους εξωγενείς ημιαγωγούς με σημαντικά μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα η αγωγιμότητα τους οφείλεται σε απορρόφηση φωτός (φωτοαγωγιμότητα) ενέργειας μεγαλύτερης του ενεργειακού του χάσματος. Ταυτόχρονα η περίσσεια φορέων φορτίου, κυρίως ηλεκτρονίων στους n-τύπου ημιαγωγούς, και το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα μειώνει την πιθανότητα επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής. Εξάλλου λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος, με τη φωτοδιέγερση, δημιουργούνται ηλεκτρόνια με υψηλό δυναμικό που τελικά οδηγούν σε φωτοχημικές αντιδράσεις. Για το λόγο αυτό οι εξωγενείς ημιαγωγοί n-τύπου είναι οι καλύτεροι φωτοκαταλύτες, π.χ. **TiO₂** .[9],[10],[11]

2.3.3 Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO₂). Ένας “καλός” φωτοκαταλύτης

Η απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την επιλογή του ημιαγωγού. Έτσι λοιπόν για ένα αποδοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα απαιτείται η πλήρωση των παρακάτω προϋποθέσεων για τον ημιαγωγό [13]:

(α) Υψηλή απόδοση στην ενεργειακή μετατροπή (καλή συμφωνία μεταξύ ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και του ηλιακού φάσματος).

Πίνακας 2.2 Ενεργειακά χάσματα ημιαγωγών χρησιμοποιούμενοι ως Φωτοκαταλύτες.[14]

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)
Si	1.1	SiC	3.0
WSe ₂	1.2	TiO ₂ (ρουτήλιο)	3.02
GaAs	1.4	Fe ₂ O ₃	3.1
CdSe	1.7	TiO ₂ (ανατάσης)	3.23
α-Fe ₂ O ₃	2.2	ZnO	3.2
CdS	2.4	SrTiO ₃	3.4
V ₂ O ₅	2.7	SnO ₂	3.5
WO ₃	2.8	ZnS	3.7

Πολλοί ημιαγωγοί όπως TiO₂, ZnO, ZrO₂, CdS, MoS₂, Fe₂O₃, WO₃ καθώς και διάφοροι συνδυασμοί τους έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί σαν φωτοκαταλύτες για την αποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ρύπων. Τα ενεργειακά χάσματα μερικών ημιαγωγών καταγράφονται στο πίνακα 2.2. Οι ημιαγωγοί θειούχων μετάλλων όπως το CdS και το CdSe έχουν μικρότερο ενεργειακό χάσμα από το TiO₂, με αποτέλεσμα να απορροφούν στο ορατό. Παρόλα αυτά η φωτοδιάβρωση και η τοξικότητά τους, που αποτελούν εξίσου σημαντικά κριτήρια επιλογής του φωτοκαταλύτη, κάνουν τη χρήση αυτών των ημιαγωγών προβληματική. Είναι μάλιστα απαραίτητο σε αυτές τις περιπτώσεις να γίνει προσθήκη σουλφιδίων ή αλάτων θειώδους οξέος στο διάλυμα με το οποίο έρχεται σε επαφή ο ημιαγωγός. Τέτοια όμως προσθήκη έχει και το αναμενόμενο σχετικό κόστος ή και τη δημιουργία νέων ρύπων.

Επίσης και ο αιματίτης (α-Fe₂O₃) απορροφά στο ορατό (λ_g=560 nm) αλλά έχει πολύ μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση από το TiO₂ [15].

(β) Ημιαγωγός με υψηλή φωτοσταθερότητα, αναγεννήσιμος και μη τοξικός.

Ο φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι ανθεκτικός στη φωτοδιάβρωση, σταθερός, μη τοξικός στις διάφορες συνθήκες αντίδρασης (μεταβολή θερμοκρασίας, επαφή με άλλες φάσεις) και να είναι το ίδιο φωτοενεργός όταν επαναχρησιμοποιείται στο φωτοκαταλυτικό σύστημα μετά από αναγέννηση του. Το TiO₂ είναι ένας φωτοκαταλύτης που πληροί τα παραπάνω κριτήρια. Σε έρευνα του **Hongmin et al.**, μετρήθηκε η αποδοτικότητα του TiO₂ κατά την επαναχρησιμοποίηση του στην αποικοδόμηση της φαινόλης. Στα πειράματα που εκτελέστηκαν

χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος καταλύτης TiO₂ στον αντιδραστήρα για πάνω από 120 h. Στο τέλος κάθε πειράματος και μετά από αναγέννηση του, ο καταλύτης επαναχρησιμοποιείτο σε διαδοχικούς κύκλους φωτοκατάλυσης. Παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχε σημαντική μείωση της αποδοτικότητας του καταλύτη.[16]

Ένα μειονέκτημα τόσο του TiO₂ όσο και του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα, $E_g = 3.2\text{eV}$, εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση τους επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm. Έτσι, είναι δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%). Παρά ταύτα και με αυτό το ποσοστό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή.

2.3.4 Φωτοδιέγερση διοξειδίου του τιτανίου

Οι ημιαγωγοί απορροφούν φως κάτω από ένα όριο μήκους κύματος λ_g το οποίο αποτελεί και το άκρο ενός φάσματος απορροφήσεως του ημιαγωγού. Αυτό συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με την εξίσωση:

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

, όπου E_g το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού σε eV. Το φως κατά την έξοδο του από τον ημιαγωγό ακολουθεί τον εκθετικό νόμο:

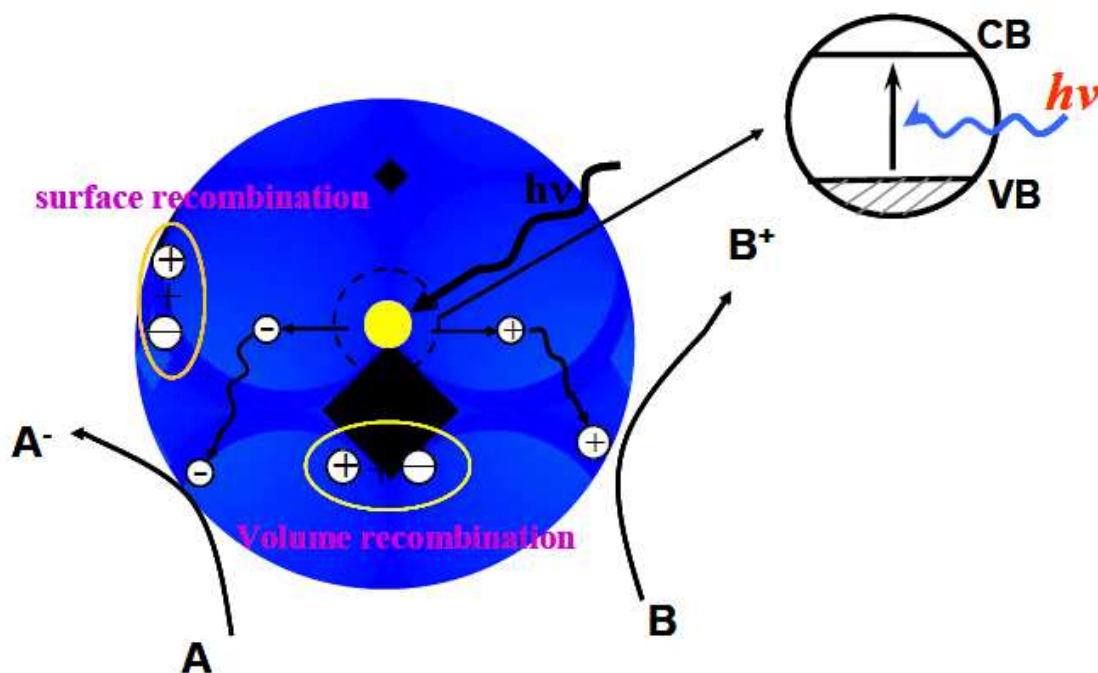
$$I = I_0 \exp(-ad)$$

, όπου d είναι το βάθος διείσδυσης του φωτός και a ο συντελεστής απορρόφησης για δεδομένο μήκος κύματος. Έτσι στο TiO₂, το a έχει την τιμή $2,6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ στα 320 nm, το οποίο μας δείχνει ότι το φως με μήκος κύματος 320 nm χάνει το 90% της έντασής του αφού διανύσει 3900 Å στον ημιαγωγό [17].

Όταν ακτινοβολία ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα του TiO₂, δηλαδή $h\nu \geq E_g$, απορροφάται από τον ημιαγωγό, τότε έχουμε τη δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου (e^-) – οπής (h^+). Οι πιθανές φωτοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μετά το διαχωρισμό τους απεικονίζονται στο σχήμα 2.10.

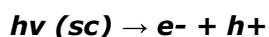
Ένα μέρος αυτών των ζευγών είναι πιθανόν να επανασυνδεθεί στην επιφάνεια του TiO₂ (έκλυση θερμότητας στην επιφάνεια του TiO₂). Ομοίως ηλεκτρόνια και οπές που σχηματίζονται στη μάζα του ημιαγωγού υφίστανται επανασύνδεση (έκλυση θερμότητας στη μάζα του TiO₂). Οι οπές που δε θα επανασυνδεθούν θα αντιδράσουν με προσροφημένα μόρια στη διεπιφάνεια του TiO₂ προκαλώντας την οξείδωση τους ($B \rightarrow B^+$). Αντίστοιχα, τα ηλεκτρόνια θα προκαλέσουν την

αναγωγή προσροφημένων μορίων ($A \rightarrow A^-$). Ανάλογα με τον ημιαγωγό και τη φωτοσταθερότητα του οι ηλεκτρονιακές οπές (h^+) σε μερικές περιπτώσεις μπορούν να οξειδώσουν και τον ίδιο τον ημιαγωγό (φωτοδιάβρωση).



Σχήμα 2.10: Φωτοδιέγερση διοξειδίου του τιτανίου.[18]

Η αλληλουχία των αντιδράσεων που συμβαίνουν, μετά την απορρόφηση ακτινοβολίας από τον ημιαγωγό, στη διεπιφάνεια του, συνοψίζονται ως εξής:



Η ελάττωση της δραστηριότητας του ημιαγωγού που παρατηρείται πολλές φορές, λόγω της επανασύνδεσης ηλεκτρονίου – οπής, οφείλεται και στη συσσώρευση μερικών ηλεκτρονίων δια μέσου παγίδων ηλεκτρονίων και οπών:



Οι παγίδες αυτές μπορεί να είναι μόρια προσροφημένα στη επιφάνεια του ημιαγωγού στα οποία ευνοείται η επανασύνδεση ή προσμίξεις ή ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού.[18]

Από τα παραπάνω διακρίνουμε μερικά μειονεκτήματα του TiO₂ που είναι η μη απορρόφηση του στο ορατό (σημαντικό μειονέκτημα στη φωτοκατάλυση) και η επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής κατά τη φωτοδιέγερση του στο υπεριώδες. Η μετατόπιση της φασματικής απορρόφησης του TiO₂ στο ορατό είναι λοιπόν ένας σημαντικός στόχος για την επιδίωξη του οποίου γίνεται εκτεταμένη έρευνα διεθνώς.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Παντελής Ι. Δημήτρης, Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά Δομή -Ιδιότητες-Τεχνολογία-Εφαρμογές, Αθήνα, Α. Παπασωτηρίου & ΣΙΑ Ο.Ε, 1996.
- [2] Son Geon Seog, Ko Seong Hyuk, Lee Kwi Young, A Study of the Aging of Photocatalysts, Seoul 2000 FISITA World Automotive Congress, 0, (2000).
- [3] Yang Min-Chi, Yang Tien-Syh, Wong Ming-Show, Nitrogen-doped titanium oxide films as visible light Photocatalyst by vapor deposition, Thin Solid Films, Elsevier B.V, 90, (2004), 469-470
- [4] Devilliers David, Semiconductor Photocatalysis: Still an Active Research Area despite Barriers to Commercialization, Energeia, 17, (2006)
- [5] Gole L. James, Stout D. John, Burda Clemens, Lou Yongbing, Chen Xiaobo, Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable TiO₂-xNx Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale, J. Phys. Chem. B, 108, (2004), 1230-1240.
- [6] Mineral Structure and Property Data TiO₂ Group, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/minerals.html>].
- [7] Colmenares J.C., Aramendia M.A., Marinas A., Marinas J.M., Urbano F.J., Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems, Applied Catalysis A:General, 306, (2006), 120-127.
- [8] Wan L., Li J.F., Feng J.Y., Sun W., Mao Z.Q., Improved optical response and Photocatalysis for N-doped titanium oxide (TiO₂) films prepared by oxidation of TiN, Applied Surface Science, 253, (2007), 4764-4767.

- [9] Ι. Τσαγκάρης, Γ. Τσαγκάρης, Σ. Περλεπές, "Θεμελιώδης Αρχές της Ατομικής και Μοριακής Δομής", Ιωάννινα, 1987.
- [10] J.I. Pancove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications Inc., New York, (1971).
- [11] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, M. Gratzel, Efficient spectral sensitisation of polycrystalline titanium dioxide photoelectrodes , Surface Science, 189/190, (1987), 823-831
- [12] C. Kittel, Εισαγωγή στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης, 5η έκδοση Γ.Πνευματικού, Αθήνα (1979).
- [13] P. Zhang, J. Liu, Photocatalytic degradation of trace hexane in the gas phase with and without ozone addition: kinetic study, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 167, (2004), 87-94.
- [14] C.H. Wu, H.W. Chang, J.M. Chern, J. Hazar., Basic dye decomposition kinetics in a photocatalytic slurry reactor, Journal of Hazardous Materials, 137, (2006), 336-343.
- [15] W.S. Kuo, P.H. Ho, Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water, Chemosphere, 45, (2001), 77-83.
- [16] L. Hongmin, L. Zhiwei, Y. Xiaojian, S. Wenfeng, Kinetic analysis of photocatalytic oxidation of gas-phase formaldehyde over titanium dioxide , Chemosphere, 60, (2005), 630-635.
- [17] N. Guettai, H.A. Amar, Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study, Desalination, 185, (2005), 439-448.
- [18] M. Styliadi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions, Appl. Catal. B: Environ. , 47, (2004), 189-201.

3. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΠΟΥ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΡΟΣΠΙΠΤΟΥΣΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ (PHOTOINDUCED PROCESSES)

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ενεργοποίηση των επιφανειών του TiO_2 από την ακτινοβολία συνοδεύεται από την παρουσία φαινομένων εκπομπής ηλεκτρονίων (photoinduced phenomena), όπως αυτά φαίνονται στο σχήμα 3.1. Οι τρεις κύριες κατηγορίες αυτών των φαινομένων είναι η φωτοκατάλυση, τα φωτοβολταϊκά κύτταρα και η υδροφιλική ιδιότητα της επιφάνειας του TiO_2 . Όλες αυτές οι διεργασίες προέρχονται από το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών (band gap), που έχει ερμηνευθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο.

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

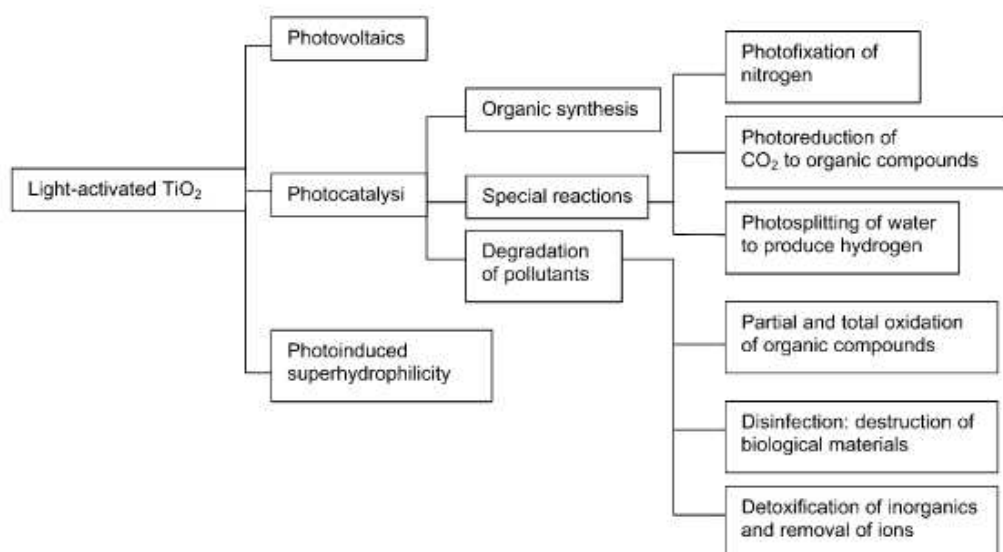
Η χρήση του TiO_2 σε αντιδράσεις φωτοκατάλυσης αποκτούν σήμερα όλο και μεγαλύτερη σημασία και αυτό αντικατοπτρίζεται στον αυξανόμενο αριθμό των δημοσιεύσεων που ασχολούνται με θεωρητικά ζητήματα και πρακτικές εφαρμογές από αυτές τις αντιδράσεις (σχήμα 3.2).

Μέχρι στιγμής, το πιο ενεργό πεδίο του TiO_2 στη φωτοκατάλυση είναι η φωτοαποδόμηση των οργανικών ενώσεων. Το TiO_2 επίσης χρησιμοποιείται στην περιβαλλοντική εξυγίανση για μια μεγάλη ποικιλία από οργανικές ενώσεις, ιούς, βακτήρια, μύκητες, φύκια και καρκινικά κύτταρα, τα οποία μπορούν να υποβαθμιστούν και να ανοργανοποιηθούν εντελώς σε CO_2 , H_2O , και αβλαβείς ανόργανα ανιόντα. Μεγάλη εφαρμογή βρίσκει η φωτοκατάλυση στην αποδόμηση οργανικών ουσιών που συναντώνται στα υγρά απόβλητα, όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες, διοξίνες, PCB, τασενεργές ουσίες, παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, οργανοφωσφορικές ενώσεις, χρωστικές ουσίες, οργανικά οξέα, κ.α.

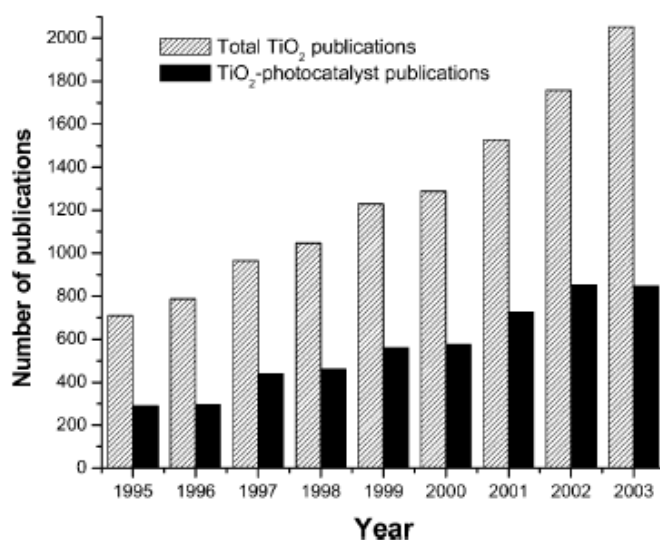
Η επίδοση αυτή οφείλεται σε μεγάλο βαθμό σε οξειδωτικές ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$) που είναι γνωστές ως ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες.

ΤΟ ΤΙΟ₂ ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Η φωτοκατάλυση των ανόργανων ενώσεων είναι ένα άλλο είδος αντιδράσεων στο οποίο το TiO₂ εφαρμόζεται και συγκεκριμένα στην απομάκρυνση πολύτιμων μετάλλων, όπως του λευκόχρυσου του χρυσού, του αργύρου, (Pt, Au, Ag), καθώς τοξικών βαρέων μετάλλων όπως του υδραργύρου, του μολύβδου, του χρωμίου (Cu⁺², Hg⁺², Pb⁺², Cr⁺⁶). Στις περιπτώσεις αυτές τα φωτοδημιουργούμενα e⁻ ανάγουν το μέταλλο το οποίο και επικάθεται στον ημιαγώγιμο κόκκο με αποτέλεσμα με την απομάκρυνση του καταλύτη να λαμβάνει χώρα και η απομάκρυνση του μετάλλου από τα επεξεργασμένα απόβλητα



Σχήμα 3.1 : Διαδικασίες εκπομπής ηλεκτρονίων με το TiO₂. [1]



Σχήμα 3.2: Αριθμός δημοσιεύσεων σχετικά με το TiO₂/ TiO₂ και φωτοκατάλυση κάθε χρόνο. [1]

ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Η δυνατότητα που έχει το TiO_2 να επηρεάζει επιλεκτικά τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις των οργανικών ενώσεων το καθιστά ένα χρήσιμο εργαλείο στη σύνθεση οργανικών ενώσεων. Τέλος, η δυνατότητα ελέγχου της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας είναι σημαντική σε πολλές άλλες εφαρμογές συμπεριλαμβανομένης της χρήσης του TiO_2 στις χρωστικές βαφών και τα καλλυντικά.

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

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

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

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

1978 παρουσιάζεται η πρώτη οργανική φωτοσυνθετική αντίδραση,

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

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

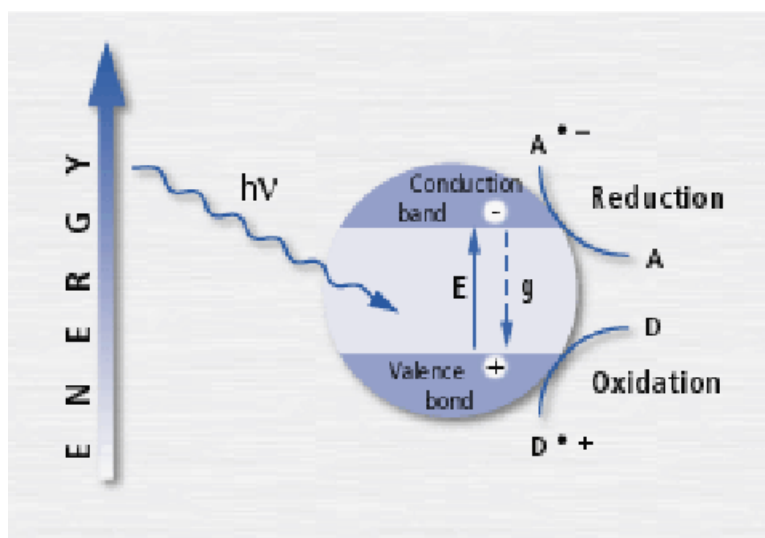
1986 οι Fujishima et al. αναφέρουν την πρώτη χρήση του TiO_2 ως παράγοντας θανάτωσης των καρκινικών κυττάρων,

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

1998 οι Wang et al. ανακαλύπτουν την υψηλή υδροφιλική ιδιότητα των επιφανειών του TiO_2 με εξαιρετικές εφαρμογές στα αυτοκαθαριζόμενα υλικά.[1]

3.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ - ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO₂) ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Η ετερογενής φωτοκατάλυση, αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγωγικών κόνεων (TiO₂, ZnO, WO₃, CdS) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, οι οποίες μπορούν να επιφέρουν την πλήρη οξειδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος.



Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της φωτοκατάλυσης ενός ημιαγωγού (D ρύπος που οξειδώνεται, A οξειδωμένο που ανάγεται).

Όπως προαναφέρθηκε η ανάπτυξη της την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες στην αδρανοποίηση τοξικών ρύπων στα υγρά απόβλητα και στον αέρα. Η ανάμιξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγωγικό καταλύτη (π.χ. TiO₂), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως, επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο αντιρρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης.

Στα σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου μπορούν να συγκαταλεχθούν

- ✓ Η πλήρης φωτοκαταλυτική οξειδωση των οργανικών μορίων
- ✓ Η χρήση της για πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων

ΤΟ ΤΙΟ₂ ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

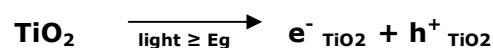
- ✓ Οι φωτοκαταλύτες που είναι χημικά και βιολογικά αδρανή υλικά
- ✓ Το σχετικά χαμηλό κόστος των φωτοκαταλυτών
- ✓ Η δυνατότητα ανάκτησης και συνεπώς επαναχρησιμοποίησής τους, γεγονός που συνεπάγεται αφ' ενός τη μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου, αφ' ετέρου την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους
- ✓ Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα που αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας
- ✓ Υποβοηθά τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων, διασπώντας τις μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις (π.χ. χρώματα, φυτοφάρμακα, κ.τ.λ.)

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) είναι ο πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενος και διαδεδομένος ημιαγωγός. Ο λόγος, αφορά την κρυσταλλική του δομή, τη δραστικότητα και την αποδοτικότητα του σε μια φωτοκαταλυτική διεργασία.

Στις αρχές του εικοστού αιώνα, το TiO₂, χρησιμοποιούνταν ως χρωστική σε βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, εξαιτίας του υψηλού του δείκτη διάθλασης (3,87 για το ρουτίλιο, 2,5 με 3 για την ανατάση, 2,42 για το διαμάντι), με σκοπό να προσδώσει χρώμα στα παραγόμενα προϊόντα [2].

Η φωτοκαταλυτική δράση όμως του TiO₂, περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1972, από τον **Honda** και **Fujishima**. Ειδικότερα, η πρόσθετη οξειδωτική του δράση, όταν ενεργοποιείται από την υπεριώδη ακτινοβολία (μορφή ανατάσης), περιγράφηκε ως φωτοκαταλυτικό αποτέλεσμα [3].

Η αντίδραση που περιγράφει την ενεργοποίηση του (TiO₂), ως φωτοκαταλυτικό δραστικό μέσο, αφορά, την ενέργεια που λαμβάνει κατά την πρόσπτωση στην επιφάνεια του μιας δέσμης υπεριώδους ακτινοβολίας, η οποία εκκινεί τη διαδικασία διέγερσης των ηλεκτρονίων και των οπών [4].



Το TiO₂ όπως προαναφέρθηκε, βάση της κρυσταλλικής του δομής, συναντάται σε τρεις διαφορετικές φάσεις. **Οι δομές της ανατάσης και του ρουτιλίου, δείχνουν τη σημαντικότερη φωτοκαταλυτική δράση, αν και η φάση της ανατάσης συγκριτικά, υπερέχει σε φωτοκαταλυτική απόδοση.** Ο λόγος, αφορά την αποδοτική και άμεση

ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

μεταφορά των ηλεκτρονίων, κατά την αναγωγική αντίδραση που πραγματοποιείται σε μια ενδεχόμενη διαδικασία αποδόμησης ρύπων.

Οι αντίστοιχες ενέργειες χάσματος για το ρουτίλιο και την ανατάση, είναι 3eV στα 411nm και 3,2eV στα 384nm, με την απαίτηση όμως, της παρουσίας υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκος κύματος κάτω των 400nm (388nm), για να είναι φωτοκαταλυτικά δραστικά. Αυτό σημαίνει, ότι μόνο υπό την παραπάνω συνθήκη είναι εφικτή η ενεργοποίηση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των δύο προαναφερθέντων δομών. Είναι κοινά αποδεκτό ότι το TiO_2 , θεωρείται ένας από τους καλύτερους ημιαγωγούς για την αποδόμηση των ρύπων, διότι διαθέτει τα εξής χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα:

- ✓ Είναι χημικά αδρανές
- ✓ Έχει υψηλή καταλυτική δράση
- ✓ Είναι φωτοκαταλυτικά σταθερό
- ✓ Είναι αποτελεσματικό σε αντιδράσεις φωτοκατάλυσης
- ✓ Έχει χαμηλό κόστος
- ✓ Αυξάνει την υδροφιλικότητα παράλληλα με την φωτοκαταλυτική του δράση, με διαφορετική όμως επαγόμενη αντίδραση
- ✓ Δεν επιβαρύνει το περιβάλλον ή τον άνθρωπο
- ✓ Έχει μακρά σταθερότητα
- ✓ Είναι εμπορικά διαθέσιμο, αλλά και εύκολο να παρασκευαστεί στο εργαστήριο
- ✓ Το ενεργειακό χάσμα του είναι σχετικά χαμηλό [5]

Το μειονέκτημα του TiO_2 , αφορά την απουσία ενεργοποίησης με το ορατό φως, και την παρουσία ενεργοποίησης με το υπεριώδες. Επειδή όμως, μόνο το 4-5 % της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στη Γη, εμπίπτει κοντά στο φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας (300-400nm), για το λόγο αυτό και προστίθενται προσμίξεις στο συγκεκριμένο υλικό. Διαφορετικά, απαιτείται η χρήση τεχνητών πηγών, οι οποίες εκπέμπουν στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος.[6]

Μια σημαντική απαίτηση δε, για την επίτευξη της φωτοκαταλυτικής ιδιότητας του TiO_2 , είναι η αύξηση της ειδικής επιφάνειας του, η οποία εξαρτάται από το κρυσταλλικό μέγεθος των δομών [7].

Τέλος, κατά την απευθείας εφαρμογή του φωτοκαταλυτικού οξειδίου του τιτανίου στην

ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

επιφάνεια ενός οργανικού υλικού, ενδέχεται η υποβάθμιση του τελικού δοκιμίου, εξαιτίας του στρωματικού διαχωρισμού του επιστρώματος από το υπόστρωμα. Για να αποφευχθεί το μειονέκτημα αυτό, απαιτείται η δημιουργία ενός ενδιάμεσου στρώματος (seed layer) μεταξύ του επιστρώματος και του υποστρώματος [8].

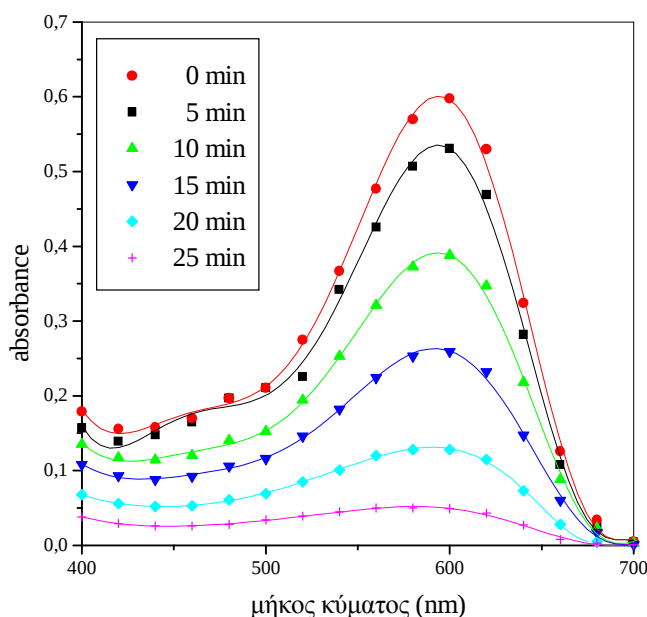
Το εμπορικό TiO_2 είναι ο επικρατέστερος ημιαγωγός που συναντάται σε πρακτικές εφαρμογές φωτοκατάλυσης. Ο φωτοκαταλύτης αυτός ενεργοποιείται με την UV ακτινοβολία και πολλά εργαστήρια ανά τον κόσμο εστιάζουν στην τροποποίηση του TiO_2 με σκοπό να επιλύσουν διάφορα από τα προβλήματα. Ένας αυξανόμενος αριθμός από μεγάλες εταιρείες συμπεριλαμβανομένου της **Evonik - Degussa**, Aldrich και Merck προωθούν τροποποιημένο και καθαρό TiO_2 για πολλές εφαρμογές. Μία από αυτές τις εταιρείες, η Degussa, δημιούργησε έναν καταλύτη με το όνομα Degussa P-25 TiO_2 (παράγεται από την Nippon Aerosil με την άδεια της Degussa Company στη Γερμανία) και χρησιμοποιείται ευρέως ως ένας 'ιδανικός' φωτοκαταλύτης για εφαρμογές που ενεργοποιούνται με UV ακτινοβολία. Το Degussa P-25 TiO_2 είναι σε μορφή σκόνης. Παράγεται με τη διαδικασία υδρόλυσης TiCl_4 , ψήνεται σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 1200°C με την παρουσία O_2 και H_2 και μετά χρησιμοποιείται ατμός για την απομάκρυνση του υπολείμματος του HCl . Το τελικό προϊόν είναι κατά ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 99,5% καθαρό TiO_2 με μικρές ποσότητες προσμίξεων όπως SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 .

Η ανατάση και το ρουτίλιο είναι σε αναλογία περίπου 70:30 με μια μέση περιοχή επιφάνειας $50\text{m}^2/\text{g}$ και μέσο μέγεθος σωματιδίων 21nm. Το Degussa P-25 TiO_2 έχει εφαρμοστεί παγκοσμίως λόγω αξιοπρόσεκτης δραστηριότητας στη UV ακτινοβολία. Η δραστηριότητα του αυτή αποδίδεται στην κρυσταλλικότητα του, την μεγάλη ειδική επιφάνεια, και την καθαρότητά του. Το P25 είναι δραστικό κυρίως στη UV ακτινοβολία, η οποία όμως, αποτελεί μόνο το 4% της ηλιακής ακτινοβολίας. Επιπλέον, η χρήση UV λαμπτήρων είναι πολύ δαπανηρή. Αυτός είναι ο κύριος λόγος που οι ομάδες ερευνών συνεχίζουν να μελετούν τροποποιημένους καταλύτες TiO_2 για αυξημένη απόδοσή τους κάτω από την ορατή ακτινοβολία.[9],[10],[11]

Ενδεικτικά παρατίθεται ο πίνακας 3.1 ο οποίος περιλαμβάνει ένα σύνολο χημικών ενώσεων, που έχουν αποδομηθεί από τον ημιαγωγό TiO_2 , καθώς και τα παραπροϊόντα που παράγονται μετά τη φωτοκαταλυτική αντίδραση. Στο σχήμα 3.3 δίδεται το παράδειγμα της χρωστικής ουσίας Reactive Black 5 που διασπάται πλήρως παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτός και του καταλύτη TiO_2 .

Πίνακας 3.1: Σύνολο χημικών ενώσεων που έχουν αποδομηθεί από τον ημιαγωγό ΤΙΟ₂. [12]

Ένωση	Φωτοκαταλύτης	Πηγή φωτός	Παραπροϊόντα
CCl ₄	Degussa P-25, TiO ₂	1000W Xe arc lamp	CO, CO ₂
Αιθανόλη	Degussa P-25, TiO ₂	20W, NEC blacklight flourescent tube, color temperature	Δεν αναλύθηκαν
AgNO ₃	TiO ₂ (anatase and rutile)	400W high pressure mercury lamp	Κανένα
Βενζίνη	Degussa P-25, TiO ₂	Επτά 15 W blacklight-blue	Φαινόλη
Φαινόλη	Degussa P-25, TiO ₂	UV-B and UV-C 15 W	Δεν αναλύθηκαν
4-χλωροφαινόλη	Degussa P-25, TiO ₂	Τεχνητό UV φως	Hydroquinone, benzoquinone, hydroxybenzoquinone, phenol, 4-chlorocatechol, 2,4-dihydroxybiphenyl
Μπλε του Μεθυλενίου (χρωστική)	Degussa P-25, TiO ₂	100 W, Mercury lamp μέτριας πίεσης	Δεν αναλύθηκαν



Σχήμα 3.3: Αποχρωματισμός διαλύματος της χρωστικής Reactive Black 5 παρουσία TiO₂ και φωτός.[13]

Προσπάθειες έχουν γίνει κατά καιρούς από επιστήμονες για να βελτιωθεί η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO₂. Οι έρευνες προσανατολίζονται στο να αυξηθεί η φωτοδραστικότητα του TiO₂ στην περιοχή κοντά στο UV και ορατό φάσμα.

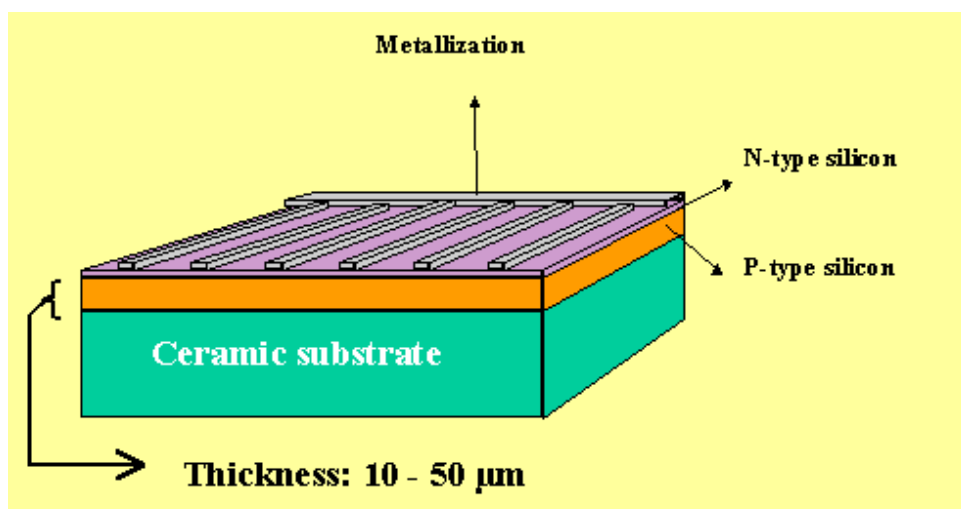
Η βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO₂ μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους:

- ✓ Θερμική κατεργασία υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα H₂
- ✓ Απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων από Pd, Au, Pt, Ag
- ✓ Δημιουργία μικτών οξειδίων από TiO₂/Al₂O₃, TiO₂/SiO₂, TiO₂/WO₃
- ✓ Η φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του κόκκου. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Το μειονέκτημα σ' αυτή την περίπτωση βρίσκεται στην ταυτόχρονη καταστροφή τόσο της τοξικής όσο και της χρωστικής ουσίας
- ✓ Προσθήκη προσμείξεων (doping) από διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.α. με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO₂ καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό.

3.3 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΥΤΤΑΡΑ

Η καρδιά ενός φωτοβολταϊκού συστήματος μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική είναι τα φωτοβολταϊκά ηλιακά στοιχεία (ή φωτοστοιχεία ή ηλιακά κύτταρα ή ηλιακές κυψελίδες). Πρόκειται ουσιαστικά για διόδους ημιαγωγών σε μορφή δίσκων, που καθώς δέχονται στην επιφάνειά τους την ηλιακή ακτινοβολία, εκδηλώνουν μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην εμπρός και στην πίσω όψη τους.

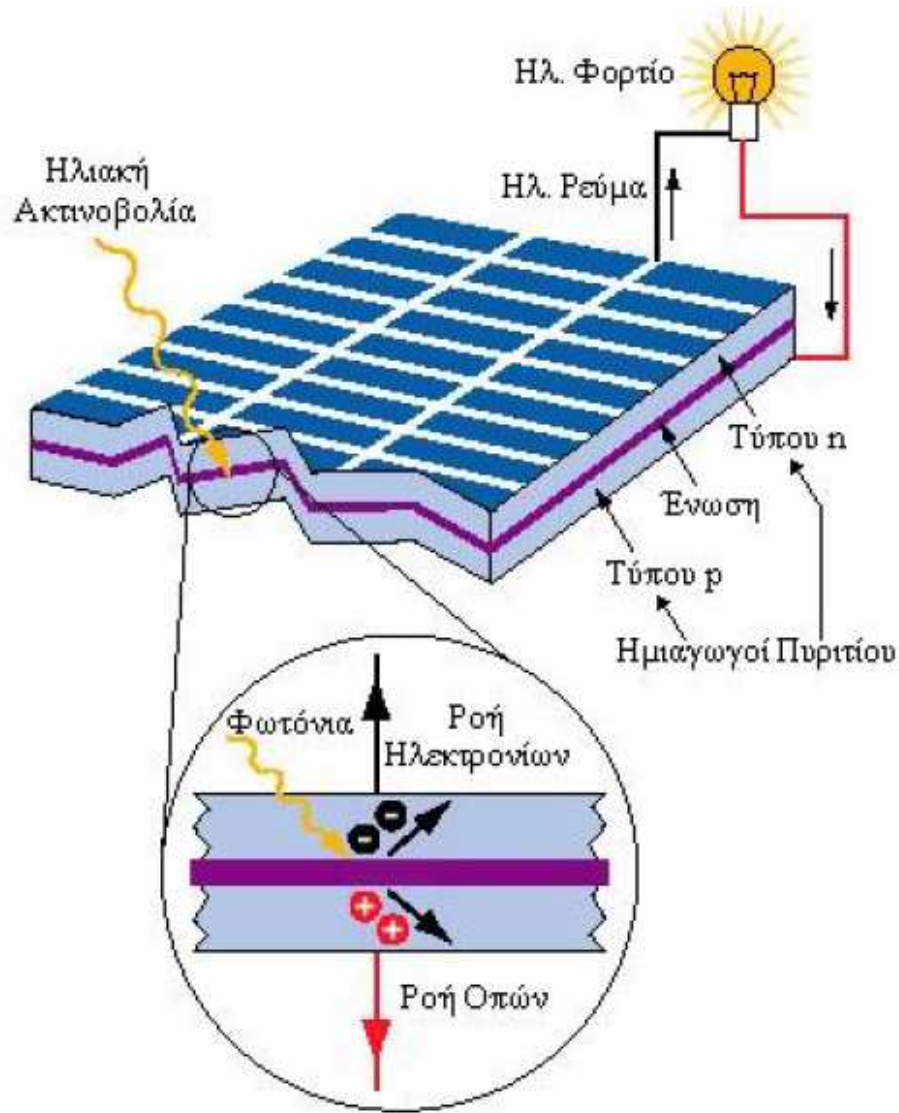
Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα αποτελούν ουσιαστικά διόδους p-n ημιαγωγίμων ενώσεων, με τη μορφή επίπεδης πλάκας που λειτουργούν κάτω από συνθήκες ορθής πόλωσης (σχήμα 3.4). Η δίοδος ορθής πόλωσης συμβαίνει όταν ο αρνητικός πόλος της πηγής συνδεθεί με το τμήμα τύπου n και ο θετικός με το τμήμα τύπου p. Τότε, τα ηλεκτρόνια ρέουν ανεμπόδιστα από την πηγή, διαμέσου του τμήματος n προς την περιοχή της ένωσης p-n όπου επανασυνδέονται με τις οπές που σχηματίζονται από την απομάκρυνση ηλεκτρονίων προς τον θετικό πόλο της πηγής.



Σχήμα 3.4 : Τυπική διάταξη φωτοβολταϊκού κυττάρου.[14]

Κάθε φωτόνιο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, έχει την δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο. Όσο διαρκεί η ακτινοβολία, δημιουργείται περίσσια φορέων (ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών). Οι φορείς αυτοί, καθώς κυκλοφορούν στο στερεό (και εφόσον δεν επανασυνδεθούν με φορείς αντίθετου προσήμου) δέχονται την επίδραση του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου της ένωσης p-n. Εξαιτίας αυτού τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου n και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου

ρ, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της διόδου. Δηλαδή, η διάταξη αποτελεί μια πηγή ηλεκτρικού ρεύματος που διατηρείται όσο διαρκεί η πρόσπτωση ακτινοβολίας στην επιφάνεια του στοιχείου. Η εκδήλωση της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στους δύο ακροδέκτες της παραπάνω διάταξης, η οποία αντιστοιχεί σε ορθή πόλωση της διόδου, ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο, ο μηχανισμός εκδήλωσης του οποίου παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα 3.5.



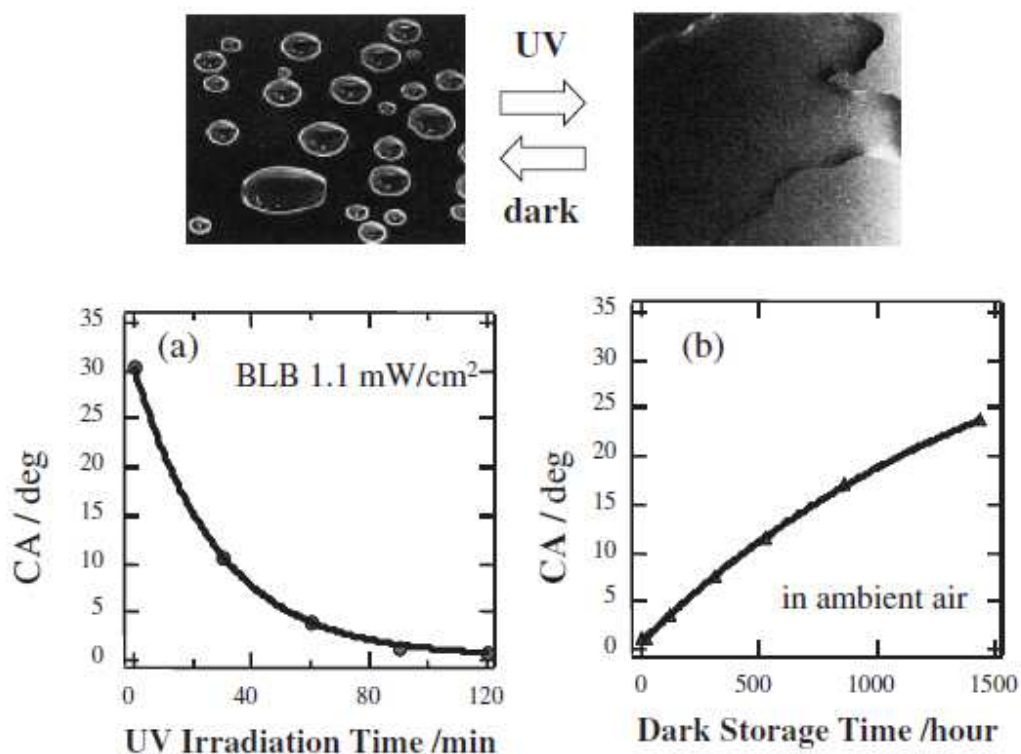
Σχήμα 3.5 : Μηχανισμός παραγωγής ρεύματος από ηλιακή ακτινοβολία μέσω των φωτοβολταϊκών κυττάρων.[14]

3.4 ΥΔΡΟΦΙΛΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ

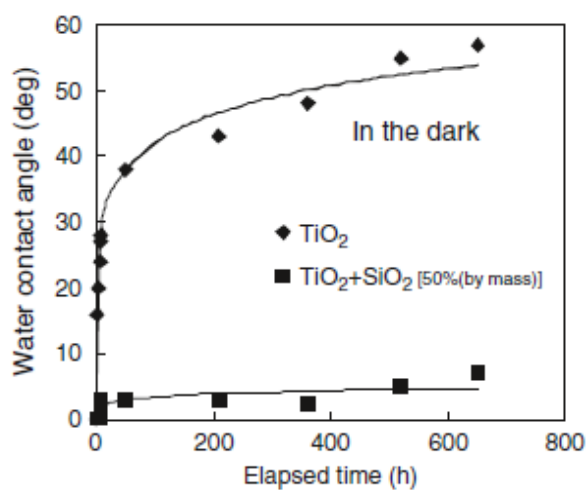
Η υπερ-υδροφιλική ιδιότητα είναι ένα φαινόμενο στο οποίο βασίζονται οι εφαρμογές των αυτό-καθαριζόμενων υλικών που θα περιγραφούν αναλυτικά στη συνέχεια. Η ιδιότητα αυτή προκύπτει από την πρόσπτωση της υπεριώδη ακτινοβολίας UV σε μια επιφάνεια που περιέχει επικάλυψη TiO_2 και την αλλαγή της διαβρεξιμότητας της επιφάνειας. Η διαβρεξιμότητα μιας επιφάνειας υπολογίζεται από τη γωνία επαφής της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας με το νερό (contact angle, CA). Η γωνία επαφής ορίζεται ως η γωνία μεταξύ της στερεής επιφάνειας και της επαπτόμενης γραμμής της υγρής φάσης στη διεπιφάνεια υγρής – στερεής – αέριας – φάσης.

Ένα λεπτό φιλμ TiO_2 έχει μια αρχική γωνία επαφής CA κάποιων βαθμών όπου εξαρτάται κυρίως από την τραχύτητα της επιφάνειας. Όταν αυτή η επιφάνεια εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία, το νερό αρχίζει να παρουσιάζει μείωση της γωνίας CA, δηλαδή τείνει να απλωθεί επίπεδα πάνω στην επιφάνεια. Τελικά η CA φτάνει σχεδόν μηδέν, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6 (α). Στο στάδιο αυτό, η επιφάνεια του TiO_2 γίνεται ιδιαίτερα υδρόφιλη. Η επιφάνεια διατηρεί αυτή τη γωνία των λίγων μοιρών για μια ή δυο ημέρες σε συνθήκες περιβάλλοντος χωρίς να εκτεθούν σε υπεριώδη ακτινοβολία. Στη συνέχεια, η CA αυξάνεται αργά, και η επιφάνεια γίνεται όπως στην αρχή λιγότερο υδρόφιλη και πάλι, σχήμα 3.6 (β). [15]

Η υδρόφιλη συμπεριφορά του φωτοκαταλύτη TiO_2 εξαφανίζεται αμέσως μόλις σταματήσει η έκθεση της επιφάνειας σε υπεριώδη ακτινοβολία. Όμως, όταν ο φωτοκαταλύτης συνδυαστεί με διοξείδιο του πυριτίου ή χημικές ενώσεις που βασίζονται στο πυρίτιο, η υδρόφιλη επίδραση της επιφάνειας συνεχίζεται για μεγάλο χρονικό διάστημα ακόμα και στο σκοτάδι, όπως φαίνεται και στο σχήμα. 3.7. [16]



Σχήμα 3.6: Αλλαγές στην γωνία επαφής της επιφάνειας με το νερό (CA) πάνω σε επιφάνεια TiO_2 (α) υπό UV ακτινοβολία και (β) στο σκοτάδι.[15]



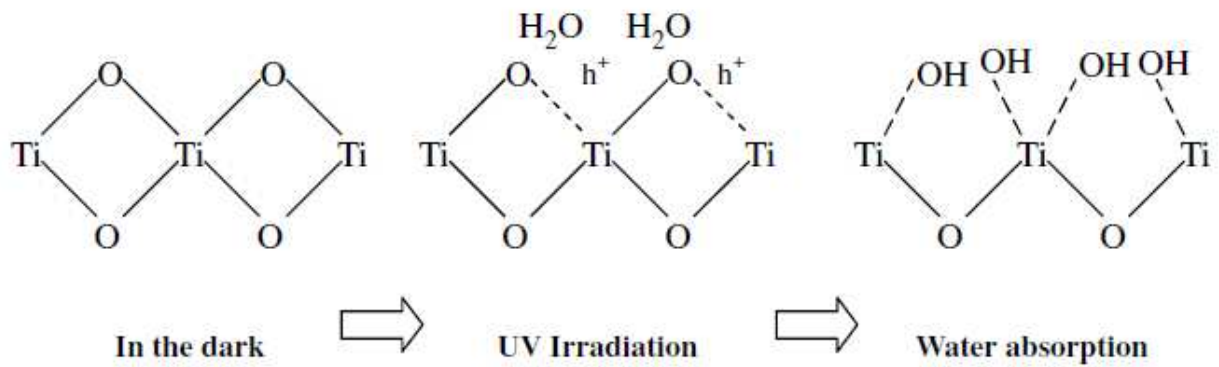
Σχήμα 3.7: Η επίδραση της προσθήκης πυριτίου στη διατήρηση της υδροφιλικότητας του TiO_2 . [16]

Έχει αποδειχθεί ότι το αντίστροφο της γωνίας επαφής αντιστοιχεί στην πυκνότητα των υδροξυλομάδων που προκίπτουν από την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Η ενέργεια σύνδεσης μεταξύ ατόμου Ti και του ατόμου O αποδυναμώνεται από τις οπές που δημιουργούνται μετά την υπεριώδη ακτινοβολία. Ως εκ τούτου, τα προσροφημένα μόρια του νερού μπορούν να σπάσουν έναν δεσμό Ti-O-Ti να σχηματίσουν δύο νέους δεσμούς Ti-OH, με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί η υπερ-υδροφιλική ιδιότητα της επιφάνειας (σχήμα 3.7). Στην πραγματικότητα, η επιστροφή της επιφάνειας με TiO_2 δεν είναι μόνο υδρόφιλη, αλλά αμφίφιλη μετά από την υπεριώδη ακτινοβολία. Η επιφάνεια μπορεί να απορροφήσει τόσο πολικά όσο και μη πολικά υγρά. Συνεπώς, όταν νερό πέσει πάνω στην επιφάνεια, ρύπους όπως λιπαρές ουσίες μπορούν να απομακρυνθούν (ξεπλυθούν).

Το αποτέλεσμα των αυτοκαθαριζόμενων υλικών είναι στην πραγματικότητα ένας συνδυασμός της υπερ-υδροφιλικής ιδιότητας, που αποκτά το υλικό με την επίδραση της ακτινοβολίας, και της υποβάθμισης των οργανικών ουσιών που επικολλούνται στο υλικό. Παρόλο που αυτές οι διαδικασίες είναι διαφορετικές, μπορούν να πραγματοποιηθούν ταυτόχρονα, ωστόσο είναι δύσκολο να διακρίνει κανείς ποιος μηχανισμός είναι ο πιο σημαντικός.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι κάποιες φορές είναι δυνατόν να υπάρξει συνέργεια μεταξύ της φωτοκατάλυσης και της υδροφιλικής ιδιότητας για να προσδώσουν την ιδιότητα του αυτοκαθαρισμού στα υλικά. Οι ρίζες υδροξυλίου διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων. Αν περισσότερες ομάδες υδροξυλίου μπορούν να υπάρξουν στην επιφάνεια του TiO_2 λόγω της υδροφιλικής ιδιότητας, η αποτελεσματικότητα στην υποβάθμιση των οργανικών ουσιών μπορεί επίσης να βελτιωθεί. Από την άλλη πλευρά, η προσρόφηση των οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια του φιλμ του TiO_2 μπορεί να οδηγήσει σε μετατροπή της υδρόφιλης εξωτερικής επιφάνειας σε υδρόφοβη επιφάνεια. Η φωτοκαταλυτική διάσπαση αυτών των οργανικών ρύπων μπορεί να αποκαταστήσει την υδροφιλική ιδιότητα. Έτσι, η συνέργεια της φωτοκατάλυσης και υδροφιλικής ιδιότητας εξασφαλίζουν ότι η ιδιότητα αυτοκαθαρισμού του φιλμ του TiO_2 δεν χάνεται.[17]



Σχήμα 3.8: Υδροφιλική επιφάνεια του TiO_2 . [17]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, (2004), 33-177
- [2] A. Mills, S. L. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, (1997), 1-35.
- [3] H. Schmidt, M. Naumann, T.S. Muller, M. Akarsu, Application of spray techniques for new photocatalytic gradient coatings on plastics, *Thin Solid Films*, 502, (2006), 132 – 137.
- [4] M. Ni, M. K.H. Leung, D. Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, (2007), 401–425.
- [5] K. Rajeshwar, Photoelectrochemistry and the environment, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, (1995), 1067-1082.
- [6] T. V. Gerven, G. Mulc, J. Moulijn, A. Stank, A review of intensification of photocatalytic processes, *Chemical Engineering and Processing*, 46, (2007), 781–789.
- [7] C. Su, B.-Y. Hong, C.-M. Tseng, Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Catalysis Today*, 96, (2004), 119–126.
- [8] H. Schmidt, M. Naumann, T.S. Muller, M. Akarsu, Application of spray techniques for new photocatalytic gradient coatings on plastics, *Thin Solid Films*, 502, (2006), 132 – 137.
- [9] Wold Aaron, Photocatalytic Properties of TiO₂, *Chem. Mater.*, 5, (1993), 280-283.
- [10] Hoffman M.R., Martin S., Choi W., Bahnemann D.W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95, (1995), 71-91.
- [11] Gole L. James, Stout D. John, Burda Clemens, Lou Yongbing, Chen Xiaobo, Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable TiO₂-xNx Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale, *J. Phys. Chem. B, American Chemical Society*, 108, (2004), 1230-1240.
- [12] Θ. Μανιός, Φωτοκαταλυτική απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών

υγρών αποβλήτων, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, 2003

[13] Ι. Πούλιος, Ετερογενής φωτοκαταλυτική και φωτο-ηλεκτροκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

[14] Κονσολάκης Μιχαήλ, Χημικές & Ενεργειακές Τεχνολογίες Αιχμής, Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, 2008

[15] Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie, Akira Fujishima, TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, Japanese Journal of Applied Physics, 44, (2005), 8269–8285

[16] Yoshihiko Ohama, Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials, Dionys Van Gemert Editors, 2011

[17] Jun Chena, Chi-sun Poon, Corresponding Author Contact Information, Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications, Building and Environment, 44, (2009), 1899-1906

4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΤΙΟ₂ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιβαλλοντική ρύπανση είναι ένα αυξανόμενο πρόβλημα που δεν μπορεί να αγνοηθεί αφού επηρεάζει το περιβάλλον και την καθημερινή μας ζωή. Σε αυτό το πλαίσιο, η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οικοδομική βιομηχανία προσφέρει ελπιδοφόρες προοπτικές.[1]

Τα τσιμεντοειδή 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, τα 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 χρώματος τους. Το σχετικά υψηλό πορώδες και η τραχύτητα των υλικών σκυροδέματος επιτρέπουν την εναπόθεση των οργανικών ρύπων ή των αιωρούμενων σωματιδίων.

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

Η εφαρμογή του διοξειδίου του τιτανίου σε υλικά με βάση το τσιμέντο, οδηγούν στην οξείδωση μιας σειράς από οργανικές ενώσεις, όπως πτητικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (VOCs), και μερικές ανόργανες ενώσεις (NO_x και SO₂), οι οποίες αλλοιώνουν τις ιδιότητες των τσιμεντοειδή υλικών και αποτελούν ρύπους του περιβάλλοντος. Έτσι, το TiO₂ θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση του κύκλου ζωής τσιμεντοειδή υλικών, ενώ θα μπορούσε επίσης να μειώσει σημαντικά τη συγκέντρωση ορισμένων ατμοσφαιρικών ρύπων στον αέρα, ειδικά σε κλειστούς χώρους όπως φαράγγια, σήραγγες και χώρους στάθμευσης, ή σε πολύ μολυσμένους ανοικτούς χώρους, όπως σε σταθμούς πώλησης πετρελαίου και βενζίνης ή σε κάποιες συγκεκριμένες βιομηχανίες.

Στις αρχές της δεκαετίας του 70, το ερευνητικό έργο των Fujishima και Honda σχετικά με την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού με χρήση ηλεκτροδίων διοξειδίου του τιτανίου (τύπου ανατάσης) οδήγησε σε περαιτέρω χρήση του TiO₂ και εκμετάλλευση των φωτοκαταλυτικών του

ιδιοτήτων.

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 των μετάλλων όπως ο χαλκός (Cu) και ο άργυρος (Ag) στο διοξείδιο του τιτανίου, βρέθηκε ότι μπορεί να αυξήσει τις αντιβακτηριακές του ιδιότητες.

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 ($\text{HO}\cdot$). Αυτή η πυκνότητα αυξάνεται με την υπεριώδη ακτινοβολία. Όταν το TiO_2 είναι σε συνδυασμό με διοξείδιο του πυριτίου ή κάποια χημική ένωση του πυριτίου που περιέχει δεσμό με σιλοξάνη, ο υδρόφιλος χαρακτήρας της επιφάνειας διατηρείται για αρκετές ημέρες, ακόμη και στο σκοτάδι.

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 των 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 τον φωτοκαταλύτη TiO_2 είναι πιο έντονη σε λείες επιφάνειες όπως το γυαλί και τα κεραμικά πλακίδια, και όχι στις επιφάνειες των τσιμεντοειδή υλικών. Στα τελευταία υλικά, αυτή η επίδραση είναι περιορισμένη λόγω της σχετικά υψηλής τραχύτητάς τους, του πορώδους και της διαπερατότητας. Παρ' όλα αυτά, λόγω της TiO_2 φωτοκαταλυτικής δράσης, φωτοαποικοδόμηση των οργανικών ουσιών σε τσιμεντοειδή υλικά θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί επιτρέποντας αργότερα τον πιο εύκολο καθαρισμό των υλικών αυτών με νερό. [2]

Κατά την τελευταία δεκαετία, πολλές μελέτες έχουν γίνει για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων του φωτοκαταλύτη και την εφαρμογή τους στην απορρύπανση του αέρα, τα αυτοκαθαριζόμενα υλικά και τα υλικά με αντιβακτηριακή δράση. Όλες οι ιδιότητες του φωτοκαταλύτη μπορούν να αποδοθούν σε δύο θεμελιώδη φωτοχημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του υπό την επίδραση του φωτός. 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.[3]

ΤΟ ΤΙΟ₂ ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Πράγματι, με τον εμπλουτισμό της επιφάνειας των οικοδομικών υλικών με TiO₂, που είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος φωτοκαταλύτης, επιτυγχάνεται αντιμικροβιακή δράση, αυτοκαθαρισμός και καθαρισμός του αέρα από τους ρυπαντές του, εξαιτίας των ιδιοτήτων που αποκτούν τα υλικά κατασκευής.[1]

Η γενική κατάταξη των υλικών που κατασκευάζονται με τη χρήση TiO₂ καθώς και οι ιδιότητες τους παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης του TiO₂ 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 [3].

Πίνακας 4.1: Γενική κατάταξη υλικών που περιέχουν TiO₂. [4]

ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ	ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΜΕ ΤΙΟ ₂	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕ ΤΙΟ ₂
Εξωτερικά κατασκευαστικά υλικά κτιρίων	Κεραμίδια, γυαλί, πανελς, πλαστικά φιλμς, ίνες PVC, τοίχοι αλουμινίου	Αυτό-καθαρισμός
Εσωτερικά κατασκευαστικά υλικά κτιρίων	Πλακάκια, ταπετσαρίες, κουφώματα παραθύρων, χρώματα, επιστρώσεις φινιρίσματος	Αυτό-καθαρισμός, αντιμικροβιακή δράση
Κατασκευαστικά υλικά δρόμων	Ηχομονωτικά τοιχώματα, επικαλύψεις τουνελ, τσιμεντένια πεζοδρόμια	Απορρύπανση αέρα, αυτό-καθαρισμός

Όμως πριν αναφερθούμε στις κατηγορίες των υλικών λεπτομερώς και τους τομείς στους οποίους χρησιμοποιούνται, θα αναφερθούν οι δυο τεχνικές με τις οποίες γίνεται η επικάλυψη των επιφανειών με TiO₂.

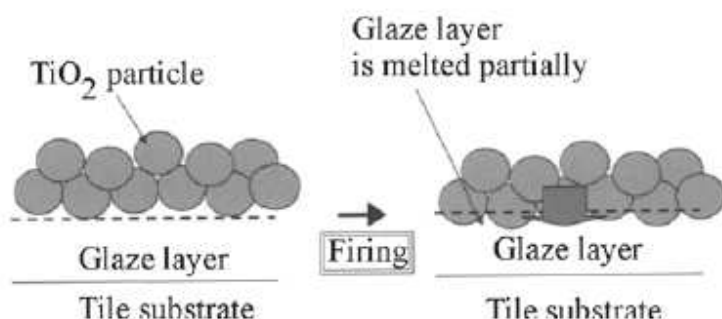
4.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΤΙΟ₂

Υπάρχουν διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται ώστε να σχηματιστεί το λεπτό υμένιο TiO₂ για την κάλυψη των επιφανειών. Αυτές οι τεχνικές ποικίλουν σημαντικά ανάλογα με τα υποστρώματα (επιφάνειες) όπως πλακάκια, γυαλί ή πλαστικό. Ως εκ τούτου, χρειάζονται φωτοκαταλυτικοί παράγοντες επικάλυψης των επιφανειών. Αυτοί οι παράγοντες επίστρωσης

μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αποτελείται από παράγοντες επίστρωσης που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες θερμικής επεξεργασίας για να σκληρύνουν τα φιλμ του διοξειδίου του τιτανίου, και βασίζεται στην τεχνική της εφαρμογής του λεπτού φιλμ. Η δεύτερη κατηγορία αποτελείται από παράγοντες επίστρωσης που ενεργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες και βασίζονται στη σύνθεση των πολυμερών και ανόργανων ενώσεων.

Αρχικά, αναπτύχθηκε η τεχνική της θερμικής επεξεργασίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή χρησιμοποιείται σε πλακάκια ή κεραμικά υποστρώματα, όπου ένα μίγμα TiO_2 και SiO_2 καλύπτει τις επιφάνειες και στη συνέχεια θερμαίνονται στους $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$. Με τη θερμική επεξεργασία, τα στρώματα του TiO_2 είναι πορώδη και προσκολλώνται στις επιφάνειες. Στο σχήμα 4.1 απεικονίζεται η διαδικασία για τη διαμόρφωση φωτοκαταλυτικής επίστρωσης TiO_2 στο κεραμίδι. Χαρακτηριστικό αυτής της μεθόδου είναι το ότι το υλικό είναι πορώδες για ένα μικρό χρονικό διάστημα μετά την επικάλυψή του με τη διασπορά του καταλύτη (spraycoated) έως 10 nm λεπτών σωματιδίων TiO_2 . Το πάχος του φωτοκαταλυτικού φιλμ είναι περίπου 150 nm .

Καθώς η τεχνική θερμικής επεξεργασίας με υψηλή θερμοκρασία για την κατασκευή επίστρωσης TiO_2 περιορίζονται σε ανθεκτικά στη θερμότητα υποστρώματα, αναπτύχθηκαν παράγοντες επίστρωσης που χρειάζονται χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτοί είναι παράγοντες επίστρωσης που μπορούν να εφαρμοστούν σε γενικής χρήσεως πλαστικά σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από $60\text{ }^\circ\text{C}$ έως $120\text{ }^\circ\text{C}$. Με αυτή την τεχνική, χρησιμοποιείται ένα διπλό στρώμα επικάλυψης, έτσι ώστε όταν το στρώμα του φωτοκαταλύτη επικαθεται στο πλαστικό υπόστρωμα παράλληλα να προστατεύεται το πλαστικό από τις επιπτώσεις της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης. Αν και τα βήματα της επικάλυψης και θεραπείας (coating, curing) πρέπει να επαναλαμβάνονται δύο φορές με αυτή την τεχνική, τα οφέλη αναμένονται να αντισταθμίσουν την επιπλέον επεξεργασία. Μπορεί να εφαρμοστεί σχεδόν σε όλους τους τύπους των υλικών του υποστρώματος όπως πλαστικά, χρώματα, μέταλλα, γυαλί και κεραμίδι.[2]



Σχήμα 4.1: Διαδικασία εφαρμογής λεπτού στρώματος TiO_2 σε κεραμίδι.[2]

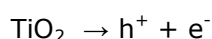
4.3 ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΑ

Έχει αποδειχθεί ότι τόσο οι οργανικοί ρύποι όσο και τα οξείδια του αζώτου και θείου, όπως NO, NO₂ και SO₂, σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να οξειδωθούν από τη χρήση TiO₂ υπό την υπεριώδη ακτινοβολία. Ο μηχανισμός της απορρύπανσης απεικονίζεται στο σχήμα 4.2. Η αντίδραση αρχίζει με την ακτινοβόληση της επιφάνειας του TiO₂, οπότε και δημιουργούνται ζεύγη οπών – ηλεκτρονίων.

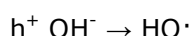
Οι οπές h⁺ και τα ηλεκτρόνια e⁻ είναι ισχυρά οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα αντιστοίχως. Τα ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων μπορούν να ανασυνδυαστούν σε σύντομο χρονικό διάστημα ή να συμμετάσχουν σε χημικές αντιδράσεις ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης και τις μοριακές δομές των ημιαγωγών. Η ισχυρή οξειδωτική δύναμη των οπών δίνει τη δυνατότητα στο TiO₂ να αντιδράσει με νερό για να δημιουργήσει την εξαιρετικά ενεργή ρίζα του υδροξυλίου (HO[•]) 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 CO₂ και H₂O. Επιπλέον, τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το O₂ και δημιουργείται το O₂⁻. Έχει επιβεβαιωθεί ότι το υπεροξείδιο O₂⁻ είναι σχεδόν το ίδιο αποτελεσματικό με τις οπές και τις ρίζες υδροξυλίου σε αλυσιδωτές αντιδράσεις για την κατάτμηση των οργανικών ενώσεων.

Ένα παράδειγμα της φωτοκαταλυτικής μετατροπής του NO σε HNO₃ ακολουθεί:

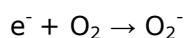
1. Μετά την επίδραση της UV ακτινοβολίας, μεταξύ 300nm και 400nm, η φωτοκαταλυτική αντίδραση ξεκινά με τη δημιουργία ζευγαριών οπών – ηλεκτρονίων:



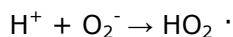
2. Οι οπές h⁺ αντιδρούν με το OH⁻ για να σχηματιστούν οι ρίζες υδροξυλίου:



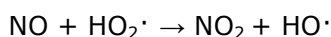
3. Τα ηλεκτρόνια e⁻ αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο για να σχηματιστεί το υπεροξείδιο O₂⁻:



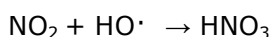
4. Το υπεροξείδιο O₂⁻ αντιδρά με υδρογόνο H⁺ για να παραχθούν οι ρίζες HO₂^{*}:

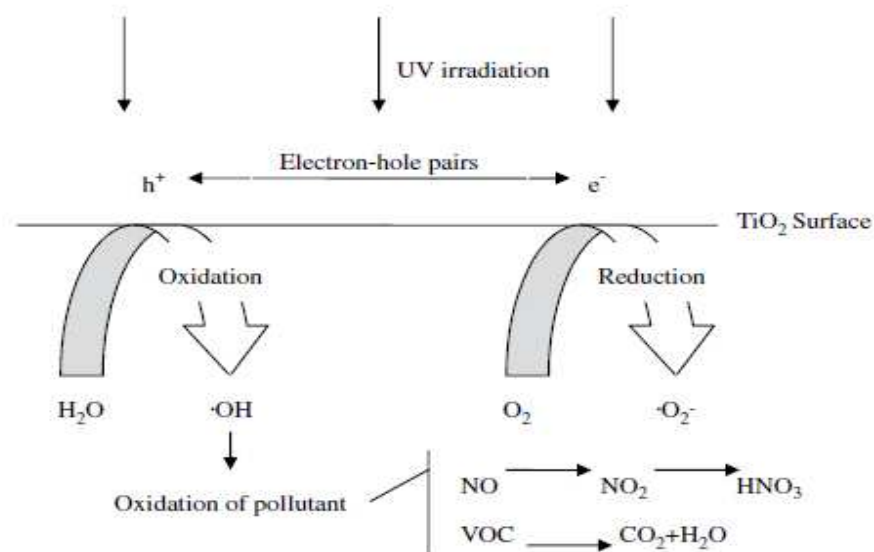


5. Το NO διαχέεται στην επιφάνεια του TiO₂ και οξειδώνεται προς NO₂ από τις ρίζες HO₂^{*} :



6. Τελικά, το NO₂ αντιδρά με ρίζες υδροξυλίου και σχηματίζεται το HNO₃:





Σχήμα 4.2: Μηχανισμός απομάκρυνσης ρύπων με φωτοκατάλυση και χρήση TiO_2 [4]

4.3.1 Ποιότητα Αέρα εσωτερικού Χώρου

Ως 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 οξειδωσης (photocatalytic oxidation, PCO) είναι μια από τις επιλογές στη βελτίωση της ποιότητας του αέρα των εσωτερικών χώρων για δυο κυρίως λόγους:

- η PCO 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 διαρκεί για αρκετό διάστημα, χωρίς να χρειάζεται η σύντομη αλλαγή τους, επιμηκύνοντας το χρόνο λειτουργίας τους

Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα κτιριακά υλικά εσωτερικού χώρου είναι φωτοκαταλυτικά χρώματα που βρίσκονται σε διάφορα συνδετικά υλικά, όπως άσβεστος, διοξείδιο του πυριτίου και οργανικά συνδετικά υλικά. Επίσης, χρησιμοποιούνται συνθετικά φύλλα και ταπετσαρίες τοίχων που είναι εμπλουτισμένες με TiO_2 . [4]

Οι **Maggos et al.** μελέτησαν την απορρυπαντική αποτελεσματικότητα των χρωμάτων που περιέχουν TiO_2 σε ένα κλειστό χώρο στάθμευσης αυτοκινήτων. Το πάνω μέρος του χώρου στάθμευσης αυτοκινήτων ήταν ζωγραφισμένο με ένα λευκό ακρυλικό χρώμα που περιείχε TiO_2 .

ΤΟ ΤΙΟ₂ ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Ο χώρος στάθμευσης ήταν επιβαρυμένος με τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Η ακτινοβολία προερχόταν από λάμπες UV που λειτουργούσαν 5 ώρες ημερησίως. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική οξειδωση των NO_x ήταν σημαντική. Η φωτοκαταλυτική μείωση των NO και NO₂ ήταν 19% και 20%, αντίστοιχα. [5]

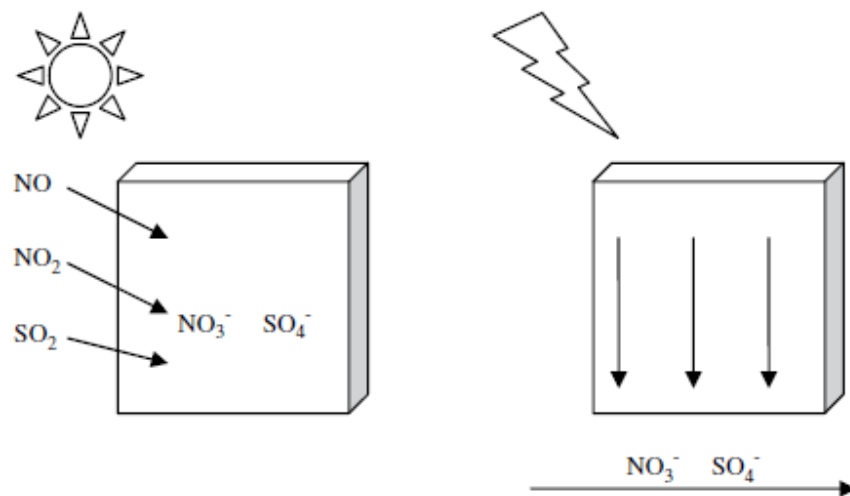
Οι **Ichijura et al.** κατασκεύασαν ένα φύλλο με σύνθεση TiO₂ και ζεόλιθο με μια ειδική τεχνική κατασκευής φύλλων για τοίχους (ταπετσαρίες). Οι ουσίες ρύποι που μελετήθηκαν ήταν το τολουόλιο και η φορμαλδεΐδη. Η αναλογία TiO₂ προς ζεόλιθο 1:4 βρέθηκε να είναι η βέλτιστη για την απομάκρυνση του τολουολίου, ενώ για τη φορμαλδεΐδη δε βρέθηκε βέλτιστη σύνθεση του φύλλου λόγω της υψηλής προσρόφησης της φορμαλδεΐδης στο ζεόλιθο. Η έρευνα κατέληξε στο ότι πρέπει να γίνεται χρήση τέτοιων φύλλων στους τοίχους για την απομάκρυνση ρυπαντών εσωτερικού χώρου.[6]

Όσον αφορά τους εσωτερικούς χώρους, μια άλλη εφαρμογή των δομικών υλικών που περιέχουν TiO₂ είναι η καταπολέμηση των οσμών που προέρχονται από χημικές ουσίες, και μάλιστα μικρής έντασης ακτινοβολία UV 1 μW/cm² είναι αρκετή για το σκοπό αυτό.

4.3.2 Ποιότητα Αέρα Εξωτερικού Χώρου

Στις μεγαλουπόλεις το επίπεδο των συγκεντρώσεων των ρύπων στους δρόμους είναι αρκετά υψηλό, λόγω της διασποράς των καυσαερίων που παράγεται από ένα μεγάλο αριθμό οχημάτων και εγκλωβίζεται από τα γύρω ψηλά κτίρια. Γι' αυτό το λόγο εφαρμόζεται η χρήση TiO₂ σε τροποποιημένα τσιμεντοειδή υλικά επάνω στο εξωτερικό περίβλημα των κτιρίων ή των δρόμων. Οι επιφάνειες σκυροδέματος των οδοστρωμάτων και των εξωτερικών επιφανειών των κτιρίων είναι η καλύτερη δυνατή επιφάνεια στην οποία μπορούν να τοποθετηθούν τα φωτοκαταλυτικά υλικά, δεδομένου ότι η σχετικά επίπεδη επιφάνειά τους διευκολύνει 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 (σχήμα 4.3) Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται ουσίες που φωτοαποδομούνται με καταλύτη TiO₂ σε αέρια φάση.



Σχήμα 4.3: Απεικόνιση της απομάκρυνσης των ρύπων από τα φωτοκαταλυτικά κατασκευαστικά υλικά, σε φυσικό περιβάλλον.[4]

Πολλές εργαστηριακές μελέτες έχουν αποδείξει την επίδραση της χρήσης φωτοκαταλυτικών οικοδομικών υλικών στην απορρύπανση του αέρα. Σε αρκετές από αυτές, τα οξειδία του αζώτου (NO_x) και οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) έχουν επιλεγεί ως αντιπροσωπευτικά δείγματα αέριων ρύπων, λόγω των πιθανών κινδύνων για την υγεία και την ικανότητά τους να παράγουν φωτοχημικό νέφος.

Συγκεκριμένα οι **Poon et al.** [7] βρήκαν μια βέλτιστη κατασκευή μίγματος που περιέχει ανακυκλωμένο γυαλί, άμμο, τσιμέντο και 10% TiO_2 και επιτυγχάνει απομάκρυνση NO 4,01 mg/hm². Σχετικά με τα VOCs οι **Strini et al.** [8] χρησιμοποίησαν ένα αντιδραστήρα συνεχούς ροής για να μετρήσουν την φωτοδιάσπαση των οργανικών ενώσεων (επίπεδα συγκεντρώσεων των ppb) στην επιφάνεια των φωτοκαταλυτικών υλικών. Συμπέραναν ότι η φωτοκαταλυτική δράση του καθαρού TiO_2 ήταν 3 με 10 φορές πιο μεγάλη από αυτή του δείγματος τσιμέντου που περιείχε 3% μόλις TiO_2 .

Πέρα από τις εργαστηριακές μελέτες, πιλοτικές εφαρμογές έχουν λάβει χώρα σε διάφορες χώρες, όπως αυτό στην Bergamo της Ιταλίας. Στο κέντρο της πόλης, τοποθετήθηκαν στους δρόμους πλάκες σκυροδέματος με TiO_2 σε επιφάνεια 12000 m². 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).[4]

Οι **K.Demeestere et al.** μελέτησαν την ετερογενή φωτοκατάλυση ως μια προχωρημένη οξειδωτική μέθοδο απομάκρυνσης του τολουολίου από τον αέρα χρησιμοποιώντας TiO_2 ως φωτοκαταλύτη στα οικοδομικά υλικά. Τα πειράματα έγιναν σε έναν ορθογώνιο φωτο-αντιδραστήρα από πλεξιγκλάς με διαστάσεις (L): 20 cm, (W): 10 cm, (H): 4. Αρχικά

ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δύο διαφορετικών δομικών υλικών που περιέχουν TiO_2 , κεραμίδια στέγης και κυματοειδή φύλλα τοίχων σε συνθήκες περιβάλλοντος ($T=25^\circ\text{C}$, σχετική υγρασία (RH) 47%, $[\text{TOL}]_{\text{in}} = 17\text{--}35 \text{ ppbv}$). Απομάκρυνση του τολουολίου σε ποσοστό μέχρι και 63% παρατηρήθηκε, σε χρόνο 17s. Επίσης, μελετήθηκε η επιρροή της σχετικής υγρασίας (1-77%), της αρχικής συγκέντρωσης του τολουολίου (23-465 ppmv) και του χρόνου παραμονής t (17-115 s), στην απομάκρυνση του τολουολίου με τη χρήση κεραμιδιών που περιέχουν TiO_2 . Τα αποτελέσματα δείχνουν μικρότερη μείωση του τολουολίου σε υψηλές RH και $[\text{TOL}]_{\text{in}}$, ενώ θετική επίδραση παρατηρήθηκε με την αύξηση του χρόνου t . Υπό ιδανικές συνθήκες, το ποσοστό μείωσης του τολουολίου φτάνει το $78 \pm 2\%$. Μείωση στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρατηρήθηκε σε $t < 69 \text{ s}$ και $[\text{TOL}]_{\text{in}} > 76 \text{ ppmv}$. [10]

Πίνακας 4.2 : Ουσίες που φωτοαποδομούνται με καταλύτη TiO₂ σε αέρια φάση.[9]

Compounds		Photocatalyst
Hydrocarbons	Methane	TiO ₂
	Ethane	TiO ₂
	Propane	TiO ₂
		TiO ₂ /SiO ₂
	<i>n</i> -Butane	TiO ₂
	Hexane	TiO ₂
	Heptane	TiO ₂
	Cyclohexane	TiO ₂
	Ethylene	TiO ₂
		TiO ₂ /borosilicate
		glass rings
		TiO ₂ /ZrO ₂
	Propene	TiO ₂
	Methylacetylene	V-TiO ₂
	Cyclohexene	TiO ₂
	Benzene	TiO ₂ /zeolites
		TiO ₂
	Toluene	TiO ₂
		TiO ₂ /silica
		TiO ₂ /glass, silicon, alumina
Halogenated compounds		TiO ₂ /silica, PET + cellulose
		TiO ₂ /fabrics
	DCH (dichloromethane)	TiO ₂
	Trichloromethane	TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ or glass fiber
	TCE	TiO ₂
		TiO ₂ /monolithic
	PCE	TiO ₂
	Vinyl chloride	TiO ₂
		TiO ₂ /silica
	TCE + PCE	TCE
Nitrogen-containing compounds	1,3-dichlorobenzene	TiO ₂
	Diethylamine	TiO ₂
	Propylamine	TiO ₂
	Pyridine	TiO ₂
		TiO ₂
Hydroxylated compounds	Methanol	TiO ₂
	Ethanol	TiO ₂
		Pt/TiO ₂
		Fe/TiO ₂
	2-Propanol	TiO ₂ /SiO ₂
		TiO ₂
	Butanol	TiO ₂ /zeolites
	<i>tert</i> -Butyl-alcohol	Pt/TiO ₂

ΤΟ ΤΙΟ₂ ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Compounds		Photocatalyst
Ether	Diethylether	TiO ₂
	Methyl-butyl-ether	
Sulfur-containing compounds	Diethyl sulfide	TiO ₂
	2-Chloroethyl ethyl sulfide	TiO ₂
Silicon-containing compounds	1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxane	TiO ₂
	Octamethyltrisiloxane	TiO ₂
Aldehydes, ketones	Formaldehyde	TiO ₂ SiO ₂ or WO ₃ -TiO ₂
	Acetaldehyde	TiO ₂ Pt/TiO ₂ V, Cr, Mn, Fe, Ni-TiO ₂ /SiO ₂ TiO ₂ /paper
	Propionaldehyde	TiO ₂ /mordenite
	Acetone	TiO ₂
		Pt/TiO ₂
	Methyl-ethyl ketone	TiO ₂ /zeolites
Halogenated derivatives of carboxylic acid	Methyl-isobutyl ketone	TiO ₂
	Dichloroacetic acid	TiO ₂
Inorganic compounds	NO _x	TiO ₂ TiO ₂ /hydropatite TiO ₂ /zeolite (A and Y) Pt/TiO ₂
	O ₃	TiO ₂ /glass substrate Pt/TiO ₂
Organic-inorganic compounds	NO + BTEX	TiO ₂ (indoor)
	NO + BTEX + SO ₂	TiO ₂ /AC (indoor) TiO ₂ /glass fiber TiO ₂ /AC (indoor)

Οι **G.Husken et al.** μελέτησαν την φωτοκαταλυτική ιδιότητα διαφορετικών προϊόντων από σκυρόδεμα. Η αξιολόγηση έγινε με βάση την απομάκρυνση του μονοξειδίου του αζώτου (NO) από τον αέρα. Μελετήθηκε η διαδικασία αποδόμησης του μονοξειδίου του αζώτου (NO) σε εργαστηριακές συνθήκες χρησιμοποιώντας μια εγκατάσταση δοκιμών για τη μέτρηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής δράσης των προϊόντων σκυροδέματος. Η διάταξη δοκιμής χρησιμοποιεί την ακτινοβολία UV-A που προκαλεί υποβάθμιση του NO και είναι

ΤΟ ΤΙΟ₂ ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

προσανατολισμένη στο πρότυπο ISO 22197-1:2007. Η επίδραση των πειραματικών παραμέτρων καθώς και αυτών που σχετίζονται με τη δομή και τη σύνθεση του προϊόντος μελετήθηκαν και τα αποτελέσματα της έρευνας παρουσιάζονται παρακάτω:

- ✓ Η αύξηση της ακτινοβολίας στην περιοχή από το κάτω όριο του μήκους κύματος του φωτοκαταλύτη αυξάνει την αποτελεσματικότητα των προϊόντων σκυροδέματος στη μείωση του NO
- ✓ Η αύξηση της τιμής της σχετικής υγρασίας συνεπάγεται μείωση του βαθμού αποδόμησης των προϊόντων σκυροδέματος, διότι τα μόρια του νερού ανταγωνίζονται τα μόρια του ρύπου πάνω στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη
- ✓ Η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου (NO) αυξάνει το ποσοστό μείωσης του έως μια οριακή τιμή πάνω από την οποία ο ρυθμός αποδόμησης μειώνεται
- ✓ Η υψηλή παροχή, μειώνει το χρόνο παραμονής του ρύπου στην επιφάνεια του τσιμέντου και συνεπώς μειώνεται και η υποβάθμιση του ρύπου
- ✓ Υψηλότερα ποσοστά (%) TiO₂ ενισχύουν την απόδοση των προϊόντων
- ✓ Η χρήση λεπτών κόκκων TiO₂ είναι πιο αποτελεσματική σε σχέση με πιο χονδρόκοκκα σωματίδια
- ✓ Οι τραχείς επιφάνειες είναι πιο ενεργές από τις λείες επιφάνειες των προϊόντων σκυροδέματος
- ✓ Η χρήση του TiO₂ ως εναιώρημα και όχι ως σκόνη που γίνεται συνήθως, αυξάνει την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των προϊόντων σκυροδέματος [11]

Οι **A.Maury Ramirez et al.** μελέτησαν την αντίσταση στις καιρικές συνθήκες και την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στην απορρύπανση του αέρα οκτώ νέων τύπων τσιμέντου με διαφορετικά υποστρώματα, διαφορετικά μακρο-δομικά χαρακτηριστικά (πορώδες, τραχύτητα) και διαφορετική τεχνική εμπλουτισμού με TiO₂ (dip-coating και sol-gel). Το τολουόλιο επιλέχθηκε ως ο πρότυπος ρύπος για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του σε τεχνητήροή αέρα σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ppmv) και σε υγρασία και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα οκτώ διαφορετικά υλικά διαχωρίζονται σε δυο ομάδες. Στην πρώτη ομάδα των τεσσάρων εμπορικών υλικών (DC, DCT, GP και WP) περιλαμβάνονται τα υλικά σκυροδέματος και γύψου που χρησιμοποιούνται κυρίως για επικαλύψεις τοίχων και δαπέδων. Η δεύτερη ομάδα (AAC, CB, CW και CS) αποτελείται από ένα λευκού χρώματος σκυρόδεμα, που χρησιμοποιείται ως διαχωριστικό τοίχων, και τρία διαφορετικά είδη πλακιδίων που διαφέρουν ως προς την τεχνική φινιρίσματός τους. Ο εμπλουτισμός των υλικών της πρώτης ομάδας με TiO₂ γίνεται με εμβάπτιση τους σε TiO₂ (dip-coating) ενώ της δεύτερης ομάδας με τη χρήση και των δυο μεθόδων, dip-coating και sol-gel.

ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Υψηλές τιμές πορώδους και τραχύτητας ευνοούν τη διατήρηση των σωματιδίων TiO_2 στην επιφάνεια του υποστρώματος μετά την τεχνική της εμφάνισης. Η αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση του τολουολίου και ο ρυθμός μείωσης του από τα υλικά που δημιουργήθηκαν με τη μέθοδο της εμφάνισης σε εργαστηριακή κλίμακα και συνθήκες που προσομιάζουν τις συνθήκες περιβάλλοντος, βρέθηκαν 86% και 48 $\text{mg/m}^2\text{h}$, αντίστοιχα. Τα υλικά που εμπλουτίστηκαν με TiO_2 με τη sol-gel μέθοδο δεν είχαν ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του τολουολίου, ενώ το πορώδες φαίνεται ότι είναι μία από τις βασικές παραμέτρους που πρέπει να ελέγχονται για τη λήψη αποτελεσματικής απορρύπανσης του αέρα, με καλύτερα αποτελέσματα σε υψηλό πορώδες.[12]

4.4 ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΑ (SELF CLEANING) ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Είναι συνηθισμένο φαινόμενο η αισθητική και η λάμψη της επιφάνειας των κτιρίων να χάνονται σταδιακά με το χρόνο. Οι επιφάνειες των κτιρίων 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 αυτό-καθαριζόμενων οικοδομικών υλικών, που παρέχουν μια εξαιρετική λύση. Η προσροφημένη οργανική ύλη (soilage) 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 σώσει πολύ χρόνο και χρήματα που δαπανώνται για τον καθαρισμό και τη συντήρηση, ιδίως για τα ψηλά κτίρια.

Μια κατηγορία αυτοκαθαριζόμενων υλικών αποτελούν τα τσιμεντοειδή υλικά. Στην κατηγορία αυτών των υλικών βρίσκονται κυρίως οι προσόψεις κτιρίων 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 την χρήση των υλικών αυτών σε εργαστηριακή κλίμακα σε πραγματική κλίμακα, οπότε και χτίστηκαν κίρια με τσιμέντο ενισχυμένο με TiO_2 , στην Ευρώπη και Ασία.

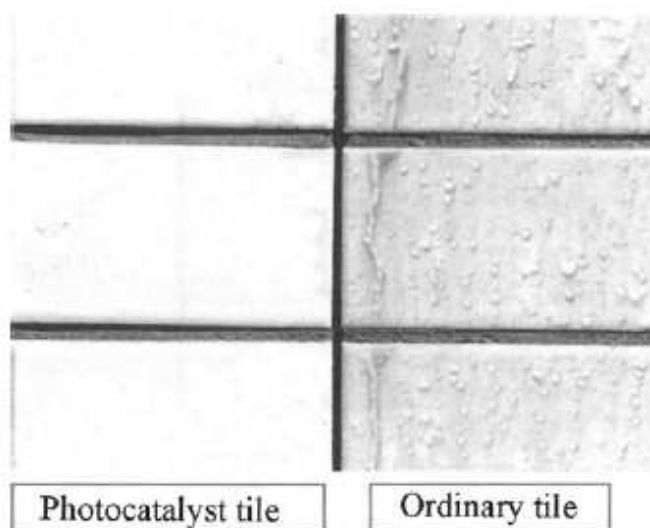
Εκτός από τα αυτό-καθαριζόμενα οικοδομικά υλικά τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει ευρέως γνωστά και τοποθετούνται σε κτίρια τα αυτό-καθαριζόμενα πλακίδια και γυαλιά. Όσον αφορά τα πλακίδια, πρόκειται για λευκά κεραμικά πλακίδια που τοποθετούνται σε εξωτερικούς τοίχους δημόσιων κτιρίων και σπιτιών. Είναι κατασκευασμένα με ψεκασμό υγρού αιωρήματος που περιέχει TiO_2 σε σκόνη ή σε μορφή τζελ, και κατόπιν θέρμανση στους 600 – 800 $^{\circ}\text{C}$. Με τη θερμική επεξεργασία, το TiO_2 είναι πορώδες και προσδένεται στην επιφάνεια του πλακιδίου σχηματίζοντας ένα μικρότερο παχύ στρώμα.

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

ΤΟ ΤΙΟ₂ ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

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 TiO₂ μπορούν να σπάσουν τους δεσμούς αυτούς και καθιστούν τη διαδικασία της πλύσης ευκολότερη.[4]

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. Στο σχήμα 4.4 γίνεται η σύγκριση μεταξύ δυο πλακιδίων εξωτερικού χώρου, ενός με επίστρωση TiO₂ και ενός συμβατικού πλακιδίου.[2]



Σχήμα 4.4: Σύγκριση της ιδιότητας αυτοκαθαρισμού ενός κοινού πλακιδίου (δεξιά) και ενός πλακιδίου ενισχυμένου με TiO₂ (αριστερά).[2]

Όσον αφορά το αυτό-καθαριζόμενο γυαλί που περιέχει επίστρωση TiO₂ βρίσκει εμπορική εφαρμογή τα τελευταία χρόνια και χρησιμοποιείται σε πάνελ ηλιακών θερμοσιφώνων, πάνελ ηλιακών συλλεκτών, γυάλινα σκέπαστρα, εξωτερικά τζάμια αυτοκινήτων, εξωτερικά τζάμια σπιτιών και θερμοκήπια. Η επιτυχής εφαρμογή του έγκειται αρχικά στην ιδιότητα που έχει ως αυτό-καθαριζόμενο 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 ατμός ψύχεται στην επιφάνεια τους.

ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

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 επιφάνεια 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 επιφανείες 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 εμφάνιση και η ορατότητα μέσα από αυτό. Οι φυσικές ιδιότητες και η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO_2 ουσιαστικά εξαρτώνται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία πύρωσης, η ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου και η μερική πίεση των πρώτων υλών κατά τη διαδικασία κατασκευής [4].

Για την αποτελεσματική αξιοποίηση του φωτός κοντά στο UV, είτε από τον ήλιο είτε από τεχνητές πηγές, η επιστροφή του TiO_2 θα πρέπει να είναι παχιά, δηλαδή, συνήθως $> 1 \mu\text{m}$ [1370], επειδή λεπτότερες επιστρώσεις έχουν χαμηλή απορρόφηση στην περιοχή αυτή (μεταξύ $320 < \lambda < 380 \text{ nm}$). Επίσης, θα πρέπει να έχουν διαύγεια, μηχανική αντοχή και υψηλή φωτοενεργότητα. Κάποιες εφαρμογές αυτο-καθαριζόμενων υλικών παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3. [9]

Προκειμένου να αξιολογηθεί η ιδιότητα του αυτό-καθαρισμού ενός λεπτού φιλμ από TiO_2 που χρησιμοποιείται στο γυαλί, ένα πείραμα πεδίου πραγματοποιήθηκε στο Παρίσι από τους **A. Chabas et al.** σε μια τοποθεσία με αστική ρύπανση. Χρησιμοποιήθηκαν δυο κατασκευασμένα γυαλιά με επιστροφή υδρόφιλης φωτοκαταλυτικής επιφάνειας TiO_2 και ένα κλασικό γυαλί (ως υλικό αναφοράς), σε προστατευμένες και μη συνθήκες. Η προστατευμένη έκθεση επέτρεψε τη μελέτη της ιδιότητας του αυτοκαθαρισμού χωρίς την επίδραση του ξεπλύματος από τη βροχή. Παράλληλα, αέρας έρεε μέσα από φίλτρα για να μελετηθεί η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων του αέρα.

Η ιδιότητα αυτοκαθαρισμού αποδεικνύεται από τη σημαντική μείωση του οργανικού κλάσματος που είχε εναποτεθεί σε γυαλί με επιστροφή του TiO_2 . Παρατηρήθηκε μείωση των οργανικού κλάσματος (POM) 44-48% σε σχέση με το κλασικό γυαλί. Ωστόσο, ένα ποσοστό οργανικών ουσιών παραμένει, γεγονός που οφείλεται σε αδιάλυτες ενώσεις (π.χ. εστέρες) οι οποίες είναι σταθερά συνδεδεμένες με την επιφάνεια του γυαλιού.

Επίσης δεν εντοπίστηκε ίχνος διάβρωσης των γυαλιών με την επιστροφή του TiO_2 μετά από 24 μήνες έκθεσης. Τέλος, και στα δυο προϊόντα σημειώθηκε ικανότητα αυτοκαθαρισμού, ακόμη και απουσία βροχής η οποία βοηθά το πλύσιμο των τζαμιών, όπως επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις της θολότητας.[13]

Πίνακας 4.3: Αυτοκαθαριζόμενα υλικά που περιέχουν TiO₂ και οι εφαρμογές τους.[9]

Function	Material	Application
Cleaning easiness	Materials for road	Tunnel lighting Tunnel wall
	Materials for house	Kitchen parts, bathroom and interior furnishing
	Materials for electric and electronic devices	Computer display, electric wires
	Daily necessities and consumer products	Tableware, kitchenware
Self-cleaning by rainfall	Materials for road	Traffic sign, lighting, soundproof wall, guardrail, decorative laminate panel
	Materials for buildings	Exterior tiles, siding boards, curtain wall, painted steel plate, aluminium panel, building stone, crystallized glass, glass film, window, sash, screen door, gate door, sun parlour, veranda parts
	Materials for electric and electronic devices	Upper glass of a solar cell, insulator
	Materials for vehicles	Painting and coating of vehicles, outside of windows, headlight
Anti-fogging properties	Materials for road	Road mirror
	Materials for buildings	Bathroom mirror
	Materials for stores	Refrigerated showcase
	Materials for vehicles	Inside window, glass film, helmet visor
	Material for optical instrument	Optical lens
Accelerated drying Preventing dewdrops forming	Daily necessities and consumer products	Spray of anti-fogging coat, anti-fogging film
	Materials for buildings	Toilet, window, bathroom
	Materials for electric and electronic devices	Heat exchanger of air conditioner, high voltage cable
	Materials for vehicles	Sideview mirror, rearview mirror, windshield of le, sidemirror film

4.5 ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΔΡΑΣΗ (SELF DISINFECTING MATERIALS)

Έρευνες έχουν δείξει ότι το TiO₂ 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 φυκιών (*Cladophora*). Πειράματα *in vitro* έδειξαν ότι *Cladophora* δείγματα ήταν φυσικά και βιολογικά υποβαθμισμένα όταν υποβλήθηκαν σε φωτοκατάλυση με TiO₂. Με την αυξανόμενη ανησυχία για την υγεία του ανθρώπου και της ποιότητας ζωής, η χρήση του TiO₂ για την απολύμανση γίνεται όλο και πιο σημαντική. Στην βιομηχανία κεραμικών και οικοδομικών υλικών, υπάρχει ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την βακτηριοκτόνο δράση του TiO₂, 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 TiO₂ σε υλικά εσωτερικής επίπλωσης έχει αποδειχθεί ότι είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος να μειωθούν τα βακτήρια σε αμελητέα επίπεδα.

Όσον αφορά την ανάπτυξη μικροοργανισμών όπως άλγη, μύκητες και κυανοβακτήρια, αυτή ευνοείται ιδιαίτερα σε τσιμεντοειδή υλικά κυρίως λόγω της τραχύτητας και του πορώδους τους. Τα κυανοβακτήρια έχουν τη δυνατότητα να προκαλούν χρώση των επιφανειών στις οποίες αναπτύσσονται, χημικές αλλαγές και μείωση των αντοχής των υλικών.

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.

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 των απολυμαντικών. Πολλές εταιρείες, όπως η Toto, Karperry και Biocera έχουν εμπορευματοποιηθεί την ιδέα του λεπτού φιλμ των φωτοκαταλυτικών ημιαγωγών στα κεραμίδια ως αντιμικροβιακού παράγοντα αλλά και με ιδιότητες απόσμησης των ρύπων.

Λόγω της αντιβακτηριακής δράσης του το TiO₂ 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.

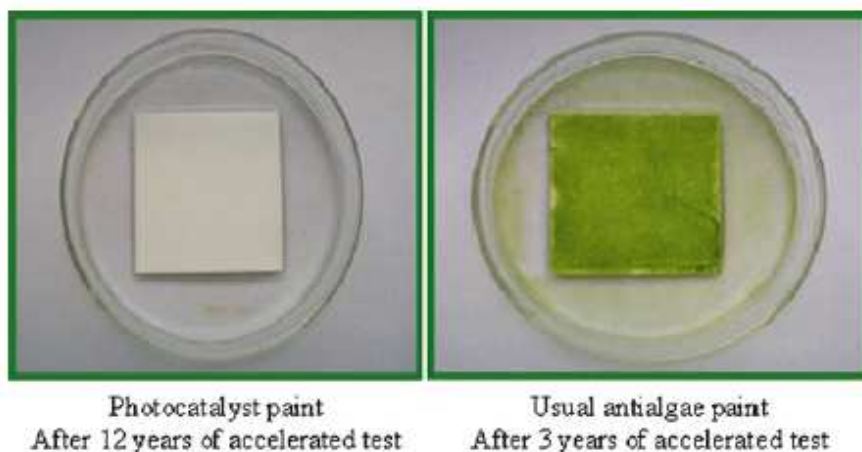
Οι **Linkous et al.** χρησιμοποίησαν το TiO₂ ως επιφανειακό παράγοντα που εμποδίζει την ανάπτυξη των *Oedogonium*, ένα είδος άλγους. Απέδειξαν ότι με την επίστρωση τσιμέντου με ποσοστό 10 % κ.β. σκόνης TiO₂ θα μπορούσε να επιτευχθεί μείωση 66 % της ανάπτυξης των

ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

φυκιών σε σύγκριση με τις απροστάτευτες επιφάνειες τσιμέντου και με την επιπλέον προσθήκη 1,0% κ.β. ενός ευγενούς μετάλλου όπως Pt ή Ir στο φωτοκαταλύτη, η μείωση φτάνει το 87%. [4]

Στο σχήμα 4.5 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.

Στον πίνακα 4.4 δίνονται κάποιοι παθογόνοι μικροοργανισμοί που αποδομούνται από το TiO_2 .



Σχήμα 4.5: Σύγκριση της αντιμικροβιακής ιδιότητας ενός κοινού χρώματος και ενός χρώματος εμπλουτισμένου με φωτοκαταλύτη TiO_2 . [2]

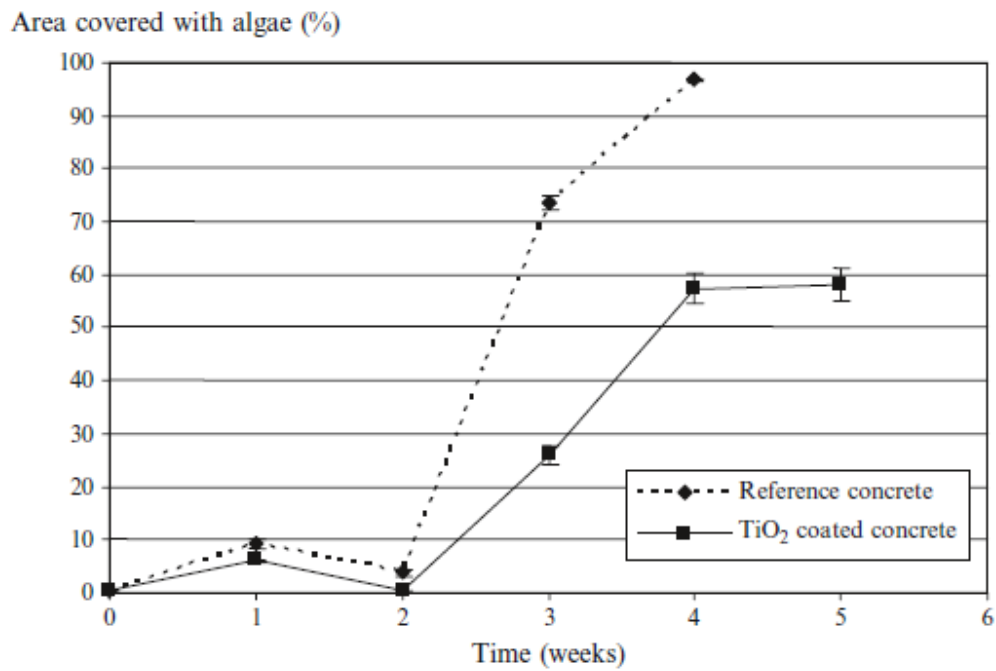
Πίνακας 4.4: Παθογόνοι μικροοργανισμοί που αποδομούνται από το TiO₂. [9]

Pathogenic organisms		Photocatalyst
Gram-negative bacteria	<i>Escherichia coli</i>	TiO ₂
		TiO ₂ -Cu(II) phthalocyanine chloride
		Cu(II)phthalocyanine tetrasulfonic acid
		Fe-TiO ₂
	<i>Enterobacter cloacae</i>	TiO ₂
	<i>Streptococcus mutans</i>	TiO ₂
	<i>Salmonella typhimurium</i>	TiO ₂
	<i>Salmonella choleraesuis</i>	TiO ₂
	<i>Serratia marcescens</i>	TiO ₂
	<i>Streptococcus faecalis</i>	TiO ₂
	<i>Hyphomonas polymorpha</i>	TiO ₂
	<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	TiO ₂
	<i>Micrococcus luteus</i>	TiO ₂
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	TiO ₂ , Cu or Al-TiO ₂
Gram-positive bacteria	<i>Listeria monocytogenes</i>	TiO ₂
	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	TiO ₂ /cotton fabrics
	<i>Streptococcus sobrinus</i> AHT	TiO ₂
	<i>Bacillus subtilis</i>	TiO ₂
	<i>Lactobacillus helveticus</i>	TiO ₂
Enzyme	Horseradish peroxidase	
Protozoan	Giardia lamblia	
Fungus	<i>Aspergillus niger</i>	TiO ₂
Algae	<i>Chlorella vulgaris</i>	TiO ₂
Viruses	<i>Lactobacillus casei</i> phage PL-1	TiO ₂
	<i>Bacterioides fragilis</i>	TiO ₂
	bacteriophage	
	Phage MS 2	TiO ₂
	Poliovirus 1	TiO ₂
Cancer cells	HeLa	TiO ₂
	T 24	TiO ₂
	U 937	TiO ₂

Οι περισσότερες έρευνες αξιολογούν την αντιμικροβιακή δράση του TiO₂ χρησιμοποιώντας βακτήρια όπως *Escherichia coli*. Παρόλο που η έρευνα είναι σε αρχικό στάδιο όσον αφορά την φωτοκαταλυτική απολύμανση μικροοργανισμών με τη χρήση φωτοκαταλυτικών κατασκευαστικών υλικών που υπάρχουν στα κτίρια και προκαλούν προβλήματα υγείας, οι επιστήμονες θεωρούν ότι θα απασχολήσει τον κόσμο και θα βρει μεγαλύτερη εφαρμογή στο μέλλον. Οι **F.Chen et al.** μελέτησαν την αντιμυκητιακή δράση του TiO₂ στο *Aspergillus niger* που βρισκόταν σε σανίδες ξύλου με υγρασία σε διάρκεια αρκετών εβδομάδων. Το TiO₂ με την παρουσία UVA (365 nm) ακτινοβολίας παρουσίασε αντιμυκητιακή δράση. Δεν παρατηρήθηκε ανάπτυξη των βακτηρίων στα δείγματα κατά τη διάρκεια του πειράματος. Βέβαια, παρατηρήθηκε η αναγέννηση κάποιων αποικιών των βακτηρίων στο σκοτάδι, γεγονός που αποδεικνύει ότι η φωτοκαταλυτική αντίδραση δεν ήταν επαρκής για ολική απολύμανση του ξύλου από τους μύκητες, αλλά προκάλεσε την καταστολή τους.[14]

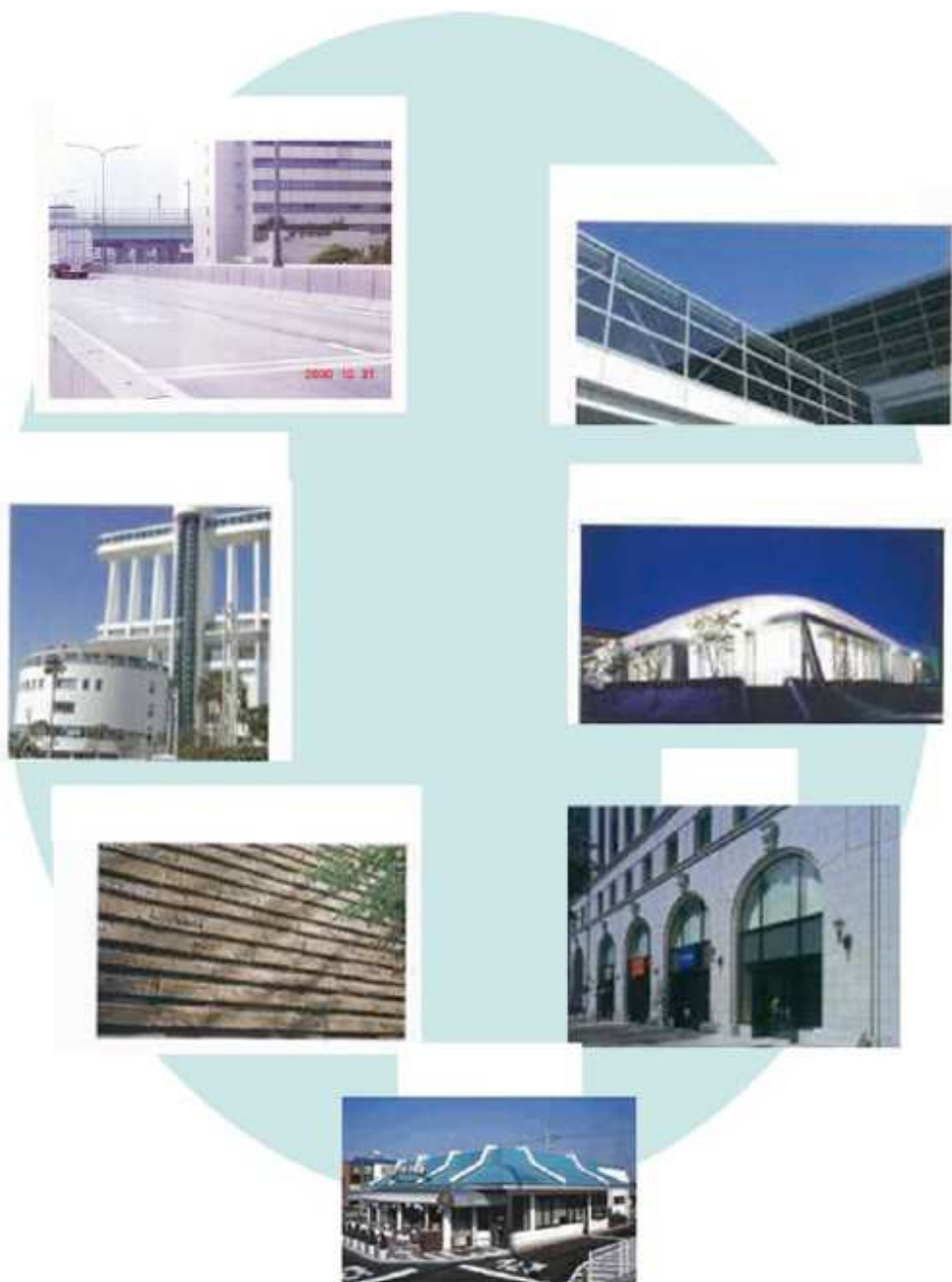
Στο σχήμα 4.6 φαίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων των De Muynck et al. που πραγματοποιήθηκαν ανάμεσα σε δείγματα σκυροδέματος επικαλυμένα με υμένιο TiO₂ και μη, μελετώντας την φωτοαποδόμηση των άλγων. Σε σχέση με το υλικό αναφοράς (χωρίς επικάλυψη δείγμα) το υλικό που ήταν καλυμένο με TiO₂ φαίνεται να προκαλεί μερική φωτοαποικοδόμηση της *Chlorella vulgaris*. Κατά τη διάρκεια των 2 πρώτων εβδομάδων, το δείγμα του υλικού που ήταν καλυμένο με TiO₂ και αυτό που δεν ήταν, συμπεριφέρθηκαν παρομοίως, λόγω του ότι δεν αναπτύχθηκαν ιδιαίτερα σημαντικές ποσότητες από άλγη πάνω στις επιφάνειες. Ωστόσο, μετά την τρίτη εβδομάδα, παρατηρήθηκε ουσιαστική αύξηση της ανάπτυξης φυκιών και στα δύο σκυροδέματα. Συγκεκριμένα, το υλικό αναφοράς καλύφθηκε κατά 75% από φύκη, ενώ το δείγμα επικαλυμένο με TiO₂ καλύφθηκε κατά μόλις 25%. Μετά την τέταρτη εβδομάδα, παρατηρήθηκε μια αύξηση στην περιοχή που καλύπτεται με άλγη και στα δυο δείγματα σκυροδέματος. Ειδικότερα, το δείγμα αναφοράς καλύφθηκε σχεδόν 100%, ενώ το δείγμα το καλυμένο με TiO₂ καλύπτεται κατά 60%. Το πείραμα ολοκληρώθηκε την πέμπτη εβδομάδα, όπου φαίνεται το δείγμα που περιείχε TiO₂ να παρουσιάζει ένα σταθερό ποσοστό επικάλυψης της τάξεως του 60%.[2]

Στο σχήμα 4.7 παρουσιάζονται εφαρμογές-κατασκευές με φωτοκαταλυτικά υλικά στην Ιαπωνία.



Σχήμα 4.6: Σύγκριση της φωτοαποδόμησης των φυκιών ανάμεσα σε δείγματα σκυροδέματος επικαλυμένα με υμένιο TiO_2 και μη.[2]

ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ



Σχήμα 4.7 Κατασκευές με φωτοκαταλυτικά υλικά στην Ιαπωνία.[2]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. Maury Ramirez, K. Demeestere, N. De Belie, T. Mantyla, E. Levanen, Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential, *Building and Environment*, 45, (2010), 832–838
- [2] Yoshihiko Ohama, *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*, Dionys Van Gemert Editors, 2011
- [3] A. Fujishima and X.T. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *Comptes Rendus Chimie*, 9 (5–6), (2006), 750–760
- [4] Jun Chena, Chi-sun Poon, Corresponding Author Contact Information, Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications, *Building and Environment*, 44, (2009), 1899–1906
- [5] Maggos T, Bartzis JG, Liakou M, Gobin C. Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: a real scale study, *Journal of Hazardous Materials*, (2007), 668–673.
- [6] Ichiura H, Kitaoka T, Tanaka H. Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO₂-zeolite sheet prepared using a papermaking technique, *Chemosphere*, 50(1), (2003), 79–83.
- [7] Poon CS, Cheung E. NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials. *Construction and Building Materials*, 21, (2007), 1746–1753.
- [8] Strini A, Cassese S, Schiavi L. Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, (2005), 90–97.
- [9] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, (2004), 33–177
- [10] K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte, A. Beeldens, H. Van Langenhove, Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂, *Building and Environment*, 43, (2008), 406–414
- [11] G. Hüskens, M. Hunger, H.J.H. Brouwers, Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification, *Building and Environment*, 44, (2009), 2463–2474
- [12] A. Maury Ramirez, K. Demeestere, N. De Belie, T. Mantyla, E. Levanen, Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential, *Building and Environment* 45, (2010) 832–838
- [13] A. Chabas, T. Lombardo, H. Cachier, M.H. Pertuisot, K. Oikonomou, R. Falcone, M. Verità and F. Geotti-Bianchini, Behaviour of self-cleaning glass in urban atmosphere, *Building*

and Environment, 43, (2008), 2124-2131

[14] F. Chen, X. Yang, Q. Wu, Antifungal capability of TiO_2 coated film on moist wood, Building and Environment, 44, (2009), 1088-1093

5. ΑΝΕΡΧΟΜΕΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

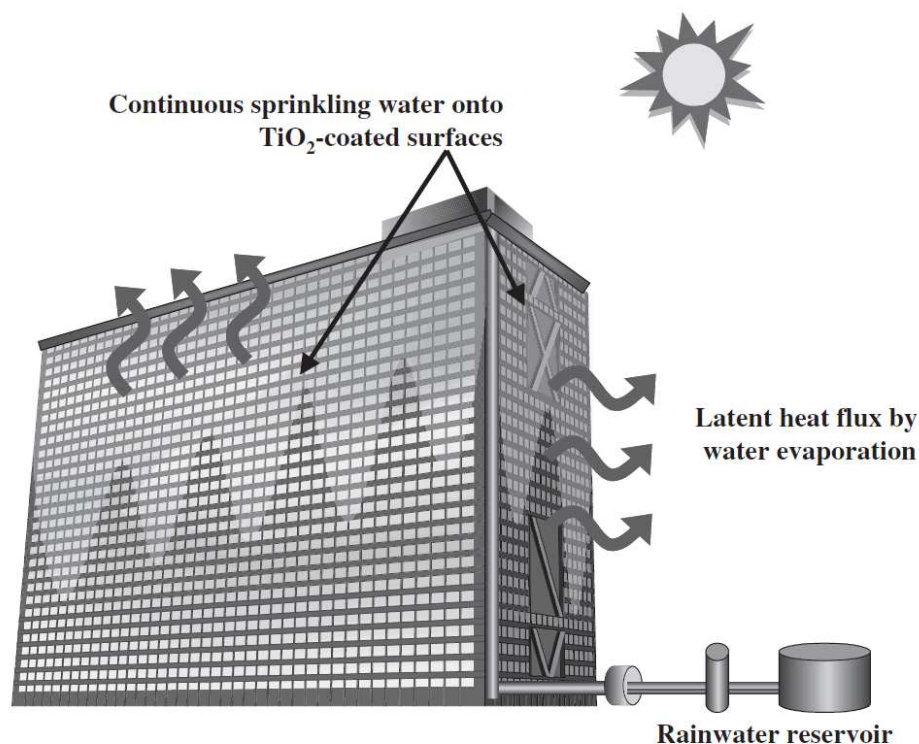
Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο εμπλουτισμός της επιφάνειας των οικοδομικών υλικών με TiO_2 προσδίδει στο υλικό αντιμικροβιακή δράση, ιδιότητα αυτο-καθαρισμού και καθαρισμό του αέρα από τους ρυπαντές του (όπως VOCs, NO, NOx κ.α.) Αυτές οι ιδιότητες του φωτοκαταλύτη μπορούν να αποδοθούν σε δύο θεμελιώδη φωτοχημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του μόνο υπό την επίδραση του φωτός, χωρίς τη χρήση κάποιων χημικών ουσιών. Ένα είναι οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που λαμβάνουν χώρα με τις προσροφημένες στην επιφάνεια ουσίες, υπό την επίδραση της ακτινοβολίας, και η υδροφιλική ιδιότητα που εμφανίζεται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Συνεπώς πρόκειται για φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες αντιρρύπανσης που δεν κάνουν χρήση επικίνδυνων χημικών ουσιών. Σε αυτό το πλαίσιο κινούνται οι έρευνες τα τελευταία χρόνια, ανακαλύπτοντας καινούριες εφαρμογές του TiO_2 , που σχετίζονται με τη χρήση του σε διάφορα υλικά.

Πρόσφατα προτάθηκε μια νέα μέθοδο ψύξης των κτιρίων με τη χρήση του φωτοκαταλύτη TiO_2 . Χρησιμοποιώντας αυτή την τεχνολογία, το νερό πέφτει πάνω στις επιφάνειες των κτιρίων που είναι καλυμμένες με TiO_2 . Με την ηλιακή ακτινοβολία, η επιφάνεια γίνεται ιδιαίτερα υδρόφιλη, λόγω της επίστρωσης του TiO_2 , γεγονός που ελαχιστοποιεί την ποσότητα του νερού που πρέπει να καταναλωθεί ώστε να σχηματιστεί ένα λεπτό στρώμα νερού. Ένα πολύ λεπτό στρώμα νερού περίπου 0,1 mm μπορεί να καλύψει το σύνολο του κτιρίου με μικρές ποσότητες νερού (σχήμα 5.1). Το κτίριο δεν ψύχεται με το νερό, αλλά από τη ροή της λανθάνουσας θερμότητας όταν το νερό εξατμίζεται. Έχει παρατηρηθεί πτώση της θερμοκρασίας 15 °C στα τζάμια των παραθύρων και 40 με 50 °C σε μαύρες επιφάνειες της οροφής στη μέση του καλοκαιριού. Αυτή η νέα εφαρμογή των φωτοκαταλυτικών υλικών μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση των ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνεται για τον κλιματισμό των κτιρίων.[1]

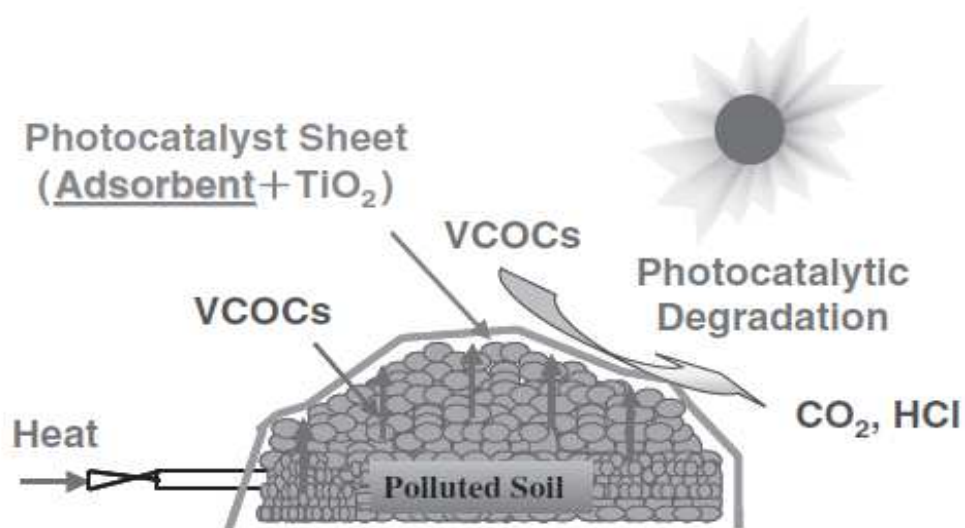
Μια άλλη ανερχόμενη εφαρμογή του TiO_2 είναι η χρήση του στον καθαρισμό του εδάφους. Ο καθαρισμός μολυσμένων εδαφών από τα VOCs (π.χ. τριχλωροαιθυλένιο, τετραχλωροαιθυλένιο), που χρησιμοποιούνται ευρέως ως διαλύτες για το στεγνό καθάρισμα των ρούχων και το πλύσιμο των ημιαγωγών, είναι υψίστης σημασίας. Αιτία είναι τα τοξικά και καρκινογόνα προϊόντα που περνούν στο έδαφος και το νερό. Οι μέχρι τώρα μέθοδοι επεξεργασίας των μολυσμένων εδαφών είναι είτε η απλή αντικατάσταση με καθαρό χώμα είτε η θέρμανση του εδάφους, οπότε οι πτητικές ενώσεις να μεταφέρονται στον αέρα. Είναι προφανές ότι οι μέθοδοι αυτές δεν καθαρίζουν πραγματικά το περιβάλλον.

Έτσι λοιπόν, σχεδιάστηκαν φωτοκαταλυτικά φύλλα με TiO_2 για τον καθαρισμό των

ρυπασμένων εδαφών με την αξιοποίηση του ηλιακού φωτός. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.2, αρχικά το έδαφος είναι σκαμμένο και καλύπτεται με ένα φύλλο, το οποίο αποτελείται από κυματοειδές χαρτί που περιέχει TiO_2 σε μορφή σκόνης, προσροφημένο σε σκόνη ενεργού άνθρακα. Στη συνέχεια, το χώμα θερμαίνεται (π.χ. με την ανάμειξη με οξείδιο του ασβεστίου), οπότε οι πτητικές ενώσεις εξατμίζονται και προσροφούνται πάνω στον ενεργό άνθρακα του τοποθετημένου φύλλου. Στη συνέχεια, διασπώνται με την φωτοκατάλυση σε CO_2 και HCl . Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξετάστηκε σε πραγματικές συνθήκες και επιβεβαιώθηκε η αποτελεσματική χρήση του TiO_2 . Πράγματι, τα VOCs έγιναν εντελώς ακίνδυνα μετά από αρκετές εβδομάδες. Αυτή η μέθοδος καθαρισμού θα μπορούσε να είναι μία από τις πραγματικές περιβαλλοντικές τεχνολογίες καθαρισμού και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στον καθαρισμό εδαφών πριν την τελική διαμόρφωσή τους για χώρους αναψυχής και άλλα τεχνικά έργα. [1],[2]



Σχήμα 5.1: Μέθοδος ψύξης των κτιρίων με τη χρήση του φωτοκαταλύτη TiO_2 . [1]



Σχήμα 5.2: Μέθοδος καθαρισμού του εδάφους με τη χρήση του φωτοκαταλύτη TiO₂. [1]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie, Akira Fujishima, TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, Japanese Journal of Applied Physics, 44, (2005) 8269–8285
- [2] Yoshihiko Ohama, Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials, Dionys Van Gemert Editors, 2011

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η ρύπανση του περιβάλλοντος οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες (π.χ. ηφαίστεια, πυρκαγιές, βιολογικές δραστηριότητες) όσο και σε ανθρωπογενείς παράγοντες. Όσον αφορά τις φυσικές πηγές ρύπανσης η φύση έχει αναπτύξει μηχανισμούς ανακύκλωσης, αναπαραγωγής και αυτοκαθαρισμού. Αντιθέτως, η ρύπανση που προκαλείται από ανθρωπογενείς πηγές, όπως βιομηχανικά απόβλητα (υγρά, στερεά κα αέρια), προκαλούν μη αντιστρεπτές μεταβολές στο περιβάλλον.

Μια λύση στο πρόβλημα της περιβαλλοντικής ρύπανσης μπορεί να βρεθεί στον τομέα της χημείας των ημιαγωγών, η οποία συνεπάγεται τη χρήση καταλυτών φιλικών προς το περιβάλλον, μη επικίνδυνων οξειδωτικών μέσων (π.χ. οξυγόνο) και ηλιακής ενέργειας. Δαπιστώνεται ότι το TiO₂ και η διαδικασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης των οργανικών ρύπων αποτελεί μια μέθοδο με ένα μεγάλο εύρος εφαρμογής και με συγκριτικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους.

Από τις αρχές της δεκαετίας του 70, το ερευνητικό έργο των **Fujishima** και **Honda** σχετικά με την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού με χρήση ηλεκτροδίων διοξειδίου του τιτανίου (τύπου ανατασίου), άνοιξε το δρόμο για περαιτέρω χρήση του TiO₂ και εκμετάλλευση των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων. Η δεσπόζουσα θέση του TiO₂ δεν περιορίζεται στη βασική έρευνα, αλλά επεκτείνεται σε εμπορικές εφαρμογές. Το TiO₂ είναι ένα ευπροσάρμοστο υλικό. Χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές, σε απλή μορφή καθώς και σε εξειδικευμένα προϊόντα. Αρχικά, οι αντιβακτηριακές ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου χρησιμοποιήθηκαν σε συστήματα καθαρισμού του αέρα και του νερού.

Αργότερα, και λόγω της αντιβακτηριακής δράσης και της ιδιότητας αυτοκαθαρισμού των υλικών που περιέχουν TiO₂, εκδηλώθηκε ένα μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον που επικεντρώνεται στην ολοκληρωμένη χρήση της φωτοκατάλυσης σε προϊόντα σκυροδέματος και μη που χρησιμοποιούνται στην οικοδομική βιομηχανία. Τόσο εργαστηριακά όσο και πιλοτικής κλίμακας πειράματα αναδεικνύουν τις ιδιότητες αυτοκαθαρισμού αυτών των καινοτόμων υλικών κατασκευής. Πρόσφατα, το ενδιαφέρον στράφηκε στις εφαρμογές αυτών των κατασκευαστικών υλικών, με έμφαση στην οξείδωση των οξειδίων του αζώτου (NO_x) και των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs).

Για τους σκοπούς αυτούς, ξεκίνησε το 2004 η εφαρμογή ενός Ιαπωνικού προτύπου για την αξιολόγηση της απορρύπανσης του αέρα από φωτοκαταλυτικά υλικά για την απομάκρυνση του

ΤΟ TiO_2 ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

NO (JIS R 1701-1). Το 2007, ομοίως, ο Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης δημοσίευσε τη δική της έκδοση (ISO 22197-1:2007). Ωστόσο, όσον αφορά την μείωση των VOCs, δεν υπάρχει ακόμη κάποιο πρότυπο τεστ.

Σήμερα, η προσθήκη των μετάλλων όπως ο χαλκός (Cu) και ο άργυρος (Ag) στο διοξείδιο του τιτανίου, βρέθηκε ότι μπορεί να αυξήσει τις αντιβακτηριακές του ιδιότητες.

Από την πληθώρα βιβλιογραφικών δεδομένων για το θέμα αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι πολλά έχουν διερευνηθεί και μεγάλη γνώση έχει αποκτηθεί. Λεπτομερείς έρευνες απαιτούν ένα φάσμα διεπιστημονικών προσπαθειών. Πολλοί ερευνητές έχουν κατασκευάσει TiO_2 φωτοκαταλύτες και εξετάζουν τη μορφολογία, τη δομή, και άλλες φυσικοχημικές του ιδιότητες. Άλλοι ερευνητές έχουν εστιάσει στη φωτοχημεία, στη διαλεύκανση του μηχανισμού της αντίδρασης, τη σημασία της επιφάνειας, καθώς και θεωρητικών υπολογισμών. Σε συνδυασμό με όλες αυτές τις έρευνες, προκύπτει το ερώτημα πώς μπορεί να βελτιωθεί η φωτοκαταλυτική δράση. Αρκετές προσπάθειες έχουν γίνει με επιτυχία. Ωστόσο, παραμένουν πολλά ερωτήματα.

Συμπερασματικά, μολονότι η αποτελεσματικότητα των φωτοκαταλυτικών οικοδομικών υλικών γίνεται φανερή από πειραματικές εφαρμογές, υπάρχει μια τρέχουσα ανάγκη για βελτιωμένα υλικά και καλύτερη κατανόηση των κρίσιμων παραμέτρων και των μηχανισμών που επηρεάζουν τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες.

Ένας άλλος βασικός στόχος των μελλοντικών εργασιών είναι η ανάπτυξη ενός συστήματος φωτοκαταλύτη που να μπορεί επιλεκτικά να υποβαθμίσει ρύπους με τη χρήση ορατής ή/και ηλιακής ακτινοβολίας. Εάν το πεδίο των φαινομένων του TiO_2 που ενεργοποιούνται με τη φωτοδιέγερση διερευνηθεί με επιτυχία, η αποτελεσματική αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας η οποία είναι καθαρή, ασφαλής και άφθονη, στο μέλλον θα είναι σε θέση να παρέχει ενέργεια και να αντιμετωπίζει προβλήματα περιβαλλοντικής ρύπανσης. Μέχρι τότε, υπάρχει πολλή δουλειά να γίνει, αλλά όχι χωρίς ευοίωνες προοπτικές.