

Φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά

Θεωρία και Εφαρμογές

Δρ. Μάριος Σ. Κατσιώτης *

Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

Πρόλογος

Τα τελευταία 20 χρόνια ο χώρος των κατασκευών έχει κατακλυσθεί με νέα προϊόντα, τα οποία προσφέρουν μια σειρά από νέες εφαρμογές και αποτελούν το σημείο αλλαγής για την συγκεκριμένη βιομηχανία. Όροι όπως, περιβαλλοντικά φιλικά υλικά (ή «πράσινα» υλικά), «έξυπνα» υλικά και αυτοκαθαριζόμενα δομικά υλικά δεν υπήρχαν κάποια χρόνια πριν. Αποτελούν προϊόντα που αναπτύχθηκαν μέσα στις τελευταίες δεκαετίες με σκοπό να αλλάξουν την ίδια την ταυτότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται κατά κόρον από την ανθρωπότητα τα τελευταία 150 χρόνια.

Πολλά δομικά υλικά έχουν κατηγορηθεί πολλές φορές στο παρελθόν (και όχι άδικα) ως γκριζα υλικά, χαμηλής αισθητικής με μειωμένη ανθεκτικότητα στις περιβαλλοντικές συνθήκες, τα οποία έχουν μεγάλες απαιτήσεις σε ενέργεια για να κατασκευαστούν, αλλά και συμβάλλουν αρνητικά στην προστασία του περιβάλλοντος.

Είναι γνωστό άλλωστε ότι η παραγωγή ενός τόνου συμβατικού τσιμέντου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός τόνου αερίου CO₂ το οποίο διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα ως ρύπος. Παρόλα αυτά, η βιομηχανία τσιμέντου αποτελεί μια από τις μεγαλύτερες παγκοσμίως, με το τσιμέντο να είναι το δεύτερο μεγαλύτερο σε ποσότητα υλικό που καταναλώνει ο άνθρωπος ετησίως – με πρώτο σε ποσότητα να είναι το νερό.

Σε μια εποχή που χαρακτηρίζεται από την οικονομική κρίση που επηρεάζει κυρίως το χώρο των κατασκευών, η βιομηχανία δομικών υλικών συνεχίζει τις δράσεις βελτίωσης των προϊόντων της έχοντας ως τελικό στόχο τη παροχή

βελτιωμένων δομικών υλικών, φιλικών προς το περιβάλλον που θα ομορφαίνουν τη πόλη αντί να συνεχίσουν να τη γεμίζουν με γκριζα κτίρια.

Με άλλα λόγια, τα τελευταία χρόνια συντελείται μια επανάσταση στο χώρο των δομικών υλικών που μπορεί μεν να επιβραδύνθηκε λόγω της κρίσης αλλά συνεχίζει να πραγματοποιείται με θαυμαστά αποτελέσματα για τον τελικό δέκτη, δηλαδή τον καταναλωτή.

Κατά κύριο λόγο, τέσσερις είναι οι άξονες πάνω στους οποίους σχεδιάστηκε και υλοποιείται η αλλαγή αυτή στην βιομηχανία των δομικών υλικών:

1. Μείωση του CO₂ στην παραγωγή
2. Δημιουργία «Πράσινων» Κτιρίων
3. Καλύτερη Αισθητική
4. Καλύτερες και Περισσότερες Εφαρμογές

Η επανάσταση αυτή στην βιομηχανία δομικών υλικών συνέπεσε χρονικά και με μια επανάσταση σε έναν τελείως διαφορετικό χώρο. Το 1972 οι Fujishima και Honda ανακάλυψαν την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού πάνω σε ηλεκτρόδια διοξειδίου του Τιτανίου (TiO₂) [1]. Η ανακάλυψη αυτή αποτέλεσε την αυγή μιας νέας εποχής στον χώρο της Ετερογενούς Φωτοκατάλυσης, καθώς το διοξείδιο του τιτανίου ή αλλιώς Τιτανία προέκυψε να είναι ένα εύχρηστο υλικό με πολλές φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

Αν και οι ιδιότητες της Τιτανίας θα αναπτυχθούν σε επόμενη παράγραφο, αναφέρεται χαρακτηριστικά πως το συγκεκριμένο υλικό χαρακτηρίζεται από αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες τις οποίες προσδίδει σε υλικά στα οποία ενσωματώνεται. Οι ιδιότητες αυτές λειτουργούν καταστρεπτικά για την πλειονότητα των οργανικών και ανόργανων ρύπων, για βακτήρια και άλλους μικροοργανισμούς, κάνοντας τα αντίστοιχα υλικά ιδανικά για την μείωση των ρυπογόνων ή και βλαβερών ουσιών σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους.

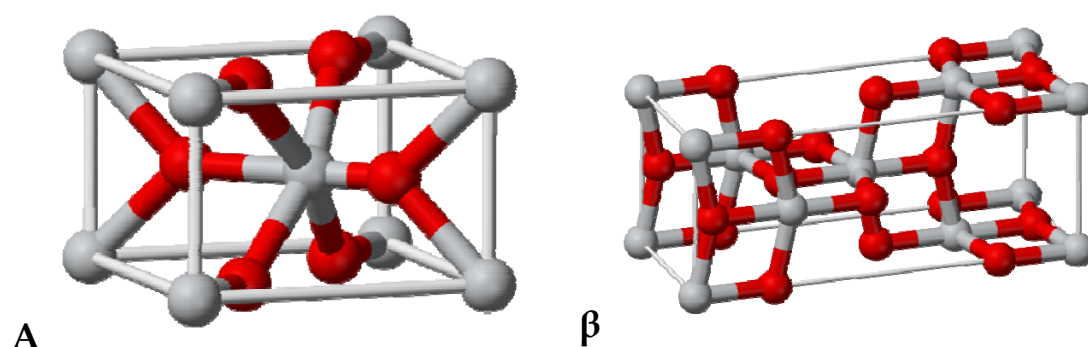
Αποτέλεσμα των δύο σημαντικών αλλαγών που πραγματοποιήθηκαν στους χώρους των δομικών υλικών και της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι ο συνδυασμός της ανακάλυψης των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων της Τιτανίας και της τάσης για βελτίωση των δομικών υλικών γενικότερα. Ως εκ τούτου, γεννήθηκε μια νέα κατηγορία υλικών τα οποία είναι γνωστά ως αυτοκαθαριζόμενα. Κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η ενσωμάτωση σε αυτά ουσιών με φωτοκαταλυτικές

αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες (όπως η Τιτανία) τα οποία τους προσδίδουν αντίστοιχες ιδιότητες. Έτσι δημιουργούνται δομικά υλικά τα οποία έχουν τη δυνατότητα να καταστρέφουν αέριους και υγρούς, ανόργανους και οργανικούς ρύπους και βλαβερούς μικροοργανισμούς που έρχονται σε επαφή με την επιφάνειά τους. Δεδομένου, ότι η διεργασία της φωτοκατάλυσης απαιτεί υπεριώδες φως (το οποίο υπάρχει στο φως του ηλίου), το μόνο που απαιτείται για την επίτευξη του αυτοκαθαρισμού είναι το ηλιακό φως. Συνεπώς, τα αυτοκαθαριζόμενα δομικά υλικά υπόσχονται όχι μόνο καθαρότερες επιφάνειες αλλά και χώρους απαλλαγμένους από ρύπους και βλαβερές ουσίες. Είναι χαρακτηριστικό ότι μια από τις πρώτες εφαρμογές των υλικών αυτών, υπήρξε η χρήση φωτοκαταλυτικών πλακών στα εσωτερικά των ιατρείων για την βέλτιστη αποστείρωση των χώρων.

Τα αυτοκαθαριζόμενα δομικά υλικά αποτελούν λοιπόν ένα λαμπρό παράδειγμα διεπιστημονικής συνεργασίας ανάμεσα σε δύο τελείως διαφορετικούς χώρους της έρευνας και μπορούν να αποτελέσουν ένα πολύ σημαντικό αν όχι αναγκαίο συστατικό των μελλοντικών κατασκευών που θα πραγματοποιηθούν στις έντονα ρυπογόνες κοινωνίες μας. Στις επόμενες παραγράφους θα αναφερθούν τα χαρακτηριστικά της Τιτανίας και οι ιδιότητες της με ιδιαίτερη έμφαση στη Φωτοκατάλυση.

Τιτανία και Φωτοκατάλυση

Γενικά για τη Τιτανία



Εικόνα I.1 – Ρουτίλιο (α) και Ανατάσης (β)

Το Διοξείδιο του Τιτανίου ή Τιτανία (TiO_2) είναι γνωστό στον άνθρωπο εδώ και πολλά χρόνια καθότι χρησιμοποιείται από νωρίς στη παραγωγή λευκών χρωμάτων ως πιγμέντο. Η Τιτανία είναι το φυσικό οξείδιο του Τιτανίου και συνήθως συναντάται σε τρεις κρυσταλλικές μορφές:

- Ρουτίλιο (τετραγωνική συμμετρία)
- Ανατάσης (τετραγωνική συμμετρία)
- Βρουκίτης (ορθορομβική συμμετρία)

Από τις κρυσταλλικές αυτές φάσεις πιο κοινή είναι το ρουτίλιο, ενώ ο ανατάσης είναι η φωτοκαταλυτικά βέλτιστη φάση [2]. Συνήθως η Τιτανία δεν συναντάται σε καθαρή μορφή στη φύση αλλά σε μικρές συγκεντρώσεις σε άλλα ορυκτά όπως ο σίδηρος, ή σε άμμο πλούσια σε ρουτίλιο. Βιομηχανικά η παραγωγή της Τιτανίας πραγματοποιείται συνήθως με μετατροπή του ακατέργαστου οξειδίου του Τιτανίου σε τετραχλωροτιτάνιο (TiCl_4) με τη μέθοδο της χλωρίωσης. Συγκεκριμένα, η ακατέργαστη πρώτη ύλη (που πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 90% TiO_2) αρχικά ανάγεται με άνθρακα και έπειτα οξειδώνεται με χλώριο για παραγωγή τετραχλωροτιτανίου. Έπειτα το τετραχλωροτιτάνιο διηθείται και επανοξειδώνεται με οξυγόνο για την παραγωγή καθαρού οξειδίου του Τιτανίου.

Οι φυσικές ιδιότητες της Τιτανίας παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα I.1. Να σημειωθεί ότι όλες οι κρυσταλλικές φάσεις της Τιτανίας είναι μη τοξικές και αδιάλυτες στο νερό, ενώ έχουν το ίδιο σημείο τήξης και βρασμού καθότι και ο ανατάσης και ο βρουκίτης μετατρέπονται σε ρουτίλιο μετά τους 950 °C. Πέραν των αναφερθέντων στον πίνακα ιδιοτήτων, η Τιτανία χαρακτηρίζεται και από υπερυδροφιλικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες, οι οποίες θα αναφερθούν αναλυτικά στη συνέχεια.

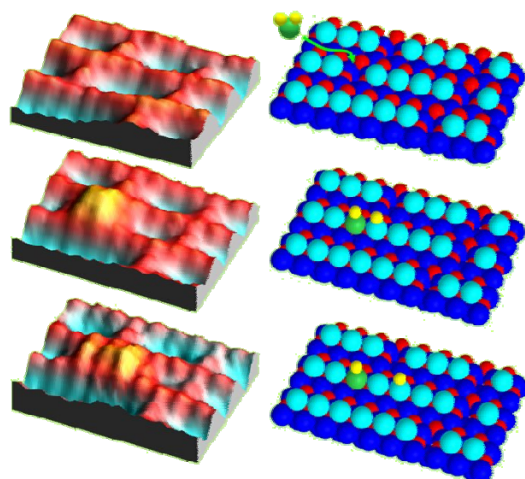
Πίνακας I.1 - Φυσικά Χαρακτηριστικά του TiO_2 .

Μοριακό Βάρος	79,87 g/mol
Πυκνότητα	4,23* - 3,84** g/ml
Σημείο Τήξης	1850 °C
Σημείο Βρασμού	2500 °C
Διαλυτότητα στο νερό στους 20 °C	0,01 g / 100 g H_2O
Τοξικότητα	ΟΧΙ

*Πυκνότητα ρουτίλιου, **Πυκνότητα ανατάσης

Όπως αναφέρθηκε ήδη, μέχρι πρόσφατα η κύρια χρήση της Τιτανίας ήταν ως λευκό πιγμέντο. Χαρακτηρίζεται από υψηλή φωτεινότητα και μεγάλο δείκτη διάθλασης του φωτός ($n=2,7$), γεγονός που την κάνει ιδανική για δημιουργία λευκών χρωμάτων αλλά και για τον χρωματισμό τροφίμων, καλλυντικών ειδών, οδοντοπαστών, φαρμάκων, πλακών, πλαστικών, μελανιών και χαρτιών. Ένας ακόμα λόγος που κάνει την Τιτανία ιδανική για χρωματισμό είναι και ο υψηλός δείκτης αδιαφάνειας. Το λευκό χρώμα που προσφέρει η Τιτανία θεωρείται υψηλής ποιότητας και υψηλής καλυπτικότητας. Πέραν από τα προαναφερθέντα, η Τιτανία βρίσκει μεγάλη εφαρμογή και στα αντιηλιακά, καθότι συνδυάζει τον υψηλό δείκτη διάθλασης, την απορρόφηση των βλαβερών υπεριώδων ακτίνων (UV) και την πολύ καλή αντίσταση σε αποχρωματισμό. Λαμβάνοντας υπόψη και την έλλειψη τοξικότητας, η Τιτανία συμβάλλει στην δημιουργία ασφαλέστατων αντιηλιακών που όχι μόνο μπλοκάρουν τις ακτίνες UV αλλά και παρουσιάζουν ελάχιστη πιθανότητα αλλεργικής αντίδρασης για τους χρήστες. Οι πρόσφατες εξελίξεις στον ερευνητικό χώρο έμελλαν να προσθέσουν και άλλες χρήσεις στις ήδη υπάρχουσες για την Τιτανία.

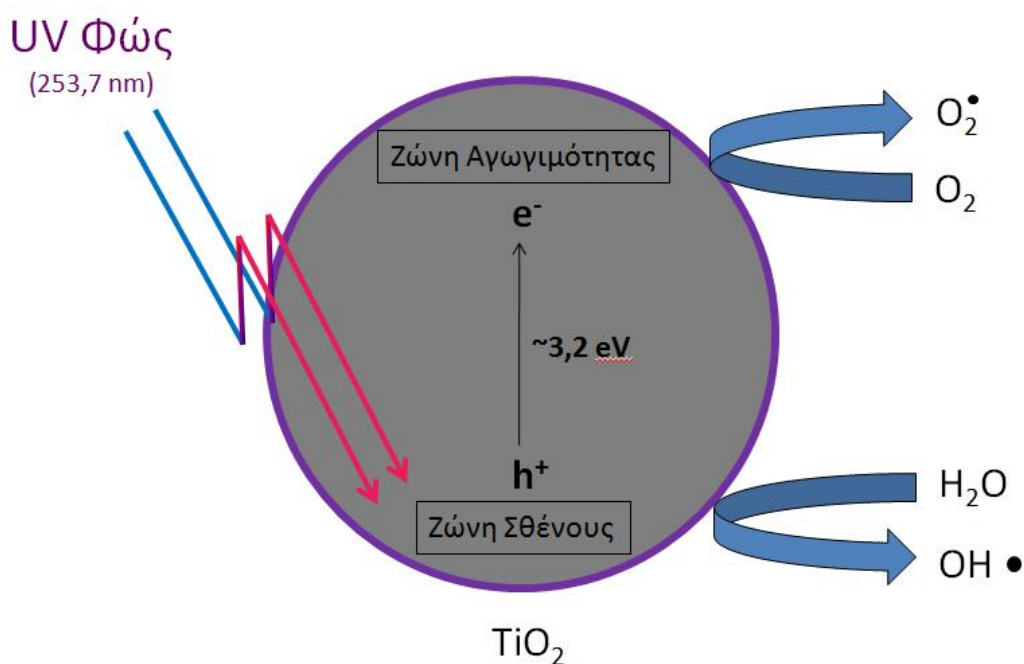
Φωτοκαταλυτικές Ιδιότητες της Τιτανίας



Εικόνα I.2 – Φωτοκαταλυτική διάσπαση του μορίου του νερού πάνω σε υπόστρωμα οξειδίου του Τιτανίου σε τρία στάδια.

Η ανακάλυψη των Fujishima - Honda το 1972 επέκτεινε αισθητά τις εφαρμογές της Τιτανίας. Οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες της ξεκίνησαν με την διάσπαση του νερού σε ηλεκτρόδια οξειδίου του Τιτανίου υπό την επίδραση υπεριώδους φωτός, όπως φαίνεται στην Εικόνα I.2.

Η διεργασία της φωτοκατάλυσης παρουσιάζεται στο Σχήμα I.1. Όπως παρατηρείται στο σχήμα, ένα φωτόνιο συγκεκριμένης ενέργειας - μεγαλύτερης από το εύρος της απαγορευμένης ζώνης του ημιαγωγού - απορροφάται από τη ζώνη σθένους του μορίου του TiO_2 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία θετικών οπών στη συγκεκριμένη ζώνη και την απορρόφηση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη αναγωγής. Το υψηλό δυναμικό οξείδωσης της θετικής οπής μπορεί να οξειδώσει μόρια νερού (ή και ιόντα υδροξυλίου) ώστε να δημιουργηθούν δραστικές ρίζες υδροξυλίου οι οποίες μπορούν να διασπάσουν σχεδόν οποιοδήποτε οργανικό ρύπο. Αντίστοιχα, τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αναγωγής μπορούν να αντιδράσουν με μόρια οξυγόνου ώστε να δημιουργηθούν δραστικές ανιονικές ρίζες οξυγόνου οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με ανόργανα υλικά [3 - 7].

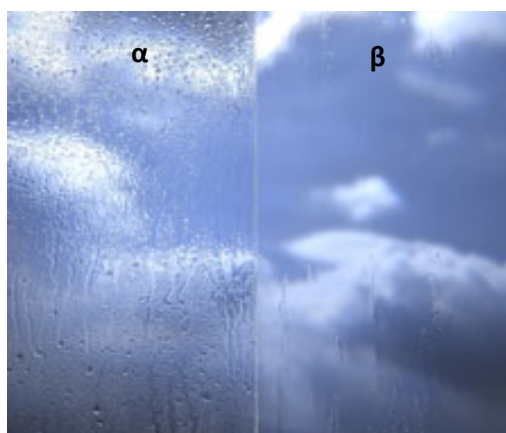


Σχήμα I.1 - Φωτοκατάλυση πάνω σε ένα μόριο Τιτανίας.

Τα φωτοκαταλυτικά υλικά με λείες επιφάνειες, όπως το γυαλί, επωφελούνται και λόγω μιας άλλης φωτοεπαγόμενης ιδιότητας της Τιτανίας, αυτή της υπερυδροφιλικότητας. Το φαινόμενο αυτό ανακαλύφθηκε το 1995 από τον Akira

Fujishima και την ομάδα του και οδήγησε αρχικά στη δημιουργία αντιθολωτικών αυτοκαθαριζόμενων γυαλιών. Συγκεκριμένα το φαινόμενο ονομάζεται φωτοεπαγόμενη υπερυδροφιλικότητα και ο μηχανισμός του παραμένει υπό εξέταση. Και σε αυτήν τη περίπτωση παράγονται ηλεκτρόνια και οπές, αλλά αντιδρούν με διαφορετικό τρόπο συγκριτικά με το φωτοκαταλυτικό φαινόμενο.

Σύμφωνα με την Εικόνα I.2 τα ηλεκτρόνια τείνουν να μειώσουν τα κατιόντα (Ti^{4+} σε Ti^{3+}) και οι θετικές οπές αλληλεπιδρούν με τα επιφανειακά οξυγόνα που γεφυρώνουν κατιόντα τιτανίου (Ti^{4+}) [3, 7]. Η γεφυρωτική αυτή δομή είναι υπαρκτή σε μεγάλο βαθμό τόσο στην κρυσταλλική φάση του ανατάση όσο και του ρουτιλίου. Επομένως δημιουργούνται κενές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies) λόγω της απόσπασης ενός υδρογονοκατιόντος. Το κενό συμπληρώνεται από ένα μόριο νερού, με τελικό αποτέλεσμα την εμφάνιση πολλαπλάσιου αριθμού υδροξυλομάδων σε σχέση με την αρχική επιφανειακή αναλογία. Με τον τρόπο αυτό τα μόρια του νερού βρίσκονται σε στενή «χημική συγγένεια» με την επιφάνεια του υμενίου αναπτύσσοντας ισχυρούς διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου και κατά συνέπεια υπερυδρόφιλη συμπεριφορά.



Εικόνα I.3 – Νερό πάνω σε (α) Γυάλινη Επιφάνεια και (β) Γυάλινη Επιφάνεια καλυμμένη με Τιτανία και ακτινοβολημένη με υπεριώδη ακτινοβολία.

Επομένως, ένα λεπτό υμένιο διοξειδίου του τιτανίου έχει την ικανότητα να μεταβάλλει την γωνία επαφής μεταξύ αυτού και μιας υδατικής σταγόνας, σε τιμές πολύ χαμηλότερες των 5° , όταν υποστεί ακτινοβολία με υπεριώδες φως. Όσο περισσότερο η επιφάνεια ακτινοβολείται με υπεριώδες φως, τόσο μικρότερη γίνεται η γωνία επαφής μεταξύ της σταγόνας ύδατος και της επιφάνειας, προσεγγίζοντας μετά από συνεχή ακτινοβολία στο UV τις μηδέν μοίρες, κάτι που σημαίνει ότι το νερό

διαδίδεται τέλεια πάνω στην επιφάνεια, όπως φαίνεται και στην Εικόνα I.3-β για γυάλινη επιφάνεια καλυμμένη με Τιτανία. Έτσι το ακτινοβολούμενο υμένιο διοξειδίου του τιτανίου χαρακτηρίζεται ως υπερυδρόφιλο υλικό.

Είναι χαρακτηριστικό ότι αν και η ανάπτυξη της υπερυδρόφιλης συμπεριφοράς είναι φωτοεπαγόμενη, τα υμένια διατηρούν την υπερυδρόφιλη συμπεριφορά τους για αρκετά 24ωρα σε συνθήκες απόλυτου σκότους. Φυσικά, το παραπάνω φαινόμενο παρατηρείται μετά από μία αρχική ακτινοβόληση. Η συμπεριφορά αυτή δικαιολογείται αν ληφθεί υπόψη ότι ουσιαστικά πρόκειται για μία φωτοεπαγόμενη δομική μεταβολή και όχι για μία φωτοεπαγόμενη χημική ισορροπία.

Φωτοκαταλυτικές Εφαρμογές της Τιτανίας

Πέραν της υψηλής δυνατότητας διάσπασης ανόργανων και οργανικών ουσιών και της υπερυδροφιλικής συμπεριφοράς, η Τιτανία χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος, ευκολία χρήσης και υψηλή αντίσταση στη φωτοδιάσπαση [7, 8]. Ως εκ τούτου απέκτησε σύντομα μια σειρά από φωτοκαταλυτικές εφαρμογές όπως φαίνεται στο Σχήμα I.2 [7]:



Σχήμα I.2 - Φωτοκαταλυτικές Εφαρμογές της Τιτανίας.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η Τιτανία παρουσιάζει έντονη φωτοκαταλυτική δράση η οποία έχει λίγους περιορισμούς στην εφαρμογή της. Δεδομένου ότι πρόκειται για καταλύτη, η φωτοκαταλυτική αντίδραση

πραγματοποιείται μόνο εφόσον μια ουσία που μπορεί να αποδομηθεί έρθει σε επαφή με την επιφάνεια του TiO_2 . Επίσης, η αντίδραση είναι εφικτή μόνο εάν ορατό ή υπεριώδες φως απορροφηθεί από την επιφάνεια. Αν και οι δύο αυτές προϋποθέσεις είναι προφανείς, ωστόσο είναι και ουσιώδεις. Βέβαια, πολύ λίγες είναι οι ουσίες εκείνες που παρουσιάζουν αντίσταση στη φωτοδιάσπαση, με το διοξείδιο του άνθρακα να είναι μία από αυτές. Από την άλλη, βακτήρια, ιοί, μύκητες και άλλοι μικροοργανισμοί φωτοδιασπώνται πλήρως πάνω σε μια φωτοκαταλυτική επιφάνεια. Επομένως, η φωτοκατάλυση μπορεί και έχει αποδειχθεί ότι είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στον τομέα της υγιεινής [9].

Αν και χώροι όπως κουζίνες, μπάνια, και ιατρεία δεν είναι σημεία από τα οποία προέρχονται αρχικά βλαβεροί μικροοργανισμοί, ωστόσο είναι χώροι όπου εάν βρεθούν αυτοί οι οργανισμοί τότε μπορούν να αναπτυχθούν (συνήθως με ταχύτατους ρυθμούς) επιφέροντας σοβαρές επιπτώσεις στην υγιεινή. Η χρήση φωτοκαταλυτικών υλικών, όπως πλακάκια ή παράθυρα έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να οδηγήσει σε ολική αποδόμηση των βλαβερών οργανισμών ή να βοηθήσει σημαντικά στον έλεγχο του πληθυσμού τους. Αξίζει να αναφερθεί ότι η φωτοκαταλυτική αντίδραση δεν περιορίζεται από την αντίσταση που παρουσιάζουν ορισμένοι οργανισμοί σε αντιβιοτικές ουσίες.

Με παρόμοιο τρόπο πραγματοποιείται ο φωτοκαταλυτικός καθαρισμός του αέρα. Στην προκειμένη περίπτωση, πέραν των βλαβερών μικροοργανισμών, η Τιτανία αποδομεί και άλλες ουσίες εξίσου βλαβερές, όπως τον καπνό του τσιγάρου, την αιθάλη, το νέφος, την πλειονότητα των ρύπων αλλά και εξουδετερώνει τις δυσοσμίες. Ιδιαίτερη εφαρμογή για το καθαρισμό του αέρα έχουν βρει τα φωτοκαταλυτικά χρώματα και τα φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για εσωτερικούς όσο και εξωτερικούς χώρους. Φωτοκαταλυτικά πλακάκια, λαμπτήρες, τοιμέντα, παράθυρα και άλλα υλικά ήδη χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό [7, 10, 11]. Χαρακτηριστικό είναι ότι στην Ιαπωνία, όπου οι ιδιότητες της Τιτανίας ανακαλύφθηκαν αρχικά, κυκλοφορούν στο εμπόριο φωτοκαταλυτικά είδη ρουχισμού [7].

Χάρη στις αντιβακτηριδιακές της ιδιότητες, η Τιτανία έχει βρει εφαρμογή και στον καθαρισμό του νερού από βλαβερούς οργανισμούς. Συνήθως αυτό πραγματοποιείται με την ροή του νερού από ειδικά διαμορφωμένα δοχεία (φωτοαντιδραστήρες), η εσωτερική επιφάνεια των οποίων έχει καλυφθεί με διοξείδιο

του Τιτανίου το οποίο ακτινοβολείται με υπεριώδες φώς. Με αυτό το τρόπο αποδομείται η πλειονότητα των βλαβερών ουσιών που βρίσκονται στο νερό, ενώ για μεγάλους χρόνους έκθεσης πραγματοποιείται ολικός καθαρισμός.

Όσον αφορά την υδρόλυση, η οποία αποτελεί την πρώτη φωτοκαταλυτική εφαρμογή της Τιτανίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διάσπαση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο. Στη περίπτωση αυτή, το συλλεχθέν υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.

Σε μορφή νανοσωματιδίων, η Τιτανία μπορεί να παράξει ηλεκτρική ενέργεια. Απορροφώντας το φώς του ήλιου, προκαλείται η παραγωγή ηλεκτρονίων τα οποία μπορούν να διοχετευθούν σε ένα συσσωρευτή ή να χρησιμοποιηθούν κατευθείαν ως ηλεκτρικό ρεύμα. Πρόσφατα, η ιδιότητα αυτή της Τιτανίας εφαρμόσθηκε και για την δημιουργία οθονών τύπου LCD, οι οποίες λειτουργούν χωρίς τη παροχή ρεύματος αλλά με ηλιακό φώς [6].

Χάρη στις υπερυδροφιλικές ιδιότητες της, η Τιτανία λειτουργεί και ως αντιθολωτικό ή και αποτρέπει την δημιουργία κρυστάλλων πάγου πάνω σε λείες επιφάνειες (συνήθως γυαλί). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, όταν μια λεία επιφάνεια καλυμμένη με σωματίδια Τιτανίας ακτινοβοληθεί με ορατό ή υπεριώδες φώς τότε η επιφάνειά της γίνεται υπερυδροφιλική. Εξαιτίας της ιδιότητας αυτής, το διερχόμενο νερό αποκτά σχεδόν μηδενική γωνία επαφής με την επιφάνεια και ως εκ τούτου σχηματίζει λεπτά στρώματα πάνω σε αυτήν. Με το τρόπο αυτό το νερό δεν θολώνει την επιφάνεια, ενώ λόγω των ισχυρών διαμοριακών δεσμών υδρογόνου το νερό παρουσιάζει αντίσταση σε αλλαγές φάσεις, περιορίζοντας έτσι σημαντικά το σχηματισμό πάγου πάνω στην επιφάνεια [7]. Η ιδιότητα αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη και έχει μεγάλη εφαρμογή καθότι λόγω του σχηματισμού των λεπτών στρωμάτων του νερού αποφεύγεται η συσσώρευση βρωμιάς και λεκέδων, μειώνοντας στο ελάχιστο την ανάγκη για καθαρισμό.

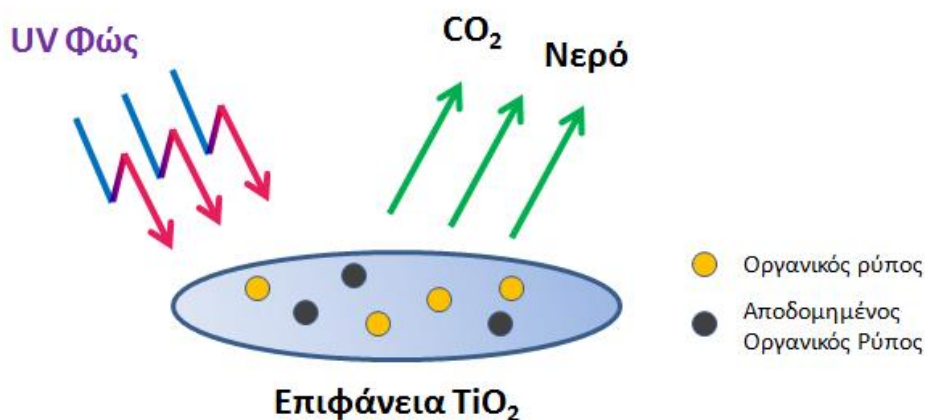
Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει και στην φωτοκαταλυτική εφαρμογή της Τιτανίας για την καταπολέμηση του καρκίνου [12]. Έχει αποδειχθεί ότι τα καρκινικά κύτταρα αποδομούνται με την φωτοκατάλυση. Χάρη στο γεγονός ότι η Τιτανία διατηρεί τις φωτοεπαγώμενες ιδιότητες της για αρκετό χρόνο (τουλάχιστον 24 ώρες) μετά την ακτινοβολήση της στο υπεριώδες φώς, είναι δυνατή η στοχευμένη έγχυση σωματιδίων Τιτανίας σε όργανα που έχουν καρκίνο με σκοπό την καταστροφή των όγκων. Δυστυχώς η μέθοδος αυτή φαίνεται να έχει αποτέλεσμα για όγκους

ορισμένου μεγέθους, πάνω από το οποίο η φωτοδιάσπαση δεν καταφέρνει να περιορίσει το ρυθμό ανάπτυξης των καρκινικών κυττάρων. Ωστόσο, τα μέχρι τώρα αποτελέσματα έχουν προκύψει από εργαστηριακές μελέτες σε ζωικά δείγματα, ενώ η έρευνα συνεχίζεται στο τομέα αυτό με γοργούς ρυθμούς. Πιθανότατα, δεν θα αργήσει η μέρα που θα είναι δυνατόν να καταπολεμηθεί η μάστιγα του 20^{ου} αιώνα μέσω της φωτοκατάλυσης.

Η έννοια της Αυτοκαθαριζόμενης Συμπεριφοράς προκόπτει συνδυάζοντας την υπερυδροφιλική ιδιότητα της Τιτανίας αλλά και την ικανότητα διάσπασης των περισσότερων ρύπων και μικροοργανισμών. Υλικά στα οποία έχει ενσωματωθεί η Τιτανία αποκτούν αυτοκαθαριζόμενο χαρακτήρα τον οποίο διατηρούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα, σε ορισμένες περιπτώσεις και καθόλη της διάρκειας ζωής τους. Το ότι τα υλικά αυτά έχουν τη δυνατότητα του αυτοκαθαρισμού θεωρείται δεδομένο (εφόσον πληρούνται οι προαναφερθείσες βασικές προϋποθέσεις). Τίθεται ωστόσο ένα ζήτημα για το κατά πόσον και με ποιό τρόπο επηρεάζονται οι ιδιότητες των υλικών αυτών λόγω της ενσωμάτωσης της τιτανίας.

Είναι κατανοητό λοιπόν ότι οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες της Τιτανίας είναι πολυποίκιλες και ιδιαίτερα χρήσιμες ενώ έχουν εφαρμογή σε μερικούς από τους σπουδαιότερους τομείς της ζωής μας. Από τη προστασία του περιβάλλοντος, την επίτευξη της άνεσης στην καθημερινότητα μας έως και την θεραπεία του καρκίνου, η Τιτανία και η Φωτοκατάλυση είναι σίγουρο ότι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στις μελλοντικές κοινωνίες, ενώ ήδη αποτελούν κομμάτι της Έρευνας και Τεχνολογίας που λαμβάνει ιδιαίτερη προσοχή τα τελευταία χρόνια.

Ενσωμάτωση Τιτανίας σε δομικά Υλικά - Αυτοκαθαριζόμενα Δομικά Υλικά



Μικροκλίμακα

Σχήμα Ι.3 - Φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων πάνω σε επιφάνεια Τιτανίας.

Τα τελευταία χρόνια ξεκίνησε η ενσωμάτωση της Τιτανίας σε δομικά υλικά, όπως πλακάκια, γυαλιά, τσιμέντο, άσφαλτο κ.α. [7, 12 - 15], για την δημιουργία φωτοκαταλυτικών αυτοκαθαριζόμενων δομικών υλικών. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα υλικά αυτά επωφελούνται των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων της Τιτανίας και ως εκ τούτου συμβάλλουν στην προστασία του περιβάλλοντος καταστρέφοντας τους ανόργανους ή οργανικούς ρύπους της ατμόσφαιρας. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ειδικά για τους οργανικούς ρύπους, όπως οι πτητικοί (Volatile Organic Compounds - VOC's) ή και οι αέριοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα προϊόντα της φωτοκατάλυσης είναι νερό και διοξείδιο του άνθρακα, όπως φαίνεται στο Σχήμα Ι.3.

Όσον αφορά τους ανόργανους ρύπους, η μέχρι τώρα μελέτη έχει δείξει ότι αποδομούνται με την φωτοκατάλυση και παράγονται ακίνδυνα, μη τοξικά προϊόντα. Σε κάθε περίπτωση, τα αποδομημένα προϊόντα συνήθως παραμένουν πάνω στην επιφάνεια και φεύγουν με έκπλυση ή με το νερό της βροχής. Για αυτό το λόγο τα υλικά αυτά ονομάζονται και αυτοκαθαριζόμενα, καθότι απαιτείται ελάχιστη ή καθόλου προσπάθεια για τον καθαρισμό τους.

Αν ως κριτήριο ταξινόμησης χρησιμοποιηθεί ο τρόπος ενσωμάτωσης της Τιτανίας (ή κάποιου άλλου φωτοκαταλύτη), τότε τα Φωτοκαταλυτικά Δομικά Υλικά μπορούν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες:

1. Υλικά των οποίων η επιφάνεια έχει επικαλυφθεί με Τιτανία.
2. Υλικά στα οποία η Τιτανία έχει αντικαταστήσει μέρος του δομικού υλικού.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα δομικά υλικά στα οποία η Τιτανία (ή κάποιο άλλο φωτοκαταλυτικό υλικό) εναποτίθεται πάνω στην επιφάνειά τους με τεχνικές Εμβάπτισης (Dip Coating)¹, Περιστροφής (Spin Coating)¹ και τεχνικές Ημίτηξης (Sintering)¹. Στη κατηγορία αυτή ανήκουν τα αυτοκαθαριζόμενα γυαλιά, πλακάκια, λάμπες φωτισμού και άλλα αντίστοιχα υλικά ή προϊόντα. Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν έντονη φωτοκαταλυτική δράση αλλά λόγω της επιφανειακής υφής της Τιτανίας, έχει βρεθεί ότι μετά από χρονικό διάστημα μερικών ετών μειώνεται το ποσοστό του φωτοκαταλύτη στην επιφάνεια.

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα δομικά υλικά στα οποία η Τιτανία αποτελεί αντικατάστατο της πρώτης ύλης και συνήθως αντικαθιστά έως ενός ποσοστού τα υπόλοιπα υλικά. Η τιτανία μπορεί να ενσωματωθεί σε μια σειρά από δομικά υλικά, όπως τοιμέντο, ασβέστη, σκυρόδεμα, ασφαλτο και άλλα. Μια σειρά από εργασίες σε διεθνή περιοδικά και συνέδρια έχουν αποδείξει τις φωτοκαταλυτικές δυνατότητες αυτών των υλικών.

Ειδικά τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει μεγάλοι πρόοδοι στο τομέα αυτό, που αποσκοπούν στην βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης αλλά και στη δημιουργία και χρήση εμπλουτισμένων φωτοκαταλυτών οι οποίοι θα ενεργοποιούνται με το ορατό φως. Συγκεκριμένα ο εμπλουτισμός του διοξειδίου του τιτανίου με άργυρο, χρυσό, νικέλιο ή άλλα στοιχεία έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της ενεργειακής απαίτησης το οποίο αντιστοιχεί σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, ήτοι στο ορατό φως [16 - 18].

¹ Η τεχνική του Dip Coating περιλαμβάνει την εμβάπτιση της επιφάνειας με υγρό που περιέχει το υλικό της επικάλυψης με επακόλουθη ξήρανση. Η τεχνική του Spin Coating έχει περισσότερο εργαστηριακή εφαρμογή και αφορά την περιστροφή της επιφάνειας με μεγάλη ταχύτητα ώστε η επικάλυψη να πραγματοποιηθεί ομοιόμορφα λόγω εφαρμογής της φυγόκεντρου δύναμης της περιστροφής. Τέλος η τεχνική του Sintering πραγματοποιείται με την έμψη της επιφάνειας σε θερμοκρασίες κοντά στους 800 °C έτσι ώστε τα σωματίδια της Τιτανίας να επκολληθούν πάνω στην επιφάνεια λόγω ελεγχόμενης τήξης αυτών.



α



β

Εικόνα Ι.4 – (α) Η πυραμίδα του Λούβρου αποτελεί μια από τις πιο γνωστές εφαρμογές εξωτερικής επικάλυψης με Τιτανία. (β) Η εκκλησία της Misericordia στην Ρώμη αποτελεί το πρώτο κτίριο που κατασκευάστηκε με φωτοκαταλυτικό τοιμέντο.

Ωστόσο, μικρή προσπάθεια έχει αφιερωθεί στην εκτίμηση της επίδρασης που έχει η Τιτανία στις φυσικοχημικές ιδιότητες των δομικών υλικών στα οποία προστίθεται. Ειδικά για το τοιμέντο στη βιβλιογραφία υπάρχουν διαφορετικές απόψεις πάνω στο τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρά η Τιτανία. Ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν την ύπαρξη ποζολανικής αντίδρασης οφειλόμενη στο TiO_2 [10], ενώ άλλοι διαφωνούν με αυτό. Ο λόγος για την έλλειψη ικανοποιητικής εξήγησης της συμπεριφοράς της Τιτανίας στο τοιμέντο έγκειται κατά κύριο λόγο στο ότι οι περισσότεροι ερευνητές που ασχολούνται με το θέμα αυτό δίνουν περισσότερο βάρος στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες και επιδόσεις των υλικών αυτών παρά στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

Στη διδακτορική του διατριβή [19] ο συγγραφέας ανέδειξε την επίδραση της τιτανίας στην ενυδάτωση του τοιμέντου. Συγκεκριμένα από τις αναλύσεις που διεξήχθησαν σε δείγματα παστών λευκού τοιμέντου και τιτανίας, προέκυψε ότι η τιτανία συμπεριφέρεται ως πληρωτικό υλικό καθότι αυξάνει τη συνεκτικότητα και την ομοιογένεια των δειγμάτων παστών και κονιών. Ωστόσο, λόγω της έλλειψης υδραυλικών ιδιοτήτων δεν συνεισφέρει στην διεργασία της ενυδάτωσης και κατ'επέκταση στην ανάπτυξη αντοχών και στη μείωση του πορώδους. Όπως αποδείχθηκε, σε αυτό συμβάλει σημαντικά η υδροφιλική συμπεριφορά της τιτανίας, λόγω της οποίας τα σωματίδια TiO_2 συγκρατούν το απαιτούμενο νερό της ενυδάτωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι κόκκοι του τοιμέντου να ενυδατώνονται με πιο αργό ρυθμό στα δείγματα με τιτανία.

Σε δεύτερη φάση, παρήχθησαν και μελετήθηκαν αυτοκαθαριζόμενα επιχρίσματα τοιχοποιίας με λευκό τσιμέντο, υδράσβεστο, άμμο, τιτανία και περλίτη. Η περιορισμένη προσθήκη τιτανίας οδήγησε στην παραγωγή υλικών με αποδεκτές ιδιότητες, εντός των ορίων που θέτει το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 1015. Αν και η ιδιαίτερη συμπεριφορά της τιτανίας παρατηρήθηκε και στην προκειμένη περίπτωση, δεν αλλοίωσε σημαντικά τα χαρακτηριστικά των επιχρισμάτων.

Τέλος, παρήχθησαν και μελετήθηκαν αυτοκαθαριζόμενα κονιάματα αποκατάστασης με υδράσβεστο και τιτανία. Ο συνδυασμός των δύο υλικών οδήγησε στην παραγωγή βελτιωμένων αυτοκαθαριζόμενων δομικών υλικών, καθώς αποδείχθηκε ότι η φωτοκαταλυτική αντίδραση συνεισφέρει στην διεργασία της ενανθράκωσης μέσω της παραγωγής CO₂. Ως εκ τούτου, παρήχθησαν υλικά με αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες αλλά και βελτιωμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που δύναται να συμβάλουν όχι μόνο στην αποτελεσματική προστασία των κτιρίων της ιστορικής κληρονομίας αλλά και στην προστασία του περιβάλλοντος.

Βιβλιογραφία

1. Fujishima A., Honda K., *Nature*, 238, 1972, σελ. 37.
2. E. Stathatos, P. Lianos, P. Falaras, A. Siokou, *Langmuir*, 16 (5), 2000, σελ. 2398-2400.
3. I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M.C. Bernard, D. Labou, S.G. Neophytides, P. Falaras, *Applied Catalysis B: Environmental*, 42 (2), 2003, σελ. 187-201.
4. Viljami Pore, Mikko Ritala, Markku Leskelä, Sami Areva, Mikael Järn and Joakim Järnström, *J. Mater. Chem.*, 17, 2007, σελ. 1361.
5. Jong Hyeok Park, Sungwook Kim, Bard A.J., *Nanoletters*, 6 (1), 2006, σελ. 24-28.
6. Nazeeruddin M.K., Kay A., Rodicio I., Humphry-Baker R., Muller E., Liska P., Vlachopoulos N., and Gratzel M., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 1993, σελ. 6382-6390.
7. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, "TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications", BKC Inc., Tokyo, 1999.
8. H. Hayashi, K. Torii, *J. Mat. Chem.*, 12, 2002, σελ. 3671.
9. I.P. Parkin, R. G. Palgrave, *J. Mat. Chem.*, Web Advance Article, 2004.
10. Lackhoff M. et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 43, 2003, σελ. 205-216.
11. Papadopoulos, A., Bartzis, J., Maggos, T., Imhat P., CIB World Building Congress, May 2004, Toronto.
12. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Adv. Mater.*, 10, 1998, σελ. 135.
13. http://www.time.com/time/specials/packages/article/0,28804,1852747_1854195_1854176,00.html
14. <http://www.nanonet.go.jp/english/mailmag/2005/044a.html>
15. <http://www.abolincoolpaints.com/node/56>
16. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature*, 388, 1997, σελ. 431.
17. M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Adv. Mater.* 12, 2000, σελ. 1923-1927.
18. A. Rachel, M. Subrahmanyam, P. Boule, *Appl. Cat. B.* 37, 2002, σελ. 301-308.
19. Μ.Σ. Κατσιώτης, «Μελέτη του πορώδους νανοκρυσταλλικών υλικών και της ενυδάτωσης φωτοκαταλυτικών κονιαμάτων που περιέχουν Τιτανία με Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού και Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων», Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009.

** Λίγα λόγια για τον συγγραφέα*

Ο Μάριος Σ. Κατσιώτης γεννήθηκε στην Αθήνα το 1982 και είναι Διδάκτωρ Χημικός Μηχανικός του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Εκπόνησε τη διδακτορική του διατριβή πάνω στα φωτοκαταλυτικά αυτοκαθαριζόμενα δομικά υλικά με τιτανία στο διάστημα 2005-2009 στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος ΠΕΝΕΔ της Γ.Γ.Ε.Τ.. Κατά τη διάρκεια της διατριβής του συνεργάστηκε με το Εργαστήριο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» για την μελέτη των ιδιοτήτων των πορωδών υλικών, με το Εργαστήριο Φωτοξειδοαναγωγικών Μετατροπών και Αποθήκευσης της Ηλιακής Ενέργειας του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» για τη μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών με τιτανία και με το Ελληνικό Κέντρο Ερευνών Τοιμέντου.

E-mail Επικοινωνίας: Marios.Katsiotis@ims.demokritos.gr