

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ»
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ : ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΚΤΗΡΙΑ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Μελέτη Φωτοευαίσθητων Υλικών με σκοπό την
Ενεργειακή Αναβάθμισή Κτηρίων και την
Φωτοκαταλυτική Αποδόμηση Οργανικών Ρυπαντών**

ΦΟΙΤΗΤΡΙΑ: ΚΑΡΑΚΩΣΤΑ ΛΑΜΠΡΙΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΡΑΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2015

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Διπλωματική Εργασία που εκπονήθηκε στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας, με τίτλο: "*Συστήματα Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας*" και αναφέρεται στην ανάγκη ενσωμάτωσης νέων τεχνολογιών στη δόμηση με σκοπό τη χρήση Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας για την κάλυψη μέρους των ενεργειακών αναγκών ενός κτηρίου, καθώς επίσης, στην αντιμετώπιση του φαινομένου της ρύπανσης των εσωτερικών χώρων συμβάλλοντας στην περιβαλλοντική αναβάθμιση και την προστασία των πολιτών.

Στα πρώτα κεφάλαια δίνονται πληροφορίες για τα φωτοευαίσθητα - φωτοκαταλυτικά υλικά, καθώς και τα φωτοευαίσθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα με χρωστική ουσία (Dye-sensitized Solar Cells, DSSC). Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για την παρασκευή φωτοκαταλυτικών νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO_2 , καθώς και για τη σύνθεση ευαίσθητοποιημένων ηλεκτροχημικών ηλιακών κυψελίδων (DSSCs). Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών, καθώς και τα συμπεράσματα της παρούσας μελέτης.

Ευχαριστώ θερμά τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου Δρ. Παναγιωτάρα Διονύσιο του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε., για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφερε για την πραγματοποίηση της Εργασίας, καθώς και τον Καθηγητή Δρ. Ηλία Σταθάτο για τις πολύτιμες συμβουλές του και για την βοήθεια του στην διεξαγωγή των πειραμάτων της ερευνάς μου.

Καρακώστα Λαμπρινή

Νοέμβριος 2015

Υπεύθυνη Δήλωση Φοιτητή: Ο κάτωθι υπογεγραμμένος φοιτητής έχω επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνω υπεύθυνα ότι είμαι συγγραφέας αυτής της Διπλωματικής Εργασίας, έχω δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μου όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποίησα και έλαβα ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνω επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχω ενσωματώσει στην εργασία μου προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχω πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχω αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Ο φοιτητής
(Ονοματεπώνυμο)

Καρακώστα Λαμπρινή
(Υπογραφή)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο κατασκευαστικός τομέας αποτελεί έναν από τους πλέον σημαντικούς και ενεργοβόρους τομείς παγκοσμίως. Η αρχιτεκτονική με τις παρεμβάσεις της στο σχεδιασμό, στα υλικά κατασκευής και στην ενσωμάτωση παθητικών και ενεργητικών συστημάτων εξοικονόμησης ενέργειας, έχει την δυνατότητα να ικανοποιήσει τις ανάγκες των κτιρίων για ηλεκτρισμό, θέρμανση, φυσικό φωτισμό και αερισμό, εξασφαλίζοντας την αναβάθμιση στην ποιότητας ζωής αλλά και την προστασία του περιβάλλοντος. Οι ηλεκτρικές ανάγκες των κτιρίων μπορούν να καλυφθούν με τη δυνατότητα εκμετάλλευσης της ηλιακής ενέργειας από τη χρήση των φωτοβολταϊκών συστημάτων, ενώ αντίστοιχα η αναβάθμιση της ποιότητας του εσωτερικού αέρα των κτιρίων μπορεί να γίνει με τη χρήση φωτοκαταλυτικών υλικών στις κτιριακές κατασκευές.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη και παρασκευή φωτοκαταλυτικών νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO_2 και ευαισθητοποιημένων ηλεκτροχημικών ηλιακών κυψελίδων (DSSCs). Στο πρώτο κεφάλαιο αναπτύσσεται το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, καθώς επίσης, το πρόβλημα της ποιότητας του εσωτερικού αέρα των κτιρίων. Στο τέλος του κεφαλαίου, παρουσιάζονται μερικές νέες τεχνολογίες επίλυσης των παραπάνω προβλημάτων.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναπτύσσονται μερικοί βασικοί ορισμοί και έννοιες των ημιαγωγικών μεταλλικών οξειδίων. Στο τρίτο κεφάλαιο αντίστοιχα, παρουσιάζεται αναλυτικά ο ημιαγωγός διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), ο οποίος χρησιμοποιείται και στις δύο πειραματικές διαδικασίες.

Το τέταρτο κεφάλαιο αναφέρεται στα αυτοκαθαριζόμενα φωτοκαταλυτικά υλικά και παρουσιάζεται αναλυτικά το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης. Στη συνέχεια αναπτύσσεται η όλη διαδικασία απορρύπανσης του αέρα στο εσωτερικό ενός κτιρίου, καθώς επίσης αναφέρονται και διάφοροι προβληματισμοί που αφορούν το συγκεκριμένο ζήτημα.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα με χρωστική ουσία (Dye-sensitized Solar Cells, DSSCs). Αναλύονται τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση του ηλιακού κυττάρου καθώς επίσης, αναφέρονται μερικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ως προς τη χρήση αυτών των συστημάτων. Επιπλέον, αναπτύσσεται και η αισθητική άποψη ένταξης των φωτοβολταϊκών τρίτης γενιάς σε ένα κτίριο.

Στο έκτο κεφάλαιο περιγράφονται αναλυτικά οι πειραματικές διαδικασίες. Στο πρώτο μέρος, παρουσιάζεται η παρασκευή φωτοκαταλυτικών νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO_2 χρησιμοποιώντας πέντε διαφορετικές πάστες της ισπανικής εταιρείας Tecnan. Επίσης, χρησιμοποιείται ο εμπορικός τύπος TiO_2 , Degussa P25 ως αναφορά, έτσι ώστε να μελετηθούν και να συγκριθούν μεταξύ τους. Στο δεύτερο μέρος αντίστοιχα, παρουσιάζεται η διαδικασία σύνθεσης ευαισθητοποιημένων ηλεκτροχημικών ηλιακών κυψελίδων (DSSCs) χρησιμοποιώντας τις παραπάνω πάστες.

Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών, καθώς και τα συμπεράσματα στα οποία κατέληξαν οι μελέτες. Τα νανοκρυσταλλικά υμένα TiO_2 αξιολογήθηκαν ως προς τη διάσπαση οργανικών ρύπων στο υπεριώδες και ορατό φως, χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο

υπεριώδους και ορατού φάσματος. Όσον αναφορά τις ευαισθητοποιημένες ηλεκτροχημικές ηλιακές κυψελίδες (DSSCs) εξετάστηκε η απόδοσή τους στο ηλιακό φάσμα. Η μέτρηση της απόδοσης των ηλιακών κυττάρων πραγματοποιήθηκε με προσομοίωση του ηλιακού φωτός, χρησιμοποιώντας συσκευή ηλεκτρικού χαρακτηρισμού της εταιρείας Keithley.

ABSTRACT

The construction sector is one of the most important and energy-intensive sectors worldwide. The architecture with the operations of the design, the construction materials and the integration of passive and active energy saving systems, is able to satisfy the needs of buildings for electricity, heating, natural lighting and ventilation, ensuring improvement in quality of life and the environmental protection. The electrical needs of buildings could be covered with the possibility of exploitation of solar energy using photovoltaic systems and respectively The upgrading of the indoor air quality of buildings could be made using photocatalytic materials in building structures.

The subject of this thesis is the research and preparation of nanocrystalline TiO₂ films with photocatalytic capacity, and Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs). In the first chapter was being developed the problem of air pollution, as well, the problem of indoor air quality of buildings. At the end of the chapter, some new technologies are presented in order to be solved the above problems.

The second chapter describes some basic definitions and concepts of semiconducting metal oxides. In the third chapter, respectively, are presented step by step the semiconductor titanium dioxide (TiO₂), which is used in both experimental procedures.

The fourth chapter refers to the self-cleaning photocatalytic materials and the phenomenon of photocatalysis was represented in detail. Subsequently, all the process of air pollution control within a building was being developed, as also, several concerns were referred relating to this issue.

The fifth chapter is dealing with the Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs). The materials which are used for the composition of solar cell, were analyzed ,as well as, are presented some advantages and disadvantages in the use of these systems. Furthermore, was being developed and the aesthetic point of view of the integration of third generation photovoltaic's in a building.

In chapter six are described in detail the experimental procedures. In the first part, is presented the preparation of nanocrystalline TiO₂ films with photocatalytic property using five different pastes of the Spanish Company Tecnan. Also, the commercial formula TiO₂, Degussa P25, is used as reference, in order to be studied and compared.

In the second part, respectively, is presented the synthesis process of Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) using the above pastes.

In the seventh chapter are presented the results of the experimental procedures and the conclusions. The nanocrystalline TiO₂ films with photocatalytic property were evaluated for the degradation of organic pollutants in the ultraviolet and visible light using UV-Vis spectrum spectrophotometer. Regarding the Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) was examined efficiency in the solar spectrum. The measurement of solar cells efficiency was performed by simulating of the sunlight, using an electrical characterization device Keithley's company.

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
ABSTRACT	vi
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	ix
ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ - ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	xiii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΟΣ	
1.1 Εισαγωγή	3
1.2 Ατμοσφαιρική ρύπανση	4
1.3 Εσωτερική ατμοσφαιρική ποιότητα	7
1.4 Το πρόβλημα της ποιότητας αέρα στο εσωτερικό των κτιρίων	8
1.5 Παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την ποιότητα του αέρα στο εσωτερικό περιβάλλον ενός κτιρίου	9
1.6 Νέες τεχνολογίες και περιβάλλον	13
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	14
2. ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΑ	
2.1 Εισαγωγή	16
2.2 Ημιαγωγοί - Βασικοί ορισμοί	16
2.3 Θεωρία ενεργειακών ζωνών	16
2.4 Ημιαγωγοί n και p τύπου	19
2.5 Κρυσταλλικότητα	22
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	24
3. ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO₂)	
3.1 Γενικά στοιχεία για το διοξείδιο τιτανίου	25
3.2 Οι κρυσταλλικές δομές του διοξειδίου τιτανίου	27
3.3 Ιδιότητες του διοξειδίου τιτανίου	31
3.3.1 Φυσικές Ιδιότητες	31
3.3.2 Μηχανικές και Ηλεκτρικές Ιδιότητες	32
3.4 Βιομηχανική παραγωγή διοξειδίου τιτανίου	33

3.4.1	Διαδικασία Θεικών	33
3.4.2	Διαδικασία Χλωριόντων	33
3.5	Αυτοδιέγερση του διοξειδίου τιτανίου	34
3.6	Εφαρμογές του διοξειδίου τιτανίου	36
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	39

4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

4.1	Εισαγωγή	42
4.2	Αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες	43
4.3	Φωτοκατάλυση	45
4.3.1	Ετερογενής Φωτοκατάλυση	46
4.3.1.1	Άμεση φωτοκατάλυση μέσω TiO_2	47
4.3.1.2	Φωτοευαισθητοποίηση μέσω ορατού φωτός	49
4.3.2	Παράγοντες που επιδρούν στο σύστημα	50
4.3.2.1	Η συγκέντρωση, η γεωμετρία και το είδος του φωτοκαταλύτη	51
4.3.2.2	Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ρύπων	51
4.3.2.3	Η θερμοκρασία	52
4.3.2.4	Το pH του διαλύματος	52
4.3.2.5	Ενέργεια και ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας	53
4.3.2.6	Συγκέντρωση υδρατμών ή σχετική υγρασία	54
4.3.2.7	Συγκέντρωση οξυγόνου	55
4.3.2.8	Χημική τροποποίηση της κρυσταλλικής δομής του διοξειδίου του τιτανίου	55
4.3.2.9	Απενεργοποίηση του καταλύτη	55
4.3.3	Μέθοδοι τροποποίησης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας των ημιαγωγών	56
4.3.3.1	Ευαισθητοποίηση με χρωστικές ενώσεις (Dye Sensitization)	56
4.4	Εενσωμάτωση διοξειδίου του τιτανίου σε δομικά υλικά – αυτοκαθαριζόμενα δομικά υλικά	57
4.5	Τεχνικές επικάλυψης των επιφανειών με διοξείδιο του τιτανίου	60
4.6	Περιβαλλοντικά οφέλη	61
4.7	Απορρύπανση του αέρα	63
4.7.1	Ποιότητα Αέρα Εξωτερικού Χώρου	64
4.7.2	Ποιότητα Αέρα Εσωτερικού Χώρου	66
4.8	Προβλήματα και περιορισμοί	67
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	68

5. ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΤΡΙΤΗΣ ΓΕΝΙΑΣ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ (Dye Sensitized Solar Cells-DSSCs)	
5.1 Εισαγωγή	73
5.2 Δομή και αρχή λειτουργίας μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας	75
5.3 Υλικά στρωμάτων μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας	78
5.3.1 Υποστρώματα	79
5.3.1.1 Άκαμπτα υποστρώματα	79
5.3.1.2 Εύκαμπτα υποστρώματα	80
5.3.2 Υμένιο Ημιαγωγού	81
5.3.3 Ευαισθητοποιητής (χρωστική)	83
5.3.3.1 Χρωστική N719 ή $(Bu_4N)_2[Ru(dcbpyH)_2-(NCS)_2]$	85
5.3.4 Ηλεκτρολύτης	85
5.3.5 Αντιηλεκτρόδιο	87
5.3.5.1 Αντιηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (Pt)	88
5.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων	89
5.5 Αισθητική ένταξη φωτοβολταϊκών τρίτης γενιάς με χρωστικές ουσίες (DSSCs) στα κτίρια	90
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	93
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	
6.1 Εισαγωγή	96
6.2 Πειραματική διαδικασία για την παρασκευή φωτοκαταλυτικών υμενίων	97
6.2.1 Προετοιμασία γυάλινων υποστρωμάτων	97
6.2.2 Παρασκευή πάστας TiO_2 για εφαρμογή σε υμένια	99
6.2.3 Ζύγιση υάλων μικροσκοπίου	101
6.2.4 Παρασκευή υμενίων	101
6.2.5 Εμποτισμός σε διάλυμα χρωστικής	102
6.2.6 Χαρακτηρισμός των φωτοκαταλυτικών υμενίων	104
6.3 Πειραματική διαδικασία για την παρασκευή ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων (DSSCs)	108
6.3.1 Προετοιμασία γυάλινων υποστρωμάτων	108
6.3.2 Σύνθεση διαλύματος TiO_2 (Compact Layer - Συμπαγές υμένιο χωρίς πόρους)	110
6.3.3 Παρασκευή πάστας TiO_2 για εφαρμογή σε υμένια	113
6.3.4 Παρασκευή ηλεκτροδίων	113
6.2.5 Εμποτισμός σε διάλυμα χρωστικής	118

6.2.6	Παρασκευή αντηλεκτροδίων πλατίνας	121
6.2.7	Παρασκευή ηλεκτρολύτη	121
6.2.8	Σφράγισμα	122
6.2.9	Χαρακτηρισμός ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων (DSSCs)	124
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		126
7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΕΙΣ		
7.1	Πειράματα φωτοκαταλυτικών υμενίων	127
7.2	Πείραμα ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων (DSSCs)	133
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		135
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ		136

ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ

E_F	Στάθμη Fermi
E_g	Ενεργειακό χάσμα
λ_g	Μήκος κύματος φωτονίων
E_t	Ενέργεια ενεργοποίησης
A	Απορρόφηση διαλύματος
c	Συγκέντρωση
P_m	Μέγιστη ισχύς
P_{in}	Ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του στοιχείου
V_{oc}	Τάσης ανοιχτού κυκλώματος
I_{sc}	Ρεύμα βραχυκύκλωσης
FF	Παράγοντα πληρότητας
n	Απόδοση φωτοβολταϊκού στοιχείου

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

UV	Ultraviolet, Υπεριώδης Ακτινοβολία
VIS	Visible, Ορατή Ακτινοβολία
UV-VIS	Ultraviolet- Visible, Υπεριώδες- Ορατό
DSSC	Dye Sensitized Solar Cells, Ευαισθητοποιημένες Ηλιακές Κυψελίδες
PCO	Photocatalytic Oxidation, Φωτοκαταλυτική Οξειδωση
VOC	Volatile Organic Compounds, Πτητικές Οργανικές Ενώσεις
IAQ	Indoor Air Quality, Εσωτερική Ατμοσφαιρική Ποιότητα
SBS	Sick Building Syndrome, Σύνδρομο Άρρωστων Κτηρίων
WHO	World Health Organization, Επιτροπή Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας
HVAC	Heating Ventilation Air Conditioning, Εξοπλισμός Θέρμανσης - Εξαερισμού - Κλιματισμού
PVC	Polyvinyl Chloride ή Poly(Vinyl Chloride) , Πολυβιλυνοχλωρίδιο - συνθετικό πλαστικό
CSH	Hydrated Silicate Calcium, Ένυδρο Πυριτικό Ασβέστιο

MEMS	Ολοκληρωμένα κυκλώματα με μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα
TCO	Transparent Conducting Oxide, Διαφανές Αγώγιμο Οξείδιο
RH	Relative Humidity, Σχετική Υγρασία
BIPV	Building Integrated Photovoltaics, Κτίριο με Ενσωματωμένα Φωτοβολταϊκά Συστήματα
MPP	Maximum Power Point, Μέγιστο Σημείο Ισχύς

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιβαλλοντική ρύπανση είναι ένα αυξανόμενο πρόβλημα που δεν μπορεί να αγνοηθεί αφού επηρεάζει το περιβάλλον και την καθημερινή μας ζωή. Η ρύπανση του εξωτερικού αέρα αποτελεί ανεπιθύμητη συνέπεια της αστικοποίησης και είναι αλληλένδετη με τη ρύπανση της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων. Η ρύπανση της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για τις αναπτυσσόμενες και τις βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες, με διαφορετική βέβαια φύση και αιτιολογία σε κάθε περίπτωση. Σύμφωνα με έρευνες, στις βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες οι άνθρωποι ξοδεύουν κατά μέσο όρο το 80-90 % του χρόνου τους στο εσωτερικό περιβάλλον (Αλμπάνης, 1999). Τα ποσοστά διαφοροποιούνται ελαφρώς ανάλογα με το είδος της πληθυσμιακής ομάδας. Για παράδειγμα οι νοικοκυρές, οι ηλικιωμένοι και τα παιδιά προσχολικής ηλικίας περνούν περισσότερες ώρες στο σπίτι, ενώ οι εργαζόμενοι μοιράζουν το χρόνο που περνούν σε εσωτερικούς χώρους ανάμεσα στο σπίτι, το χώρο εργασίας και τα μέσα μεταφοράς.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος σε παγκόσμια κλίμακα, έχει επιστήσει την προσοχή στις νέες, φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες και διεργασίες, διότι οι αντιρρυπαντικές τεχνολογίες αυξάνουν την κατανάλωση ενέργειας και συνεπώς τις εκπομπές του CO₂ με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη. Η βιομηχανία των δομικών υλικών είναι από τους λίγους παραγωγικούς τομείς που υιοθετούν τις νέες ανακαλύψεις και τάσεις της επιστήμης και της τεχνολογίας σε σύντομο χρονικό διάστημα. Παρά την οικονομική κρίση, η οποία επηρεάζει ιδιαίτερα αρνητικά το συγκεκριμένο χώρο, η βιομηχανία δομικών υλικών δεν σταματά να εξελίσσεται και να αναζητά νέα υλικά και μεθόδους, που θα βελτιώσουν τις ήδη υπάρχουσες κατασκευές, αλλά και θα δημιουργήσουν νέες δομικές εφαρμογές υψηλής αποτελεσματικότητας.

Μια εναλλακτική λύση λοιπόν, 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. Στην παρούσα διπλωματική μελέτη θα παρουσιαστούν εναλλακτικές λύσεις με βάση τον ημιαγωγό TiO₂. Θα αναλυθούν τα φαινόμενα που χαρακτηρίζουν τον ημιαγωγό TiO₂ και προκύπτουν από την έκθεσή του στη UV ακτινοβολία, και θα μελετηθεί η εφαρμογή του σε κατασκευαστικά υλικά. Πιο συγκεκριμένα, θα μελετηθούν οι περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές του TiO₂.

Σε αυτό το πλαίσιο, η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οικοδομική βιομηχανία προσφέρει ελπιδοφόρες προοπτικές. Η χρήση του TiO₂ 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 TiO₂ και την εφαρμογή τους στην απορρύπανση του αέρα, στα αυτοκαθαριζόμενα υλικά και στα υλικά με αντιβακτηριδιακή δράση. 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 ρύπους του, εξαιτίας των ιδιοτήτων που αποκτούν τα υλικά κατασκευής.

Όσο αναφορά τις ενεργειακές εφαρμογές του TiO_2 στην οικοδομική βιομηχανία, αναφερόμαστε στις ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (Dye Sensitized Solar Cells - DSSCs), μία πολλά υποσχόμενη μέθοδος για τη φωτοβολταϊκή μετατροπή της ηλιακής ενέργειας. Τα κτήρια αποτελούν έναν αρκετά ενεργοβόρο τομέα και η χρήση των συμβατικών ενεργειακών πηγών για την κάλυψη των αναγκών, οδηγεί σε μια σημαντική επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η ενσωμάτωση των φωτοβολταϊκών στοιχείων στα κτήρια, είναι μια εναλλακτική ενεργειακή λύση για την προστασία του περιβάλλοντος.

Οι ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες αποτελούνται από ημιαγωγό ευαισθητοποιημένο από κατάλληλη χρωστική (άνοδος), από αντιηλεκτρόδιο (κάθοδος) και από ηλεκτρολύτη σε ένα φωτοηλεκτροχημικό σύστημα. Ανήκουν στην κατηγορία των φωτοβολταϊκών λεπτού υμενίου. Το κόστος παρασκευής τους και οι υψηλές αποδόσεις τους τις καθιστούν ως ανταγωνίσιμη μέθοδο παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος σε σχέση με την παραγωγή από ορυκτά καύσιμα (Ponnampalam, 2011).

Οι φωτοευαισθητοποιητές κατέχουν σημαντικό ρόλο στη βελτίωση της απόδοσης των DSSCs και ως επί το πλείστον έχουν μελετηθεί εκτενώς από ερευνητές σε όλο την κόσμο. Τα τελευταία χρόνια οι έρευνες επικεντρώνονται στην αντικατάσταση των χρωστικών με μεταλλικά σύμπλοκα από άλλες οργανικές. Αυτό οφείλεται σε μια σειρά πλεονεκτημάτων, όπως η πολυμορφία των μοριακών δομών, ο υψηλός μοριακός συντελεστής εξασθένισης, η απλή σύνθεση, το χαμηλό κόστος αλλά και για περιβαλλοντικούς λόγους (Tian et. al., 2008).

Το όφελος θα είναι προφανώς μεγάλο για τη δημόσια υγεία, αφού τα νέα δομικά υλικά, όπως όλα δείχνουν, μπορούν να μειώσουν τις συγκεντρώσεις οξειδίων του αζώτου και άλλων τοξικών ουσιών, όπως το βενζόλιο, που προκαλούν αναπνευστικά προβλήματα και αυξάνουν την πιθανότητα δημιουργίας νέφους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ponnampalam, D. (2011). *DSSC-Transforming A Solar Cell*. PV Energytrend.

Tian, H., Yang, X., Chen, R., Zhang, R., Hagfeldt, A., Sun, L. (2008). *Effect of Different Dye Baths and Dye-Structures on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Triphenylamine Dyes*. J. Phys. Chem. vol. 112, p.g. 11023-11033.

Αλμπάνης, Α.Δ.Τ. (1999). *Ρύπανση και τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος*. Β΄ Έκδοση, Ιωάννινα.

1. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΟΣ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

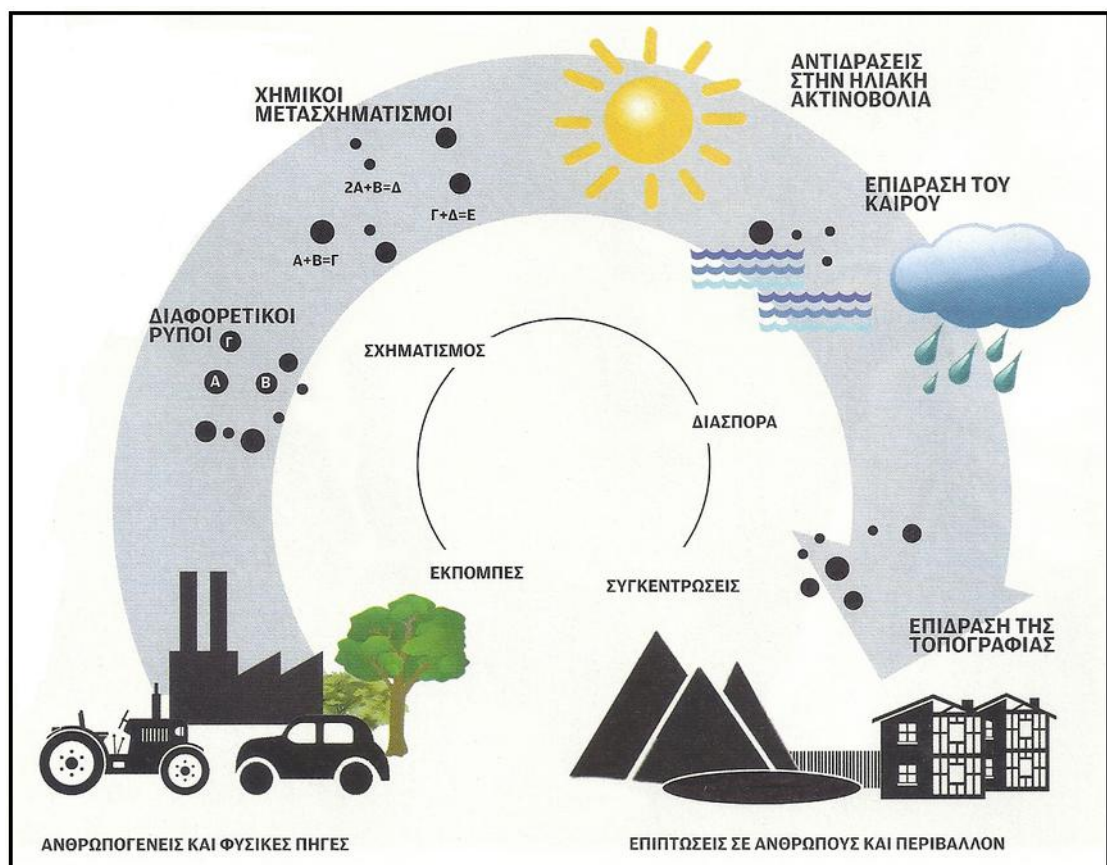
Άνθρωπος και περιβάλλον είναι δυο έννοιες αλληλένδετες. Ο άνθρωπος χρησιμοποιεί το περιβάλλον με πολλούς τρόπους, βασικής σημασίας για τη ζωή του. Οφείλει λοιπόν να σέβεται και να διαφυλάσσει το περιβάλλον και να το εκμεταλλεύεται με σύνεση.

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 προκαλεί μη αντιστρεπτές μεταβολές στο περιβάλλον (Αλμπάνης, 1999). Οι κυριότερες κατηγορίες ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι οι εξής (εικόνα 1.1):

- Βιομηχανίες. Συμμετέχουν σε μεγάλο ποσοστό στη ρύπανση του περιβάλλοντος με αέρια, υγρά και στερεά απόβλητα και αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή ρύπανσης.
- Αστικές δραστηριότητες. Τα αστικά λύματα και τα στερεά απορρίμματα δημιουργούν σοβαρά προβλήματα υποβάθμισης του περιβάλλοντος.
- Συγκοινωνίες – Κεντρική θέρμανση. Οι πηγές αυτές προκαλούν μεγάλη ρύπανση στην ατμόσφαιρα των πυκνοκατοικημένων περιοχών.
- Γεωργικές δραστηριότητες. Τα λιπάσματα, τα παρασιτοκτόνα και τα ζιζανιοκτόνα προκαλούν έντονα προβλήματα ρύπανσης κυρίως στους υδάτινους αποδέκτες.
- Ατυχήματα. Τα ατυχήματα που συμβαίνουν στις βιομηχανίες, στα πυρηνικά εργοστάσια κ.ά. δημιουργούν πηγές ρύπανσης με απρόβλεπτες συνέπειες.

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1970, η Ευρώπη ανέλαβε σταθερή δέσμευση όσον αφορά το περιβάλλον. Η δέσμευση αυτή αναφέρει ότι η προστασία της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα και των υδάτων, η διατήρηση των φυσικών πόρων και της βιοποικιλότητας, η διαχείριση των αποβλήτων και των δραστηριοτήτων που έχουν δυσμενείς επιπτώσεις συγκαταλέγονται μεταξύ των πεδίων της ευρωπαϊκής δράσης, τόσο σε επίπεδο κρατών μελών όσο και στον διεθνή χώρο.

Στόχος της ευρωπαϊκής περιβαλλοντικής πολιτικής, που βασίζεται στο άρθρο 174 της συνθήκης για την ίδρυση της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, είναι η εξασφάλιση της αειφόρου ανάπτυξης του ευρωπαϊκού κοινωνικού μοντέλου, ανεξαρτήτως του εάν πρόκειται για διορθωτικά μέτρα με σκοπό την αντιμετώπιση συγκεκριμένων περιβαλλοντικών προβλημάτων ή για μέτρα που καλύπτουν περισσότερους τομείς ή ενσωματώνονται σε άλλους τομείς άσκησης πολιτικής.



Εικόνα 1.1 : Απεικόνιση του κύκλου των ρύπων (Τσολάκης, 2015).

1.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Με τον όρο ατμοσφαιρική ρύπανση καλούμαι τη παρουσία ρύπων στην ατμόσφαιρα σε ποσότητα, διάρκεια ή συγκέντρωση, που έχουν ως αποτέλεσμα την αλλοίωση της δομής, των χαρακτηριστικών και της σύστασης της ατμόσφαιρας. Οι αλλαγές αυτές μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και τα οικοσυστήματα και γενικά να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις του (Σαμαρά-Κωνσταντίνου, 1997).

Κάτω από ορισμένες συνθήκες η ρύπανση της ατμόσφαιρας είναι πιθανό να φτάσει σε επίπεδα που δημιουργούν ανεπιθύμητες συνθήκες διαβίωσης. Για την περιγραφή της κατάστασης αυτής έχει επικρατήσει ο όρος "νέφος". Ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής τους, οι ρύποι διακρίνονται σε πρωτογενείς και δευτερογενείς.

Οι πρωτογενείς ρύποι εκπέμπονται απευθείας από τις διάφορες πηγές στην ατμόσφαιρα και οι σημαντικότεροι είναι τα αιωρούμενα σωματίδια (σκόνη, καπνός, σωματίδια βαρέων μετάλλων, όπως μολύβδου (Pb) και νικελίου (Ni), το διοξείδιο του θείου (SO₂), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), οι υδρογονάνθρακες, το χλώριο (Cl₂) και το φθόριο (F₂)) (πίνακας 1.1).

ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΡΥΠΟΙ		
Μόλυβδος (Pb)	Διοξείδιο του θείου (SO₂)	Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)
<p>Προέρχεται από την καύση απορριμμάτων, τις βαριές βιομηχανίες και από πηγές καυσίμων με μόλυβδο. Σε υψηλές συγκεντρώσεις επηρεάζει τη λειτουργία των νεφρών και γενικότερα την πνευματική ανάπτυξη, ιδιαίτερα σε άτομα νεαρής ηλικίας.</p>	<p>Αέριο άχρωμο και άοσμο σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αλλά με έντονη μυρωδιά σε υψηλότερες. Φυσικά προέρχεται από τα ηφαίστεια, αλλά οι ανθρωπογενείς και βλαβερές πηγές του είναι οι εκπομπές από τις κεντρικές θερμάνσεις, τα διυλιστήρια πετρελαίου, τις χημικές βιομηχανίες και τα πετρελαιοκίνητα οχήματα. Επηρεάζει άτομα με αναπνευστικά προβλήματα. Προκαλεί σοβαρές αλλοιώσεις στα οικοσυστήματα, καθώς συμβάλλει στο φαινόμενο της όξινης βροχής και προκαλεί τη νέκρωση ορισμένων φυτών. Μειώνει την οξύτητα λιμνών και ποταμών, δημιουργώντας ακραίες συνθήκες ακατάλληλες για την υδρόβια ζωή. Προκαλεί επίσης διάβρωση σε υλικά, όπως στο χάλυβα των σιδηροδρομικών γραμμών και στα μάρμαρα των αρχαίων μνημείων.</p>	<p>Πρόκειται για άχρωμο και άοσμο αέριο που εκπέμπεται ως προϊόν ατελούς καύσεως από πάσης φύσεως μηχανές, π.χ., μηχανές αυτοκινήτων. Επιδρά αρνητικά στην υγεία, καθώς μειώνει την ικανότητα του αίματος να μεταφέρει οξυγόνο στους ιστούς, δημιουργώντας έτσι προβλήματα στο καρδιαγγειακό και το νευρικό σύστημα. Όταν βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, επηρεάζει άτομα με καρδιακά προβλήματα, ενώ σε υψηλότερες επηρεάζει αρνητικά ακόμα και υγιή άτομα, επιφέροντας ζαλάδα, πονοκεφάλους και σωματική κόπωση.</p>

Πίνακας 1.1 : Ατμοσφαιρικοί πρωτογενείς ρύποι (Σαφός, 2003).

Οι δευτερογενείς ρύποι σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από τους πρωτογενείς με χημικές αντιδράσεις που γίνονται είτε μεταξύ τους είτε με τα φυσικά συστατικά της ατμόσφαιρας με συμμετοχή του ηλιακού φωτός, της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Σημαντικότεροι είναι το μονοξείδιο του αζώτου (NO), το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) και το όζον (O₃) (πίνακας 1.2).

Τέλος, τοξικοί ρύποι όπως το αρσενικό, ο αμίαντος, το βενζόλιο, προέρχονται από χημικές βιομηχανίες και οικοδομικά υλικά. Προκαλούν αναπνευστικά προβλήματα και σχετίζονται με γενετικές ανωμαλίες, στειρώσεις και καρκινοπάθειες. Σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι δυνατόν να επιφέρουν άμεσο θάνατο.

ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΡΥΠΟΙ		
Μονοξείδιο του αζώτου (NO)	Διοξείδιο του αζώτου (NO₂)	Όζον (O₃)
<p>Παράγεται από αυτοκίνητα, φορτηγά και βιομηχανικούς καυστήρες. Αποτελεί τον κύριο ρύπο του νέφους και της όξινης βροχής. Προκαλεί αναπνευστικά προβλήματα στους ασθματικούς και στα παιδιά, ενώ επηρεάζει και τη βλάστηση.</p>	<p>Αέριο με ιδιάζουσα μυρωδιά και καφέ χρώμα, χαρακτηριστικό του ουρανού, όταν βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Προέρχεται μέσω χημικών αντιδράσεων, παρουσία της ηλιακής ακτινοβολίας, από το μονοξείδιο του αζώτου (NO).</p>	<p>Αέριο άοσμο και άχρωμο. Στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας παίζει τον ευεργετικό ρόλο της προστασίας της Γης από τη βλαβερή υπεριώδη ακτινοβολία, αλλά στα κατώτερα στρώματα αποτελεί τον κυριότερο ρύπο του φωτοχημικού νέφους. Αποτελεί το προϊόν χημικών αντιδράσεων μεταξύ του οξυγόνου (O₂), πτητικών οργανικών ενώσεων και οξειδίων του αζώτου, παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας και υψηλής θερμοκρασίας. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις επιδρά αρνητικά στους ιστούς των πνευμόνων και δημιουργεί προβλήματα σε άτομα με άσθμα και ασθένειες του αναπνευστικού συστήματος. Ακόμα και σε υγιή άτομα, η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος προκαλεί ερεθισμό στην αναπνευστική οδό, διαταραχή της αναπνευστικής λειτουργίας, αίσθημα ξηρότητας στο λαιμό, πόνο στο στήθος, βήχα, ναυτία, ακόμα και πνευμονική συμφόρηση. Επίσης έχει τις δυσμενέστερες επιπτώσεις από όλους τους ρύπους στα φυτά, καθώς επιδρά στην ανάπτυξή τους, προκαλεί μεγάλες ζημιές στη δασική βλάστηση και μειώνει την αγροτική παραγωγή.</p>

Πίνακας 1.2 : Ατμοσφαιρικοί δευτερογενείς ρύποι (Σαφός, 2003).

1.3 ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑ

Η ποιότητα του εσωτερικού περιβάλλοντος των κτηρίων αποτελεί αντικείμενο μελέτης για τους επιστήμονες τα τελευταία χρόνια. Το κτήριο πλέον εξετάζεται ως ξεχωριστό υποσύστημα το οποίο όμως αλληλεπιδρά και εξαρτάται με το εξωτερικό περιβάλλον. Η εσωτερική ατμοσφαιρική ποιότητα - Indoor Air Quality (IAQ) είναι μια

σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει το εσωτερικό περιβάλλον και σχετίζεται έντονα με την υγεία των κατοίκων των κτηρίων.

Η κακή ποιότητα εσωτερικού αέρα έχει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία των χρηστών του κτηρίου αλλά και οικονομικό κόστος, όπως άλλωστε θα δούμε και στη συνέχεια. Ουσιαστικά οι βασικοί λόγοι για τους οποίους η έκθεσή μας σε εσωτερικό αέρα κακής ποιότητας είναι επικίνδυνη είναι δύο. Καταρχήν η συγκέντρωση ορισμένων ρύπων πολλές φορές βρίσκονται σε πολλαπλάσιες συγκεντρώσεις στο εσωτερικό περιβάλλον σε σχέση με το εξωτερικό και ο μέσος χρόνος παραμονής ενός ανθρώπου σε εσωτερικούς χώρους είναι μεγάλος.

Είναι λογικό πως οι ευαίσθητες ομάδες του πληθυσμού είναι αυτές που είναι και περισσότερο εκτεθειμένες στις επιδράσεις από τον εσωτερικό αέρα καθώς βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό εντός των κτηρίων παρά εκτός. Ουσιαστικά οι ευαίσθητες ομάδες είναι οι ηλικιωμένοι και τα βρέφη που περνούν το 100% του χρόνου τους εισπνέοντας αέρα εσωτερικών χώρων (EPA, 1991). Παρόμοια προβλήματα αντιμετωπίζουν και εκείνες οι ομάδες του πληθυσμού που εμφανίζουν άσθμα και περιβαλλοντικές αλλεργίες. Το πρόβλημα της ποιότητας του εσωτερικού αέρα είναι άμεσα εξαρτώμενο και από το χώρο στον οποίο εξετάζεται και λέγοντας χώρο εννοούμε όχι μόνο το είδος του εσωτερικού χώρου, αλλά και το γεωγραφικό χώρο και τις υπάρχουσες συνθήκες που επικρατούν.

Επιπρόσθετα, η λειτουργία του συστήματος εξαερισμού ενός κτηρίου είναι επίσης σημαντική, δεδομένου ότι ο πρωταρχικός ρόλος του εξαερισμού είναι να βελτιωθεί το εσωτερικό κλίμα του κτηρίου. Επομένως, η απόδοση του συστήματος εξαερισμού καθορίζει άμεσα το την ποιότητα αέρα ενός εσωτερικού χώρου. Επίσης η ροή του αέρα και η πορεία του μέσα στο κτήριο έχουν σημαντική επιρροή στη θερμική άνεση των κατοίκων, ειδικά κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου. Ο εξαερισμός είναι απαραίτητος για να αραιώσει και να εξατμήσει τους εσωτερικούς ρύπους όπως το διοξείδιο του άνθρακα και τις πτητικές οργανικές ενώσεις.

Υπάρχουν δύο διαφορετικές μορφές εξαερισμού, ο φυσικός και ο μηχανικός αερισμός. Ο φυσικός εξαερισμός στηρίζεται είτε στον αέρα που εισάγεται μέσω των αρμών των ανοιγμάτων στο φάκελο οικοδόμησης (διήθηση - infiltration) είτε τον άμεσο και εκτεταμένο εξαερισμό (ventilation) λόγω των ανοικτών παραθύρων και άλλων σχεδιασμένων σημείων εισόδων και εξόδων (παθητικός εξαερισμός) για να εισαγάγουν το φρέσκο αέρα στο εσωτερικό ενός κτηρίου. Ο μηχανικός εξαερισμός απαιτεί τη χρήση των ανεμιστήρων για να εισαγάγει το φρέσκο αέρα από το εξωτερικό περιβάλλον στο εσωτερικό και να αποβάλει τον πολυδιατηρημένο αέρα από το εσωτερικό του κτηρίου στο εξωτερικό περιβάλλον (EPA, 1991).

Ο φυσικός και μηχανικός εξαερισμός είναι οι συμβατικές μέθοδοι για τη μείωση της συγκέντρωσης μολυσματικών παραγόντων στην ατμόσφαιρα του εσωτερικού περιβάλλοντος. Η ρύπανση των εσωτερικών χώρων είναι ένα φαινόμενο, που συμβαίνει ιδιαίτερα σε κτήρια που δεν αερίζονται σωστά, είτε γιατί έχει περιορισθεί ο φυσικός εξαερισμός, με στόχο τον περιορισμό της κατανάλωσης ενέργειας, είτε γιατί χρησιμοποιούνται συστήματα που ανακυκλώνουν τον αέρα ή μέσα θέρμανσης που δεν εξαερίζονται. Όσο πιο στεγανά και "θερμικά" κλειστά είναι τα κτήρια, τόσο αυξάνεται η συγκέντρωση ρύπων στον εσωτερικό αέρα. Υπάρχουν και άλλοι παράγοντες, που θα δούμε αναλυτικά παρακάτω, οι οποίοι συμβάλουν στην εσωτερική ατμοσφαιρική ποιότητα, όπως η ανεπαρκής θερμοκρασία, η υγρασία, ή ο φωτισμός.

Τα τελευταία χρόνια γίνεται συχνά αναφορά στον όρο "Σύνδρομο Αρρωστων Κτηρίων - Sick Building Syndrome (SBS)". Ο όρος αυτός γενικά αναφέρεται στις καταστάσεις στις οποίες οι κάτοικοι των κτηρίων βιώνουν οξεία προβλήματα υγείας ή και ταλαιπωρία που συνδέονται προφανώς με το χρόνο που ξοδεύουν σε ένα κτήριο, ενώ την ίδια στιγμή καμία συγκεκριμένη ασθένεια ή αιτία αυτών των αποτελεσμάτων δεν μπορεί να προσδιοριστεί (Rotton and White, 1996).

1.4 ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΕΡΑ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΩΝ ΚΤΗΡΙΩΝ

Εφόσον οι άνθρωποι στις σύγχρονες κοινωνίες ξοδεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό του χρόνου τους σε εσωτερικούς χώρους, είναι πολύ σημαντικό να ελέγχεται η ποιότητα του εσωτερικού περιβάλλοντος λαμβάνοντας υπόψη παραμέτρους όπως η θερμική και οπτική άνεση, χωρίς να αγνοήσουμε τους παράγοντες που αφορούν την ποιότητα του αέρα. Η χρήση διάφορων τεχνικών και των στρατηγικών εξαερισμού για τους εσωτερικούς χώρους, προκειμένου να αυξηθεί η εσωτερική ατμοσφαιρική ποιότητα με την αντικατάσταση τον εσωτερικού με τον εξωτερικό αέρα, υπάρχει από τότε που οι άνθρωποι εφεύραν τη φωτιά στις σπηλιές τους και συχνά χρησιμοποιούσαν ένα άνοιγμα στην κορυφή των σπηλιών για να μειώσουν τους επιβλαβείς μολυσματικούς παράγοντες (Pont and Morrill, 1989).

Ο όρος "εσωτερικός αέρας" (indoor air) χρησιμοποιείται συνήθως στο εσωτερικό περιβάλλον μη βιομηχανικών κτηρίων, όπως κτήρια γραφείων, δημόσια κτήρια (σχολεία, νοσοκομεία, θέατρα, εστιατόρια, κ.λ.π.) και ιδιωτικές κατοικίες. Οι συγκεντρώσεις των μολυσματικών παραγόντων στον εσωτερικό αέρα αυτών των κτηρίων είναι συνήθως του ίδιου τύπου με εκείνους που εντοπίζονται στον υπαίθριο αέρα, ενώ είναι πολύ χαμηλότερες από εκείνους που εντοπίζονται στον αέρα στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις.

Η εσωτερική ατμοσφαιρική ποιότητα άρχισε να αναφέρεται ως πρόβλημα στο τέλος της δεκαετίας του '60, αν και οι πρώτες μελέτες εμφανίστηκαν περίπου δέκα έτη αργότερα. Από το 1984 η Επιτροπή Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας (World Health Organization-WHO) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι μέχρι το 30 % των νέων και αναδιαμορφωμένων κτηρίων παγκοσμίως μπορούν να αποτελέσουν αντικείμενο υπερβολικών καταγγελιών σχετικών με την εσωτερική ατμοσφαιρική ποιότητα. Σωστή ποιότητα αέρα σε ένα εσωτερικό χώρο σημαίνει συνθήκες υγείας και άνεσης για τα άτομα που ζουν και εργάζονται στο χώρο αυτό. Αυτός ο μέσος όρος είναι δυνατό να προβλεφθεί βάσει της σύνθεσής του αέρα, αλλά μόνο εν μέρει. Αυτή η μέθοδος λειτουργεί καλά στο περιβάλλον βιομηχανικών κτηρίων, όπου οι συγκεκριμένες χημικές ενώσεις σχετικές με την παραγωγή είναι γνωστές, και οι συγκεντρώσεις τους στον αέρα μετριοούνται και συγκρίνονται με τις οριακές τιμές κατώτατων ορίων. Στα μη βιομηχανικά κτήρια, όμως, όπου μπορούν να υπάρχει πολύ μεγάλος αριθμός χημικών ουσιών και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στον αέρα, η κατάσταση είναι διαφορετική (Solá, 1998).

Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων αποτελεί δύσκολο κομμάτι ο έλεγχος του αέρα από τη συνδυασμένη επίδραση των μολυσματικών παραγόντων, μαζί με τη θερμοκρασία και η υγρασία. Το εξωτερικό περιβάλλον στις μεγάλες πόλεις είναι επίσης μολυσμένο, αλλά είναι γεγονός ότι συχνά ο αέρας μέσα στα κτήρια μπορεί να

είναι πιο μολυσμένος από τον υπαίθριο αέρα (μερικές φορές ακόμη και στις μεγαλύτερες και πιο βιομηχανοποιημένες πόλεις) και επομένως ο κίνδυνος για την υγεία μπορεί να είναι μεγαλύτερος όταν οι άνθρωποι εκτίθενται στην εσωτερική ατμοσφαιρική ρύπανση απ' ό,τι στην υπαίθρια.

Το πρόβλημα αυξάνεται με την οικοδόμηση των κτηρίων που σχεδιάζονται με τρόπο ώστε να είναι πιο αεροστεγή και να ανακυκλώνουν τον αέρα με ένα μικρότερο ποσοστό του νέου από το εξωτερικό περιβάλλον, προκειμένου να είναι ενεργειακά αποδοτικότερα. Η χρήση αυξημένων ποσοστών εξαερισμού βρίσκεται, στις περισσότερες περιπτώσεις, σε αντίθεση με την ενεργειακή απόδοση καθώς το ενεργειακό φορτίο φρέσκου αέρα μπορεί να αποτελεί σημαντικό μέρος της κατανάλωσης ενέργειας ολόκληρου του κτηρίου. Επομένως είναι σημαντικό να ελέγχονται τα ποσοστά εξαερισμού σε ένα κτήριο επιτυγχάνοντας την ίδια στιγμή τα αποδεκτά επίπεδα της ποιότητας του εσωτερικού αέρα.

Συχνά, τα προβλήματα σχετικά με την ποιότητα εσωτερικού αέρα εμφανίζονται όταν ένα κτήριο χρησιμοποιείται ή διατηρείται με έναν τρόπο, ο οποίος δεν είναι σύμφωνος με τον αρχικό σχεδιασμό του ή τις κατάλληλες λειτουργικές διαδικασίες. Φυσικά τα προβλήματα της ποιότητας αέρα μπορούν να είναι επίσης αποτέλεσμα φτωχού σχεδιασμού ή δραστηριοτήτων των κατοίκων. Τέλος, τα σύγχρονα υλικά που χρησιμοποιούνται στις κατασκευές μολύνουν, μερικά λίγο και άλλα πολύ, και μαζί συμβάλλουν σε επιδείνωση στην ποιότητα του εσωτερικού αέρα.

1.5 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΟΙ ΟΠΟΙΟΙ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΑΕΡΑ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΕΝΟΣ ΚΤΗΡΙΟΥ

Το εσωτερικό περιβάλλον σε ένα κτήριο είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ της περιοχής στην οποία βρίσκεται, του κλίματος της περιοχής, του συστήματος κτηρίου (αρχικό σχέδιο και αν έχουν γίνει κάποιες τροποποιήσεις στη δομή και τα μηχανικά συστήματα), των τεχνικών οικοδόμησης, των μολυσματικών πηγών (οικοδομικά υλικά και επιπλώσεις, υγρασία, διαδικασίες και δραστηριότητες μέσα στο κτήριο, υπαίθριες πηγές), καθώς και των χρηστών του κτηρίου.

Η ποιότητα του αέρα στους εσωτερικούς χώρους, λοιπόν, καθορίζεται από ένα πλήθος παραμέτρων, οι οποίοι παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα (πίνακας 1.3).

Τα βασικά αίτια κακής ποιότητας του εσωτερικού αέρα ενός κτηρίου διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες (Solá, 1998):

- Εξωγενή αίτια που προκαλούν κακή ποιότητα αέρα στο εσωτερικό των κτηρίων
- Ενδογενή αίτια που προκαλούν κακή ποιότητα αέρα στο εσωτερικό των κτηρίων

Τα ενδογενή αίτια που προκαλούν κακή ποιότητα αέρα είναι λιγότερο συγκεκριμένα από τα εξωγενή. Το πλήθος των πηγών εσωτερικά είναι μεγάλο αν σκεφτεί κανείς το πλήθος των υλικών που συναντούμε στο εσωτερικό των κτηρίων. Οι πηγές ατμοσφαιρικού ρύπου μπορούν να διαφέρουν από το ένα κτήριο στο άλλο, ανάλογα με τον σχεδιασμό του κτηρίου και τον προορισμό του. Όταν στον εσωτερικό χώρο των κτηρίων παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων, πάνω από τα

ανεκτά για την υγεία των ανθρώπων - όρια, τότε παρουσιάζονται και ιδιαίτερα προβλήματα υγείας.

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΑΕΡΑ	
ΦΥΣΙΚΟΙ	Θερμοκρασία (20°C-26 °C)
	Σχετική υγρασία (20%-70%)
	Αερισμός - Συχνότητα εναλλαγής του αέρα του εσωτερικού χώρου με το περιβάλλον (περίπου 81/s κατά άτομο, απουσία καπνιστών)
	Φωτισμός
	Θόρυβος (< 70dB-80dB) και δονήσεις
	Σκόνη
	Οσμές
ΧΗΜΙΚΟΙ	Αιωρούμενα σωματίδια (προϊόντα καύση, ίνες αμιάντου, υαλονήματα)
	Βαρέα μέταλλα, τοξικά στοιχεία (Pb, Cd, As, Hg, κ.α.)
	Ιόντα
	Ανόργανες αέριες ενώσεις (SO ₂ , NO _x , O ₃ , Rn, κ.α.)
	Πτητικές οργανικές ενώσεις
ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΙ	Μικροοργανισμοί (ιοί, βακτήρια, μύκητες, κ.α.)
	Αλλεργιογόνα (γύρη, έντομα, ζώα, κ.α.)

Πίνακας 1.3 : Ταξινόμηση των παραγόντων που επηρεάζουν την ποιότητα του εσωτερικού αέρα ενός κτηρίου (Solá, 1998).

Πιο συγκεκριμένα, οι εξωτερικές πηγές είναι ιδιαίτερα σημαντικές στις αστικές περιοχές και οδηγούν σε κακή ποιότητα του αέρα που εισέρχεται στο κτήριο, σε καθαρισμό του αέρα που είναι μη επαρκής ή μη αποτελεσματικός στα κτήρια που αερίζονται φυσικά ή που αερίζονται από τα μηχανικά συστήματα. Οι εκπεμπόμενοι ρύποι των υπαίθριων πηγών διεισδύουν στον εσωτερικό χώρο και επιβαρύνουν την κακή ποιότητα του εσωτερικού αέρα. Στις υπαίθριες πηγές ανήκουν οι βιομηχανικές εκπομπές (τοπικές ή απόμακρες) που μπορούν να είναι αρμόδιες για τις υψηλές συγκεντρώσεις στα οξείδια του αζώτου και του θείου, του όζοντος, του μολύβδου, των πτητικών οργανικών ενώσεων, του καπνού, των μορίων και των ιόνων, καθώς και οι ρύποι που προέρχονται από το χώμα. Καλυμμένες με χώμα πηγές ρύπων στην κοντινή περιοχή του κτηρίου μπορεί να περιλαμβάνουν το ραδόνιο (που εμφανίζεται στη φύση ως ραδιενεργό αέριο), το μεθάνιο (προϊόν οργανικής αποσύνθεσης) και την υγρασία.



Εικόνα 1.2 : Σχηματικό διάγραμμα των κυριότερων εσωτερικών και εξωτερικών πηγών ρύπων ενός κτηρίου (Παπαδόπουλος, 2005).

Επιπλέον, η ρύπανση λόγω της κυκλοφορίας είναι άλλη μια σημαντική πηγή στις αστικές περιοχές και αφορά μεγαλύτερο μέρος της υπαίθριας ρύπανσης κοντά στις οδούς, τις σήραγγες και τις περιοχές χώρων στάθμευσης. Μερικοί από τους σημαντικότερους ρύπους λόγω της κυκλοφορίας είναι μονοξείδιο άνθρακα και διοξείδιο, σκόνη άνθρακα, μόλυβδος και οξείδια του αζώτου. Τέλος, οι εκπομπές καύσης από τους κοντινούς σωρούς και οι μολυσματικοί παράγοντες από τις εκπομπές των πύργων ψύξης μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα όταν βρίσκονται κοντά στους προμηθευτές αέρα.

Κάθε κτήριο έχει διάφορες πιθανές πηγές μολυσματικών παραγόντων εσωτερικού αέρα. Μερικοί από αυτούς εκπέμπουν συνεχώς, όπως τα οικοδομικά υλικά και η επίπλωση, ενώ άλλα, όπως το μαγείρεμα, το κάπνισμα και η χρήση διαλυτών, χρωμάτων και προϊόντων καθαρισμού, μολυσματικοί, απελευθερώνουν περιοδικά μολυσματικούς παράγοντες. Πιο αναλυτικά, η παρουσία των ανθρώπων καθώς και οι ανθρώπινες δραστηριότητες επηρεάζουν την ποιότητα του εσωτερικού αέρα του κτηρίου. Οι άνθρωποι και τα ζώα είναι υπεύθυνοι για την εκπομπή μεγάλου αριθμού ρύπων. Ο πιο χαρακτηριστικός ρύπος που εκπέμπεται από ανθρώπινη και ζωική δραστηριότητα είναι η εκπομπή του CO₂ που εκπέμπεται από τη διαδικασία της αναπνοής. Εκτός από το CO₂, μερικές πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) παράγονται επίσης με αυτήν την διαδικασία. Γενικά, μπορούν να οδηγήσουν σε προβλήματα ατμοσφαιρικής ποιότητας και οσμής, αλλά οι κίνδυνοι υγείας εμφανίζονται μόνο στις υψηλές συγκεντρώσεις. Σε αυτήν την περίπτωση οι απαιτήσεις εξαερισμού είναι συνήθως χαμηλές (Pont and Morrill, 1989).

ΡΥΠΟΣ	ΠΗΓΗ
Φορμαλδεΰδη	Μόριο τροφής, φύλλο ξύλου, αφρός μονωτικού υλικού, κάπνισμα
NO ₂	Αέρια σόμπας, θερμάστρες κηροζίνης
CO	Θερμάστρες κηροζίνης, σόμπα με ξύλα, καπνός, οχήματα στο γκαράζ
SO ₂	Θερμάστρες κηροζίνης
PAH _s (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες)	Σόμπα με ξύλα, καμένο ξύλο, άνθρακας ή κοπριά, βιομηχανικοί διαλύτες
Cl ₂	Καθαριστικά σπιτιού και τουαλέτας
O ₃	Ηλεκτροστατικοί καθαριστές αέρος, φωτοαντιγραφικά, εκτυπωτές λέιζερ
VOC _s (πτητικές οργανικές ενώσεις)	Μαγείρεμα, χρώματα, βερνίκια, διαλύτες, χαλιά, έπιπλα, αποσμητικά χώρου, σπρέι καθαρισμού
Ραδόνιο	Τσιμέντο, πετρώματα, έδαφος
Μούχλα, μύκητες	Υγρασία (υγρά, κρύα, φτωχά αεριζόμενα δωμάτια)
Καπνός και άλλα στοιχεία	Καπνός, μαγείρεμα, αεροζόλ, σόμπες ξύλου, καθαριστικά χαλιών, μόλυβδος από διάβρωση γαλακτώματος χρώματος, ασβέστης και ινώδη μονωτικά υλικά, στερεωτικά υλικά

Πίνακας 1.4 : Τυπικοί εσωτερικοί αέριοι ρύποι και οι πηγές τους (Pont and Morrill, 1989).

Η ατμοσφαιρική ποιότητα ενός εσωτερικού χώρου σχετίζεται έντονα με τη χρήση του χώρου και φυσικά με τις δραστηριότητες των κατοίκων. Για παράδειγμα δραστηριότητες όπως το κάπνισμα, το μαγείρεμα, ο καθαρισμός, κ.λ.π. έχουν επιπτώσεις άμεσα σε IAQ και μπορούν να συμβάλουν στην αύξηση της συγκέντρωσης των διάφορων ρύπων. Επίσης, διεργασίες καύσης οι οποίες συνδέονται με τη θέρμανση των χώρων. Η ύπαρξη τέτοιων εστιών καύσης επιβαρύνουν την κακή ποιότητα του εσωτερικού αέρα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων συσκευών αποτελούν οι εστίες καύσης κηροζίνης που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετη πηγή θέρμανσης όταν οι συνθήκες θερμικής άνεσης από το κεντρικό σύστημα θέρμανσης στο εσωτερικό του κτηρίου δεν είναι ικανοποιητικές.

Ο όρος HVAC (Heating Ventilation Air Conditioning) αναφέρεται στο εξοπλισμό που παρέχει τη θέρμανση, την ψύξη, το αερισμό και το έλεγχο υγρασίας, ούτως ώστε να δημιουργούνται και να διατηρούνται οι συνθήκες άνεσης σε ένα κτήριο. Επιπρόσθετα ένα καλά σχεδιασμένο σύστημα HVAC, μέσω του ελέγχου πίεσης και της διήθησης, απομονώνει και αφαιρεί τους μολυσματικούς παράγοντες και τις οσμές στο εσωτερικό περιβάλλον διασφαλίζονται την ποιότητα του εσωτερικού αέρα. Ωστόσο υπάρχουν και συστήματα HVAC που δεν είναι σχεδιασμένα ώστε να πραγματοποιούν τις παραπάνω λειτουργίες με επιτυχία, όπως το παράδειγμα με τη χρήση εστιών καύσης κηροζίνης.

Τα οικοδομικά υλικά και ο εξοπλισμός είναι επίσης σημαντικές πηγές ρύπων. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται όλα εκείνα τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του κτηρίου, τη μόνωσή του, την κατασκευή και διαμόρφωση των χώρων, τη διακόσμησή τους, αλλά και όλες τις ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές που στελεχώνουν το χώρο. Εδώ και πολλά χρόνια έχουν διαπιστωθεί οι ρυπαντικές, τοξικές και οικοτοξικές επιδράσεις σειράς οικοδομικών υλικών και των τεχνολογιών παραγωγής τους, καθώς και περιβαλλοντικές μεταβολές που οφείλονται στη χημική ρύπανση. Έτσι δημιουργήθηκαν σοβαρές ανακατατάξεις στη βιομηχανία παραγωγής κτηρίων, λόγω και των αυστηρών μέτρων που λαμβάνονται πλέον προς την κατεύθυνση της χρήσης φιλικών προς το περιβάλλον οικοδομικών υλικών. Ταυτόχρονα και ο εξοπλισμός ενός κτηρίου όπως οι τάπητες, τα έπιπλα, τα χρώματα, τα βερνίκια, κ.λπ. εκπέμπουν ρύπους και ανάλογα με τη χημική σύνθεσή τους μπορεί να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στα επίπεδα IAQ. Η χρήση υλικών χαμηλής εκπομπής μπορεί να οδηγήσει στη μείωση της ανάγκης εξαερισμού και επομένως της κατανάλωσης ενέργειας του κτηρίου.

1.6 ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η σωστή χρήση της τεχνολογίας μπορεί να καταφέρει πολύ σημαντικά πράγματα για την προστασία του περιβάλλοντος (Santamouris, 2005).

- Στον αέρα. Η υποχρεωτική απαγόρευση και αντικατάσταση του γνωστού υλικού των ψυγείων "φρέον", κύριου αίτιου δημιουργίας της γνωστής επικίνδυνης τρύπας του όζοντος με νέα φιλικά για το περιβάλλον υλικά και τεχνολογίες οδηγούν στην επαναδημιουργία του λεπτού προστατευτικού στρώματος του όζοντος μοναδικού φίλτρου στις θανατηφόρες ηλιακές υπεριώδεις ακτίνες.

- Στο έδαφος. Νέοι τύποι λιπασμάτων με βάση τη θρέψη των φυτών και την ενεργοποίηση της εδαφικής μικροπανίδας (μικροοργανισμούς, βακτήρια, μυκόριζα κλπ) περιορίζουν πλέον την χρήση των επιβαρυντικών για το έδαφος και τη μόλυνση των υπόγειων υδάτων γνωστών και συχνά περιττών κοκκωδών λιπασμάτων που παραμένουν στο έδαφος και το καταστρέφουν.

Νέες, κυρίως βιολογικές καλλιέργειες με ανθεκτικά διατροφικά είδη φυτών (όχι τα μεταλλαγμένα) με ανάγκες για λιγότερο νερό, χωρίς λιπάσματα και φυτοφάρμακα οδηγούν σε μια υγιεινή διατροφή με λιγότερη περιβαλλοντική επιβάρυνση.

- Οι σύγχρονες τεχνολογίες για ήπιες μορφές ενέργειας. Φωτοβολταϊκά, ανεμογεννήτριες, γεωθερμίες, κυματική ενέργεια, βιοκαύσιμα κ.α. οδηγούν στη σταδιακή απομάκρυνση των ρυπογόνων του παρελθόντος μορφών ενέργειας πετρελαίου και ανθράκων.

- Σύγχρονες τεχνολογίες στην οικοδομική βιομηχανία. Τα τελευταία χρόνια ο χώρος των κατασκευών έχει κατακλυστεί με νέα προϊόντα, όπως το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα, το διαπερατό σκυρόδεμα, το "πράσινο" τσιμέντο, τα σταμπωτά δάπεδα και τα στένσιλ, τα ψυχρά υλικά και άλλα υλικά και πρώτες ύλες, που σκοπό έχουν την επίτευξη της υψηλής ποιότητας, αισθητικής και διάρκειας ζωής των κτηρίων και των εγκαταστάσεων.

Σ' αυτό το πλαίσιο η βιομηχανία δομικών υλικών (και κατ' επέκταση οι καταναλωτές) έχει επωφεληθεί ιδιαίτερα από τις πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της

νανοτεχνολογίας. Από την πλειάδα των εφαρμογών και επιτευγμάτων, ξεχωρίζουν η πρόσφατη ανακάλυψη της κρυσταλλικής νανοδομής υψηλής διατακτικότητας του άμορφου CSH που οδηγεί στον πληρέστερο χαρακτηρισμό ενός από τα βασικά συστατικά του τσιμέντου, η ανάπτυξη χρωμάτων και επικαλύψεων με ιδιότητες αυτοκαθαρισμού, η υψηλή αντίσταση στον αποχρωματισμό και στη φθορά και η προστασία από την τοιχογραφία, καθώς και η δημιουργία επικαλύψεων πάχους μερικών νανόμετρων, ικανών να προστατέψουν τις χαλύβδινες κατασκευές από τη διάβρωση (Pont and Morrill, 1989).

Επιπλέον, νανοϋλικά, όπως η πυριτική παιπάλη, χρησιμοποιούνται με επιτυχία για την παραγωγή σκυροδέματος υψηλής απόδοσης και αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος. Τέλος, η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οικοδομική βιομηχανία προσφέρει ελπιδοφόρες προοπτικές, όπως προαναφέραμε.

- Τα νέα υβριδικά αυτοκίνητα. Θα απαλλάξουν τον αέρα των πόλεων από τους σοβαρούς για την υγεία μας ρύπους αλλά και θα μειωθούν και οι θόρυβοι.

Οι αναφορές που κάναμε παραπάνω είναι πολύ λίγες συγκριτικά με το σύνολο των νέων φιλικών ως προς το περιβάλλον τεχνολογικών υπηρεσιών, στις επόμενες ενότητες θα εστιάσουμε και θα αναλύσουμε τις σύγχρονες τεχνολογίες στην οικοδομική βιομηχανία, συγκεκριμένα τα φωτοκαταλυτικά υλικά και τις ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (Dye sensitized solar cells-DSSC).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ponnampalam, D. (2011). *DSSC-Transforming A Solar Cell*. PV Energytrend.

Pont, P. and Morrill, J. (1989). *Residential indoor air quality and energy efficiency*. ACEEE.

Rotton, J. and White, S. M. (1996), *Air Pollution, the Sick Building Syndrome, and Social Behavior*. Environment International, vol. 22, no. 1, p.g. 53-60. Copyright ©1996 Elsevier Science Ltd.

Santamouris, M. (2005). *Environmental Design of Urban Buildings: An Integrated Approach*. James & James (Science Publishers), Ch. 3. London (ISBN 1-902916-42-5).

Solá, Xavier Guardino (1998). *Indoor Air Quality*. Indoor Air Quality, Ch. 44. International Labour Office, Encyclopedia of Occupational Health and Safety 4th Edition.

U.S. Environmental Protection Agency (1991). *Building Air Quality- A guide for Building Owners and facility Managers*. Craftsman Book Co, Carlsbad-USA.

Αλμπάνης, Α. Λ. Τ. (1999). *Ρύπανση και τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος*. Β΄ Έκδοση, Ιωάννινα.

Παπαδόπουλος, Άγης Μ. (2005). *Πειβαλλοντική Ποιότητα του Εσωτερικού Χώρου*.

[http://slideplayer.gr/slide/2824832/Πειβαλλοντική Ποιότητα του Εσωτερικού Χώρου](http://slideplayer.gr/slide/2824832/Πειβαλλοντική_Ποιότητα_του_Εσωτερικού_Χώρου)

Σαμαρά-Κωνσταντίνου, Κ. (1997). *Ρύπανση της Ατμόσφαιρας Εσωτερικών Χώρων*.

Σαφός, Μάνος (2003). Greenpeace, Κυβέρνηση εναντίον καθαρής ενέργειας, Greenpeace.

Τσολάκης, Γεώργιος (2015). Ατμοσφαιρική Ρύπανση.
<http://blogs.sch.gr/geortsolbio/tag/ατμοσφαιρική-ρύπανση>

2. ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΑ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία το υλικό που μελετάται είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) ως φωτοκαταλύτης, καθώς επίσης η εφαρμογή του σε κατασκευαστικά υλικά ενός κτηρίου. Το διοξείδιο του τιτανίου είναι κρυσταλλικό ημιαγωγίμο μεταλλικό οξείδιο. Τα οξείδια των μετάλλων διακρίνονται σε δύο κατηγορίες :

- τα οξείδια ημιαγωγούς, δηλαδή τους ενδογενείς, τα μη στοιχειομετρικά οξείδια και τους ημιαγωγούς προσθήκης, όπως το NiO , TiO_2 , Cu_2O , ZnO , Fe_2O_3 .
- τα στοιχειομετρικά οξείδια, τους μονωτές, όπως τα MgO , SiO_2 , Al_2O_3 .

Το οξείδιο που συναντάται στην παρούσα μελέτη, όπως προαναφέραμε, είναι το TiO_2 , το οποίο ανήκει στην πρώτη κατηγορία. Είναι απαραίτητο επομένως να δοθούν κάποιοι βασικοί ορισμοί και χαρακτηριστικά του υλικού αυτού.

2.2 ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ - ΒΑΣΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ

Κάθε στερεό σώμα αποτελείται από άτομα και κάθε άτομο περιλαμβάνει έναν πυρήνα και έναν αριθμό ηλεκτρονίων, που περιφέρονται γύρω από αυτόν. Ο πυρήνας φέρει θετικό ηλεκτρικό φορτίο και τα ηλεκτρόνια αρνητικό. Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας ονομάζονται ειδικότερα ηλεκτρόνια σθένους. Κάθε ηλεκτρόνιο σθένους έχει μια συγκεκριμένη ενέργεια, δηλαδή, βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη στάθμη ενέργειας.

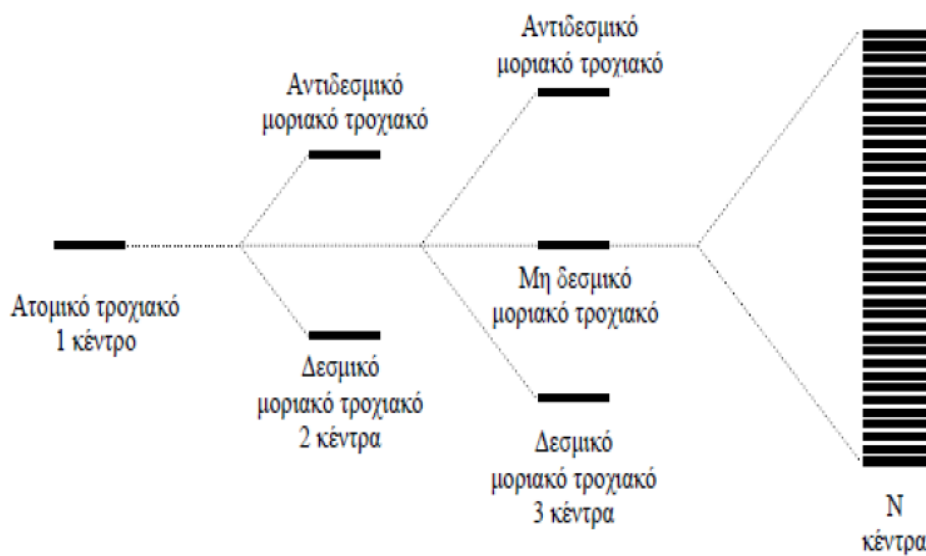
Ηλεκτρική αγωγιμότητα ονομάζεται η κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα σε ένα σώμα. Οι κατηγορίες των φυσικών υλικών σύμφωνα με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους είναι οι αγωγοί του ηλεκτρισμού, οι μονωτές και οι ημιαγωγοί. Η διαφορετικότητα ενός ημιαγωγού έγκειται στον αριθμό των ηλεκτρονίων ενός ατόμου που βρίσκεται στην εξωτερική του στοιβάδα (Τρυπαναγνωστοπούλου, 2010).

2.3 ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΖΩΝΩΝ

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 (Τσαγκάρης, 1987). 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 2.1 (Pancove, 1971).

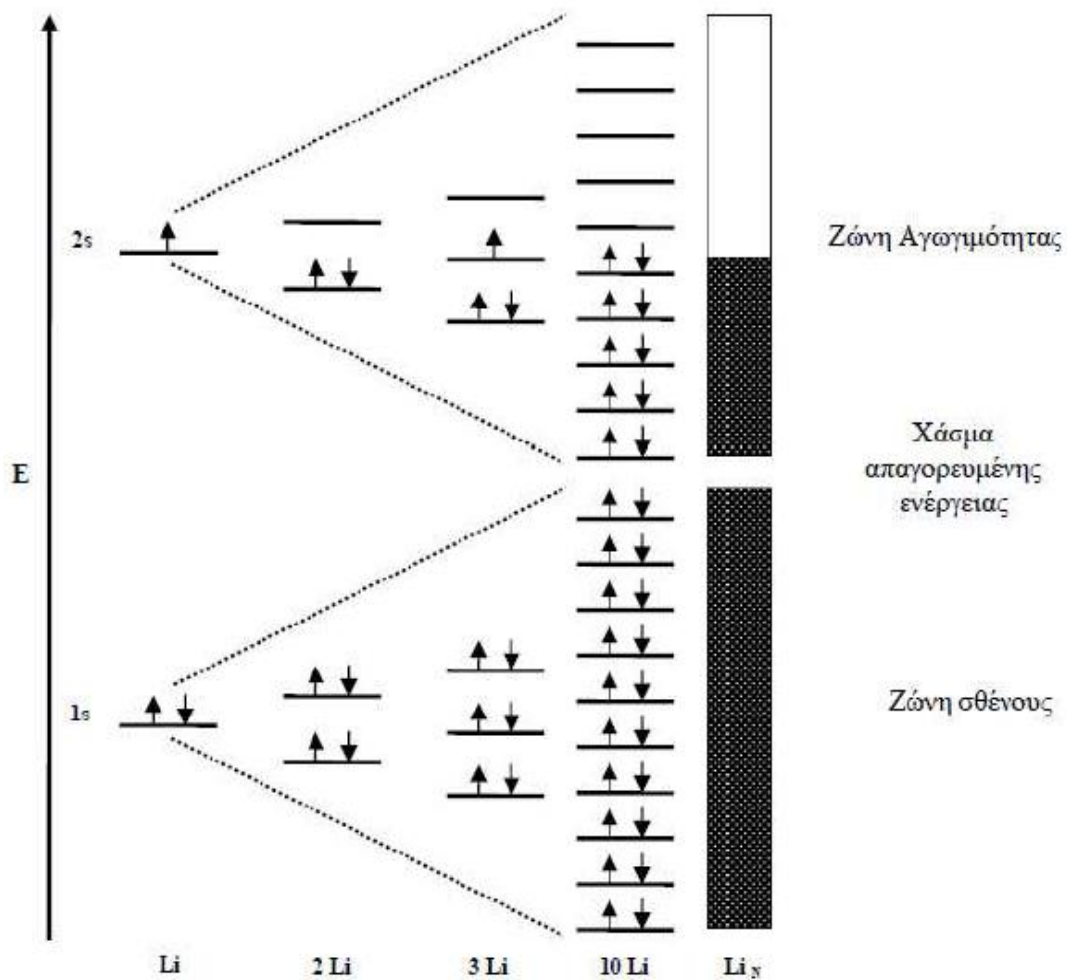


Σχήμα 2.1 : Σχηματισμός της ενιαίας ζώνης ενέργειας στο μεταλλικό πλέγμα (Μπούρας, 2007) .

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.

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 2.2.

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 (Kittel, 1979).



Σχήμα 2.2 : Περίπτωση μετάλλου με μερικώς συμπληρωμένη ζώνη αγωγιμότητας (Μπούρας, 2007) .

Το εύρος του ενεργειακού χάσματος είναι η αιτία διαχωρισμού των στερεών σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Από φυσική άποψη σχετικά με την απόκριση των ηλεκτρονίων κατά την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου, ισχύει ότι: Ένας κρύσταλλος συμπεριφέρεται ως μονωτής εάν έχει τέτοιο αριθμό ηλεκτρονίων που όλες οι (επιτρεπόμενες) ενεργειακές ζώνες να είναι πλήρως κατειλημμένες ή εντελώς "άδειες" από ηλεκτρόνια, οπότε όταν εφαρμόζεται το ηλεκτρικό πεδίο, δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια για να κινηθούν. Αντίθετα, ο κρύσταλλος συμπεριφέρεται ως μέταλλο εάν μία ή περισσότερες ενεργειακές ζώνες είναι εν μέρει κατειλημμένες από ηλεκτρόνια π.χ. κατά 10% έως 90%. Τέλος, ένας κρύσταλλος συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός, εάν όλες οι ζώνες είναι σχεδόν πλήρως κατειλημμένες δηλαδή μία ή δύο ζώνες είναι ελάχιστα "άδειες" (ή ελάχιστα κατειλημμένες) από ηλεκτρόνια.

Στους μονωτές το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των δύο ανώτερων σταθμών είναι πολύ μεγάλο (π.χ. 5-10 eV) ενώ στους ημιαγωγούς είναι πολύ μικρότερο έτσι ώστε να μπορεί να υπερπηδηθεί με θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων (σχήμα 2.3). Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι η αγωγιμότητα των ημιαγωγών αυξάνεται αυξανόμενη της θερμοκρασίας, στα μέταλλα συμβαίνει το αντίθετο.



Σχήμα 2.3 : Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για μέταλλο, μονωτή και ημιαγωγό (Τρυπαναγνωστοπούλου, 2010).

Στα μέταλλα η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους στο απόλυτο μηδέν λέγεται στάθμη Fermi. Στους μονωτές η στάθμη Fermi είναι η ανώτερη στάθμη που θεωρητικά θα μπορούσε να καταληφθεί (έχει την πιθανότητα, κατά μέσο όρο, χωρίς να καταλαμβάνει αυτή η ίδια) και βρίσκεται στο μέσο της απαγορευμένης ζώνης στο απόλυτο μηδέν. Η στάθμη Fermi είναι η στάθμη του ηλεκτροχημικού δυναμικού και έχει την πιθανότητα 1/2 να πληρωθεί με ηλεκτρόνια (Μαρία Τρυπαναγνωστοπούλου, Μάιος 2010). Τυπικές τιμές της ενέργειας Fermi είναι ~5 eV και δίνεται από τον τύπο 2.1:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot (3 \cdot \pi^2 \cdot n)^{2/3} \quad (2.1)$$

όπου n: ο αριθμός ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου.

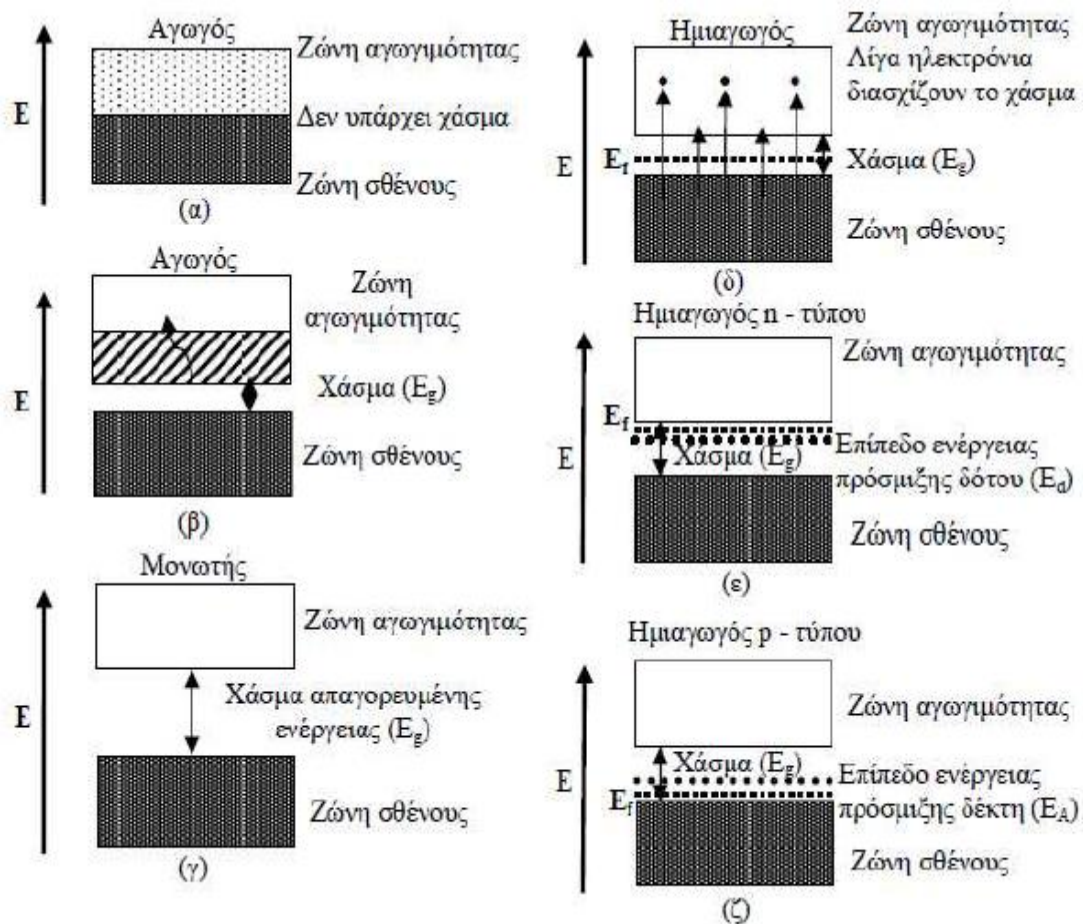
2.4 ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ n ΚΑΙ p ΤΥΠΟΥ

Ημιαγωγοί καθαρής χημικής σύνθεσης (στοιχειομετρικοί) έχουν σχετικά πλατύ χάσμα, ώστε στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος το υλικό να συμπεριφέρεται ως μονωτής. Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε δύο είδη:

- ενδογενείς ημιαγωγούς (intrinsic semiconductors) όπως Si, Ge, CuO κ.ά.
- εξωγενείς ημιαγωγούς (extrinsic semiconductors) όπως ZnO, NiO και TiO₂.

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 (Kittel, 1979). 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.



Σχήμα 2.4 : Ζώνη σθένους και αγωγιμότητας και διάφορα ενεργειακά επίπεδα σε αγωγούς και ημιαγωγούς (Τσαγκάρης, 1987).

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 2.4) (Τσαγκάρης, 1987).

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 δότη ή στάθμη δότη (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 2.4.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 (Τσαγκάρης, 1987).

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 2.4).

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 (Pancove, 1971). 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. TiO_2 (Vlachopoulos, 1987).

2.5 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ

Η στερεά κατάσταση της ύλης περιέχει υλικά που χαρακτηρίζονται κρυσταλλικά και υλικά που χαρακτηρίζονται άμορφα. Για τα άμορφα υλικά δε μπορεί να προβλεφθεί η θέση των ατόμων που τα αποτελούν και επομένως είναι αδύνατον να καθοριστεί επακριβώς η δομή τους. Αντίθετα, στα κρυσταλλικά υλικά τα άτομα, μόρια ή ιόντα βρίσκονται σε συγκεκριμένες θέσεις, χαρακτηριστικές του υλικού και δημιουργούν γεωμετρικά στερεά στο χώρο.

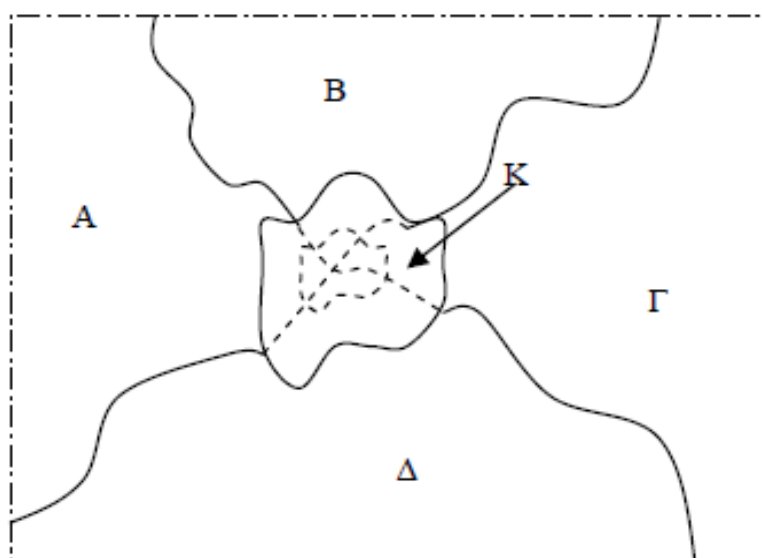
Ως κρυσταλλική δομή ορίζεται μια διάταξη ατόμων, η οποία παρουσιάζει περιοδικότητα και στις τρεις διαστάσεις. Το μικρότερο σύνολο ατόμων, η διάταξη των οποίων επαναλαμβανόμενη κατά τις τρεις διαστάσεις δημιουργεί την κρυσταλλική δομή, ονομάζεται μοναδιαία κυψελίδα. Ως πλέγμα ορίζεται ένα σύνολο άπειρων σημείων που εκτείνεται κανονικά στο χώρο. Τα σημεία αυτά αναπαριστούν τις θέσεις των ατόμων. Τα περισσότερα κρυσταλλικά στερεά είναι συνήθως συσσωματώματα μικρών κρυσταλλιτών, σπάνια αποτελούνται από μόνο ένα (μονο)κρύσταλλο. Το τμήμα της ύλης που σε όλη του την έκταση έχει την ίδια συνεχή κρυσταλλική δομή, ονομάζεται κρύσταλλος ή κρυσταλλίτης ή κόκκος. Τα κρυσταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται ευρύτατα είναι πολυκρυσταλλικά, αποτελούνται δηλαδή από ένα σύνολο κόκκων.

Το μέγεθος των κόκκων μεταβάλλεται ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής του υλικού και των κατεργασιών στις οποίες υποβάλλεται στη συνέχεια. Οι τιμές των κόκκων κυμαίνονται από nm μέχρι μερικά cm. Οι περατωτικές επιφάνειες των κόκκων, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι ο ένας δίπλα στον άλλο και διατηρούν ο καθένας το δικό του προσανατολισμό, παίζουν πόλο συνδέσμου των κόκκων και εξασφαλίζουν τη συνάφεια μεταξύ τους, έτσι ώστε να σχηματίζεται ένα συνεχές υλικό. Οι περιοχές αυτές όπου ενώνονται οι κόκκοι ονομάζονται περατωτικά όρια των κόκκων και αποτελούν μία στενή περιοχή μεταξύ των κρυσταλλικών κόκκων περίπου δύο με πέντε ατομικές διαμέτρους.

Τα όρια των κόκκων είναι ζώνες ατόμων υψηλότερης ενέργειας σε σχέση με τα άτομα που βρίσκονται στο εσωτερικό των κόκκων, συνεπώς η διεργασία της διάχυσης των ατόμων πραγματοποιείται ευκολότερα διαμέσου αυτών. Εξαιτίας της μεγαλύτερης ενέργειας των ορίων, κατά την επίδραση κατάλληλου χημικού αντιδραστηρίου σε πολυκρυσταλλικό υλικό, τα όρια των κόκκων υφίστανται επιλεκτική διάβρωση. Επιπλέον, μέρος της ηλεκτρικής αντίστασης του πολυκρυσταλλικού υλικού οφείλεται στην ύπαρξη ορίων κόκκων. Τα περατωτικά

όρια είναι δυνατόν να γίνουν ορατά με οπτικό μικροσκόπιο, εάν μία επιφάνεια ενός τέτοιου υλικού λειανθεί, γυαλιστεί και στη συνέχεια προσβληθεί με χημικό τρόπο. Αν όμως το μέγεθος των κόκκων είναι της τάξης των μερικών nm, για την παρατήρηση των κόκκων χρησιμοποιείται ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM, TEM) (Χρυσουλάκης και Παντελής, 2003).

Σε ένα πολυκρυσταλλικό υλικό, το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, δεν παρατηρείται καμία μεταβολή στο μέγεθος των κόκκων. Με αύξηση, όμως, της θερμοκρασίας επιταχύνεται σημαντικά η διάχυση των ατόμων διαμέσου των ορίων των κόκκων, ώστε τελικά να καταλάβουν θέσεις ελάχιστης ελεύθερης ενέργειας. Οι μεγαλύτεροι κόκκοι Α, Β, Γ και Δ (σχήμα 2.5) απορροφούν τον μικρότερο Κ με ταυτόχρονη μετακίνηση των ορίων τους. Τα άτομα που ανήκουν, αρχικά, στον κόκκο Κ, σε υψηλότερη θερμοκρασία καταλαμβάνουν θέσεις στο εσωτερικό των γειτονικών κόκκων, όπου η επιφανειακή ενέργεια ελαχιστοποιείται.



Σχήμα 2.5 : Μετακίνηση των ορίων των κόκκων (Χρυσουλάκης και Παντελής, 2003).

Το όριο του κόκκου Κ μετακινείται προς το εσωτερικό του και ο κόκκος, τελικά, εξαφανίζεται, ενώ οι κόκκοι Α, Β, Γ και Δ μεγεθύνονται. Αν και υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεγέθυνση των κόκκων, όπως η ομοιομορφία μεγέθους των κόκκων, από τους σημαντικότερους είναι η θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της κινητικότητας των ατόμων, με συνέπεια την επιτάχυνση της διάχυσης τους διαμέσου των ορίων των κόκκων. Στη θερμοκρασία περιβάλλοντος η κινητικότητα των ατόμων δεν είναι ικανή να προκαλέσει τη μεγέθυνση των κόκκων. Η παρουσία μικροακαθαρσιών στα όρια των κόκκων από την άλλη πλευρά εμποδίζει τη μετακίνηση των ατόμων και τη μεγέθυνση των κόκκων.

Οι πραγματικοί κρύσταλλοι εμφανίζουν απόκλιση από τον ιδανικό κρύσταλλο, για τον οποίο η πλεγματική δομή επεκτείνεται χωρίς διακοπή σε ολόκληρο το υλικό. Η παρουσία αυτών των ατελειών δεν είναι ένα γεγονός που μεταβάλλει ελαφρά τις

ιδιότητες των κρυστάλλων. Οι ατέλειες κατατάσσονται σε σημειακές, δύο και τριών διαστάσεων. Μερικές ατέλειες είναι το άτομο το οποίο παρεμβάλλεται ανάμεσα στα άτομα του πλέγματος (παραπλεγματική θέση), η κενή θέση στη πλεγματική δομή επειδή λείπει ένα άτομο (πλεγματικό κενό), όπως επίσης, ένα ξένο άτομο το οποίο αντικαθιστά ένα άτομο του μητρικού πλέγματος. Οι παραπάνω ατέλειες είναι ατομικών διαστάσεων και ανήκουν στις σημειακές. Οι περατωτικές επιφάνειες των κόκκων ανήκουν στην κατηγορία των δισδιάστατων ατελειών (Χρυσουλάκης και Παντελής, 2003).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Kittel, C. (1979). *Εισαγωγή στη φυσική της στερεάς κατάστασης*. 5^η έκδοση, Εκδόσεις Γ. Πνευματικού, Αθήνα.

Pancove, J. I. (1971). *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications Inc., New York.

Vlachopoulos, N., Liska, P., Augustynski, J., Gratzel, M. (1987). *Efficient spectral sensitisation of polycrystalline titanium dioxide photoelectrodes*. Surface Science, vol. 189/190, pp. 823-831.

Μπούρας, Παναγιώτης Ν. (2007). *Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές*. Διδακτορική Διατριβή, Γενικό Τμήμα, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Τρυπαναγνωστοπούλου, Μαρία (2010). *Σύνθεση και μελέτη υβριδικών φωτοβολταϊκών κυττάρων: Νέα πρόκληση για το περιβάλλον και τα κτήρια*. Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Τσαγκάρης, Ι., Τσαγκάρης, Γ., Περλεπές, Σ. (1987). *Θεμελιώδης Αρχές της Ατομικής και Μοριακής Δομής*. Ιωάννινα.

Χρυσουλάκης, Γ. Δ. και Παντελής, Δ. Ι. (2003). *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*. Εκδόσεις Παπασωτηρίου. Αθήνα.

3. ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO₂)

3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Το διοξείδιο του τιτανίου ανήκει στην οικογένεια των μεταβατικών οξειδίων. Είναι επίσης γνωστό ως τιτάνια και είναι φυσικό οξείδιο του τιτανίου, με χημικό τύπο TiO₂. Πρόκειται για ένα υλικό με ένα ευρύ φάσμα κοινών εφαρμογών αλλά και εφαρμογών υψηλής τεχνολογίας. Είναι φθηνό, χημικά σταθερό, μη τοξικό και βιοσυμβατό.

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 διάφορους τομείς, 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).



Εικόνα 3.1 : Διοξείδιο τιτανίου σε μορφή σκόνης (Βλαχάκη και Παπαδοπούλου 2013).

Από το 1950, καθαρά οξειδία, μείγματα οξειδίων και υαλοκεραμικά χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες για πυρηνικές, οπτικές και μαγνητικές εφαρμογές. Σήμερα ο όρος κεραμικό αναφέρεται σε ένα πολύ μεγαλύτερο πλήθος υλικών. Έτσι εκτός από τα παραδοσιακά κεραμικά που κατασκευάζονται με βάση τον άργιλο ως πρώτη ύλη, διάφορα ορυκτά και πετρώματα, γυαλιά, οξειδία, καρβίδια, βορίδια, νιτρίδια, το τσιμέντο, το σκυρόδεμα και ανθρακούχα υλικά χαρακτηρίζονται επίσης ως κεραμικά (Βασιλείου και Ανδρέοπουλος, 2004). 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. Συνεπώς, η χρήση των κεραμικών στις μέρες μας δεν περιορίζεται μόνο πια στους κλάδους της οικοδομική ή των καταναλωτικών αγαθών, αλλά επεκτείνεται και σε τομείς όπως η ηλεκτροτεχνία, η βιοιατρική, οι μηχανολογικές κατασκευές κ.α. (Παντελής, 1996).

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

Το TiO_2 ανήκει στα ιοντικά ή ετεροπολικά κεραμικά και είναι ημιαγωγός. Πρόκειται για ενώσεις μετάλλου με αμέταλλο (Φτίκος, 2005). 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 εξασκουμένες μεταξύ τους ηλεκτροστατικές έλξεις να δημιουργούν σταθερές κρυσταλλικές δομές. Εξαιτίας των κενών οξυγόνου που υπάρχουν στο TiO_2 , χαρακτηρίζεται και ως ημιαγωγός τύπου n (Bally, 1999). Το ενεργειακό χάσμα του υλικού είναι 3-3.4 eV (Mizushima et. al., 1979).

ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	
Χρώμα	Λευκό
Μορφή	Κρυσταλλικό στερεό
Μοριακός τύπος	TiO_2
Μοριακή μάζα	79.866 g/mol
Σημείο τήξης	1800 °C
Πυκνότητα	4.23 g/mol (ρουτίλιο) 3.78 g/mol (ανατάση)

Πίνακας 3.1 : Βασικές Ιδιότητες του Διοξειδίου Τιτανίου (Φτίκος, 2005).

Το διοξείδιο του τιτανίου μπορεί να παραχθεί είτε από θεικό άλας είτε από το χλώριο. Στην πρώτη διαδικασία, το ορυκτό μετατρέπεται σε σίδηρο και θεικό τιτάνιο από την αντίδραση με θεικό οξύ. Το υδροξείδιο του τιτανίου καθιζάνει με υδρόλυση,

φιλτράρεται και θερμαίνεται τους 900 °C. Η υδρόλυση από μόνη της δίνει μόνο τη μορφή της ανάτασης για αποτέφρωση.

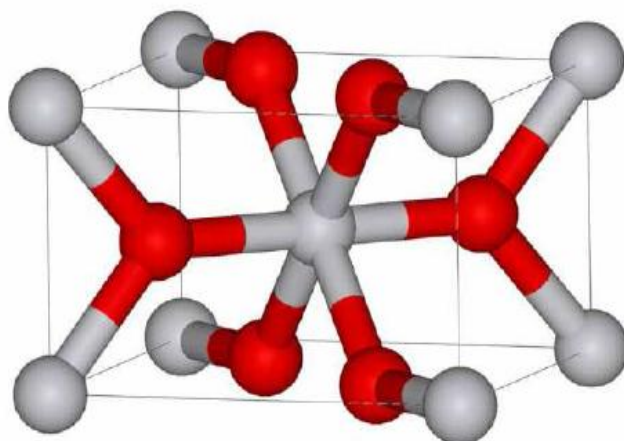
Για να αποκτηθεί μία από τις τρεις κρυσταλλικές δομές του TiO_2 , όπως είναι το ρουτίλιο, κρύσταλλοι που παράγονται από αλκαλική υδρόλυση του τετραχλωριούχου τιτανίου, προστίθενται κατά το στάδιο της υδρόλυσης. Αυτή η διαδικασία με το θεικό παράγει μια σημαντική ποσότητα αποβλήτων θειούχου σιδήρου και 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 το ορυκτό ιλμενίτη.

3.2 ΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Το TiO_2 είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό το οποίο βρίσκεται στην φύση έχοντας τρεις κρυσταλλικές δομές:

- **Ανάταση** (anatase type): με ενεργειακό χάσμα 3,23 eV, είναι περισσότερο σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες,
- **Ρουτίλιο** (rutile type): με ενεργειακό χάσμα 3,02 eV, είναι σταθερό σε πιο υψηλές θερμοκρασίες για αυτό το λόγο μερικές φορές βρίσκεται σε πυριγενείς βράχους,
- **Μπρουκίτης** (brookite type): υπάρχει μόνο σε ορυκτά (Seog et. al., 2000).

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 $p \neq 1$. Στην σχήμα 3.1, 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.



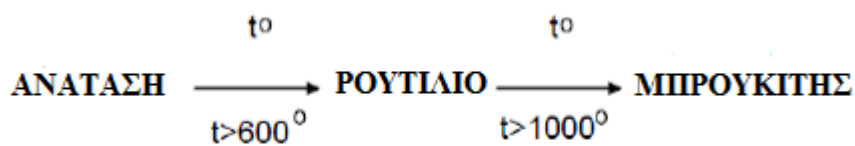
Σχήμα 3.1 : Η δομή του διοξειδίου του τιτανίου (Yang et. al., 2004).

Οι πιο σπουδαίες κρυσταλλικές δομές από τεχνολογική άποψη είναι το ρουτίλιο και η ανατάση, όπως φαίνεται και στον πίνακα 3.2 (Klingshirn, 2007). Ωστόσο, το ρουτίλιο είναι η πιο κοινή και η πιο γνωστή από τις τρεις δομές, ενώ η ανατάση είναι η πιο σπάνια. 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 (Gole et. al., 2004).

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΑΝΑΤΑΣΗ	ΡΟΥΤΙΛΙΟ	ΜΠΡΟΥΚΙΤΗΣ
Κρυσταλλική Μορφή	Τετραγωνικό σύστημα	Τετραγωνικό σύστημα	Ορθορομβικό σύστημα
Σταθερά πλέγματος a	3.785 Å	4.594 Å ²	9.184 Å
Σταθερά πλέγματος b	-	-	5.447 Å
Σταθερά πλέγματος c	9.514 Å	2.958 Å	5.145 Å
Συγκεκριμένη πυκνότητα	3.9 g.cm ⁻³	4.2 g.cm ⁻³	4.1 g.cm ⁻³
Δείκτης διάθλασης	2.52	2.71	
Σκληρότητα	5.5-6.0	6.0-7.0	5.5-6.0
Διηλεκτρική σταθερά	31	114	78
Σημείο τήξεως	Γίνεται ρουτίλιο σε υψηλή T	1858 °C	

Πίνακας 3.2 : Ιδιότητες ανατάσης, ρουτιλίου και μπουκίτη (Smyth and Bish, 1988).

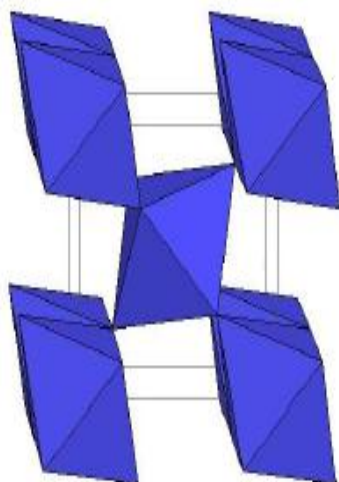
Η ανατάση και το ρουτίλιο έχουν τις ίδιες κρυσταλλικές δομές αλλά διαφορετική γεωμετρία και χημεία. Η ανατάση χρησιμοποιείται ευρέως στην εργαστηριακή έρευνα. Η θερμοκρασία για την ανατάση είναι γύρω στους 750 °C, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, πάνω από 800 °C (915 °C περίπου), η κρυσταλλική δομή της ανατάση μετατρέπεται σε ρουτίλιο (σχήμα 3.2). Όπως προαναφέραμε, η ανατάση έχει πολλές ίδιες ή περίπου ίδιες ιδιότητες με το ρουτίλιο, όπως γυαλάδα, σκληρότητα και πυκνότητα. Παρόλα αυτά και εξαιτίας των διαφορών στη δομή τους η ανατάση και το ρουτίλιο διαφέρουν ελαφρά στις κρυσταλλικές τους παραμέτρους, έχουν τετραγωνική συμμετρία και οι δύο (4/m 2/m 2/m) (Devilliers, 2006).



Σχήμα 3.2 : Η αλλαγή των φάσεων του διοξειδίου τιτανίου σε υψηλές θερμοκρασίες (Yang et al., 2004).

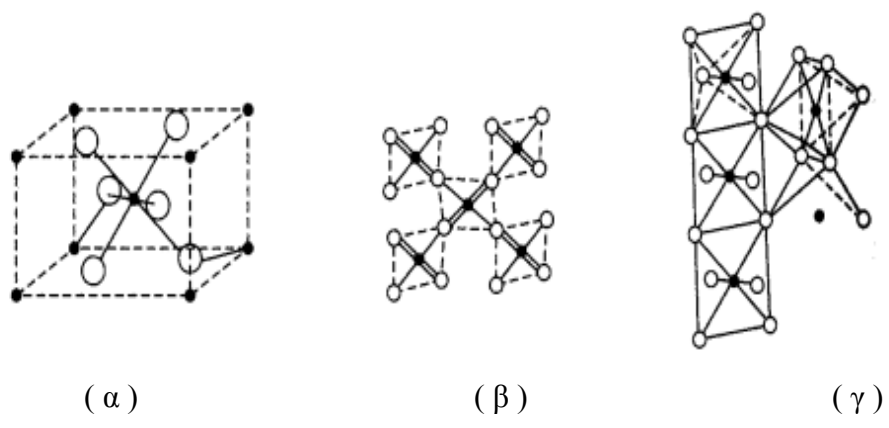
Στο ρουτίλιο η δομή βασίζεται σε οκτάεδρα οξειδίου του τιτανίου όπου δύο πλευρές του κάθε οκταέδρου μοιράζονται με άλλα οκτάεδρα και σχηματίζουν αλυσίδες. Οι αλυσίδες αυτές "τακτοποιούνται" σε μια τεταρτοταγή συμμετρία. Πιο συγκεκριμένα, στο ρουτίλιο, ο αριθμός προσαρμογής για το Ti^{4+} είναι 6 με σθένος +4, που οδηγεί σε ένα δεσμό με δύναμη 2/3ων 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 (εικόνα 3.2).

Υπάρχουν αρκετοί τρόποι που μπορεί να παρασταθεί η δομή του ρουτιλίου, με σκοπό να δοθεί έμφαση στην παραμόρφωση που εμφανίζεται, επειδή τα ιόντα Ti^{4+} περιέχονται στο εσωτερικό μίας πυκνά δομημένης σειράς ιόντων O^{2-} . Έτσι το ρουτίλιο μπορεί να παρασταθεί σαν μία παραμορφωμένη άποψη της αρχική ιδανικής δομής που φαίνεται στο σχήμα 3.3α. Μία παράσταση επιπέδων ιόντων Ti^{4+} και συρρικνωθέντων O^{2-} δίνεται στην σχήμα 3.3β.



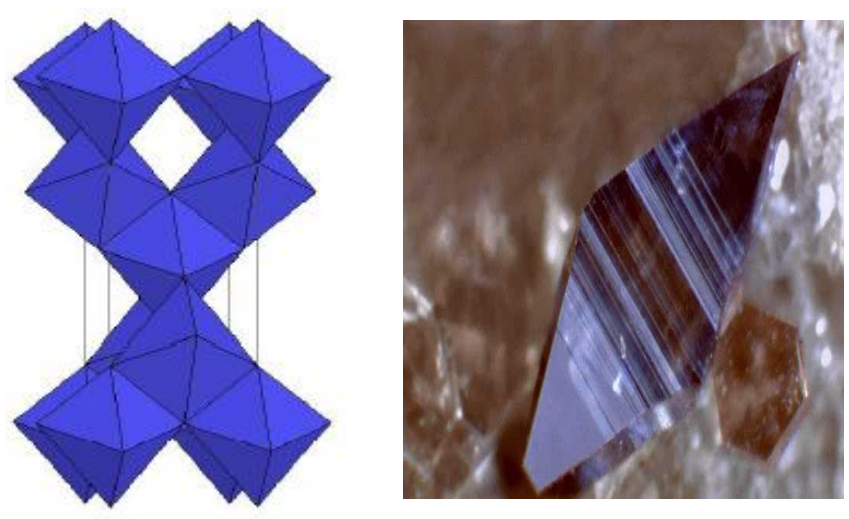
Εικόνα 3.2 : Κρυσταλλική δομή του ρουτιλίου (Smyth and Bish, 1988).

Αφού η δομή έχει δύο αναγνωρίσιμα πολύεδρα, ελαφρώς παραμορφωμένα οκτάεδρα TiO_4 και σχεδόν ισόπλευρα τρίγωνα $O\text{Ti}_3$, τότε αυτή μπορεί να περιγραφεί με το πρότυπο της πολυεδρικής συνεισφοράς. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, το ρουτίλιο έχει αλυσίδες οκταέδρων που ενώνονται με τις ακμές τους με συνολική σύνθεση TiO_4 , και αυτές οι αλυσίδες συνδέονται κατά τις ελεύθερες κορυφές, όπως φαίνεται στην σχήμα 3.3γ.



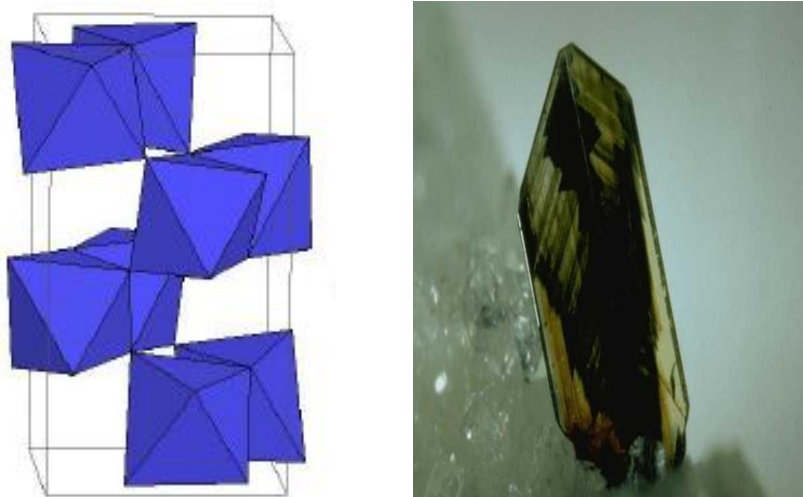
Σχήμα 3.3 : Απόψεις της δομής του ρουτίλιου (Yang et. al., 2004).

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 (εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.3 : Κρυσταλλική δομή της ανατάσης (Smyth and Bish, 1988).

Οι φάσεις της ανατάσης και του ρουτιλίου μπορούν να περιέλθουν στη φάση του μπρουκίτη, κάτω από υψηλές θερμοκρασίες. 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 (εικόνα 3.4) (Gole et. al., 2004).



Εικόνα 3.4 : Κρυσταλλική δομή του μπρουκίτη (Smyth and Bish, 1988).

3.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

3.3.1 Φυσικές Ιδιότητες

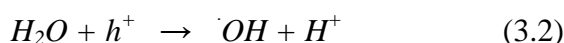
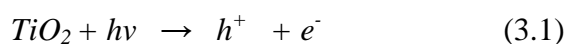
Οι φυσικές ιδιότητες του TiO_2 αποκαλύπτουν σε μεγάλο βαθμό το λόγο για τον οποίο το υλικό αυτό έχει κυριαρχήσει στην βιομηχανία χρωμάτων και καλλυντικών, στην ιατρική και σε άλλους τομείς.

Κατ' αρχήν, το TiO_2 έχει πολύ μεγάλο συντελεστή διάθλασης ($n=2,71$) και είναι χαμηλότερος μόνο από ένα υλικό, το διαμάντι. Η τιμή αυτή για το δείκτη διάθλασης συνεπάγεται ότι όταν το φως προσπίπτει πάνω του υφίσταται μεγάλη διάθλαση η οποία προκαλεί δευτερεύον κύμα τέτοιας συχνότητας ώστε να γίνεται αντιληπτό από το ανθρώπινο μάτι σαν λευκό χρώμα. Η ζωντάνια στους πίνακες ζωγραφικής οφείλεται στην χρήση του υλικού αυτού το οποίο αντικατέστησε το μόλυβδο λόγω της μη τοξικότητας του.

Επίσης, οι κόκκοι του TiO_2 έχουν πολύ μικρό μέγεθος, το οποίο είναι περίπου από 200 έως 500nm. Στην μορφή της νανοπούδρας (nanopowder) το μέγεθος τους

είναι ακόμα μικρότερο. Έτσι μπορεί εύκολα να περάσει από τους πόρους του δέρματος και να εισχωρήσει στο εσωτερικό του ή να απορροφηθεί από τον οργανισμό αν γίνει εσωτερική χρήση. Στη συνέχεια, αποβάλλεται με την ίδια ευκολία. Αυτό σε συνδυασμό με την μη τοξικότητα του εξηγεί γιατί μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μεταφέρει ουσίες σε συγκεκριμένα σημεία του σώματος και να συμβάλλει στην αποτελεσματική εφαρμογή μίας φαρμακευτικής αγωγής.

Επιπλέον, με έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV, $\lambda < 380$ nm) εμφανίζει καταλυτικές ιδιότητες. Αυτή η ιδιότητα ονομάζεται φωτοκατάλυση του TiO_2 και βρίσκει εφαρμογή στον καθαρισμό του νερού και του αέρα από οργανικές, παθογόνες και μη, ουσίες αλλά και στην προστασία του ίδιου του υλικού από την διάβρωση. Όταν υπεριώδης ακτινοβολία προσπίπτει στο TiO_2 , ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους περνούν στη ζώνη αγωγιμότητας και συμβάλλουν στο σχηματισμό ισχυρών παραγόντων οξειδωσης (reactive oxide species - ROS), όπως υδροξύλιο, υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 - οξυζενέ) και ελεύθερες ρίζες οξυγόνου (O_2^-).



Αυτοί βοηθούν την ακτινοβολία να καταστρέψει τις ανεπιθύμητες ουσίες και να τις μετατρέψει σε νερό και CO_2 . Ταυτόχρονα το ίδιο το υλικό δεν καταναλώνεται και αυτοκαθαρίζεται (self-cleaning). Το TiO_2 μπορεί είτε απλά να προστεθεί στο μολυσμένο υλικό, αέριο ή υγρό οπότε ένα μέρος του καταναλώνεται, είτε να είναι ενσωματωμένο στην επιφάνεια κάποιου φορέα σε μορφή πορώδους ταινίας (porous film). Το φαινόμενο αυτό θα το μελετήσουμε αναλυτικά στην επόμενη ενότητα.

Το TiO_2 είναι ένα πολύ αδρανές υλικό. Δε διαλύεται στο νερό και χαρακτηρίζεται από μεγάλη αντοχή στη διάβρωση από οξέα. Όπως απορρέει από την κρυσταλλική του δομή, το TiO_2 είναι ηλεκτρικός μονωτής. Μπορεί, όμως, να θεωρηθεί σαν ένας ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό διάκενο (από 3 έως 3,5eV ανάλογα με τη κρυσταλλική δομή - high bandgap semiconductor). Έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά και έτσι εμφανίζει ενδιαφέρουσες διηλεκτρικές ιδιότητες (Campbell et. al., 1999). Χρησιμοποιείται ήδη για την προστασία των VLSI, ενώ είναι πολύ πιθανό να χρησιμοποιηθεί στο άμεσο μέλλον σε κυματοδηγούς και σε μεγάλο αριθμό ηλεκτρονικών συσκευών.

3.3.2 Μηχανικές και Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Όπως προαναφέραμε στην ενότητα 3.1, εξαιτίας της κρυσταλλικής του δομής, το TiO_2 είναι ηλεκτρικός μονωτής. Μπορεί, όμως, να θεωρηθεί σαν ένας ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό διάκενο από 3 έως 3.5 eV, ανάλογα με την κρυσταλλική δομή. Έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά και συνεπώς εμφανίζει ενδιαφέρουσες διηλεκτρικές ιδιότητες (Hodes et. al., 1980).

Έχουν γίνει μερικές μετρήσεις για να προσδιοριστούν οι επιδράσεις που έχουν στις αντοχές του η απότομη ψύξη και οι διάφορες χημικές κατεργασίες. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι μεγαλύτερη βελτίωση των αντοχών του επιτυγχάνεται όταν τα δείγματα εφυάλωθούν και ψυχθούν απότομα, επειδή η εφυάλωση εισάγει ένα στρώμα θλιπτικών τάσεων πάνω στην επιφάνεια.

3.4 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Υπάρχουν δύο βασικές διαδικασίες βιομηχανικής παραγωγής διοξειδίου του τιτανίου. Ενώ ακόμα επικρατεί η διαδικασία των θεικών, μια πιο νέα σχετικά διαδικασία παραγωγής, με τη τεχνική των χλωριόντων, έχει αρχίσει να αποκτά ενδιαφέρον (Jones, 1997). Και οι δύο έχουν οικονομοτεχνικά προβλήματα, επειδή χρησιμοποιούν ακριβά αντιδραστήρια, έχουν υψηλή ενεργειακή κατανάλωση και οδηγούν σε παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων παραπροϊόντων με μικρό οικονομικό ενδιαφέρον (Aneva et. al., 2008).

3.4.1 Διαδικασία Θεικών

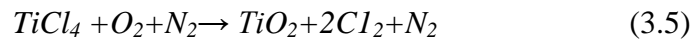
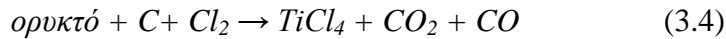
Η τεχνική αυτή βασίζεται στην κατεργασία των κατάλληλων ορυκτών με θεικό οξύ. Αρχικά γίνεται κατεργασία του ιλμενίτη με πυκνό θεικό οξύ (98%) σε υψηλές θερμοκρασίες με σκοπό να μετατραπούν το τιτάνιο και ο σίδηρος στα αντίστοιχα θεικά άλατα, που μπορούν να απομακρυνθούν από την κύρια μάζα του ορυκτού με νερό, ή αραιό διάλυμα οξέος.

Μετά την απομάκρυνση των αλάτων του σιδήρου, ακολουθεί κατεργασία με ατμό για την υδρόλυση του θεικού τιτανιλίου ($TiOSO_4$), μία ισχυρώς εξώθερμη διαδικασία. Μέσω αυτής ο πολτός σφίγγει και δημιουργείται ένα κολλοειδές ένυδρο οξείδιο γνωστό ως πάστα θεικών. Πριν από την υδρόλυση, προστίθενται ορισμένα αντιδραστήρια για τη δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης, που καθορίζουν τον κρυσταλλικό τύπο του TiO_2 . Για την παραγωγή του ρουτιλίου, προστίθενται μικρές ποσότητες ψευδαργύρου, ή αλάτων του αλουμινίου και για την παραγωγή του ανατάσιου προστίθενται φωσφορικά άλατα (Richerson, 2005).

Τελικά, η παραγόμενη πάστα πυρώνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 800-900°C, όπου απαιτείται αυστηρός έλεγχος της θερμοκρασίας με ανοχή $\pm 5^\circ C$ για να αποτραπεί πυροσυσσωμάτωση ή αποχρωματισμός.

3.4.2 Διαδικασία Χλωριόντων

Στην τεχνική αυτή οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται αποσκοπούν στην παρασκευή $TiCl_4$, το οποίο στη συνέχεια καθαρίζεται και οξειδώνεται σε TiO_2 (Lee, 1994):



Ρουτίλιο και ιμμενίτης χρησιμοποιούνται αμφότερα ως πρώτες ύλες στη διαδικασία. Το ρουτίλιο έχει το πλεονέκτημα ότι απαιτούνται μόνο 0.77 τόνοι χλωρίου ανά τόνο παραγόμενου TiCl_4 , από τους οποίους οι 0.73 ανακτώνται. Δεν ισχύει το ίδιο και για τον ιμμενίτη, συνεπώς είναι απαραίτητη η αποικοδόμηση του σε συνθετικό ρουτίλιο με μία διαδικασία εκχύλισης από το ορυκτό και οξείδωσης του στη συνέχεια σε μία κάμνο.

Η αντίδραση μεταξύ πρώτης ύλης, κοκ και χλωρίου συνήθως γίνεται γύρω στους 950°C και η αντίδραση μεταξύ TiCl_4 και εμπλουτισμένου σε οξυγόνο αέρα στους 1000°C περίπου.

3.5 ΦΩΤΟΔΙΕΓΕΡΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Η διέγερση ενός ημιαγωγού μπορεί να γίνει είτε θερμικά, είτε φωτονικά. Για να επιτευχθεί θερμική διέγερση, πρέπει ο ημιαγωγός να έχει μικρό ενεργειακό χάσμα, ώστε να μεταπηδήσουν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας (Αντωνιάδου, 2012). Στη φωτοδιέγερση, προσπίπτουν φωτόνια κατάλληλης ενέργειας ($h\nu \geq E_g$) στον ημιαγωγό. Έτσι ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη ζώνη σθένους απορροφά το φωτόνιο κατάλληλης ενέργειας και μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας. Απαραίτητη προϋπόθεση για να γίνει αυτό είναι η ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου να υπερβαίνει το ενεργειακό χάσμα (E_g) του ημιαγωγού ($E_g \leq h\nu$). Η σχέση που συνδέει το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με το απαιτούμενο μήκος κύματος των φωτονίων είναι:

$$\lambda_g (nm) = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g (eV)} \quad (3.6)$$

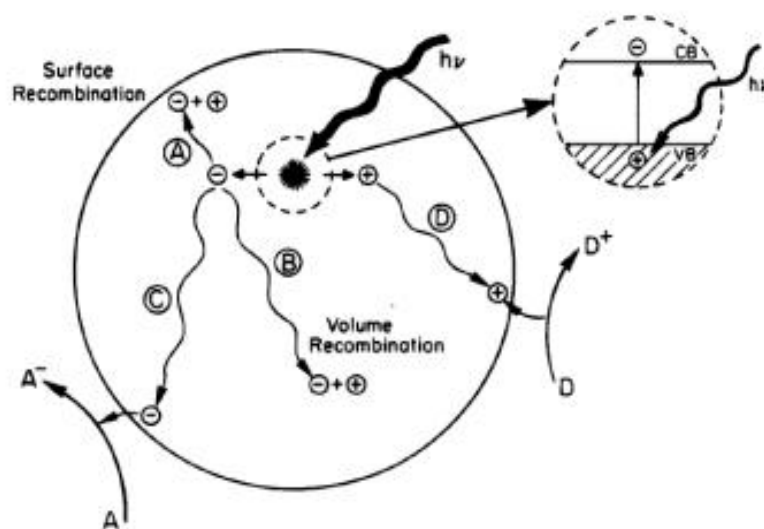
όπου E_g το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού σε eV. Το φως κατά την έξοδο του από τον ημιαγωγό ακολουθεί τον εκθετικό νόμο:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (3.7)$$

όπου d είναι το βάθος διείσδυσης του φωτός και α ο συντελεστής απορρόφησης για δεδομένο μήκος κύματος. Έτσι στο TiO_2 , το α 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 (Hongmin et. al., 2005).

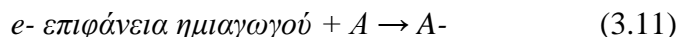
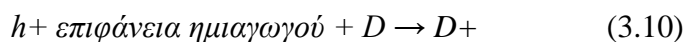
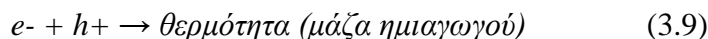
Όταν ακτινοβολία ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 , δηλαδή $h\nu \geq E_g$, απορροφάται από τον ημιαγωγό, τότε έχουμε τη δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου (e^-) – οπής (h^+). Οι πιθανές φωτοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μετά το διαχωρισμό τους απεικονίζονται στο σχήμα 3.4. Ένα μέρος αυτών των ζευγών είναι πιθανόν να επανασυνδεθεί στην επιφάνεια του TiO_2 εκλύοντας ενέργεια

με τη μορφή θερμότητας, ενώ στη μάζα του ημιαγωγού κάποια ζεύγη μπορούν να επανασυνδεθούν εκλύοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας στη μάζα του ημιαγωγού. Όσα ζεύγη δεν επανασυνδέονται αντιδρούν με προσροφημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι οπές θα αντιδράσουν με μόρια που μπορούν να προσφέρουν ένα ηλεκτρόνιο (Donor, D) προκαλώντας την οξείδωσή τους ($D \rightarrow D^+$), ενώ τα ηλεκτρόνια θα αντιδράσουν με μόρια που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια (Acceptor, A) προκαλώντας την αναγωγή τους ($A \rightarrow A^-$). Ανάλογα με τον ημιαγωγό και τη φωτοσταθερότητα του οι ηλεκτρονιακές οπές (h^+) σε μερικές περιπτώσεις μπορούν να οξειδώσουν και τον ίδιο τον ημιαγωγό (φωτοδιάβρωση).

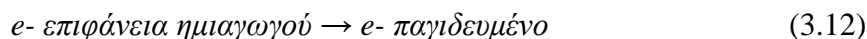


Σχήμα 3.4 : Φωτοδιέγερση διοξειδίου του τιτανίου (Linsebigler et. al., 1995).

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



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



Για αυτό το λόγο αυτό επιδιώκεται η παρουσία κατάλληλων υλικών, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύσουν τα ηλεκτρόνια ή τις οπές και να εμποδίσουν την επανασύνδεσή τους (Stylidi et. al., 2004).

Από τα παραπάνω διακρίνουμε μερικά μειονεκτήματα του TiO_2 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 TiO_2 στο ορατό είναι λοιπόν ένας σημαντικός στόχος για την επιδίωξη του οποίου γίνεται εκτεταμένη έρευνα διεθνώς.

3.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Το TiO_2 χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές γιατί είναι αδρανές και μη τοξικό υλικό. Είναι ανθεκτικό σε διάβρωση, αυτό σημαίνει ότι έχει χημική σταθερότητα, και μπορεί να παραμένει σταθερό κάτω από υψηλές συνθήκες πίεσης. Είναι ένα υλικό φιλικό στο περιβάλλον και στον άνθρωπο και δεν τίθεται θέμα εξάντλησης για πολλά ακόμη χρόνια γιατί υπάρχουν αρκετά αποθέματα. Απαιτεί λιγότερη μετέπειτα επεξεργασία και αυτό το κάνει λιγότερο ακριβό (Colmenares et. al., 2006).

Επιπλέον, παρουσιάζει υψηλή ικανότητα διάθλασης του φωτός, γι αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ως αντι-ανακλαστική επίστρωση σε ηλιακά κελιά (φωτοβολταϊκά συστήματα) πυριτίου και σε άλλες οπτικές συσκευές. Τέλος, 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 ($> 600\text{ }^\circ C$), και ταυτόχρονα τον προσδιορισμό των CO/O_2 και CO/CH_4 (Wan et. al., 2007).

Στη συνέχεια θα δούμε μερικές από τις πιο συνήθεις εφαρμογές του TiO_2 στη βιομηχανία.

Χρώματα

Το TiO_2 έχει κυριαρχήσει στην βιομηχανία χρωμάτων. Προσφέρει λευκό χρώμα μεγάλης φωτεινότητας και ζωντάνιας και αδιαφάνεια η οποία οφείλεται στον υψηλό δείκτη διάθλασης (τέσσερα εκατομμύρια τόνοι καταναλώνονται ετησίως για αυτή τη χρήση). Σε μορφή λεπτού υμενίου ο δείκτης διάθλασης του και το χρώμα του το καθιστούν εξαιρετικό υλικό για οπτικές επιστρώσεις σε διηλεκτρικούς καθρέπτες και σε πολύτιμους λίθους. Για να δημιουργηθεί μία λευκή αδιαφανής βαφή απαιτείται μικρή ποσότητα υλικού. Επιπλέον, όπως έχει προαναφερθεί, είναι μη τοξικό. Αυτό συνέβαλε στην αντικατάσταση των χρωμάτων που περιείχαν μόλυβδο και χρησιμοποιούνταν στην ζωγραφική, τη διακόσμηση και τη βιομηχανία πλαστικών με νέα βασισμένα στο TiO_2 . Το υλικό βρίσκει τεράστια εφαρμογή στην κεραμική. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της πορσελάνης Βοημίας της οποίας η ποιότητα και η φήμη αποδίδονται στην υψηλή περιεκτικότητα σε TiO_2 (Kumar et. al., 2008).

Ένα άλλο πλεονέκτημα του αφορά τις εκτεθειμένες στον ήλιο επιφάνειες είναι η ανθεκτικότητα του στον αποχρωματισμό που προκαλεί η υπεριώδης ακτινοβολία που

το καθιστά ιδανικό για τις βαφές στην αυτοκινητοβιομηχανία. Τέλος, η τιτάνια βρίσκει εφαρμογή στην παραγωγή χαρτιού και γυαλιού, στην παρασκευή μελανιών και στον χρωματισμό υφασμάτων και PVC (Polyvinyl chloride ή Poly (Vinyl Chloride) , Πολυβιλυνοχλωρίδιο - συνθετικό πλαστικό).

Καλλυντικά και Φάρμακα

Το TiO_2 εισέβαλε στον τομέα της φαρμακολογίας χάρη στο πολύ μικρό μέγεθος των κόκκων του, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για έχει τη μορφή νανοπούδρας (διάμετρος κόκκου περίπου 50nm). Σε συνδυασμό με τη μη τοξικότητα του καθίσταται ιδανικός μεταφορέας ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα νανοσωματίδια (nanoparticles), τα οποία αποτελούνται από δεκάδες χιλιάδες μόρια, είναι πολύ μικρότερα από τα κύτταρα και μπορούν εύκολα να απορροφηθούν από αυτά. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται στις κρέμες αντιγήρανσης, ενώ γίνονται πολλές έρευνες για τη χρήση της στην καταπολέμηση του καρκίνου (He et. al., 2013).

Αντιβακτηριδιακή δράση TiO_2

Τα φωτοκαταλυτικά υλικά είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην καταπολέμηση ανάπτυξης οργανισμών, οι οποίοι έχουν αρχικά μικρό μέγεθος, όπως τα βακτήρια και οι ιοί. Συνεπώς, χωρίς να είναι απαραίτητη η χημική απολύμανση, μπορεί να πραγματοποιηθεί αποικοδόμηση βακτηρίων μέσω φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.

Τρία είναι τα βασικά διαδοχικά στάδια του μηχανισμού αποικοδόμησης βακτηρίων μέσω φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων (Κόντος, 2009) :

- Φωτοχημική Οξειδωση Συνενζύμου Α στο διμερές του με αποτέλεσμα την αναστολή μεταβολικών λειτουργιών.
- Καταστροφή κυτταρικής μεμβράνης λόγω φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της ενδοτοξίνης (endotoxin).
- Καταστροφή λιπιδίων (Lipid peroxidation).

Η αντιβακτηριδιακή δράση του TiO_2 μέσω φωτοκατάλυσης έχει βρει πρακτικές εφαρμογές στα κτήρια. Για παράδειγμα στην κατασκευή νοσοκομειακών εγκαταστάσεων, στις οποίες οι χώροι, που είναι απαραίτητο, να είναι πάντα αποστειρωμένοι, όπως χειρουργεία, μονάδες εντατικής θεραπείας κ.τ.λ κατασκευάζονται με φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά (πλακάκια δαπέδου, τοίχου και ψευδοροφές).

Καθαρισμός αέρα και νερού

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η φωτοκαταλυτική ιδιότητα του TiO_2 χρησιμοποιείται για να αφαιρεθούν από την ατμόσφαιρα παθογόνες ουσίες, όπως το αιθυλένιο και αλλεργιογόνοι μικροοργανισμοί, όπως οι μύκητες και τα βακτήρια, καθώς επίσης, αέριοι πτητικοί υδρογονάνθρακες (VOCs) και οξείδια του αζώτου NO_x . Το TiO_2 που χρησιμοποιείται είναι σε μορφή λεπτής ταινίας (thin film) (Zhang and Wagner, 2009). Για παράδειγμα στην Οσάκα της Ιαπωνίας χρησιμοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικές επικαλύψεις διοξειδίου του τιτανίου στις επιφάνειες των προστατευτικών κιγκλιδωμάτων στις εθνικές οδούς για την καταπολέμηση των NO_x (Stathatos et. al., 2014). Άλλες εφαρμογές τέτοιου είδους είναι ο καθαρισμός του

αέρα από επικαλύψεις TiO_2 σε μεγάλες κατασκευές και εξωτερικούς τοίχους. Επίσης, έχουν υπάρξει εφαρμογές σε κλιματιστικά για εσωτερικούς χώρους. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται καθαρισμός του αέρα και καταπολέμηση οσμών με ακτινοβολία στο UV ειδικά παρασκευασμένων φίλτρων διοξειδίου του τιτανίου σε διατάξεις καθαρισμού αέρα (air-cleaners). Σημαντικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης εφαρμογής αποτελεί το γεγονός ότι δεν απαιτείται αντικατάσταση των φίλτρων, αφού οι ρύποι που κατακρατούνται σε αυτό, αποικοδομούνται λόγω φωτοκατάλυσης (Κόντος, 2009).

Παρόμοια είναι και η χρήση του υλικού για τον καθαρισμό του νερού. Η φωτοκαταλυτική τεχνολογία σε συνδυασμό με μεμβράνες νανοδιήθησης έχει χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό των νερών και την καταστροφή επικίνδυνων ουσιών που βρίσκονται σε αυτές, όπως φαινόλες, φυτοφάρμακα, αζωχρώματα και κυανοβακτήρια. Εδώ η ακτινοβολία λαμβάνεται απευθείας από τον ήλιο και δεσμεύεται με τη χρήση ζεολίθου (zeolite). Το TiO_2 αντιδρά και παράγει τους οξειδωτικούς παράγοντες οι οποίοι σε συνδυασμό με την ακτινοβολία καταστρέφουν τις ανεπιθύμητες ουσίες που περιέχονται στο νερό. Στις επόμενες ενότητες αναφέρεται εκτενέστερα η συγκεκριμένη εφαρμογή (Arabatzis et. al., 2003).

Φωτοβολταϊκά Συστήματα – DSSC

Το TiO_2 βρίσκει επίσης εφαρμογή στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων που διεγείρονται με χρωστική (dye-sensitized solar cells - DSSC). Στην εφαρμογή αυτή μία επιστρώση από ισχυρά απορροφητική χρωστική (strongly absorbing dye molecules) τοποθετείται σε έναν ημιαγωγό (διοξείδιο του τιτανίου). Όταν η χρωστική διεγείρεται από τον ήλιο, παρέχει ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Έτσι η χρήση της ηλιακής ενέργειας δεν εξαρτάται από την ικανότητα απορρόφησης της από τον ίδιο τον ημιαγωγό. Καλύπτοντας ένα μεγάλο κρύσταλλο TiO_2 με κάποια ουσία δεν επιτυγχάνεται μεγάλη απορρόφηση ενέργειας. Όμως, μειώνοντας το μέγεθος του κρυστάλλου στην περιοχή των nm, αυξάνεται σημαντικά η συνολική επιφάνεια του ημιαγωγού και η απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Η μέγιστη απόδοση που έχει επιτευχθεί με τη χρήση TiO_2 έχει φτάσει το 11%. Είναι μία εφαρμογή του TiO_2 , η οποία αναλύεται στην ενότητα 5 της παρούσας διπλωματικής εργασίας (Stathatos et. al., 2012).

Αισθητήρες Υδρογόνου

Εδώ το TiO_2 χρησιμοποιείται στην μορφή νανοσωλήνα (nanotube). Είναι τουλάχιστον 1500 φορές πιο αποτελεσματικό από άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται για τον ίδιο σκοπό. Εμφανίζει μεγάλη ευαισθησία και καλή απόκριση, παράγεται εύκολα και δεν φτάνει σε κορεσμό. Το στοιχείο που κάνει τη διαφορά δεν είναι η επιφάνεια αλλά η συνεκτικότητα (connectivity) μεταξύ των νανοσωλήνων, όπου η παρουσία του υδρογόνου προκαλεί μεγάλη αλλαγή στην ηλεκτρική αντίσταση του υλικού (Mor et. al., 2004). Οι αισθητήρες αυτοί μπορούν να μετρήσουν αποτελεσματικά περιεκτικότητες υδρογόνου από ένα εκατομμυριοστό (ppm) έως 4%. Χρησιμοποιούνται για έλεγχο ποιότητας σε εργοστάσια τροφίμων, για την μέτρηση των παραγόμενων ρύπων σε μηχανές καύσης και για την παρακολούθηση της εξέλιξης βακτηριακών λοιμώξεων (Varghese et. al., 2003).

Ολοκληρωμένα κυκλώματα – MTOS

Από τις απαρχές της μικροηλεκτρονικής, το οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) ήταν το μονωτικό που κυριαρχούσε λόγω των ασύγκριτων μονωτικών του ιδιοτήτων, της ευκολίας επεξεργασίας του και της συμβατότητας του με την τεχνολογία πυριτίου. Η συνεχής εξέλιξη της μικροηλεκτρονικής, η απαίτηση για μικρότερες διαστάσεις και η ανάγκη για παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων με μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα (MEMS) έφεραν τις διαστάσεις των κυκλωμάτων στο επίπεδο των nm. Όμως όταν το πάχος του SiO_2 μειώνεται κάτω από τα 3nm, το μέχρι τότε αξιόπιστα σε ποιότητα και αξιοπιστία υλικό καθίσταται ακατάλληλο, επειδή το ρεύμα διαρροής (leakage current) λόγω του φαινομένου σήραγγος (direct tunneling) είναι πολύ μεγάλο.

Έχουν γίνει πολλές έρευνες για την ανάπτυξη εναλλακτικών υλικών με υψηλή διηλεκτρική σταθερά (high- κ dielectric materials) που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στα MOSFET σαν μονωτές πύλης (gate insulator) και σε πυκνωτές μεγάλης χωρητικότητας. Από τα υλικά αυτά, το TiO_2 και το Ta_2O_5 κέρδισαν την προσοχή λόγω της υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς (>10) και του κατάλληλου ύψους φράγματος δυναμικού (barrier height) (Pailya et. al., 2004).

Τα τρανζίστορ που αναπτύχθηκαν με χρήση TiO_2 ονομάζονται MTOS (Metal– TiO_2 - SiO_2 - Si). Αυτά σε σύγκριση με τα MOS έχουν μία επιπρόσθετη επίστρωση TiO_2 . Θεωρώντας ότι οι δύο διαδοχικές επιστρώσεις SiO_2 και TiO_2 είναι ισοδύναμες με δύο χωρητικότητες σε σειρά, αναμένεται η συνολική χωρητικότητα των MTOS να είναι αρκετά χαμηλότερη από την αντίστοιχη των MOS. Όμως, όπως υπολογίζεται πειραματικά, είναι ελαφρώς μικρότερη ή ίση και αυτό οφείλεται στην ανάμιξη (intermixing) των δύο επιστρώσεων. Τα MTOS εμφανίζουν μικρότερη τάση κατάρρευσης (breakdown voltage), μικρότερο ρεύμα διαρροής και συνεπώς μεγαλύτερη αξιοπιστία από τα MOS. Έτσι είναι πολύ πιθανή η χρήση τους στο άμεσο μέλλον σε μνήμες και άλλες λογικές ψηφιακές διατάξεις.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Aneva, Z., Nesheva, D., Main, C., Reynolds, S., Fitzgerald, AG., Vateva, E. (2008). *Electrical properties of nanocrystalline CdSe thin films prepared by thermal vacuum evaporation*, Semicond Sci Technol, vol. 23, no. 9, 095002, p.p.8.

Arabatzis, I. M., Stergiopoulos, T., Bernard, M. C., Labou, D., Neophytides, S. G., Falaras, P. (2003). *Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange*. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 42, no. 2, pp. 187-201.

Bally, A. (1999). PhD Thesis, *Electronic properties of nanocrystalline titanium dioxide thin films*, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne.

Campbell, S. A., Kim, H.-S., Gilmer, D. C., He, B., Ma, T., Gladfelter, W. L. (1999). *Titanium dioxide (TiO_2)-based gate insulators*, IBM.

- Colmenares, J. C., Aramendia, M. A., Marinas, A., Marinas, J. M., Urbano, F. J.** (2006). *Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems*. Applied Catalysis A:General, vol. 306, pp. 120-127.
- Devilliers, David** (2006). *Semiconductor Photocatalysis: Still an Active Research Area despite Barriers to Commercialization*. Energiea, vol. 17.
- He, Hua, Pham-Huy, Lien Ai, Dramou, Pierre, Xiao, Deli, Zuo, Pengli, Pham-Huy, Chuong** (2013). *Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine*. BioMed Research International, Article ID 578290, pp. 12.
- Hodes, G., Manassen, J., Cahen, D.** (1980). *Effect of photoelectrode crystal structure on output stability of Cd (Se, Te)/polysulfide photoelectro-chemical cells*. J Am Chem Soc, vol. 102, pp. 5962-5964.
- Hongmin, L., Zhiwei, L., Xiaojiang, Y., Wenfeg, S.** (2005). *Kinetic analysis of photocatalytic oxidation of gas-phase formaldehyde over titanium dioxide*. Chemosphere, vol. 60, pp. 630-635.
- Gole, James L., Stout, John D., Clemens, Burda, Yongbing, Lou, Xiaobo, Chen** (2004). *Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable TiO₂-xNx Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale*. J. Phys. Chem. B, vol.108, pp. 1230-1240.
- Jones, AC.** (1997). *Developments in metalorganic precursors for semiconductor growth from the vapour phase*. Chem Soc Rev, vol. 26, pp. 101-110.
- Klingshirn, C.** (2007). *Chemical Physics and Physical Chemistry*. vol. 8, p.p.782.
- Kumar, Ashavani, Vemula, Praveen, Kumar, Ajayan, Pulickel, M., John, George** (2008). *Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil*. Nature Materials, vol. 7, pp. 236 - 241.
- Lee, W.E.** (1994). *Ceramic Microstructures: Properties Control by Processing*, Kluwer Academic.
- Linsebigler, A. L., Lu ,G. Q., Yates, J.T.** (1995). *Photocatalysis on TiO₂ surfaces principles, mechanisms and selected results*. Chemical Reviews, vol. 95, pp. 735.
- Mizushima, K., Tanaka, M., Asai, A., Iida S., Goodenough, J. B.** (1979). *Impurity levels of iron-group ions in TiO₂(II)*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 40, no. 12, pp. 1129-1140..
- Mor, Gopal K., Carvalho, Maria A., Varghese, Ooman K., Pishko, Michael V., Grimes, Craig A.** (2004). *A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination*. J. Mater. Res., vol. 19, no. 2, pp. 628- 634.
- Pailya, Roy, DasGuptaa, Amitava, DasGuptaa, Nandita, Gangulib, Tapas, Kukrejab, Lalit M.** (2004). *MTOS (Metal-TiO₂-SiO₂-Si) capacitor characteristics: Effect of oxygen pressure and laser fluence during pulsed laser deposition of TiO₂ on MTOS (Metal- TiO₂-SiO₂-Si) capacitor characteristics*. India.
- Richerson, D. W.** (2005). *Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing and Use in Design*. Third Edition, CRC Press.
- Seog, Son Geon, Hyuk, Ko Seong, Young, Lee Kwi** (2000). *A Study of the Aging of Photocatalysts*. Seoul 2000 FISITA World Automotive Congress.

Smyth, J.R. and Bish, D.L. (1988). *Crystal Structures and Cation Sites of the Rock-Forming Minerals*. Boston, Allen and Unwin, pp. 332.

Smyth, J.R. and Bish, D.L. (1988). *Mineral Structure and Property Data TiO₂ Group*. <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/minerals.html>

Stathatos, E., Papoulis, D., Panagiotaras, D. (2014). *Stabilized TiO₂ nanoparticles on clay minerals for air and water treatment*. *Advanced Oxidation Technologies – Sustainable solutions for environmental treatments*, Editors: M. Litter, R. Candal & J.M. Meichtry, CRC publications, chapter 18, pp. 350.

Stathatos, E., Papoulis, D., Aggelopoulos, C.A., Panagiotaras, D., Nikolopoulou, A. (2012). *TiO₂/palygorskite composite nanocrystalline films prepared by surfactant templating route: Synergistic effect to the photocatalytic degradation of an azo-dye in water*. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 211–212, pp 68-76.

Stylidi, M., Kondarides, D.I., Verykios, X.E. (2004). *Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions*. *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 47, pp. 189-201.

Varghese, O. K., Gong, D., Paulose, M., Ong, K. G., Dickey, E. C., Grimes, G. A. (2003). *Advanced Materials*, vol. 15, pp. 624.

Wan, L., Li, J.F., Feng, J.Y., Sun, W., Mao, Z.Q. (2007). *Improved optical response and Photocatalysis for N-doped titanium oxide (TiO₂) films prepared by oxidation of TiN*. *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 4764-4767.

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, vol. 90, pp. 469-470.

Zhang, Z. and Wagner, T. (2009). *Thin Solid Films*. Central Scientific Facility Thin Film Laboratory, vol. 517(15), pp. 4329-4335.

Αντωνιάδου, Μαρία (2012). PhD, *Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες/οργανικές διατάξεις*. Πάτρα.

Βασιλείου, Π. και Ανδρέοπουλος, Αν. (2004). *ΥΛΙΚΑ ξύλο, κεραμικά, πολυμερή, μέταλλα*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα.

Βλαχάκη, Μαρία και Παπαδοπούλου, Αγγή-Μαρία (2013). *Διοξειδίο του Τιτανίου*. <http://www.bachari.gr/el/products/view/diojeidio-tou-titaniou>

Κόντος, Α Ι. (2009). *Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και υπερυδρόφιλων υλικών με βάση το διοξειδίο του τιτανίου*. Διδακτορική Διατριβή, Σχ. Χημ. Μηχ., Ε.Μ.Π..

Φτίκος, Χρ. Π. (2005). *Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών*. Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα.

Παντελής, Δ. Ι. (1996). *Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά Δομή -Ιδιότητες-Τεχνολογία-Εφαρμογές*. Αθήνα, Α. Παπασωτηρίου & ΣΙΑ Ο.Ε..

<http://www.wikipedia.org> [TiO₂]

4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία 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.

Πολλά δομικά υλικά έχουν κατηγορηθεί πολλές φορές στο παρελθόν (και όχι άδικα) ως γκρίζα 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. Τέσσερις είναι οι άξονες πάνω στους οποίους σχεδιάστηκε και υλοποιείται η αλλαγή αυτή στην βιομηχανία των δομικών υλικών:

- Μείωση του CO₂ στην παραγωγή
- Δημιουργία "Πράσινων" Κτηρίων
- Καλύτερη αισθητική και ποιότητα (υψηλή διάρκεια ζωής)
- Καλύτερες και περισσότερες εφαρμογές

Όπως προαναφέραμε και στην πρώτη ενότητα, η βιομηχανία δομικών υλικών (και κατ' επέκταση οι καταναλωτές) έχει επωφεληθεί ιδιαίτερα από τις πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Από την πλειάδα των εφαρμογών και επιτευγμάτων, ξεχωρίζουν η πρόσφατη ανακάλυψη της κρυσταλλικής νανοδομής υψηλής διατακτικότητας του άμορφου CSH (μη στοιχειομετρική ένωση, ένυδρο πυριτικό ασβέστιο) όπου με τη διαδικασία διάλυσης-διάχυσης-καταβύθισης του τσιμέντου παράγεται CSH, που οδηγεί στον πληρέστερο χαρακτηρισμό του ενός από τα βασικά συστατικά του τσιμέντου (Konstantinides and Ulm, 2004). Επιπλέον, η ανάπτυξη χρωμάτων και επικαλύψεων με ιδιότητες αυτοκαθαρισμού, η υψηλή αντίσταση στον αποχρωματισμό και στη φθορά και η προστασία από την τοιχογραφία, καθώς και η δημιουργία επικαλύψεων πάχους μερικών νανόμετρων, ικανών να προστατέψουν τις χαλύβδινες κατασκευές από τη διάβρωση. Τέλος, νανοϋλικά, όπως η πυριτική παιπάλη, χρησιμοποιούνται με επιτυχία για την παραγωγή σκυροδέματος υψηλής απόδοσης και αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος.

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 (TiO_2) (Fujishima and Honda, 1972). 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.

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, η πιο σημαντική εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στη βιομηχανία δομικών υλικών είναι αυτή των φωτοκαταλυτικών υλικών. Ο συνδυασμός των φωτοκαταλυτών με παραδοσιακά δομικά υλικά, όπως το τσιμέντο, η υδράσβεστος, ο χάλυβας, το γυαλί και τα χρώματα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία των λεγόμενων φωτοκαταλυτικών αυτοκαθαριζόμενων δομικών υλικών. Τα οφέλη από αυτόν το συνδυασμό είναι πολλαπλά, καθώς πρόκειται για υλικά που μπορούν να συνεισφέρουν όχι μόνο στη βελτίωση της κατασκευής αλλά και στην προστασία του περιβάλλοντος και της ιστορικής κληρονομιάς (Chen and Poon, 2009).

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, αέριους και υγρούς, ανόργανους και οργανικούς, καθώς και βλαβερές ουσίες, μικροοργανισμούς που έρχονται σε επαφή με την επιφάνειά τους.

Τα φωτοκαταλυτικά 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. Η ποιότητα του αέρα εσωτερικού χώρου προσέελκυσε την προσοχή της Ε.Ε., η οποία χρηματοδότησε το έργο LIGHT2CAT το 2007 και αποσκοπούσε στην ένταξη φωτοκαταλυτικού σκυροδέματος για χρήση σε όλη την Ευρώπη (ακόμη και σε περιοχές με χαμηλό δείκτη φυσικής εντάσεις φωτός) για τη βελτίωση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα. Σεμινάρια και δράσεις πραγματοποιούνται μέχρι σήμερα.

4.2 ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

Είναι γνωστό ότι ο καθαρισμός των εξωτερικών επιφανειών των κτηρίων αποτελεί διεργασία απαραίτητη για την προστασία των εγκαταστάσεων και του προσωπικού. Παρόλα αυτά είναι μία ιδιαίτερα χρονοβόρα και δαπαναρή διαδικασία τόσο από άποψη κατανάλωσης ενέργειας, όσο και από άποψη υλικών καθαρισμού.

Σ' αυτόν τον τομέα τα αυτοκαθαριζόμενα δομικά υλικά έρχονται να προσφέρουν σημαντικά στη μείωση του κόστους και των εργατοωρών, καθώς αποτελούν υλικά τα οποία έχουν μηδενικές απαιτήσεις για τον καθαρισμό τους. Το 1995 οι επιστήμονες

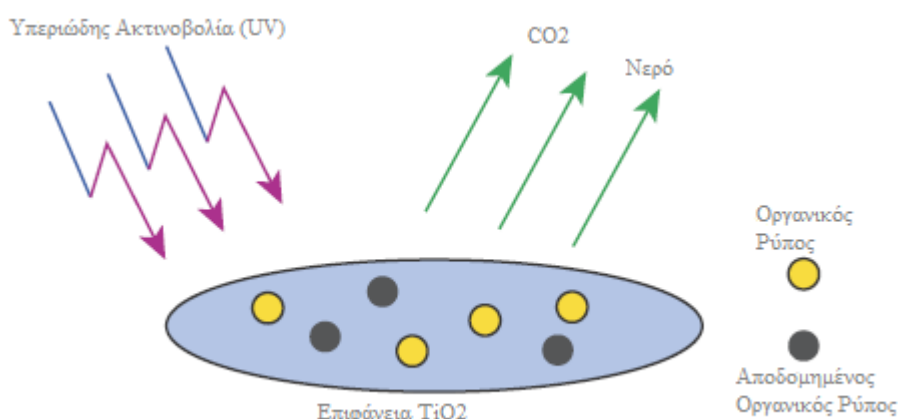
ανακάλυψαν ότι λεπτά φιλμ TiO_2 που παρασκευάζονταν με ένα ορισμένο ποσοστό πυριτίου (SiO_2), ανέπτυξαν μια υδρόφιλη συμπεριφορά όταν εκτέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία. Μετά από αρκετά πειράματα, οι επιστήμονες κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η υδροφιλικότητα σχετίζεται με την πυκνότητα στην επιφάνεια ριζών υδροξυλίου (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 (Karatasios et. al., 2010).

Για την ανάπτυξη αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών υπάρχουν δύο βασικοί τρόποι:

- η ανάπτυξη υπερυδρόφοβων
- η ανάπτυξη υπερυδρόφιλων επιφανειών ή επικαλύψεων.

Και στις δύο περιπτώσεις ο καθαρισμός των επιφανειών επιτυγχάνεται μέσω της δράσης του νερού. Πιο συγκεκριμένα, τα υπερυδρόφοβα υλικά αυτοκαθαρίζονται διά μέσου της δημιουργίας σταγονιδίων που "ξεπλένουν" την επιφάνειά τους, ενώ τα υπερυδρόφιλα διά μέσου της δημιουργίας λεπτών φύλλων νερού που δεν επιτρέπουν τη συσσώρευση των ρύπων.

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. Ωστόσο, η υδρόφιλη/υδρόφοβη συμπεριφορά που παράγεται από τον φωτοκαταλύτη TiO_2 είναι πιο έντονη σε λείες επιφάνειες όπως το γυαλί (υαλοπίνακες, καθρέφτες, φώτα) και τα κεραμικά πλακίδια (προσόψεις, στέγες), και όχι στις επιφάνειες των τσιμεντοειδή υλικών (προσόψεις, πεζοδρόμια). 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 δράση, φωτοαποικοδόμηση των οργανικών ουσιών σε τσιμεντοειδή υλικά θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί επιτρέποντας αργότερα τον πιο εύκολο καθαρισμό των υλικών αυτών με νερό (Ohama, 2011).



Σχήμα 4.1 : Φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων επάνω σε επιφάνεια διοξειδίου του τιτανίου. Τα προϊόντα της φωτοκατάλυσης είναι νερό και διοξείδιο του άνθρακα (Karatasios et al., 2010).

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. Τα υπερυδρόφιλα αυτοκαθαριζόμενα υλικά έχουν τη δυνατότητα να φωτοδιασπών τους αναρροφούμενους ρύπους (οργανικούς και ανόργανους) και τους ρύπους που συσσωρεύονται στην επιφάνειά τους μέσω της διεργασίας της φωτοκατάλυσης. Με τον τρόπο αυτό συνεισφέρουν στην απολύμανση και στον καθαρισμό του περιβάλλοντος χώρου τους, είτε εσωτερικού είτε εξωτερικού (Fujishima and Zhang, 2006). 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 4.1. 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.

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.

Αν και αντικείμενο του παρόντος δεν είναι τα υπερυδρόφοβα αυτοκαθαριζόμενα υλικά, αξίζει να αναφερθεί ότι αυτά τα υλικά αποκτούν τις αυτοκαθαριστικές ιδιότητές τους από την ικανότητά τους να προσροφούν τα μόρια του νερού στην επιφάνειά τους, σχηματίζοντας μεγάλες γωνίες επαφής ($\theta_s > 160^\circ$) (Ohama, 2011). Η ικανοποίηση αυτής της συνθήκης έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σταγονιδίων που κυλούν επάνω στην επιφάνεια, απομακρύνοντας έτσι τους ρύπους. Αυτή η διεργασία είναι γνωστή στη διεθνή βιβλιογραφία ως "The Lotus Effect" (Marmur, 2004).

4.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Με τον όρο "κατάλυση" εννοούμε τη διεργασία κατά την οποία ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης επιταχύνεται με την ενεργοποίηση μιας ουσίας, του καταλύτη. Όταν η ουσία αυτή ενεργοποιείται με κατάλληλης ενέργειας φωτόνια, τότε η διεργασία λέγεται "φωτοκατάλυση" (Αντωνιάδου, 2012).

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος: στις ομογενείς και στις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Στις ομογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, για παράδειγμα, συμπεριλαμβάνονται συνήθως οι αντιδράσεις κατάλυσης υγρών αποβλήτων μέσω αντιδραστηρίων Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) και Photo – Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) όπου οι παραπάνω φωτοκαταλύτες βρίσκονται στην ίδια φάση με τα υγρά απόβλητα. Στην περίπτωση της ετερογενούς

φωτοκατάλυσης ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τις φωτοκαταλυόμενες ουσίες. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του TiO_2 , ο καταλύτης είναι σε στερεά φάση, ενώ οι καταλυόμενες ουσίες είναι στο περιβάλλον στην υγρή ή αέρια φάση (Αντωνιάδου, 2012).

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι η δημοφιλέστερη από τις δύο διεργασίες αφού τα τελευταία χρόνια κερδίζει το ενδιαφέρον σε σχέση με την ομογενή φωτοκατάλυση εξαιτίας της δυνατότητάς της να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο αριθμό ενεργειακών και περιβαλλοντικών εφαρμογών. Οι αντιδράσεις στην ετερογενή φωτοκατάλυση πραγματοποιούνται κατά ένα μεγάλο ποσοστό στη διεπιφάνεια του φωτοκαταλύτη και των αντιδρώντων. Τα στάδια και ο μηχανισμός των αντιδράσεων διαφέρουν, ανάλογα με τον τρόπο που διεγείρεται ο φωτοκαταλύτης (Αντωνιάδου, 2012).

4.3.1 Ετερογενής Φωτοκατάλυση

Ένα ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα αποτελείται από νανοσωματίδια ενός ημιαγωγού (φωτοκαταλύτη) σε κοντινή επαφή με κάποιο υγρό ή αέριο αντιδραστήριο (συμπεριλαμβάνονται ρύποι, μικροβιοργανισμοί κ.ά.). Η έκθεση του φωτοκαταλύτη στο φως οδηγεί στη δημιουργία διεγερμένων ενεργειακών σταθμών, οι οποίες θέτουν σε εφαρμογή αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

Για παράδειγμα, στην περίπτωση του πιο ευρέως χρησιμοποιημένου φωτοκαταλύτη, του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) ή αλλιώς τιτανία, 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 τη ζώνη αγωγιμότητας. Το υψηλό δυναμικό οξειδωτικής της θετικής οπής μπορεί να οξειδώσει μόρια νερού (ή και ιόντα υδροξυλίου), ώστε να δημιουργηθούν δραστικές ρίζες υδροξυλίου. Αντίστοιχα, τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας μπορούν να αντιδράσουν με μόρια οξυγόνου, ώστε να δημιουργηθούν δραστικές ανιονικές ρίζες οξυγόνου (Fujishima et.al., 1999).

Η διεργασία της φωτοκατάλυσης αποφέρει διπλό όφελος για την επιφάνεια που περιέχει το φωτοκαταλύτη. Λόγω της φωτοχημικής διάσπασης δημιουργούνται κενές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies) από την απόσπαση ενός υδρογονοκατιόντος από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Το κενό συμπληρώνεται από ένα μόριο νερού, με τελικό αποτέλεσμα την εμφάνιση πολλαπλάσιου αριθμού υδροξυλοομάδων σε σχέση με την αρχική επιφανειακή αναλογία. Με αυτόν τον τρόπο τα μόρια του νερού βρίσκονται σε στενή "χημική συγγένεια" με την επιφάνεια, αναπτύσσοντας ισχυρούς διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου και κατά συνέπεια (φωτοεπαγόμενη) υπερυδρόφιλη συμπεριφορά. Η υπερυδρόφιλη συμπεριφορά έχει ως αποτέλεσμα την προσρόφηση του νερού με μηδενική γωνία επαφής ($\theta_s \sim 0^\circ$) και τη δημιουργία λεπτών υμενίων νερού επάνω στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, τα οποία εμποδίζουν το σχηματισμό ή και τη συσσώρευση ρύπων. Παράλληλα, οι όποιοι ρύποι υπάρχουν στην επιφάνεια μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με ένα απλό ξέπλυμα με νερό, ακόμη και μέσω της βροχής.

Επιπρόσθετα, οι παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου και υδρογονοκατιόντων είναι έντονα δραστικές και δύνανται να διασπάσουν ολοκληρωτικά ή να απενεργοποιήσουν πλειάδα ανόργανων ή και οργανικών ρύπων (συμπεριλαμβανομένων των NO_x και των πτητικών οργανικών ουσιών (VOC)), βακτηριδίων, ιών, μυκήτων και άλλων βλαβερών μικροοργανισμών. Αυτό έχει άμεσα θετικό αποτέλεσμα στη μείωση της συγκέντρωσης των ρυπογόνων ουσιών στο εξωτερικό περιβάλλον (μείωση νέφους και αέριων / υγρών ρύπων), αλλά και την εξυγίανση / απολύμανση εσωτερικών χώρων όπως ιατρείων, νοσοκομείων, εστιατορίων και άλλων (E. Stathatos et. al., 2014).

Όσον αφορά στους φωτοκαταλύτες, το διοξείδιο του τιτανίου είναι το μοναδικό υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές φωτοκαταλυτικά αυτοκαθαριζόμενων υλικών παγκοσμίως. Σ' αυτό συμβάλλουν κυρίως η υψηλή δυνατότητα διάσπασης ανόργανων και οργανικών ουσιών, το χαμηλό κόστος, η ευκολία χρήσης και η υψηλή αντίσταση στη φωτοδιάσπαση, όπως έχει αναφερθεί στη προηγούμενη ενότητα.

Η φωτοαποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ενώσεων στην επιφάνεια του TiO₂ πραγματοποιείται μέσω δυο διαφορετικών μηχανισμών που εξαρτώνται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας (ορατό ή υπεριώδες) στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Έτσι λοιπόν, όταν το δείγμα φωτοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία, τότε η φωτοκαταλυτική διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσω της φωτοδιέγερσης του TiO₂ και ονομάζεται άμεση φωτοκατάλυση (direct photooxidation). Στην περίπτωση που η φωτοκαταλυτική διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσω ορατής ακτινοβολίας τότε ονομάζεται ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση (photosensitization). Ας δούμε όμως ξεχωριστά τον κάθε μηχανισμό της ετερογενούς φωτοκατάλυσης και ποιοι είναι οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος.

4.3.1.1 Άμεση φωτοκατάλυση μέσω TiO₂

Οι ημιαγωγοί εμφανίζουν μια κενή ενεργειακή περιοχή που εκτείνεται από το υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο της γεμάτης ηλεκτρονία ζώνης σθένους (VB), μέχρι το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο της άδειας ζώνης αγωγιμότητας (CB) που ονομάζεται ενεργειακό χάσμα.

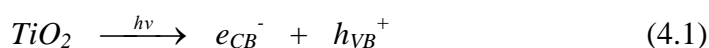
Απορρόφηση λοιπόν ενός φωτονίου με ενέργεια (hν) ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του TiO₂ προκαλεί διέγερση ενός ηλεκτρονίου (e⁻) από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂. Ταυτόχρονα, λόγω της φωτοδιέγερσης του ηλεκτρονίου, στη ζώνη σθένους δημιουργείται ένα ισοδύναμο θετικό φορτίο που ονομάζεται οπή (Linsebigler et. al., 1995).

Μια πιθανή ενεργειακή μετάπτωση του παραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής είναι η "μετανάστευσή" του στην επιφάνεια του TiO₂ (εικόνα 3.7, ενότητα 3.6). Στην επιφάνεια, το φωτοπαραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής μπορεί, είτε να επανασυνδεθεί εκλύοντας θερμότητα, είτε να συμμετάσχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τα προσροφημένα μόρια του ρύπου (D. Bhatkhandle et. al., 2001). Η αντίδραση της επανασύνδεσης πραγματοποιείται αρκετά γρήγορα, σε χρόνο της τάξης των νανοδευτερολέπτων. Παρόλα αυτά, ο χρόνος είναι αρκετός ώστε να πραγματοποιηθούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση.

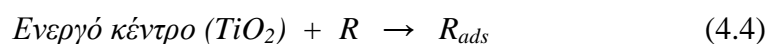
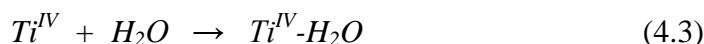
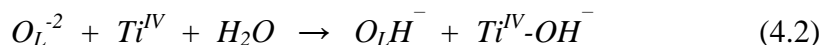
Η φωτοπαραγόμενη οπή μπορεί να οξειδώσει μόρια H₂O σε ρίζες υδροξυλίου (OH), οι οποίες προκαλούν μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων που οδηγούν στην οξείδωση των οργανικών ρύπων, ή μπορεί να αντιδράσει με ένα δότη ηλεκτρονίων με τον οποίο έρχεται σε επαφή ο καταλύτης. Παρόμοια, το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μπορεί να ενωθεί με ένα δέκτη ηλεκτρονίων όπως το O₂, δίνοντας υπεροξειδικές ρίζες (O₂⁻), ή να αντιδράσει απ' ευθείας με μια αναγόμενη ουσία, π.χ. με ένα ιόν μετάλλου με δυναμικό οξειδοαναγωγής περισσότερο θετικό από αυτό της ζώνης αγωγιμότητας του TiO₂. Με αυτόν τον τρόπο το ιόν μετάλλου μπορεί να αναχθεί στη μικρότερη οξειδωτική του κατάσταση και να εναποτεθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Το στάδιο της ηλεκτρονιακής μεταφοράς από το TiO₂ σε άλλα μόρια είναι πιο αποδοτικό στην περίπτωση που αυτά τα μόρια είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη.

Συνοψίζοντας λοιπόν, ο μηχανισμός της άμεσης φωτοκατάλυσης μέσω φωτοδιέγερσης του TiO₂ απεικονίζεται στα παρακάτω βασικά στάδια (Turchi et.al., 2004) :

- Διέγερση του καταλύτη με φωτεινή ακτινοβολία ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα του TiO₂ ($\lambda \leq 380 \text{ nm}$), που οδηγεί στο σχηματισμό ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών στην επιφάνεια του καταλύτη.

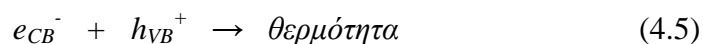


- Προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη και ειδικότερα στο πλεγματικό οξυγόνο (O_L⁻²) του TiO₂, του αρχικού οργανικού μορίου (R).

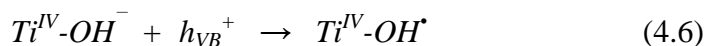


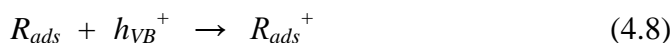
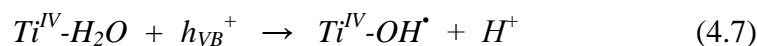
Όπου R το αρχικό οργανικό μόριο στο διάλυμα και R_{ads} το προσροφημένο μόριο στην επιφάνεια του TiO₂.

- Επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής στην επιφάνεια του TiO₂ με έκλυση θερμότητας.

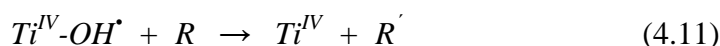


- Παγίδευση ηλεκτρονίου – οπής στην επιφάνεια του TiO₂.

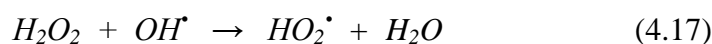
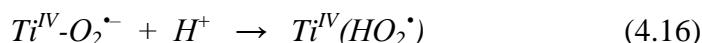
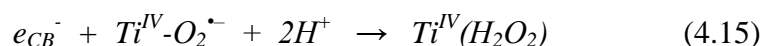




- Προσβολή των ελεύθερων ή προσροφημένων ριζών υδροξυλίου (OH^\bullet) στα ελεύθερα (4.11 - 4.12) ή προσροφημένα (4.13 - 4.14) οργανικά μόρια (R_{ads} , R) και αντίστοιχη αποικοδόμηση τους (R_{ads} , R).



- Αντιδράσεις των λοιπών ελευθέρων ριζών (4.15-4.17).



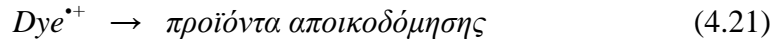
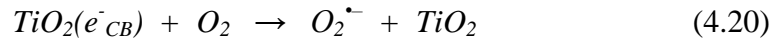
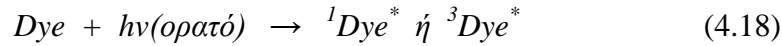
4.3.1.2 Φωτοευαισθητοποίηση μέσω ορατού φωτός

Ο μηχανισμός της ευαισθητοποιημένης φωτοκατάλυσης ($\lambda > 400$ nm) αφορά τη φωτοδιέγερση του προσροφημένου ρύπου, με ορατή ακτινοβολία, στην απλή ή τριπλή κατάσταση και είναι διαφορετικός από το μηχανισμό της Άμεσης Φωτοκατάλυσης (Stylidi et. al., 2005).

Απαραίτητη προϋπόθεση για τη διέγερση του ρύπου με ορατό φως είναι η δυνατότητα απορρόφησης του ρύπου στο ορατό μέσω των χαρακτηριστικών χρωμοφόρων ομάδων του. Για το λόγο αυτό, ο μηχανισμός της φωτοευαισθητοποίησης βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στη φωτοαποικοδόμηση χρωστικών, που έχουν την ικανότητα να απορροφούν στο ορατό.

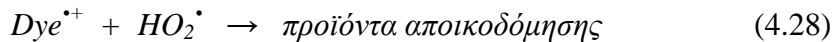
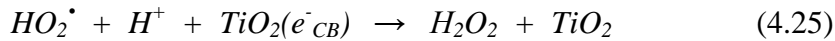
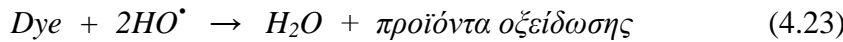
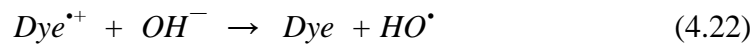
Εάν στη φωτοδιεγερμένη ουσία, η διεγερμένη κατάσταση της είναι υψηλότερη ενεργειακά από την ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , τότε ηλεκτρόνια από τη διεγερμένη κατάσταση του ρύπου μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας, οπότε η διεγερμένη ουσία οξειδώνεται στην αντίστοιχη κατιονική ρίζα.

- Η κατιονική ρίζα υφίσταται αποικοδόμηση μέσω μιας σειράς αντιδράσεων που οδηγούν στα τελικά προϊόντα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, μηχανισμός που περιγράφεται για τις χρωστικές μέσω των παρακάτω αντιδράσεων (4.18-4.21):



Όπου ο συμβολισμός του ${}^1Dye^*$ και ${}^3Dye^*$ αναφέρεται στη διεγερμένη απλή ή τριπλή κατάσταση αντίστοιχα.

- Η κατιονική ρίζα της χρωστικής αντιδρά με τα ιόντα υδροξυλίου ή τις υπεροξειδικές ρίζες και αποικοδομείται σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4.22 - 4.28):



Τέλος όταν τα φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιούνται με τη χρήση ηλιακού ή εξομοιωμένου ηλιακού φωτός (λαμπτήρας Xe), τότε όπως έχει προταθεί μπορεί να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και οι δυο μηχανισμοί φωτοκατάλυσης (εξαρτάται από την απορρόφηση ή μη του ρύπου στο ορατό). Φαίνεται ότι στην περίπτωση αυτή οι δυο μηχανισμοί δρουν καλύτερα αυξάνοντας την συνολική απόδοση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας (Epling and Lin, 2002).

4.3.2 Παράγοντες που Επιδρούν στο Σύστημα

Οι πλέον καθοριστικοί παράγοντες για τη διεξαγωγή μίας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι ο αποδοτικός διαχωρισμός των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίων και η οξειδοαναγωγική τους ικανότητα. Εφόσον, οι προϋποθέσεις αυτές ικανοποιούνται τότε ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται και τελικά καθορίζεται από πολλούς ενδογενείς παράγοντες που έχουν σχέση με το φωτοκαταλυτικό υλικό και εξωγενείς παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η υγρασία, η ένταση της ακτινοβολήσης και η συγκέντρωση του ρύπου.

Σημαντικοί ενδογενείς παράμετροι είναι η ειδική επιφάνεια και το πορώδες του TiO_2 που καθορίζουν την προσρόφηση και την αλληλεπίδραση του ρύπου με τον φωτοκαταλύτη, και το μέγεθος των νανοσωματιδίων που επηρεάζει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού.

4.3.2.1 Η συγκέντρωση, η γεωμετρία και το είδος του φωτοκαταλύτη

Ανεξάρτητα της γεωμετρίας και του τύπου του φωτοαντιδραστήρα στη φωτοκατάλυση έχει αποδειχθεί ότι η ταχύτητα αντίδρασης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του καταλύτη, όταν ο καταλύτης βρίσκεται σε διασπορά στον αντιδραστήρα.

Η γεωμετρία και η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μία βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων του καταλύτη, ώστε να εξασφαλίζεται η ολική απορρόφηση των προσπιπτόντων φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό χάσμα του φωτοκαταλύτη. Εάν η βέλτιστη αυτή τιμή ξεπεραστεί η παραπάνω ποσότητα καταλύτη μπορεί ακόμα και να μειώσει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας που προκαλείται. Η βέλτιστη τιμή εξαρτάται τόσο από τον τύπο όσο και από την συγκέντρωση του ρύπου, αλλά και από τον ρυθμό σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου. (Langlet et. al., 2006).

Πιο συγκεκριμένα, η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη συνδέεται με την παρουσία των ενεργών καταλυτικών κέντρων στην επιφάνεια του TiO_2 καθώς και με τη δυνατότητα διείσδυσης του φωτός σε κάθε μικροκρυσταλλίτη καταλύτη μέσα στο διάλυμα. Έτσι λοιπόν με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη αυξάνεται η συγκέντρωση των ενεργών καταλυτικών κέντρων, επομένως και η συγκέντρωση των προσροφημένων μορίων του ρύπου στην επιφάνεια του TiO_2 και άρα αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Όμως σε συγκεντρώσεις καταλύτη, όπως προαναφέραμε, πάνω από τη βέλτιστη τιμή, είναι πιθανό να έχουμε μείωση των ενεργών καταλυτικών κέντρων. Η μείωση αυτή οφείλεται στο ότι από μια συγκέντρωση και πάνω καταλύτη στο διάλυμα, ένα μέρος του καθίσταται ανενεργό στην απορρόφηση φωτονίων (*shadow effect*) ενώ ταυτόχρονα η διασκόρπιση του φωτός αυξάνεται με αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης (Cen et. al., 2006).

4.3.2.2 Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ρύπων

Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου - χρωστικής σε ένα διάλυμα προκαλεί αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης μέχρι η συγκέντρωση της χρωστικής να αποκτήσει μια συγκεκριμένη τιμή, ενώ πέραν αυτής της τιμής ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης μειώνεται (Saquib and Muneer, 2003).

Η ταχύτητα της αντίδρασης συνδέεται άμεσα με την πιθανότητα σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (HO^\bullet) στην επιφάνεια του καταλύτη καθώς και με την πιθανότητα αντίδρασης των σχηματιζόμενων ριζών με τα μόρια του ρύπου - χρωστικής. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου - χρωστικής αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου - ρίζας. Πιο συγκεκριμένα, η πιθανότητα συγκρούσεων μεταξύ των μορίων χρωστικής και των οξειδωμένων μορίων ή των σχηματιζόμενων ριζών αυξάνεται και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης.

Σε υψηλές όμως συγκεντρώσεις χρωστικής μειώνεται το ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του TiO_2 , λόγω της απορρόφησης φωτονίων από τα μόρια της χρωστικής (*radiation - screening effect*) καθώς, μειώνεται και ο σχηματισμός ριζών HO^\bullet με τη βοήθεια του προσροφημένου νερού στην επιφάνεια του καταλύτη (Tang and An, 1995). Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες OH^\bullet παράγονται στα ενεργά καταλυτικά κέντρα, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του

τύπου. Για υψηλής συγκέντρωσης εκροές, μπορεί να μην παρατηρηθεί απολύτως καμία μείωση του ρυπαντικού φορτίου και η αραίωση στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι απαραίτητη.

4.3.2.3 Η θερμοκρασία

Ένας ημιαγωγός λόγω της υψηλής ενέργειας χάσματος που έχει, δεν μπορεί να διεγερθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συνεπώς, τα διάφορα στάδια μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης δεν επηρεάζονται από μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας και η πραγματική ενέργεια ενεργοποίησης (E_1) είναι θεωρητικά μηδέν.

Στο σημείο αυτό όμως, πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχουν και "σκοτεινές" καταλυτικές αντιδράσεις, οι οποίες εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και έχουν σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της αντίδρασης. Τέτοιου είδους αντιδράσεις είναι οι ισορροπίες ρόφησης - εκρόφησης, η μετανάστευση στην επιφάνεια, και η ανακατανομή των ροφημένων ειδών, κλπ.

4.3.2.4 Το pH του διαλύματος

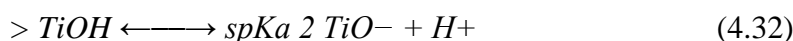
Το pH του διαλύματος των χρωστικών αποτελεί μια σημαντική παράμετρο με πολύπλοκη επίδραση ανάλογα με τον τύπο της χρωστικής στην ταχύτητα φωτοκατάλυσης.

Μια πρώτη προσέγγιση της επίδρασης του pH του διαλύματος αφορά την επιφάνεια του TiO_2 , εξαιτίας του αμφοτερικού χαρακτήρα του TiO_2 ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται, όπως και των περισσότερων ημιαγωγικών οξειδίων (Kormann et. al., 1988). Ο ιοντισμός της επιφάνειας του TiO_2 περιγράφεται από τις εξής αντιδράσεις:



Από τις δυο παραπάνω αντιδράσεις φαίνεται ότι το pH του διαλύματος επηρεάζει την επιφανειακή φόρτιση του καταλύτη. Συνεπώς, το επιφανειακό φορτίο του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά το στάδιο της προσρόφησης της χρωστικής, από το οποίο αυτό στάδιο εξαρτάται η φωτοκαταλυτική πορεία της αντίδρασης. Η τιμή του pH στο οποίο μεταβάλλεται το επιφανειακό φορτίο του TiO_2 καθορίζεται από το ισοηλεκτρικό σημείο (pzc) του TiO_2 . Οι τιμές του pzc για κολλοειδή σωματίδια μέχρι και σκόνη μεγάλου μεγέθους σωματιδίων TiO_2 (bulk material) κυμαίνονται από 3.5 – 6.7 (Guillard et.al., 2003).

Οι υδροξυλομάδες στην επιφάνεια του TiO_2 είναι γνωστό ότι υφίστανται τις ακόλουθες ισορροπίες οξέος-βάσης:



Όπου $>TiOH$ αντιπροσωπεύει την "τιτανολική" επιφανειακή ομάδα, pH_{a1}^{-s} είναι ο αρνητικός λογάριθμος της σταθεράς οξύτητας της πρώτης διάστασης και pK_{a2}^{-s} είναι ο αρνητικός λογάριθμος της σταθεράς οξύτητας της δεύτερης διάστασης. Το pH στο οποίο το συνολικό επιφανειακό φορτίο είναι μηδέν (ισοηλεκτρικό σημείο), pH_{pzc} , υπολογίζεται από το ημιάθροισμα των δυο επιφανειακών pK_a :

$$pH_{pzc} = 1/2 (pH_{a1}^{-s} + pK_{a2}^{-s}) \quad (4.33)$$

Για να κατανοήσουμε καλύτερα τη σημασία του pzc του TiO_2 και την επίδραση του pH θα αναφερθούμε στην Degussa P-25, που έχει μελετηθεί ευρέως και έχει αποδειχθεί ότι το ισοηλεκτρικό σημείο της είναι σε $pH_{pzc}=6.8$. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι σε $pH_{pzc}< 6.8$ (δηλαδή σε όξινο περιβάλλον) η επιφάνεια του TiO_2 φορτίζεται θετικά σύμφωνα με την αντίδραση (4.29), ενώ σε $pH_{pzc}> 6.8$ (δηλαδή σε βασικό περιβάλλον) η επιφάνεια του TiO_2 φορτίζεται αρνητικά σύμφωνα με την αντίδραση (4.30).

Έτσι λοιπόν, ανάλογα με τον τύπο και το φορτίο της χρωστικής (π.χ ανιονική χρωστική), σε $pH_{pzc}< 6.8$ ευνοείται η προσρόφηση στη θετικά φορτισμένη επιφάνεια του TiO_2 , αποτέλεσμα της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ του TiO_2 και της χρωστικής και άρα αυξάνεται η ταχύτητα διάσπασης της χρωστικής. Αντίθετα σε $pH_{pzc}> 6.8$ η αρνητικά φορτισμένη χρωστική δε προσροφάται στην επιφάνεια του TiO_2 λόγω ηλεκτροστατικών απώσεων με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας της φωτοδιάσπασης της χρωστικής (Guillard et. al., 2003). Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι, η μεταβολή της ταχύτητας της αντίδρασης ανάλογα με το pH_{pzc} παρατηρείται στη φωτοκατάλυση των χρωστικών ανεξάρτητα του μηχανισμού (UV ή Vis), αφού και στις δυο περιπτώσεις οι αντιδράσεις είναι επιφανειακές.

Το pH επηρεάζει όχι μόνο τις επιφανειακές ιδιότητες του TiO_2 αλλά επίσης τη διάσταση των "θυσιαζόμενων" ενώσεων και το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου. Για παράδειγμα, η αύξηση του ρυθμού διάσπασης με την αύξηση του pH πάνω από το pK_a της υπό διάσπαση ουσίας μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη συγκέντρωση ιόντων OH^- στην επιφάνεια του TiO_2 , αφού ρίζες OH^\cdot (που σχετίζονται με το σχηματισμό των αρχικών ενδιάμεσων) μπορούν να σχηματιστούν από την παγίδευση των φωτοπαραγόμενων οπών. Ομοίως, η μείωση σε χαμηλές τιμές pH μπορεί να εξηγηθεί από την έλλειψη των ιόντων OH^- .

Μια ακόμα εξήγηση της επίδρασης του pH_{pzc} αφορά την τάση των μορίων του καταλύτη, όταν βρίσκεται σε διασπορά στο λύμα, να συσσωματώνεται κάτω από όξινες συνθήκες, με αποτέλεσμα να μειώνεται η επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για την προσρόφηση της χρωστικής και συνεπώς να μειώνεται η ταχύτητα της φωτοκατάλυσης (Bandara et. al., 1999).

4.3.2.5 Ενέργεια και ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Εφόσον οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ενεργοποιούνται από φωτόνια, ο καταλυτικός ρυθμός μεταβάλλεται συναρτήσει της έντασης της ακτινοβολίας. Ο ρυθμός μίας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι γενικά ανάλογος με την ένταση της ακτινοβολίας. Αφού το TiO_2 αιωρείται σε ένα διάλυμα, ο βαθμός της απορρόφησης

του φωτός εξαρτάται από τη συγκέντρωση του συστήματος σε φωτοκαταλύτη και από την ένταση της ακτινοβολίας.

Οι Ollis et al. έχουν ανακεφαλαιώσει τις μελέτες που αναφέρονται στην επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας στην κινητική της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας και συμπεράναν ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας ($0 - 20 \text{ mW/cm}^2$) ο ρυθμός θα αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της έντασης του φωτός, σε ενδιάμεσες εντάσεις φωτός ($\sim 25 \text{ mW/cm}^2$) η ταχύτητα είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της έντασης του φωτός και σε υψηλές εντάσεις φωτός ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος της έντασης του φωτός. Η παραπάνω επίδραση της έντασης του φωτός στην ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης οφείλεται στον ανταγωνισμό ανάμεσα στο σχηματισμό και την επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής. Σε χαμηλή ένταση φωτός, επικρατεί ο σχηματισμός φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων – οπών (Obbe and Brown, 1995). Όσο αυξάνεται η ένταση του φωτός, η επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής δρα ανταγωνιστικά προς το μηχανισμό σχηματισμού, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης.

Είναι γνωστό ότι το ποσοστό αποχρωματισμού του διαλύματος της χρωστικής αλλά και το ποσοστό της φωτοαποικοδόμησης της χρωστικής αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης. Αντίθετα, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται με το χρόνο φωτοβόλησης, αφού οι περισσότερες φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις με TiO_2 ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης (D' Oliveira et. al., 1990).

Τέλος, το όριο του μήκους κύματος εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης που αντιστοιχεί στον ημιαγωγό καταλύτη. Για το TiO_2 καταλύτη που έχει ενέργεια κενής ζώνης 3.02 eV , το ιδανικό μήκος κύματος είναι στα 400 nm . Το ηλιακό φως μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την διέγερση του καταλύτη σε ορισμένες περιπτώσεις.

4.3.2.6 Συγκέντρωση υδρατμών ή σχετική υγρασία

Η επίδραση της σχετικής υγρασίας (relative humidity, RH) στην ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης συναντάται μόνο στην περίπτωση αποικοδόμησης αερίου – στερεού φωτοκαταλυτικού συστήματος και έχει μελετηθεί κυρίως στη διάσπαση πτητικών οργανικών ρύπων (VOC).

Η σχετική υγρασία σε ένα τέτοιο φωτοκαταλυτικό σύστημα δεν επηρεάζει μόνο την ταχύτητα φωτοαποικοδόμησης του ρύπου αλλά και το μηχανισμό της αντίδρασης. Το νερό προσροφάται με χημικό δεσμό στη επιφάνεια του TiO_2 με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των υδροξυλομάδων της επιφάνειας του TiO_2 και συνεπώς αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Η απουσία H_2O στη φωτοκατάλυση τολουολίου και φορμαλδεϋδης μειώνει δραματικά την ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης ενώ ταυτόχρονα δεν παρατηρείται πλήρη διάσπαση των ρύπων προς CO_2 . Παρόλα αυτά, το H_2O δρα ανταγωνιστικά κατά το στάδιο της προσρόφησης με τον οργανικό ρύπο με αποτέλεσμα σε υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας, η ενεργή καταλυτική επιφάνεια του TiO_2 να έχει καταληφθεί από μόρια νερού και όχι ρύπου, συνεπώς, οι υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας στον αντιδραστήρα, έχει αποδειχθεί ότι παρεμποδίζουν τη φωτοκαταλυτική διαδικασία.

Απόδειξη των παραπάνω αποτελούν τα πειραματικά αποτελέσματα των Luo and Ollis (Obbe and Brown, 1995), οι οποίοι κατά την αποικοδόμηση μίγματος τολουολίου – ατμοσφαιρικού αέρα κατέληξαν ότι απουσία υδρατμών δε πραγματοποιείται φωτοκατάλυση, παρουσία υδρατμών μέχρι συγκέντρωση 1650 ppm η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης του τολουολίου αυξάνεται ενώ σε μεγάλες

συγκεντρώσεις υδρατμών (~4000 ppmv) η ταχύτητα μειώνεται. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν τόσο στη φωτοποικοδόμηση της φορμαλδεΐδης όσο και στη φωτοαποικοδόμηση του βενζολίου (Zhao and Yang, 2003).

4.3.2.7 Συγκέντρωση οξυγόνου

Η παρουσία του οξυγόνου παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ βοηθάει και στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος. Στην περίπτωση που η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ως μέθοδος καθαρισμού του νερού, επειδή οι ρύποι είναι οργανικοί, η παρουσία του οξυγόνου είναι απαραίτητη για την ανοργανοποίηση τους.

Όσο αναφορά την ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, αυτή αυξάνεται με την παρουσία μοριακού οξυγόνου. Η επίδραση του μοριακού οξυγόνου στην ταχύτητα της φωτοκατάλυσης συνδέεται με τη μικρή φωτοκαταλυτική ενεργότητα του ρουτηλίου σε σχέση με τον ανατάση. Μια εκδήλωση της διαφοράς στη φωτοκαταλυτική δράση των δυο κρυσταλλικών δομών του TiO_2 αποτελεί η μεγάλη ταχύτητα επανασύνδεσης ηλεκτρονίου – οπής που παρουσιάζεται στο ρουτήλιο σε σχέση με τον ανατάση. Η διαφορά αυτή στην ταχύτητα οφείλεται στη μικρότερη ικανότητα του ρουτηλίου προσρόφησης μοριακού οξυγόνου στην επιφάνεια του (Thompson and Yates, 2005).

4.2.2.8 Χημική τροποποίηση της κρυσταλλικής δομής του διοξειδίου του τιτανίου

Σκοπός της χημικής τροποποίησης του διοξειδίου του τιτανίου σε μοριακό επίπεδο είναι είτε η μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος της τιτανίας στην περιοχή του ορατού, είτε η αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των οργανικών ρύπων. Η προσθήκη μεταλλοκατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου προκαλεί αύξηση της απορρόφησης των φωτονίων και πιθανότατα αποτελεσματικότερο και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα διαχωρισμό των φορτίων (παρεμπόδιση επανασύνδεσης). Παράλληλα βοηθά τόσο στην αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης τους, όσο και στην ταχύτερη μεταφορά τους στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα να αντιδρούν αποτελεσματικότερα προς σχηματισμό δραστικών οξειδωτικών (Fox and Dulay, 1993).

4.3.2.9 Απενεργοποίηση του καταλύτη

Ένας άλλος παράγοντας ιδιαίτερα σημαντικός στους αέριους ρύπους είναι η απενεργοποίηση του καταλύτη. Κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία παρατηρείται μείωση της απόδοσης του καταλύτη και σταδιακή απενεργοποίηση του. Συχνά παρατηρείται η παραγωγή και η ισχυρή προσρόφηση ενδιάμεσων προϊόντων στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του ρύπου με αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας των επιφανειακών υδροξυλομάδων. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας ατελούς φωτοαποδόμησης του ρύπου. Συνεπώς για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα εκπλένεται η επιφάνεια του καταλύτη με νερό, με σκοπό την απομάκρυνση των ενδιάμεσων αλλά κυρίως την επαναδημιουργία των υδροξυλομάδων (Sopyan et. al., 1996).

4.3.3 Μέθοδοι Τροποποίησης της Φωτοκαταλυτικής Ενεργότητας των Ημιαγωγών

Μια σημαντική διεργασία που καθορίζει την απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι ο ρυθμός της επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων φορτίων. Η διαδικασία αυτή εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τις εγγενείς ιδιότητες του ημιαγωγού, όπως η σταθερότητα του, η απόδοση του στη φωτοκαταλυτική διαδικασία, η εκλεκτικότητα στους ρύπους και η φασματική περιοχή φωτοδιέγερσης του, καθώς επίσης, τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των σωματιδίων των φωτοκαταλυτών. Κύριος στόχος είναι η αύξηση της απόκρισης και της λειτουργίας των φωτοκαταλυτικών συστημάτων χρησιμοποιώντας φυσική ηλιακή ακτινοβολία.

Το TiO_2 αποτελεί ένα φωτοχημικά σταθερό ημιαγωγό με μικρή εκλεκτικότητα (αποικοδόμηση πλήθους ενώσεων) και σημαντική φωτοκαταλυτική απόδοση. Όμως εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού του χάσματος ($E_g \approx 3.2 \text{ eV}$) είναι φωτοενεργός μόνο στη περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας που αποτελεί μόνο το 7.82% της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας. Για το λόγο αυτό βασικός στόχος των ερευνητών μέχρι και σήμερα είναι η χρήση φωτοκαταλυτικών συστημάτων που να απορροφούν στο ορατό. Μεταξύ των μεθόδων που έχουν προταθεί για την επίτευξη αυτού του στόχου είναι :

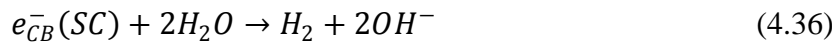
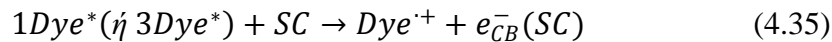
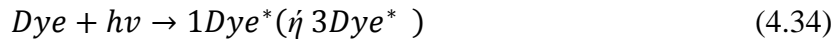
- Ευαισθητοποίηση με χρωστικές ενώσεις (Dye Sensitization)
- Ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης (Transition Metal Doping)
- Ενίσχυση με μη-μεταλλικά στοιχεία
- Εναπόθεση μετάλλου (Metal Deposition)
- Σχηματισμός σύνθετων ημιαγωγών (Composite Semiconductors)
- Προσθήκη "θυσιαζόμενων" ενώσεων (Sacrificing Agent)

Η σχετική έρευνα επικεντρώνεται στο μηχανισμό της έμμεσης τροποποίησης του ημιαγωγού μέσω φωτοευαισθητοποίησης με χρήση άλλων ημιαγωγών ή οργανικών ενώσεων που να απορροφούν στο ορατό. Κλασικό παράδειγμα τέτοιων φωτοκαταλυτικών συστημάτων είναι η χρήση οργανικών χρωστικών ως φωτοευαισθητοποιητές του TiO_2 ή επαφή δυο ημιαγωγών όπου ο άλλος ημιαγωγός πλην του TiO_2 να απορροφά στο ορατό (Bessekhouad et. al., 2006). Στην παρούσα μελέτη ο ημιαγωγός TiO_2 φωτοευαισθητοποιείται με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών, οι οποίες βρίσκονται ροφημένες στην επιφάνειά τους.

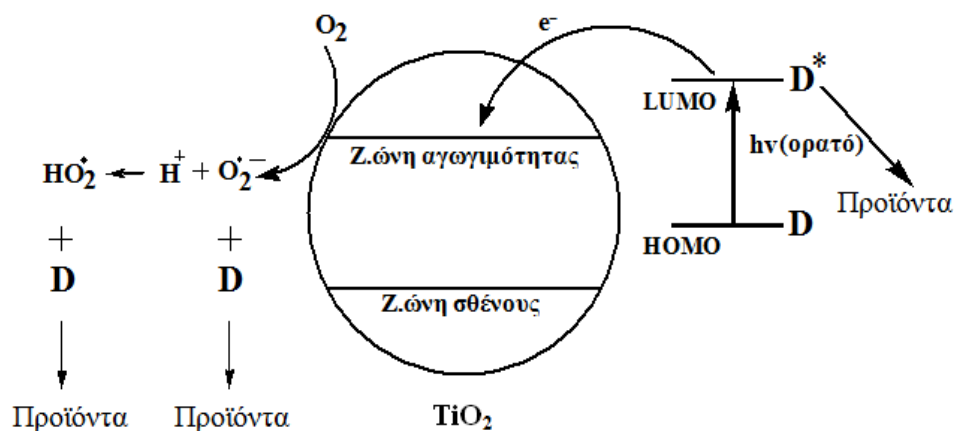
4.3.3.1 Ευαισθητοποίηση με χρωστικές ενώσεις (Dye Sensitization)

Η φωτοευαισθητοποίηση του TiO_2 , μέσω οργανικών χρωστικών ενώσεων, είναι μια κλασική μέθοδος εκμετάλλευσης της ορατής ακτινοβολίας. Ως γνωστό οι χρωστικές απορροφούν στο ορατό (μέσω των χρωμοφόρων τους χαρακτηριστικών ομάδων).

Η χρωστική αρχικά διεγείρεται από την ορατή ακτινοβολία στην απλή ή τριπλή της κατάσταση (αντίδραση 4.34) Εάν η θεμελιώδης και η διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής βρίσκονται πιο πάνω ενεργειακά από τη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού αντίστοιχα, τότε το ηλεκτρόνιο μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 οπότε και ακολουθεί μια σειρά διαδοχικών φωτοχημικών αντιδράσεων (αντιδράσεις 4.35 - 4.36). Ο συνολικός μηχανισμός διέγερσης φαίνεται στο σχήμα 4.1 και μπορεί να περιγραφεί από τις ακόλουθες αντιδράσεις :



Συνήθως, ως χρωστικές χρησιμοποιούνται οργανικές και οργανομεταλλικές ουσίες όπως αζωχρώματα, methyl red, erythrosine B, porphyrins, eosin, rhodamine, phthalocyanines, carbocyanines. Πολλές φορές, προστίθεται ένας electron relay R στο διάλυμα, έτσι ώστε να βοηθήσει την επαναφορά της χρωστικής στην αρχική της μορφή (Badr et. al., 2008).



Σχήμα 4.1 : Φωτοευαισθητοποίηση TiO_2 μέσω χρωστικών ενώσεων (Μπούρας, 2007).

4.4 ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΕ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ – ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΑ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Αν ως κριτήριο ταξινόμησης χρησιμοποιηθεί ο τρόπος ενσωμάτωσης του διοξειδίου του τιτανίου (ή κάποιου άλλου φωτοκαταλύτη), τότε τα φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά μπορούν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες:

- Σε υλικά των οποίων η επιφάνεια έχει επικαλυφθεί με διοξείδιο του τιτανίου.
- Σε υλικά στα οποία το διοξείδιο του τιτανίου έχει αντικαταστήσει μέρος του δομικού υλικού.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα δομικά υλικά στα οποία το διοξείδιο του τιτανίου (ή κάποιος άλλος φωτοκαταλυτικός υλικός) εναποτίθεται πάνω στην επιφάνειά τους, δημιουργώντας έτσι μια φωτοκαταλυτική επικάλυψη. Αυτό γίνεται δυνατό με τεχνικές εμβάπτισης (Dip Coating), περιστροφής (Spin Coating) και τεχνικές ημίτηξης (Sintering).

Η τεχνική της τεχνικής εμβάπτισης περιλαμβάνει την εμβάπτιση της επιφάνειας με υγρό που περιέχει το υλικό της επικάλυψης, στην περίπτωση μας διοξείδιο του

τιτανίου, με επακόλουθη ξήρανση. Όσο αναφορά τη τεχνική της περιστροφής έχει περισσότερο εργαστηριακή εφαρμογή και αφορά στην περιστροφή της επιφάνειας με μεγάλη ταχύτητα, ώστε η επικάλυψη να πραγματοποιηθεί ομοιόμορφα λόγω εφαρμογής της φυγόκεντρης δύναμης της περιστροφής. Τέλος, η τεχνική της ημίτηξης πραγματοποιείται με την όπτηση της επιφάνειας σε θερμοκρασίες γύρω στους 800°C, έτσι ώστε τα σωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου να επικολληθούν επάνω στην επιφάνεια λόγω ελεγχόμενης τήξης αυτών (Tobaldi and Tucci, 2008). Η μέγιστη θερμοκρασία τήξης πρέπει να ελέγχεται αυστηρά, διότι μπορεί να μειωθεί η φωτοδραστικότητα. Για παράδειγμα η γρήγορη τήξη μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό νιφάδων (Smits et. al., 2013).



Εικόνα 4.1 : Η πυραμίδα του Λούβρου αποτελεί μία από τις πιο γνωστές εφαρμογές εξωτερικής επικάλυψης με διοξείδιο του τιτανίου (Karatasios te. al., 2010).

Στη κατηγορία αυτή ανήκουν τα αυτοκαθαριζόμενα γυαλιά, πλακάκια, λάμπες φωτισμού, πετάσματα και άλλα αντίστοιχα υλικά ή προϊόντα (εικόνα 4.1). Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν έντονη φωτοκαταλυτική δράση αλλά λόγω της επιφανειακής υφής του διοξειδίου του τιτανίου, παρατηρείται ότι μετά από χρονικό διάστημα μερικών ετών μειώνεται το ποσοστό του φωτοκαταλύτη στην επιφάνεια. Στην περίπτωση του γυαλιού και γενικότερα των διάφανων επιφανειών, η επικάλυψη με φωτοκαταλύτη επιφέρει πρόσθετα οφέλη. Λόγω της υπερυδροφιλικής συμπεριφοράς το νερό δεν θολώνει την επιφάνεια του γυαλιού, ενώ, λόγω των ισχυρών διαμοριακών δεσμών υδρογόνου, το νερό παρουσιάζει αντίσταση σε αλλαγές φάσεις, περιορίζοντας έτσι σημαντικά την πιθανότητα σχηματισμού πάγου επάνω στην επιφάνεια.

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα δομικά υλικά στα οποία το διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί αντικατάστατο της πρώτης ύλης και συνήθως αντικαθιστά έως ενός ποσοστού τα υπόλοιπα υλικά (εικόνα 4.2). Το διοξείδιο του τιτανίου μπορεί να ενσωματωθεί σε μια σειρά από δομικά υλικά, όπως τσιμέντο, ασβέστη, σκυρόδεμα, άσφαλτο και άλλα, συμπεριλαμβανομένων και των χρωμάτων. 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, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο (Miyachi and Nakajima, 2000). Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι περισσότερες από χίλιες ευρεσιτεχνίες (οι περισσότερες στην Ιαπωνία) έχουν κατοχυρωθεί για φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά τέτοιου τύπου παγκοσμίως τα τελευταία χρόνια.



Εικόνα 4.2 : Η εκκλησία της Misericordia στην Ρώμη αποτελεί το πρώτο κτήριο που κατασκευάστηκε με φωτοκαταλυτικό τσιμέντο (Karatasios te. al., 2010).

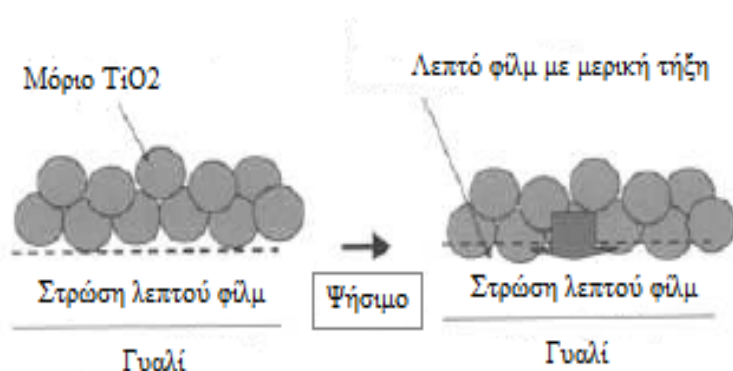
Σε υλικά όπως το τσιμέντο, υπάρχουν διαφορετικές απόψεις πάνω στο τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρά το διοξείδιο του τιτανίου. Ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν την ύπαρξη ποζολανικής αντίδρασης οφειλόμενη στο TiO_2 (Lackhoff, 2003), ενώ άλλοι διαφωνούν με αυτό. Οι περισσότεροι ερευνητές που ασχολούνται με το θέμα αυτό δίνουν περισσότερο βάρος στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες και επιδόσεις των υλικών αυτών παρά στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και για αυτό το λόγο δεν είναι ικανοποιητικές οι απόψεις, καθώς και οι εξηγήσεις της συμπεριφοράς του διοξειδίου του τιτανίου στο τσιμέντο. Τέλος, υλικά όπως τα αυτοκαθαριζόμενα επιχρίσματα

τοιχοποιίας, τα αυτοκαθαριζόμενα κονιάματα αποκατάστασης και οι φωτοκαταλυτικές πλάκες πεζοδρομίου έχουν εμφανιστεί στην παγκόσμια αγορά και ήδη απορροφώνται από τις αγορές του εξωτερικού, τα οποία συμβάλουν όχι μόνο στην προστασία του περιβάλλοντος αλλά και στην αποτελεσματική προστασία των κτηρίων της ιστορικής κληρονομιάς.

4.5 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Υπάρχουν διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται ώστε να σχηματιστεί το λεπτό υμένιο TiO_2 για την κάλυψη των επιφανειών. Αυτές οι τεχνικές ποικίλουν σημαντικά ανάλογα με τις επιφάνειες (υποστρώματα) 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 (Paparoulis et. al., 2014). Η δεύτερη κατηγορία αποτελείται από παράγοντες επίστρωσης που ενεργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες και βασίζονται στη σύνθεση των πολυμερών και ανόργανων ενώσεων.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε 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 $600-800\text{ }^\circ\text{C}$. Με τη θερμική επεξεργασία, τα στρώματα του TiO_2 είναι πορώδη και προσκολλώνται στις επιφάνειες. Στο σχήμα 4.2 απεικονίζεται η διαδικασία για τη διαμόρφωση φωτοκαταλυτικής επίστρωσης TiO_2 στο γυαλί.



Σχήμα 4.2 : Διαδικασία εφαρμογής λεπτού στρώματος TiO_2 σε γυαλί (Ohama, 2011).

Η τεχνική θερμικής επεξεργασίας με υψηλή θερμοκρασία για την κατασκευή επίστρωσης TiO_2 περιορίζεται σε ανθεκτικά στη θερμότητα υποστρώματα. Για αυτό το λόγο 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 °C έως 120 °C. Με αυτή την τεχνική, χρησιμοποιείται ένα διπλό στρώμα επικάλυψης, έτσι ώστε όταν το στρώμα του φωτοκαταλύτη επικάθεται στο πλαστικό υπόστρωμα παράλληλα να προστατεύεται το πλαστικό από τις επιπτώσεις της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης. Μπορεί να εφαρμοστεί σχεδόν σε όλους τους τύπους των υλικών του υποστρώματος όπως πλαστικά, χρώματα, μέταλλα, γυαλί και κεραμίδι. Τέλος, τα βήματα της επικάλυψης και θεραπείας (coating, curing) μπορεί να χρειαστεί να επαναληφθούν δύο φορές με αυτή την τεχνική, συνεπώς, τα οφέλη αναμένονται να αντισταθμίσουν την επιπλέον επεξεργασία (Ohama, 2011).

4.6 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΟΦΕΛΗ

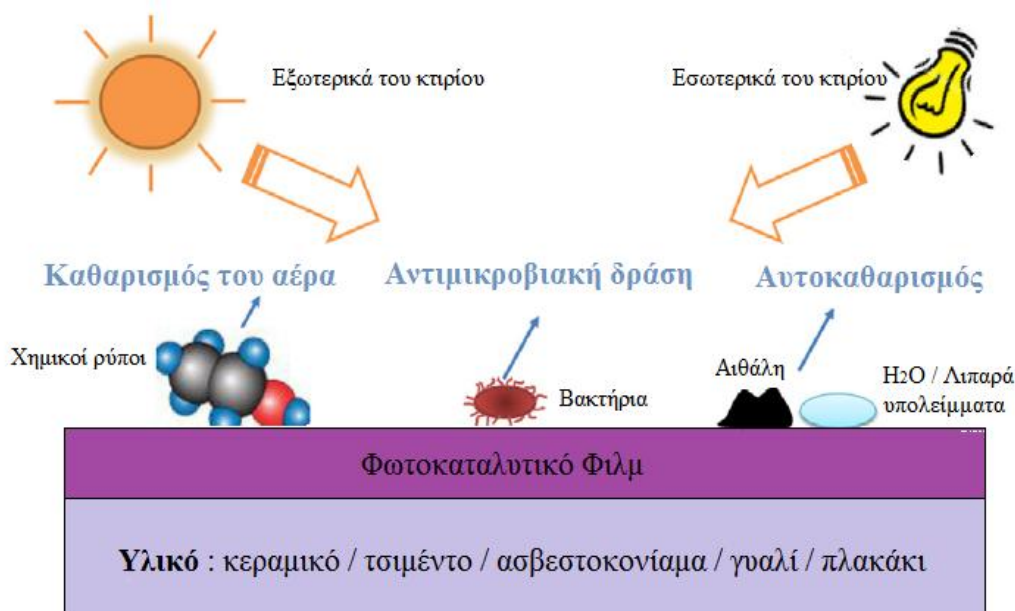
Μία σειρά από μελέτες και έρευνες έχουν αποδείξει τις φωτοκαταλυτικές δυνατότητες αυτών των υλικών (με ιδιαίτερο βάρος στη χρήση διοξειδίου του τιτανίου) στη διάσπαση των αέριων ρύπων που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι η αντικατάσταση του δομικού υλικού με φωτοκαταλύτη σε ποσοστό 5% κ.β. μπορεί να οδηγήσει σε διάσπαση ρύπων έως και 60% για 24 ώρες έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία. Για μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης παρατηρείται ολική αποδόμηση (Fujishima et. al., 1999).

Η εφαρμογή νανοκαταλυτών στο περίβλημα του κτηρίου, στα πεζοδρόμια, στους τοίχους, τ παράθυρα, και κατά μήκος των δρόμων, αποτελεί μια σημαντική και πολλά υποσχόμενη εφαρμογή, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αέριων ρύπων του ατμοσφαιρικού αέρα. Για τις εξωτερικές εφαρμογές καθαρισμού του αέρα, δεδομένου ότι το φως του ήλιου είναι μια φυσική πηγή που παρέχει φωτονική ενέργεια ως κινητήρια δύναμη έτσι ώστε να κινήσει τις χημικές αντιδράσεις, η τεχνική της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης (PCO) αποτελεί μια πράσινη και βιώσιμη τεχνολογία (Demeestere et. al., 2008). Ένα άλλο βασικό πλεονέκτημα των φωτοκαταλυτικών οικοδομικών υλικών είναι η αυτοαναγέννηση του TiO_2 παρουσία του νερό της βροχής, το οποίο μειώνει σημαντικά το κόστος συντήρησης (Chen and Poon, 2009).

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 SO_2), οι οποίες αλλοιώνουν τις ιδιότητες των τσιμεντοειδή υλικών και αποτελούν ρύπους του περιβάλλοντος. Έτσι, το TiO_2 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.

Εκτός από τον καθαρισμό του αέρα, τα φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά παρουσιάζουν και πρόσθετες λειτουργίες, όπως αντιμικροβιακή δράση, αυτοκαθαρισμός και αποστείρωση του αέρα (Ramirez et. al, 2012) . Στο σχήμα 4.3 απεικονίζονται τρεις βασικές λειτουργίες του TiO_2 , τροποποιημένων οικοδομικών υλικών υπό την επίδραση του ηλιακού φωτισμού. Για εφαρμογές καθαρισμού του

εσωτερικού αέρα, παρόμοιες λειτουργίες μπορούν να αποδειχθούν, εκτός από τη συμμετοχή πρόσθετων φώτων σε ένα δωμάτιο.



Σχήμα 4.4 : Σχηματικό διάγραμμα των τριών βασικών λειτουργιών ενός φωτοκαταλυτικού οικοδομικού υλικού (Zhong and Haghghat, 2015).

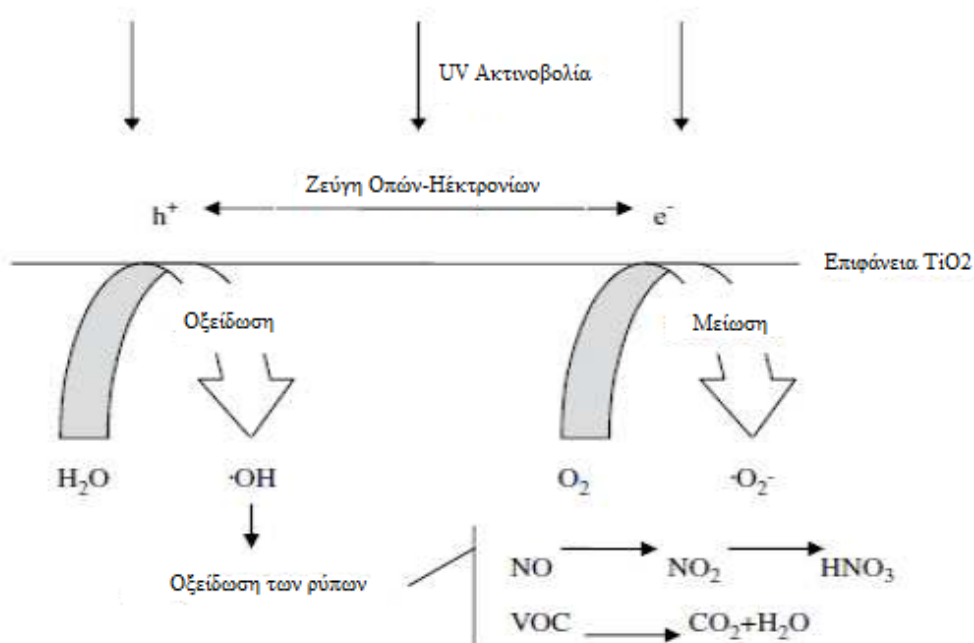
Είναι ενθαρρυντικό ότι παρόμοιες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί και σε πραγματικές συνθήκες, όχι μόνο σε εργαστηριακές. Τα τελευταία χρόνια ξεκίνησε η χρήση αυτών των υλικών και σε έργα στον ελληνικό χώρο σε ευρύτερη κλίμακα. Σε μια πόλη όπως η Αθήνα, αν χρησιμοποιηθούν φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά σε λιγότερο από το 1/4 των κεντρικών κτιριακών εγκαταστάσεων, τότε εκτιμάται ότι η ατμόσφαιρα της πόλης θα απαλλαγεί από το νέφος και τους ρύπους, ενώ τα κτήρια θα διατηρήσουν την αισθητική τους, χωρίς να συσσωρεύονται στην επιφάνειά τους ρύποι (όπως μούχλα, στερεά υπολείμματα καυσαερίων, αιθάλη και άλλα).

4.7 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 4.4. 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 TiO_2 να αντιδράσει με νερό για να δημιουργήσει την εξαιρετικά ενεργή ρίζα του υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$) που είναι επίσης ένα ισχυρό οξειδωτικό, όπως έχει αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Οι πιο πολλοί οργανικοί ρύποι μπορούν να οξειδώνονται εντελώς είτε από ρίζες υδροξυλίου είτε από τις ίδιες τις οπές προς CO_2 και H_2O (Chena and Poon, 2009).

Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το O_2 και δημιουργείται το O_2^- . Έχει επιβεβαιωθεί ότι το υπεροξειδίο O_2^- είναι σχεδόν το ίδιο αποτελεσματικό με τις οπές και τις ρίζες υδροξυλίου σε αλυσιδωτές αντιδράσεις για την κατάτμηση των οργανικών ενώσεων.



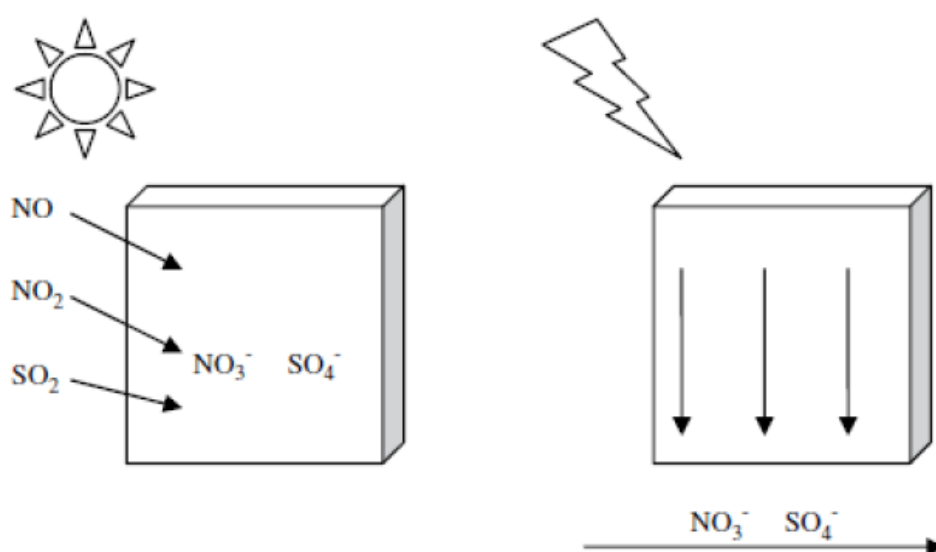
Σχήμα 4.4 : Μηχανισμός απομάκρυνσης ρύπων με φωτοκατάλυση και χρήση TiO_2 (Chena and Poon, 2009).

4.7.1 Ποιότητα Αέρα Εξωτερικού Χώρου

Η ρύπανση του εξωτερικού αέρα αποτελεί ανεπιθύμητη συνέπεια της αστικοποίησης. Πολυάριθμες μελέτες δείχνουν ότι η βραχυπρόθεσμη ή μακροπρόθεσμη έκθεση στην ατμοσφαιρική ρύπανση έχει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία. Μπορεί να βλάψει τη λειτουργία των πνευμόνων, να ερεθίσει το αναπνευστικό σύστημα ακόμη και να οδηγήσει σε καρκίνο (Ohura et. al., 2009). 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 κτήρια. Γι' αυτό το λόγο εφαρμόζεται η χρήση TiO_2

σε τροποποιημένα τσιμεντοειδή υλικά επάνω στο εξωτερικό περίβλημα των κτηρίων ή των δρόμων, σε χρώματα επιφανειών, στα τζάμια των παραθύρων, στα κεραμίδια κ.α. (Panagiotaras et. al., 2014).

Οι επιφάνειες σκυροδέματος των οδοστρωμάτων και των εξωτερικών επιφανειών των κτηρίων 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 της απομάκρυνσης των ρύπων είναι ενεργειακά ανεξάρτητη και απεικονίζεται στο σχήμα 4.5.



Σχήμα 4.5 : Απεικόνιση της απομάκρυνσης των ρύπων από τα φωτοκαταλυτικά κατασκευαστικά υλικά, σε φυσικό περιβάλλον (Chena and Poon, 2009).

Πολλές εργαστηριακές μελέτες έχουν αποδείξει την επίδραση της χρήσης φωτοκαταλυτικών οικοδομικών υλικών στην απορρύπανση του αέρα. Οι περισσότερες από αυτές έχουν εφαρμοστεί σε εργαστηριακή κλίμακα ώστε να αποκτήσουν μια θεωρητική βάση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, ενώ ορισμένες μελέτες έχουν διεξαχθεί σε πλήρη κλίμακα και ρεαλιστικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Σε αρκετές από αυτές, τα οξείδια 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.

Για παράδειγμα, οι Poon et al. (Poon and Cheung, 2007) βρήκαν μια βέλτιστη κατασκευή μίγματος που περιέχει ανακυκλωμένο γυαλί, άμμο, τσιμέντο και 10% TiO₂ και επιτυγχάνει απομάκρυνση NO 4,01 mg/hm². Σχετικά με τα VOCs οι Strini et al. (Strini et. al., 2005) 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 .

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) (Fujishima and Zhang, 2006).

Οι Ballari και Brouwers (Ballari and Brouwers, 2013) παρατήρησαν ότι η συγκέντρωση NO_x με μέσο όρο 19% μειώθηκε σε έναν δρόμο επικαλυμμένο με φωτοκαταλυτικά υλικά. Επιπλέον, οι επιδράσεις διάφορων σχεδιασμών, καθώς και λειτουργικές παράμετροι για την αποτελεσματικότητα των φωτοκαταλυτικών υλικών έχουν ερευνηθεί. 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 προσανατολισμένη στο πρότυπο ISO 22197-1:2007.

Τα αποτελέσματα της έδειξαν ότι 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 και η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου (NO) αυξάνει το ποσοστό μείωσης του έως μια οριακή τιμή πάνω από την οποία ο ρυθμός αποδόμησης μειώνεται. Επίσης 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. Επιπλέον, η υψηλή παροχή, μειώνει το χρόνο παραμονής του ρύπου στην επιφάνεια του τσιμέντου και συνεπώς μειώνεται και η υποβάθμιση του ρύπου. Ωστόσο, η χρήση λεπτών κόκκων TiO_2 είναι πιο αποτελεσματική σε σχέση με πιο χονδρόκοκκα σωματίδια, ενώ η χρήση του TiO_2 ως εναιώρημα και όχι ως σκόνη που γίνεται συνήθως, αυξάνει την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των προϊόντων σκυροδέματος (Husken et al., 2009). Τέλος, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι τραχείς επιφάνειες είναι πιο ενεργές από τις λείες επιφάνειες των προϊόντων σκυροδέματος.

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 μακροδομικά χαρακτηριστικά (πορώδες, τραχύτητα) και διαφορετική τεχνική εμπλουτισμού με TiO_2 (dip-coating και sol-gel). Το τολουόλιο επιλέχθηκε ως ο πρότυπος ρύπος για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του σε τεχνητή ροή αέρα σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ppmv) και σε υγρασία και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το πορώδες είναι μία από τις βασικές παραμέτρους που πρέπει να ελέγχονται για τη λήψη αποτελεσματικής απορρύπανσης του αέρα, με καλύτερα αποτελέσματα σε υψηλό πορώδες (Ramirez and Demeestere, 2010).

Τέλος, οι Demeestere et al. (Demeestere et al., 2008) και Dylla et al. (Ballari et al., 2011) πραγματοποίησαν μελέτες σχετικά με τις επιπτώσεις της ταχύτητας ροής αέρα και του αέρα RH (Relative Humidity, Σχετική Υγρασία). Ο αρνητικός

αντίκτυπος των κοινών ρύπων του οδοστρώματος (βρωμιά, λάδι αποπάγωσης, και πετρέλαιο) επί της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του NO_x αξιολογήθηκαν, και κατέληξαν στο ότι το πετρέλαιο έχει το μεγαλύτερο αρνητικό αντίκτυπο.

4.7.2 Ποιότητα Αέρα Εσωτερικού Χώρου

Ως κυριότεροι ρύποι των εσωτερικών χώρων είναι τα οξειδία του αζώτου, οι πτητικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (volatile organic compounds, VOCs) και τα αιωρούμενα σωματίδια (particulate matters, PM). Οι φυσικές συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό περιβάλλον είναι διαφορετικές από τις συνθήκες που επικρατούν στο εξωτερικό, από την άποψη της σύνθεσης του αερίου, την πίεση, τη θερμοκρασία. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα εσωτερικά επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης υπερβαίνουν τις συγκεντρώσεις ρύπων του εξωτερικού περιβάλλοντος. Κατά συνέπεια, ο όρος αυτός είναι σχετικός όχι μόνο σε κτήρια, αλλά επίσης σε υπόγεια γκαράζ, οχήματα, αεροσκάφη, αποθήκες κ.α.

Στις σύγχρονες κοινωνίες ο άνθρωπος περνά μεγάλες χρονικές περιόδους σε κλειστούς χώρους. Η παρατεταμένη έκθεση στους εσωτερικούς αυτούς ρύπους έχει συνδεθεί με το σύνδρομο των άρρωστων κτηρίων (Wang et. al., 2007). Η τεχνολογία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης (photocatalytic oxidation, PCO) είναι μια από τις επιλογές στη βελτίωση της ποιότητας του αέρα των εσωτερικών χώρων, διότι η PCO μπορεί να μετατρέψει τους οργανικούς ρύπους σε αβλαβή προϊόντα, όπως CO_2 και H_2O . Επιπλέον, 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 (Chena and Poon, 2009). Τέλος, δομικά υλικά που περιέχουν TiO_2 είναι η καταπολέμηση των οσμών που προέρχονται από χημικές ουσίες, και μάλιστα μικρής έντασης ακτινοβολία UV $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ είναι αρκετή για το σκοπό αυτό.

Πιο συγκεκριμένα, οι Maggos et al. (Maggos and Bartzis, 2007) μελέτησαν την απορρυπαντική αποτελεσματικότητα των χρωμάτων που περιέχουν TiO_2 σε ένα κλειστό χώρο στάθμευσης αυτοκινήτων. Ο χώρος στάθμευσης ήταν επιβαρυσμένος με τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Το πάνω μέρος του χώρου στάθμευσης αυτοκινήτων ήταν ζωγραφισμένο με ένα λευκό ακρυλικό χρώμα που περιείχε TiO_2 . Η ακτινοβολία προερχόταν από λάμπες UV που λειτουργούσαν 5 ώρες ημερησίως. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική οξείδωση των NO_x ήταν σημαντική. Η φωτοκαταλυτική μείωση των NO και NO_2 ήταν 19% και 20%, αντίστοιχα.

Οι Ichiura et al. (Ichiura et. al., 2003) κατασκεύασαν ένα φύλλο με σύνθεση TiO_2 και ζεόλιθο με μια ειδική τεχνική κατασκευής φύλλων για τοίχους (ταπετσαρίες). Οι ουσίες ρύποι που μελετήθηκαν ήταν το τολουόλιο και η φορμαλδεΐδη. Η αναλογία TiO_2 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.

4.8 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ

Η τεχνολογία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης (photocatalytic oxidation, PCO) η οποία χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του αέρα (εξωτερικού/εσωτερικού) παρουσιάζει κάποια προβλήματα όπως η απενεργοποίηση του καταλύτη, η μέτρια απόδοση της αφαίρεσης των ρύπων, και η πρόβλεψη παραγωγής υποπροϊόντων.

Συνήθως, η απενεργοποίηση του καταλύτη είναι μια σταδιακή και μη αναστρέψιμη διαδικασία απώλειας ενεργών θέσεων αυτού, που θα μπορούσε να συμβεί μέσω διαφόρων μηχανισμών, όπως η σύντηξη, η ρύπανση, η εξανθράκωση (Bartholomew, 2001), ενώ η απενεργοποίηση επιβαρύνεται κάτω από το ορατό φως. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι PCO διατάξεις καθαρισμού λειτουργούν σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, η απενεργοποίηση του καταλύτη γίνεται κυρίως με μία χημική μέθοδο, η οποία σχετίζεται με τον αριθμό και τη συγκέντρωση των ενώσεων του παρόντος, τη σχετική υγρασία, και την ακτινοβολία των πηγών UV, όπως έχει αναλυθεί στο κεφάλαιο. Ωστόσο, η έρευνα για το συσχετισμό αυτών των παραγόντων που επηρεάζουν και απενεργοποίηση δεν έχει αξιοποιηθεί πλήρως. Για παράδειγμα, Hay et al. (Hay et. al., 2010) για την αντιμετώπιση αυτού του ζητήματος, συνέστησε τη χρήση ενός προσροφητικού φίλτρου πριν την PCO διάταξη καθαρισμού αέρα, για να συλλάβει μεγάλες ενώσεις μοριακού βάρους. Οι καταλύτες των PCO φίλτρων σε υψηλά ποσοστά ροής αέρα μπορεί να υπόκειται δημιουργία νιφάδων στη στρώση του καταλύτη. Επιπλέον, μοντέλα για την πρόβλεψη της απενεργοποίηση των PCO συστημάτων καθαρισμού του αέρα, βρίσκονται σπάνια στην αντίστοιχη βιβλιογραφία. Ποσοτική μέθοδος αξιολόγησης για την απενεργοποίηση πρέπει να αναπτυχθεί, έτσι ώστε να παρέχει αξιόπιστες πληροφορίες για τον υπολογισμό της διάρκειας ζωής του καταλύτη. Η αναγέννηση του καταλύτη είναι ένα άλλο ενδιαφέρον ζήτημα μετά την απενεργοποίηση αυτού, η οποία καλύπτει τεχνολογίες που αφορούν την αναγέννηση του καταλύτη, τη συχνότητα αντικατάστασης του και το κόστος αναγέννησης του καταλύτη (Zhong and Haghghat, 2010).

Ένα άλλο ζήτημα που περιορίζει τις ευρείες εφαρμογές των PCO διατάξεων καθαρισμού του αέρα είναι η μέτρια αποτελεσματικότητα τους (Kibanova and Cervini-Silva, 2009), ειδικά όταν λειτουργούν σε ρυθμούς ροής αέρα παρόμοιους με αυτούς σε μία πραγματική εφαρμογή. Επιπλέον, η βελτίωση του ρυθμού της φωτοχημικής αντίδρασης στην επιφάνεια του καταλύτη είναι ένα κρίσιμο σημείο για την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητα. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να λυθεί με διάφορους τρόπους. Ο πρώτος είναι να επεκταθεί το φάσμα ανταποκρίνεται στις περιοχές του ορατού φωτός, έτσι ώστε να μπορούν να παγιδευτούν περισσότερα φωτόνια. Ένας άλλος τρόπος, είναι η μείωση του γρήγορου ανασυνδυασμού των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, προκειμένου να βελτιωθεί η κβαντική απόδοση των φωτονίων. Τέλος, ο προσεκτικός σχεδιασμός της διαμόρφωσης των αντιδραστών PCO, επιτρέποντας την επαρκή ενέργεια, έτσι ώστε τα φωτόνια να φθάσουν στην επιφάνεια του καταλύτη. Σε όλες αυτές τις μεθόδους χρειάζεται να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή της ρίζας υδροξυλίου (Ochiai et. al., 2011).

Είναι αναπόφευκτο να μην αντιμετωπιστεί το ζήτημα της παραγωγής υποπροϊόντων, ειδικά κάποιων παραγόμενων υποπροϊόντων, όπως η φορμαλδεΐδη, ακεταλδεΐδη, και ούτω καθεξής, τα οποία είναι τοξικά και καρκινογόνα. Επί του παρόντος, η κινητική και οι μηχανισμοί της παραγωγής του υποπροϊόντος κατά τη διάρκεια της PCO διαδικασίας, δεν είναι πλήρως κατανοητοί, αν και ορισμένες λύσεις έχουν προταθεί για την πρόβλεψη παραγωγής υποπροϊόντων ορισμένων VOCs (Mo et. al., 2009). Ως εκ τούτου, οι αξιόπιστες προσεγγίσεις για την ελαχιστοποίηση της παραγωγής υποπροϊόντων δύσκολα βρίσκονται στη σχετική βιβλιογραφία. Τέλος, το πεδίο της μοντελοποίησης και προσομοίωσης για την πρόβλεψη των ποσοτήτων των αέριων υποπροϊόντων χρειάζεται περαιτέρω ανάπτυξη (Yu et. al., 2010).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Bandara, J., Mielczarski, J.A., Kiwi, J. (1999). *Photosensitized Degradation of Azo Dyes on Fe, Ti, and Al Oxides. Mechanism of Charge Transfer during the Degradation.* Langmuir, vol. 15, pp. 7680-7687.

Badr, Y., Abd El-Wahed, M. G., Mahmoud, M. A. (2008). *Photocatalytic degradation of methyl red dye by silica nanoparticles.* Journal of Hazardous Materials, vol. 154, no. 1-3 pp. 245-253.

Ballari, M. M. and Brouwers, H. J. (2013). *Full scale demonstration of air-purifying pavement.* J Hazard Mater, pp. 254-255, pp. 406-414.

Ballari, M.M., Yu, Q.L., Brouwers, H. J. H. (2011). *Experimental study of the NO and NO₂ degradation by photocatalytically active concrete.* Catal Today, vol. 161, pp. 175-180.

Bartholomew, C. H. (2001). *Mechanisms of catalyst deactivation.* Appl. Cat A General, vol. 212, pp. 17-60.

Bessekhouad, Y., Chaoui, N., Trzpit, M., Ghazzal, N., Robert, D., Weber, J.V. (2006). *UV-vis versus visible degradation of Acid Orange II in a coupled CdS/TiO₂ semiconductors suspension.* J. Photochem.Photobiol, A: Chem, vol. 183, no. 1-2, pp. 218-224.

Bhatkhandle, D., Pangarkar, V., Beenackers, A., (2001). *Photocatalytic degradation for environmental applications - a review.* J. Chem. Technol. Biotechnol, vol.77, pp. 102-116.

Cen, J., Li, X., He, M., Zheng, S., Feng, M. (2006). *The effect of background irradiation on photocatalytic efficiencies of TiO₂ thin films.* Chemosphere, vol. 62, no. 5, pp. 810-816.

Chatterjee, D. and Dasgupta, S. (2005). *Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants.* J. Photochem. Photobiol. C, vol. 6, no. 2-3, pp. 186-205.

- Chen, J. and Poon, Cs.** (2009). *Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications*. Build Environ, vol. 41, pp. 1899-1906.
- Chena, Jun and Poon, Chi-sun** (2009). Corresponding Author Contact Information, *Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications*. Building and Environment, vol. 44, pp. 1899-1906.
- Demeestere, K., Dewulf, J., De Witte, B., Beeldens, A., Van Langenhove, H.** (2008). *Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂*. Build Environ, vol. 43, pp. 406-416.
- Epling, G.A. and Lin, C.** (2002). *Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO₂ and visible light,* Chemosphere. Chemosphere, vol. 46, no. 4, pp. 561-570.
- Fox, M. A. and Dulay, M. T.** (1993). *Heterogeneous photocatalysis*. Chem. Rev., vol. 93, no. 1, pp. 341-357.
- Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T.** (1999). *TiO₂ photocatalysis, fundamentals and applications*. BKC Inc., Tokyo.
- Fujishima, A. and Honda, K.** (1972). *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. Nature, vol. 238, no. 5358, pp 37-38.
- Fujishima, A. and Zhang, X. T.** (2006). *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*. Comptes Rendus Chimie, vol. 9 (5–6), pp. 750–760.
- Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Herrmann, J.M.** (2003). *Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., vol. 158, pp. 27-36.
- Hay, S. O., Obee, T. N., Thibaud-Erkey, C.** (2010). *The deactivation of photocatalytic based air purifiers by ambient siloxanes*. Appl Catal B Environ, vol. 99, pp. 435-441.
- Husken, G., Hunger, M., Brouwers, H. J. H.** (2009). *Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification*. Building and Environment, vol. 44, pp. 2463-2474.
- Ichiura, H., Kitaoka, T., Tanaka, H.** (2003). *Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO₂-zeolite sheet prepared using a papermaking technique*. Chemosphere, vol. 50(1), pp. 79–83.
- Kabra, K., Chaudhary, R., Sawhney, R.** (2004). *Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review*. Ind. Eng. Chem. Res., vol. 43, pp. 7683-7696.
- Karatasios, I., Katsiotis, M.S., Likodimos, V., Kontos, A.I., Papavassiliou, G., Falaras, P., Kilikoglou, V.** (2010). *Photo-induced carbonation of lime-TiO₂ mortars*. Applied catalysis B: Environmental, vol. 95, pp. 78 - 86.
- Kibanova, D., Cervini-Silva, J., Destailats, H.** (2009). *Efficiency of clay e TiO₂ nanocomposites on the photocatalytic elimination of a model hydrophobic air pollutant*. Environ Sci Technol, vol. 43, pp. 1500-1506.
- Konstantinides, G. and Ulm, F. J.** (2004). *The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling*. Cement and Concrete Research, vol. 34, pp. 67-80.

- Kormann, C., Bahnemann, D. W., Hoffmann, M. R.** (1988). *Preparation and Characterization of Quantum-Size Titanium-Dioxide*. J. Phys. Chem., vol. 92, pp. 5196-5201.
- Lackhoff, Marion, Prieto, Xavier, Nestle, Nikolaus, Dehn, Frank, Niessner, Reinhard** (2003). *Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement— influence of semiconductor type and cement ageing*. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 43, pp. 205–216.
- Langlet, M., Permpoon, S., Riassetto, D., Berthome, G., Pernot, E., Joud, J.C.** (2006). *Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol–gel derived TiO₂ films*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., vol. 181, no. 2-3, pp. 203-214.
- Linsebigler, A. L., Lu, G. Q., Yates, J. T.** (1995). *Photocatalysis on TiO₂ surfaces principles, mechanisms and selected results*. Chemical Reviews, vol. 95, pp. 735.
- Maggos, T., Bartzis, J. G., Liakou, M., Gobin, C.** (2007). *Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: a real scale study*. Journal of Hazardous Materials, pp. 668–673.
- Marmur, A.** (2004). *The Lotus Effect: Super-hydrophobicity and metastability*. Langmuir, vol. 20, pp. 3517-3519.
- Miyauchi, M., Nakajima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K.** (2000). *A Highly Hydrophilic Thin Film Under 1 μW/cm² UV Illumination*. Adv. Mater, vol. 12, pp. 1923–1927.
- Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J. J., Zhao, R.** (2009). *Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: a literature review*. Atmos Environ, vol. 43, pp. 2229-2246.
- Obbe, T. N. and Brown, R. T.** (1995). *TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications - Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene*. Environ. Sci. Technol., vol. 29, no. 5, pp. 1223-1231..
- Ochiai, T., Niitsu, Y., Kobayashi, G., Kurano, M., Serizawa, I., Horio, K. et al.** (2011). *Compact and effective photocatalytic air-purification unit by using of mercury-free excimer lamps with TiO₂ coated titanium mesh filter*. Catal Sci Technol, vol. 1, pp. 1328.
- Ohama, Yoshihiko** (2011). *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*. State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP, Dionys Van Gemert Editors.
- Ohura, T., Amagai, T., Shen, X., Li, S., Zhang, P., Zhu, L.** (2009). *Comparative study on indoor air quality in Japan and China: characteristics of residential indoor and outdoor VOCs*. Atmos Environ, vol. 43, pp. 6352-6359.
- D' Oliveira, J. C., Al-Sayyed, G., Pichat, P.** (1990). *Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in TiO₂aqueous suspensions*. Environ. Sci. Technol., vol. 24, pp. 990-996.
- Panagiotaras, D., Papoulis, D., Stathatos, E.** (2014). *Silver Modified TiO₂/Halloysite Thin Films for Decomposition of Target Pollutants*. International

Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering, vol. 8, no. 9, pp. 756-762.

Papoulis, D., Komarneni, S., Panagiotaras, D., Stathatos, E., Christoforidis, K. C., Fernández-García, M., Li, H., Shu, Yin, Sato, T., Katsuki, H. (2014). *Three-phase nanocomposites of two nanoclays and TiO₂: Synthesis, characterization and photocatalytic activities*. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 147, pp. 526-533.

Poon C. S. and Cheung E. (2007). *NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials*. Construction and Building Materials, vol. 21, pp. 1746-1753.

Ramirez, A. Maury, Demeestere, K., De Belie, N., Mantyla, T., Levanen, E. (2010). *Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential*. Building and Environment, vol. 45, pp. 832–838.

Saquib M. and Muneer M. (2003). *TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions*. Dyes and Pigments, vol. 56, no. 1, pp.37-49.

Smits, M., Chan, Ck, Tytgat, T., Craeye, B., Costarramone, N., Lacombe, S. (2013). *Photocatalytic degradation of soot deposition: self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials*. Chem Eng J, vol. 222, pp. 411-418.

Sopyan, I., Watanabe, M., Murasawa, S., Hashimoto, K., Fujishima, A. (1996). *An efficient TiO₂ thin film photocatalyst : photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation*. Chem. Lett., vol. 98, no. 1, pp. 69-70.

Stathatos, E., Papoulis, D., Panagiotaras, D. (2014). *Stabilized TiO₂ nanoparticles on clay minerals for air and water treatment*. Advanced Oxidation Technologies – Sustainable solutions for environmental treatments, Editors: M. Litter, R. Candal & J.M. Meichtry, CRC publications, ch. 18, pp. 350.

Strini, A., Cassese, S., Schiavi, L. (2005). *Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and oxylene gas photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor*. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 61, pp. 90–97.

Stylidi, M., Kondarides, D. I., Verykios, X. E. (2004). *Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions*. Appl. Catal. B: Environ. , vol. 47, pp. 189-201.

Tang, W. Z. and An, H. (1995). *UV/TiO₂ Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solution*. Chemosphere, vol. 31, pp. 4157-4170.

Thompson, T. L. and Yates, J. T. (2005). *TiO₂-based photocatalysis: surface defects, oxygen and charge transfer*. Topics in Catalysis, vol. 35, no. 3-4, pp. 197-210.

Tobaldi, D. M, Tucci, A., Camera-Roda, G., Baldi, G., Esposito, L., *Photocatalytic activity for exposed building materials*. J Eur Ceram Soc, vol. 28, pp. 264-252.

Turchi C.S. and Ollis D.F. (1990). *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack*. J. Catal., vol. 122, no. 1, pp. 178-192.

Wang, S., Ang, H. M., Tade, M. O. (2007). *Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of the art*. Environ Int, vol. 33, pp. 694-705.

Yu, Q. L., Ballari, M. M., Brouwers, H. J. H. (2010). *Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation*. Part II: kinetic study, Appl Catal B Environ, Vol. 99, pp. 58-65.

Zhao, J. and Yang, X. (2003). *Photocatalytic oxidation of indoor air purification: a literature review*. Building and Environment. vol. 38, no.1, pp. 645-654.

Zhong, L., Haghghat, F., Blondeau, P., Kozinski, J. (2010). *Modeling and physical interpretation of photocatalytic oxidation efficiency in indoor air applications*. Build Environ, vol. 45, pp. 2689-2697.

Αντωνιάδου, Μαρία (2012). PhD, *Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες/οργανικές διατάξεις*. Πάτρα.

Μπούρας, Π. Ν. (2007). *Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές*. Διδακτορική Διατριβή, Γενικό Τμήμα, Πανεπιστήμιο Πατρών.

5. ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΤΡΙΤΗΣ ΓΕΝΙΑΣ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ (Dye Sensitized Solar Cells-DSSCs)

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ηλιακή ενέργεια θεωρείται ως η πιο σημαντική ανανεώσιμη μορφή ενέργειας και είναι φιλική προς το περιβάλλον. Η τροφοδότηση της ενέργειας από τον ήλιο στη γη είναι της τάξεως του 3×10^{24} Joules/χρόνο, δηλαδή περίπου 10^4 φορές περισσότερο από την ενέργεια που καταναλώνει ολόκληρος ο παγκόσμιος πληθυσμός. Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική αποτελεί το έναυσμα για την ανάπτυξη της τεχνολογίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων, η οποία μπορεί να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα στην παραγωγή ενέργειας.

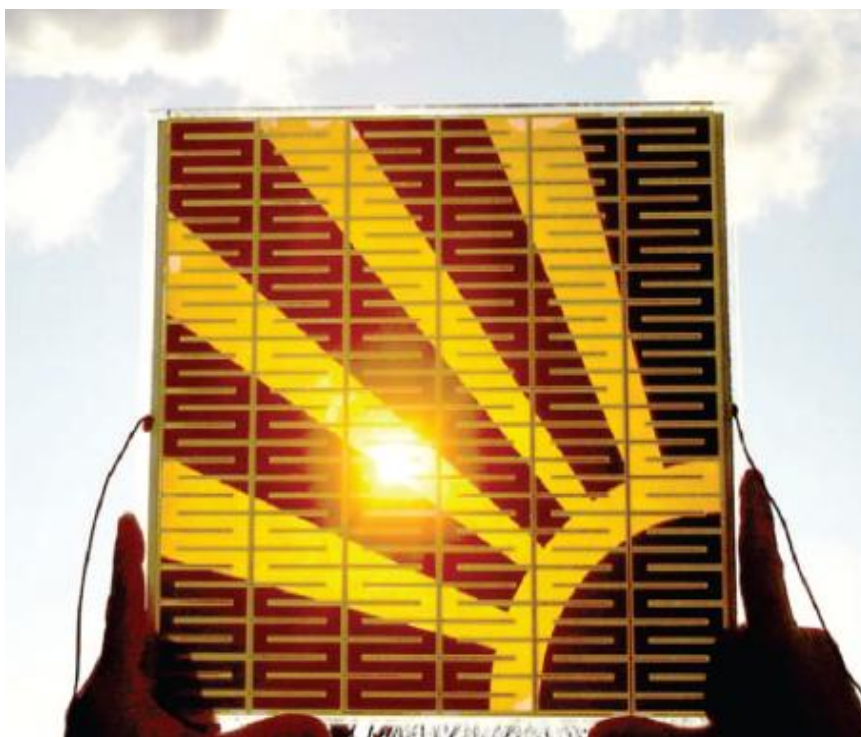
Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία βασίζονται στο διαχωρισμό φορέων στη διεπιφάνεια δύο υλικών, τα οποία έχουν διαφορετικό μηχανισμό αγωγιμότητας. Μέχρι τώρα τα πιο διαδεδομένα φωτοβολταϊκά αποτελούνται από διατάξεις επαφών στερεάς κατάστασης, συνήθως κατασκευασμένες από πυρίτιο. Η κυριαρχία των διατάξεων αυτών όμως, απειλείται πλέον από την εμφάνιση μιας τρίτης γενιάς φωτοβολταϊκών κυττάρων, που βασίζονται, μεταξύ άλλων, σε ναοκρυσταλλικά οξειδία και σε αγώγιμα πολυμερή υμένια.

Τα ναοκρυσταλλικά φωτοευαίσθητα ηλιακά κύτταρα με χρωστική είναι συνθετικές ναομηχανές που βασίζονται πάνω στις αρχές της φωτοσύνθεσης για να παράγουν ενέργεια. Χρησιμοποιούν μια οργανική χρωστική ουσία για να απορροφούν το εισερχόμενο φως και να παράγουν διεγερμένα ηλεκτρόνια. Είναι ένας συνδυασμός οργανικών και ανόργανων συστατικών, τα οποία μπορούν να παραχθούν σε χαμηλό κόστος. Καθώς η πάστα ναοκρυσταλλικών οξειδίων του τιτανίου εμβαπτίζεται σε φωτοευαίσθητη χρωστική ουσία, μετατρέπεται σε "φωτεινό σπόγγο", με επιφάνεια απορρόφησης του φωτός 1.000 φορές μεγαλύτερη του κλασικού ηλεκτροδίου του τιτανίου. Από το σύνολο της ηλιακής ενέργειας που δέχονται τα ηλιακά αυτά κύτταρα, μετατρέπουν σε ηλεκτρική ενέργεια ως και το 10%.

Οι ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (Dye sensitized solar cells-DSSCs) ως η πιο πολλά υποσχόμενη μέθοδος για τη φωτοβολταϊκή μετατροπή της ηλιακής ενέργειας, αποτελούν πόλο έλξης ενδιαφέροντος από το έτος 1991 που ο Grätzel και οι συνεργάτες του τις παρουσίασαν για πρώτη φορά (Tian et. al., 2008).

Τα πρώτα βήματα της φωτο-ευαίσθητοποίησης πραγματοποιήθηκαν τον 19ο αιώνα καθώς η φωτογραφική μηχανή ερχόταν στο προσκήνιο. Το 1873 ο Vogel στο Βερολίνο, συσχέτισε το φωτογραφικό φιλμ με φωτο-ευαίσθητους ημιαγωγούς (J. Moser, 1887). Από το 1968, μετά την ανακάλυψη της ευαίσθητοποίησης ημιαγωγικών ηλεκτροδίων από χρωστικές με την ταυτόχρονη παραγωγή φωτορεύματος, οι χρωστικές άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε ηλεκτροχημικά κελιά μετατροπής της φωτεινής ενέργειας (Namba and Hishiki, 1965). Οι έρευνες επικεντρώθηκαν στην χρήση της φωτοευαίσθητοποίησης σε φωτοβολταϊκές διατάξεις. Οι πρώτες διατάξεις έδειξαν απόδοση περίπου 0,5% και για αρκετά χρόνια οι συνεχόμενες έρευνες από διάφορα εργαστήρια αύξαναν το ποσοστό της απόδοσης, ωστόσο, παρέμενε σε χαμηλά επίπεδα (Hauffe et. al., 1970).

Τα πρώτα ενθαρρυντικά αποτελέσματα ξεκίνησαν στις αρχές του 1990 από τον Michael Grätzel στο εργαστήριο του, στο Πολυτεχνείο της Λωζάνης (EPFL), στην Ελβετία (Desilvestro et. al., 1985). Ο καθηγητής Grätzel βασισμένος στον επιτυχή συνδυασμό των νανοδομημένων ηλεκτροδίων και της αποδοτικής χρωστικής κατάφερε να αναπτύξει ηλιακό κύτταρο με απόδοση 7% το 1991 (O'Regan & Gratzel) και αργότερα το 1993 με απόδοση 10%. Τα ηλιακά αυτά κύτταρα έγιναν γρήγορα γνωστά με τη διεθνή επωνυμία "Grätzel Cell" ή DSSC, Dye Sensitized Solar Cell (Φωτοευαίσθητης Χρωστικής Ηλιακό Κύτταρο) όπως φαίνεται στην εικόνα 5.1 (Green1 et. al., 2005).



Εικόνα 5.1 : Dye-sensitized Grätzel Cell (Green1 et. al., 2005).

Ο Michael Grätzel και η ομάδα του, τον Αύγουστο του 2006, ανακοίνωσαν τα αποτελέσματα των ερευνών τους. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν ως καταλύτη ένα νέο υγρό ιόντων, το EMIB(CN)₄ ή (1-αιθυλο-3 μεθυλιμιδαζόλιο τετρακυανοβοράτιο), που δίνει σταθερή ενεργειακή απόδοση. Βεβαίως τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου έχουν διπλάσια απόδοση, αλλά τα DSSC με EMIB(CN)₄ κερδίζουν την απόσταση με το να συλλέγουν ενέργεια πολύ νωρίτερα το πρωί και πολύ αργότερα το απόγευμα, καθώς και με το να έχουν την ίδια απόδοση είτε στους 65 °C είτε στους 25 °C, ενώ τα στοιχεία πυριτίου χάνουν ως και το 20% της απόδοσής τους. Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιείται μια αλματώδη ανάπτυξη των φωτοευαίσθητων ηλιακών κυττάρων σε πολλά εργαστήρια και από πολλές ερευνητικές ομάδες ώστε να επιτύχουν καλύτερες αποδόσεις (O' Regan and Grätzel, 1991).

Οι ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες αποτελούνται από έναν ημιαγωγό ευαισθητοποιημένο με κατάλληλη χρωστική (άνοδος), από ένα αντιηλεκτρόδιο (κάθοδος) και από έναν ηλεκτρολύτη σε ένα φωτοηλεκτροχημικό σύστημα. Όπως έχει αναφερθεί ανήκουν στην κατηγορία των φωτοβολταϊκών λεπτού υμενίου. Οι φωτοευαισθητοποιητές κατέχουν σημαντικό ρόλο στη βελτίωση της απόδοσης των DSSCs και ως επί το πλείστον έχουν μελετηθεί εκτενώς από ερευνητές σε όλο την κόσμο. Τα κλασσικά σύμπλοκα ρουθηνίου όπως οι *cisdi(thiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II)*, ή αλλιώς N3 ή N719, ανάλογα με τον αριθμό πρωτονίων που περιέχουν, τέσσερα ή δύο, έχουν επιδείξει αξιοσημείωτες τιμές ρεύματος βραχυκύκλωσης, ευρύ φάσμα απορρόφησης, απόδοση της τάξεως 10% και υψηλή σταθερότητα (Matsumura and Matsudaira, 1980).

Τα τελευταία χρόνια οι έρευνες επικεντρώνονται στην αντικατάσταση των χρωστικών με μεταλλικά σύμπλοκα από άλλες οργανικές (όπως οι coumarin-, merocyanine-, indoline-, polyene-, hemicyanine-, triphenylamine- και fluorene-). Αυτό οφείλεται σε μια σειρά πλεονεκτημάτων, όπως η πολυμορφία των μοριακών δομών, ο υψηλός μοριακός συντελεστής εξασθένισης, η απλή σύνθεση, το χαμηλό κόστος αλλά και για περιβαλλοντικούς λόγους. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι οι κυψελίδες με στερεό ηλεκτρολύτη και ευαισθητοποίηση σε οργανικές χρωστικές είναι πιο αποδοτικές από αυτές που χρησιμοποιούν σύμπλοκα ρουθηνίου. Το γεγονός αυτό κάνει τα DSSCs περισσότερο ανταγωνίσιμα και πολλά υποσχόμενα για εκτενέστερη μελέτη ώστε κάποια στιγμή να κυκλοφορήσουν και στο εμπόριο (Tian et. al., 2008).

Ωστόσο η ευαισθητοποίηση με μια μόνο χρωστική είναι περιορισμένη, καθώς το φάσμα απορρόφησης καλύπτει μόνο κατά ένα μέρος το ηλιακό φάσμα εκπομπής. Η ευαισθητοποίηση από κοινού (Co-sensitization) από χρωστικές με διαφορετική φασματική απόκριση, αποδείχθηκε ως ένας πολύ σημαντικός τρόπος βελτίωσης της απόδοσης μιας κυψελίδας, καθώς επιτυγχάνεται ευρεία απορρόφηση σε όλη την περιοχή του ορατού, αλλά και του εγγύς υπεριώθρου (Sekar and Gehlot, 2010).

5.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΙΑΣ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ

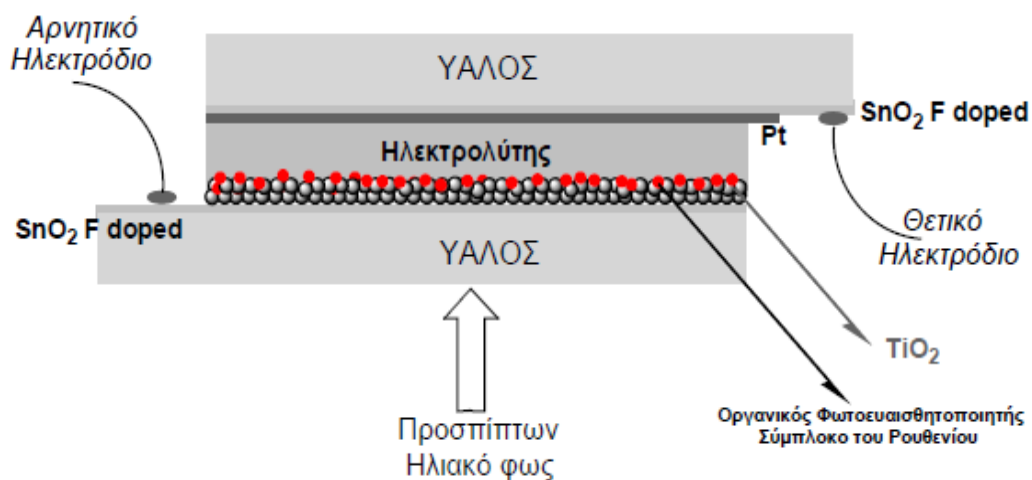
Η ιδέα της ευαισθητοποίησης του ημιαγωγού μιας φωτοηλεκτροχημικής ηλιακής κυψελίδας προέκυψε από την ανάγκη να παρασκευαστεί μια κυψελίδα, η οποία θα είναι χημικά σταθερή υπό συνεχή φωτισμό και θα απορροφά στην ορατή περιοχή του φάσματος. Πολλά οξείδια μετάλλων ικανοποιούν την πρώτη απαίτηση, όμως τα περισσότερα απορροφούν στην υπεριώδη περιοχή. Η επέκταση του φάσματος απορρόφησης αυτών των ημιαγωγών πραγματοποιείται κατά τη διαδικασία της ευαισθητοποίησής τους (Σταθάτος και Λιανός, 2002).

Η δομή μίας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα και αποτελείται από τα εξής μέρη (σχήμα 5.1)(Labat and Le Bahers, 2011):

- Ένα διαφανές αγωγίμο υπόστρωμα, όπου στην αγωγίμη επιφάνεια του γίνεται η απόθεση ενός λεπτού υμενίου ημιαγωγού, το οποίο αποτελείται συνήθως από

νανοσωματίδια ZnO, TiO₂, SnO₂, Nb₂O₅, In₂O₃ κ.α. Το υμένιο διαδραματίζει το ρόλο της ανόδου.

- Στην επιφάνεια του υμενίου προσροφάτε χημικά κατάλληλος ευαισθητοποιητής, οπότε και σχηματίζεται ένα μονομοριακό στρώμα. Τα μόρια του ευαισθητοποιητή απορροφούν στην περιοχή του ορατού φάσματος.
- Ένα δεύτερο διαφανές αγώγιμο υπόστρωμα, όπου στην αγώγιμη επιφάνεια γίνεται η απόθεση ενός λεπτού στρώματος καταλύτη, συνήθως λευκόχρυσου, και διαδραματίζει το ρόλο της καθόδου.
- Μεταξύ του ηλεκτροδίου και του αντιηλεκτροδίου παρεμβάλλεται ηλεκτρολύτης (στερεός, υγρός ή gel), ο οποίος περιέχει ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος (Agrell, 2003).



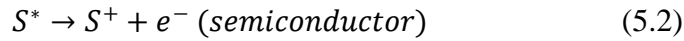
Σχήμα 5.1 : Εγκάρσια τομή μίας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας (Σταθάτος και Λιανός, 2002).

Ο μηχανισμός λειτουργίας μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας μπορεί να αναλυθεί στα επιμέρους ακόλουθα στάδια (σχήμα 5.1)(Halme, 2000):

- Φως με συχνότητες στο ορατό ή εγγύς υπέρυθρο προσπίπτει σε μια κυψελίδα. Η ακτινοβολία που προσπίπτει στην κυψελίδα απορροφάται από τα μόρια του ευαισθητοποιητή έχοντας σαν αποτέλεσμα τη διέγερσή τους. Ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης είναι της τάξεως νανοδευτερολέπτων.



- Η διέγερση των μορίων της χρωστικής έχει ως αποτέλεσμα την έκχυση ενός ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού με την ταυτόχρονη οξείδωσή της. Η διαδικασία της έκχυσης των ηλεκτρονίων είναι μερικές τάξεις μεγέθους πιο γρήγορη από το χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης της χρωστικής, με αποτέλεσμα η πιθανότητα επανασύνδεσης να είναι πολύ μικρή.



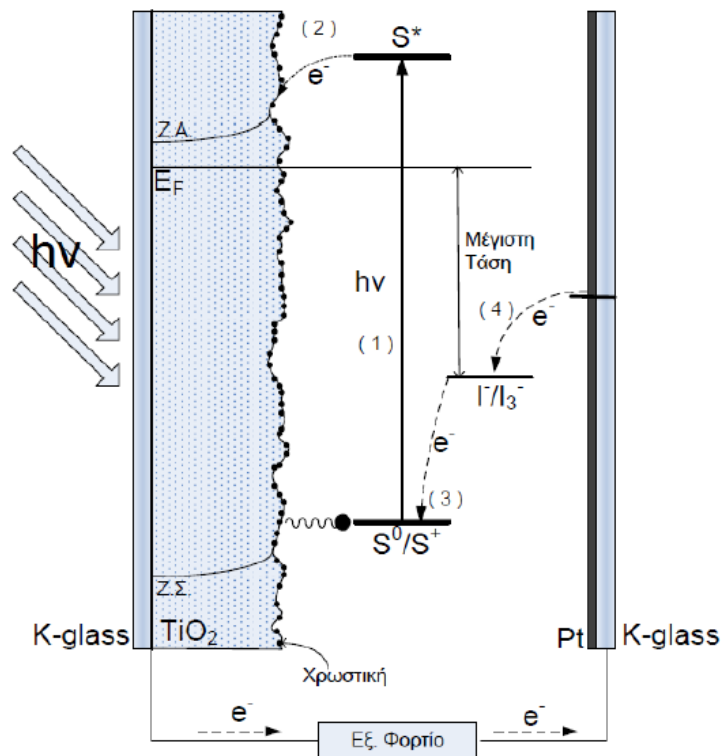
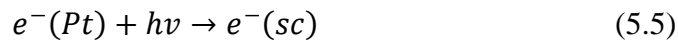
- Η χρωστική αναγεννάται όταν αντιδρά με τα ιόντα τριωδίου του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη και επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση.



- Στο αντιηλεκτρόδιο πραγματοποιείται η αναγωγή των ιόντων τριωδίου μέσω των ηλεκτρονίων από το εξωτερικό κύκλωμα.



- Η συνολική διαδικασία που πραγματοποιείται σε μια ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η λειτουργία της κυψελίδας είναι πλήρως ανανεώσιμη από την φύση της, αφού καμία χημική ουσία δεν καταναλώνεται ή παράγεται κατά τη διαδικασία αυτή (Arakawa and Hara, 2003).



Σχήμα 5.1 : Βασικές διεργασίες κατά τη διάρκεια λειτουργίας μιας ευαισθητοποιημένης κυψελίδας : (1) απορρόφηση φωτός, (2) έκχυση ηλεκτρονίων, (3) αναγέννηση χρωστικής, (4) αναγωγή τριωδίου (Rigollot, 1893).

Η διαφορά δυναμικού οφείλεται στη διαφορά μεταξύ της ενέργειας Fermi του ηλεκτρονίου στον ημιαγωγό και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη. Συνολικά, μπορούμε να πούμε ότι η συσκευή παράγει ρεύμα όταν φωτιστεί χωρίς να συμβαίνουν μόνιμες χημικές μετατροπές στο εσωτερικό της.

Η αρχή λειτουργίας των φωτοβολταϊκών αυτών παρουσιάζει σημαντικές διαφορές σε σχέση με την αντίστοιχη των φωτοβολταϊκών επαφής p-n. Οι κυριότερη διαφορά συνίσταται στο γεγονός ότι στα φωτοβολταϊκά των φωτοευαίσθητων κυττάρων με χρωστική ουσία υπάρχει διαχωρισμός των δύο λειτουργιών, της απορρόφησης του φωτός και της μεταφοράς των φορτίων, σε αντίθεση με τα κλασικά φωτοβολταϊκά στα οποία οι δύο αυτές λειτουργίες γίνονται στο ίδιο υλικό.

Επίσης, στα DSSC η απορρόφηση του φωτός γίνεται από τα μόρια της χρωστικής ουσίας ενώ η μεταφορά των φορτίων γίνεται μέσα στον ημιαγωγό (ηλεκτρόνια) και στον ηλεκτρολύτη (οπές). Δεύτερον, ο διαχωρισμός των φορτίων (ηλεκτρόνια – οπές) δεν οφείλεται στην ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου όπως συμβαίνει στην επαφή p-n με τα ηλεκτρόνια να κινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας και οι οπές στη ζώνη σθένους. Τέλος, στα φωτοβολταϊκά επαφής p-n τα φορτία, οι οπές και τα ηλεκτρόνια, μεταφέρονται στο ίδιο υλικό, αυξάνοντας τις πιθανότητες για επανασύνδεση, ενώ στα DSSC τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω του πορώδους ημιαγωγού, ενώ οι οπές μέσω του ηλεκτρολύτη. Έτσι, επανασύνδεση μπορεί να έχουμε μόνο στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη. Αυτό σημαίνει ότι οι απαιτήσεις που έχουμε για έναν πολύ καθαρό, χωρίς προσμίξεις και ατέλειες ημιαγωγό μετριάζονται.

5.3 ΥΛΙΚΑ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΜΙΑΣ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ

Η καλύτερη λειτουργία μίας φωτοευαίσθητης ηλιακής κυψελίδας, βασίζεται στον καλύτερο δυνατό συνδυασμό των υλικών – συστατικών του. Στην ανάπτυξη των υλικών σημαντικό ρόλο παίζουν οι ιδιότητες των πρωτογενών συστατικών, όπως η μορφολογία και οι επιφανειακές ιδιότητες του ημιαγωγού καθώς και στην χημική σύσταση του ηλεκτρολύτη. Συνεχώς καινούριες έρευνες και μελέτες παρουσιάζουν νέα εναλλακτικά υλικά και μεθόδους παρασκευής των συστατικών, όπως του ηλεκτρολύτη ή πλαστικών υποστρωμάτων (Stathatos et. al., 2012).

Τα συνήθη φωτοευαίσθητα ηλιακά στοιχεία αποτελούνται από ένα αγωγίμο γυαλί ως υπόστρωμα για να επιτυγχάνεται ηλεκτρική επαφή με το εξωτερικό κύκλωμα, ένα νανοδομημένο ημιαγωγό με προσροφημένη οργανική χρωστική ουσία ως φωτοευαίσθητοποιητής, ένα στρώμα ηλεκτρολύτη και ένα δεύτερο αγωγίμο γυαλί ως αντιηλεκτρόδιο για να κλείνει το κύκλωμα, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη ενότητα.

5.3.1 Υποστρώματα

Τα υποστρώματα ενός φωτοευαισθητοποιημένου φωτοβολταϊκού είναι δύο αγωγίμες επιφάνειες, τέτοιες ώστε να περικλείουν στο εσωτερικό τους τα διάφορα στρώματα του φωτοβολταϊκού και να επιτυγχάνεται ηλεκτρική επαφή με το εξωτερικό κύκλωμα. Το ένα υπόστρωμα είναι το ηλεκτρόδιο, η πάνω επιφάνεια που προσανατολίζεται στον ήλιο και το άλλο το αντιηλεκτρόδιο, η κάτω επιφάνεια. Μπορεί να είναι άκαμπτα ή εύκαμπτα και θα πρέπει να πληρούν τις ακόλουθες προδιαγραφές :

- Να έχουν μικρό πάχος, έτσι ώστε να μην απορροφάται μεγάλο μέρος της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας.
- Να έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ώστε η αντίσταση στην μεταφορά των φορέων να είναι μικρή.
- Να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς η διαδικασία για την παρασκευή του ηλεκτροδίου και του αντιηλεκτροδίου απαιτείται θέρμανση της τάξεως των 400 °C - 450 °C (Kashiwa et. al., 2008).
- Το ηλεκτρόδιο, το οποίο παίζει το ρόλο της ανόδου, θα πρέπει να είναι διαφανές στην περιοχή του ορατού φάσματος, ώστε να περνά ανεπηρέαστη η προσπίπτουσα ακτινοβολία (Dej and Tran, 2007).
- Το αντιηλεκτρόδιο είναι ένα αγωγίμο πλακίδιο, στο οποίο γίνεται εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος κυρίως λευκόχρυσου, ώστε να παίζει τον ρόλο της καθόδου. Για την διευκόλυνση της κίνησης των ηλεκτρονίων, θα πρέπει να έχει διαφορετικό έργο εξόδου από το ηλεκτρόδιο. Το αντιηλεκτρόδιο δεν χρειάζεται να είναι διαφανές. Αντίθετα ένα αδιαφανές αντιηλεκτρόδιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καθρέφτης στον οποίο θα ανακλάται η ηλιακή ακτινοβολία που δεν απορροφήθηκε από τον ευαισθητοποιητή. Το αντιηλεκτρόδιο θα πρέπει επιπλέον να έχει μεγάλη ενεργό επιφάνεια, να είναι πορώδες ώστε να υπάρχουν πολλές καταλυτικά ενεργές περιοχές.
- Θα πρέπει η μεταφορά των ηλεκτρονίων από το υμένιο στο υπόστρωμα να είναι δυνατή ενεργειακά (Συρροκόστας, 2007).
- Θα πρέπει να μπορούν να γίνουν εύκολα οι ηλεκτρικές επαφές με το εξωτερικό κύκλωμα.
- Να έχουν χαμηλό κόστος.

5.3.1.1 Άκαμπτα υποστρώματα

Τα άκαμπτα υποστρώματα είναι αγωγίμες γυάλινες επιφάνειες στη μια πλευρά των οποίων έχει γίνει απόθεση κάποιου κατάλληλου διάφανου αγωγίμου οξειδίου (Transparent Conducting Oxide, TCO). Τα πιο διαδεδομένα αγωγίμα γυαλιά είναι με ITO, εναπόθεση οξειδίου του ινδίου με προσμίξεις κασσιτέρου ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) και με FTO, εναπόθεση διοξειδίου του κασσιτέρου με προσμίξεις ιόντων φθορίου ($\text{SnO}_2:\text{F}$). Στο εμπόριο είναι γνωστά ως K-glass. Τα γυαλιά στα οποία έχει γίνει απόθεση οξειδίου του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου φαίνεται να προτιμώνται μιας και είναι φθηνότερα, χημικά σταθερότερα και με μικρότερη αντίσταση (Halme, 2002).

Τα γυάλινα υποστρώματα, που περιγράψαμε παραπάνω χαρακτηρίζονται από καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, δηλαδή έχουν αντίσταση της τάξης των 10Ω – 15Ω ανά τετραγωνικό και καλή διαπερατότητα που φθάνει το 80% – 85% στην περιοχή

του ορατού φάσματος (Onoda et. al., 2009). Η αγωγιμότητα και η διαπερατότητα λειτουργούν αντιστρόφως ανάλογα, όσο επιτυγχάνεται υψηλότερη αγωγιμότητα, μειώνεται η διαπερατότητα του πλακιδίου (Dej and Tran, 2007).

Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα των γυάλινων υποστρωμάτων είναι ότι είναι άκαμπτα και εύθραυστα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλης κλίμακας διατάξεις. Ένα δεύτερο μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος των δύο υποστρωμάτων που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή της κυψελίδας και το οποίο αγγίζει το 60% του ολικού κόστους του ευαισθητοποιημένου ηλεκτροχημικού κελιού (Onoda and Ngamsinlapasathian, 2007).

Ένα τρίτο διαφανές αγώγιμο οξείδιο, το οποίο αποτίθεται σε γυάλινα υποστρώματα, είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου με διάφορες προσμίξεις ZnO, όπως Al και Ag. Τα γυάλινα αυτά υποστρώματα δεν χρησιμοποιούνται μαζικά, όπως τα άλλα δύο που περιγράψαμε παραπάνω, αφού η τεχνολογία τους βρίσκεται ακόμη σε εξέλιξη (Beyer et.al., 2007).

Η απόθεση των οξειδίων πάνω στην επιφάνεια των γυάλινων υποστρωμάτων γίνεται με διάφορες τεχνικές, όπως επιμετάλλωση (sputtering), απόθεση sol – gel, χημική εξάχνωση ατμών (chemical vapor deposition), spray coating και spray pyrolysis (Granqvist, 2007).

5.3.1.2 Εύκαμπτα υποστρώματα

Τα εύκαμπτα υποστρώματα μπορούν να αντικαταστήσουν τα γυάλινα αφού πλεονεκτούν ως προς την ανθεκτικότητα τους σε θραύση, ευκαμψία, μειωμένο κόστος και επίσης είναι ελαφρύτερα και εύκολα στον τρόπο παρασκευής. Τα εύκαμπτα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται είναι πολυμερή υμένα όπως ITO – PET υμένα δηλ. polyethylene terephthalate, πάνω στα οποία έχει γίνει απόθεση οξειδίου του ινδίου με προσμίξεις κασσιτέρου (εικόνα 5.2). Επίσης χρησιμοποιούνται υμένα polyethylene naphthalate (PEN/ITO). Η χρήση τέτοιων υμενίων επιβάλλει η παρασκευή των ηλεκτροδίων να γίνεται σε θερμοκρασίες που δεν θα υπερβαίνουν τους 150 °C. Πάνω από την θερμοκρασία αυτή το πολυμερές υφίσταται θερμική κατάπτωση (thermal degradation) και μειώνεται η διαπερατότητά του (Li et. al., 2008).

Τα εύκαμπτα υποστρώματα που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι τώρα δεν έχουν επιτύχει ικανοποιητική απόδοση, λόγω της μη αντοχής τους σε υψηλές θερμοκρασίες όπτησης κατά την διάρκεια της παρασκευής τους (Sommeling and Späth, 2000). Ως αποτέλεσμα, μειώνεται η αγωγιμότητα, δεν επιτυγχάνεται καλή προσρόφηση της χρωστικής και καλή ηλεκτρική επαφή μεταξύ του ημιαγωγού, δεν είναι δυνατή η καύση των οργανικών ουσιών που χρησιμοποιούνται και τέλος έχουμε αύξηση της αντίστασης στην μεταφορά φορέων λόγω της κακής πρόσφυση με την επιφάνεια του υποστρώματος (Longo et. al., 2003). Τέλος, Τα πολυμερή είναι συνήθως διαπερατά από το οξυγόνο και από την υγρασία του περιβάλλοντος.

Κατά καιρούς έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες για τη βελτίωση της απόδοσης των κυψελίδων με την εκτενέστερη μελέτη των υποστρωμάτων και τον πειραματισμό στην επιλογή των υλικών με ενθαρρυντικά μέχρι στιγμής αποτελέσματα. Ανεξαρτήτως της επιλογής του τρόπου, η βελτίωση των εύκαμπτων υποστρωμάτων είναι κάτι που πρέπει να μελετηθεί εκτενέστερα στο μέλλον, καθώς πλεονεκτήματα όπως μηδαμινή ευθραυστότητα, ευκολία στην παρασκευή και ελάχιστο κόστος, τα καθιστούν ως τα πλέον κατάλληλα υλικά για να καλύψουν τις ανάγκες ενδεχόμενης

μαζικής παραγωγής. Τα κύτταρα αυτά, εκτός από την πρακτικότητα και την οικονομία χώρου που προσφέρουν, μπορούν να ενταχθούν σε αρχιτεκτονικές εφαρμογές με ιδιαίτερα αισθητικά αποτελέσματα.



Εικόνα 5.2 : Εύκαμπτη φωτοευαίσθητη ηλιακή κυψελίδα (Sommeling and Späth, 2000).

5.3.2 Υμένιο Ημιαγωγού

Ο ημιαγωγός είναι ένα υμένιο διαστάσεων 10 nm - 25 nm με μεγάλο ενεργειακό χάσμα ($>3\text{eV}$), το οποίο τοποθετείται στο αγώγιμο πλακίδιο που προσανατολίζεται στην φωτεινή πηγή. Μετά την εναπόθεση του ημιαγωγού σε νανοδιάστατα στρώματα, θερμαίνεται με αργούς ρυθμούς σε υψηλές θερμοκρασίες (300°C - 550°C), ώστε να αποκτήσει καλή ηλεκτρική επικοινωνία και να σχηματιστεί ένα τρισδιάστατο δίκτυο με αλληλοσυνδεόμενους πόρους (Arakawa and Hara, 2003). Με αποτέλεσμα, να δημιουργείται πολύπλοκη μορφολογία, υψηλός παράγοντας ταχύτητας και πολύ μεγάλο ανάπτυγμα επιφάνειας.

Οι ιδιότητες αυτές το καθιστούν ιδανικό υπόστρωμα για την απορρόφηση της χρωστικής, για την μεταφορά του ηλεκτρικού ρεύματος και για την συσσώρευση φωτεινών ακτινών ώστε να εγκλωβίζονται και να δημιουργούνται εσωτερικά ανακλάσεις και σκεδάσεις. Επιπλέον, το υμένιο του ημιαγωγού δεν χρησιμεύει μόνο ως υπόστρωμα πάνω στο οποίο προσροφώντας τα μόρια της χρωστικής, αλλά χρησιμεύει επίσης για τη συλλογή φορέων (ηλεκτρονίων) και την αγωγή τους.

Προϋπόθεση για την επιλογή του ημιαγωγού αποτελεί η σχετική θέση των ενεργειακών επιπέδων κατά την επαφή του ημιαγωγού με την χρωστική. Απαιτείται η θέση του άκρου της ζώνης αγωγιμότητας να επιτρέπει την έγχυση των ηλεκτρονίων από τη διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής. Τα ημιαγωγικά υμένια για φωτοευαίσθητες εφαρμογές πρέπει να έχουν μεγάλες πορώδες και μεγάλη εσωτερική επιφάνεια ώστε να μπορούν να προσροφηθούν περισσότερα μόρια χρωστικής

(Arakawa and Hara, 2003). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να απορροφάται μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την απόδοση της κυψελίδας. Επίσης, όσο αυξάνεται το πορώδες αυξάνεται και η ποσότητα του ηλεκτρολύτη που έρχεται σε επαφή με το υμένιο για την πιο αποτελεσματική αναγωγή της χρωστικής.

Το μέγεθος των σωματιδίων είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη βελτίωση της απόδοσης της κυψελίδας. Πρέπει να είναι κατάλληλο ώστε το υμένιο που θα προκύψει να είναι διαφανές, για να μην απορροφά μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (Cutillo, 2007). Επίσης για να είναι πορώδες το υμένιο το μέγεθος των σωματιδίων θα πρέπει να είναι μικρό, αν και μεγαλύτερα σωματίδια θα σκέδαζαν το φως πιο αποτελεσματικά.

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας και η ηλεκτρική επικοινωνία μεταξύ των νανοσωματιδίων είναι άλλοι δύο παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την τιμή της ολικής απόδοσης μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική από το ευαισθητοποιημένο κύτταρο. Όσον αφορά το πάχος του υμενίου, όσο παχύτερο είναι, τόσο μεγαλύτερη η οπτική του πυκνότητα. Παράλληλα όμως, γίνεται πιο δύσκολη η διαδρομή του ηλεκτρονίου προς το αγωγίμο πλακίδιο (δημιουργία ρεύματος σκότους και ταυτόχρονη μείωση του φωτορεύματος) και αυξάνονται οι εσωτερικές αντιστάσεις με αποτέλεσμα την δημιουργία φραγμάτων δυναμικού. Επομένως, το πάχος του πρέπει να είναι μικρότερο από το μήκος διάχυσης των ηλεκτρονίων L_n (περίπου 10-20 μm), ώστε να έχουμε μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση κατά την μεταφορά φορέων, αλλά και μικρότερη πιθανότητα για επανασύνδεση των ηλεκτρονίων. Αν και ένα υμένιο με μεγάλο πάχος απορροφά μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, λόγω των προηγούμενων μειονεκτημάτων του δε συνηθίζεται να χρησιμοποιείται.

Η καλή ηλεκτρική επαφή μεταξύ των σωματιδίων, διευκολύνει τα ηλεκτρόνια να μεταφερθούν και να συλλεχθούν στο ηλεκτρόδιο. Η επαφή αυτή επιτυγχάνεται κατά την διαδικασία της ανόπτησης. Τέλος, σημαντικό ρόλο παίζει η καλή προσκόλληση του υμενίου πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος (Tolvanen, 2003).

Διάφορα οξειδία ημιαγωγών, όπως TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , In_2O_3 , SrTiO_3 και NiO χρησιμοποιούνται σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με τη μορφή λεπτών υμενίων. Το πιο διαδεδομένο υμένιο ημιαγωγού που χρησιμοποιείται στην ανάπτυξη ημιαγωγίων υμενίων για φωτο-ευαίσθητα ηλιακά κύτταρα είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), το οποίο έχει τα βέλτιστα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά. Έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί και σε άλλα υλικά με μεγάλο ενεργειακό χάσμα, τα οποία διαφέρουν στο δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους, των κρυσταλλικών δομών και των επιφανειακών τους ιδιοτήτων. Η απόδοση όμως του TiO_2 υπερτερεί από τους υπόλοιπους ημιαγωγούς.

Η παρασκευή ηλεκτροδίων λεπτών υμενίων ημιαγωγού πραγματοποιείται σε δύο επιμέρους στάδια. Αρχικά, παρασκευάζεται ένα κολλοειδές διάλυμα από νανοσωματίδια του εκάστοτε ημιαγωγού που χρησιμοποιείται και στη συνέχεια πραγματοποιείται απόθεση του διαλύματος αυτού στην αγωγίμη επιφάνεια ενός υποστρώματος. Η απόθεση του κολλοειδούς διαλύματος πραγματοποιείται με διάφορες μεθόδους όπως, η doctor blade, η spray deposition, η spray pyrolysis, η electrophoretic deposition, η spin coating, η electrodeposition κ.α. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η spin coating μέθοδος και η doctor blade, οι οποίες περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 6. Στη μέθοδο spin coating το διάλυμα τοποθετείται πάνω στο υπόστρωμα, το οποίο στην συνέχεια περιστρέφεται με πολύ

μεγάλη ταχύτητα, με αποτέλεσμα να απλώνεται ομοιόμορφα σε όλη την έκτασή του λόγω της φυγόκεντρου δύναμης. Στη doctor blade μέθοδο χρησιμοποιείται μονωτική ταινία για τη δημιουργία μάσκας, ώστε το υμένιο του TiO_2 να έχει τις επιθυμητές διαστάσεις, ενώ λειτουργεί ως οδηγός πάνω στον οποίο γλιστρά η λεπίδα με την οποία γίνεται η επίστρωση του διαλύματος (Συρροκόστας, 2007).

5.3.3 Ευαισθητοποιητής (χρωστική)

Η ευαισθητοποίηση των DSSC γίνεται με την χρήση μιας χρωστικής ουσίας. Η χρωστική λειτουργεί ως ένα σύστημα μεταφοράς ηλεκτρονίων δότη-δέκτη με τον ημιαγωγό. Η σύνδεσή της με το υπόστρωμα, αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες για την επιτυχία του κυττάρου. Η λειτουργία της χρωστικής ουσίας στο σύστημα του φωτοευαίσθητου κυττάρου πραγματοποιείται με την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και την παραγωγή διεγερμένων ηλεκτρονίων, όπως ακριβώς γίνεται και στη φύση η διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Η καλή προσρόφησή της στον ημιαγωγό, κατά την βύθισή του στο διάλυμα της ουσίας, επιτυγχάνει σταθερότητα στο σύστημα και αυξάνει την ισχύ της ηλεκτρονικής σύζευξης μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να γίνεται ταχύτερος και αποδοτικότερος ο ρυθμός έγχυσης.

Η επιλογή της χρωστικής, η οποία θα χρησιμοποιηθεί στην ευαισθητοποίηση του ηλεκτροδίου, θα πρέπει να γίνει με την προϋπόθεση να προκύψει μια κυμαλίδα υψηλής απόδοσης. Για το λόγο αυτό, ο ευαισθητοποιητής θα πρέπει να πληρεί κάποιες συγκεκριμένες προδιαγραφές. Πιο συγκεκριμένα, η χρωστική θα πρέπει να έχει ευρύ φάσμα απορρόφησης στο ορατό το οποίο να φθάνει τουλάχιστον μέχρι τα 920 nm, δηλαδή θα πρέπει η διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής να βρίσκεται περίπου 1,35 eV πιο ψηλά από εκείνη την ηλεκτρονική κατάσταση που αντιστοιχεί στο ιδανικό ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού για χρήση σε φωτοβολταϊκά (H. Wan, 2004). Όσο ευρύτερο είναι το φάσμα απορρόφησής του στο ορατό φως, τόσο αποδοτικότερος είναι ο ευαισθητοποιητής (Cutillo, 2007).

Το μειονέκτημα των DSSC είναι η χρωστική ουσία, η οποία χάνει σταδιακά τη φωτο-απορροφητική ικανότητά της. Όπως όλα τα οργανικά διαλύματα, παρουσιάζει ασταθή συμπεριφορά στο φως. Αλλά, για να έχουν πρακτική χρησιμότητα τα φωτοβολταϊκά στοιχεία και παράλληλα, για την αποδοτική λειτουργία της χρωστικής, απαιτείται η σύστασή της να είναι τέτοια ώστε να αντέχει για 20 χρόνια στην έκθεση της ηλιακής ακτινοβολίας, χωρίς μεταβολή των χημικών ιδιοτήτων της.

Θα πρέπει να γίνει καλή και σταθερή προσρόφηση στην επιφάνεια του ημιαγωγού, η οποία επιτυγχάνεται με την ύπαρξη καρβοξυλικών ή φωσφονικών ομάδων. Με τον τρόπο αυτό, εξασφαλίζεται η αποδοτική έκχυση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού και αποφεύγεται η βαθμιαία διύλισή του από τον ηλεκτρολύτη (Robertson, 2006). Κατά τη διέγερση, η διαδικασία έκχυσης των ηλεκτρονίων θα πρέπει να είναι αρκετά γρήγορη και με κβαντική απόδοση που να πλησιάζει τη μονάδα (Grätzel, 2003), έτσι ώστε να αποφεύγεται η επανασύνδεση με τα ηλεκτρόνια από την ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού (Wan, 2004).

Όσον αφορά την επιτυχή αναγέννησή της από τον ηλεκτρολύτη, στον οποίον είναι αδιάλυτη, πρέπει να έχει η οξειδωμένη της μορφή θετικότερο δυναμικό

αναγωγής απ' ότι το οξειδοαναγωγικό ζεύγος. Τέλος, για να επιτευχθεί ταχεία ηλεκτρονική έγχυση πρέπει η ενέργεια της διεγερμένης της κατάστασης, με μεγάλο χρόνο ζωής, να είναι υψηλότερη από την ενέργεια του άκρου της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού.

Επιπλέον, η χρωστική θα πρέπει να είναι διαλυτή σε ορισμένους διαλύτες λόγω της καλύτερης προσρόφησης στην επιφάνεια του ημιαγωγού, καθώς και της δυνατότητας να εισχωρεί στους πόρους του υμενίου κατά τη διαδικασία της ευαισθητοποίησης. Η περιφέρεια της χρωστικής θα πρέπει να είναι υδροφοβική ώστε να ελαχιστοποιείται η άμεση επαφή μεταξύ ηλεκτρολύτη και ανόδου και έτσι να περιορίζεται η εκρόφιση της χρωστικής από την επιφάνεια του ημιαγωγού. Ως αποτέλεσμα επιτυγχάνεται η μακροχρόνια σταθερότητα της κυψελίδας.

Τέλος, ο συντελεστής απόσβεσης αποτελεί το μέτρο του πόσο ισχυρά απορροφά ο ευαισθητοποιητής σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής απόσβεσης τόσο μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται από τον ευαισθητοποιητή (Cutillo, 2007). Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι η σύνθεση της χρωστικής, τα υλικά και ο τρόπος παραγωγής της, παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση της και στην απόδοση του συστήματος συνολικά. Έχει παρατηρηθεί ότι οι αποδοτικότερες χρωστικές ουσίες βασίζονται σε μεικτά πολυπυριδινικά σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως, ιδιαίτερα του δισθενούς ρουθηνίου.

Οι ευαισθητοποιητές που χρησιμοποιούνται χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στις οργανικές και τις ανόργανες, ανάλογα με τη δομή τους. Οι ανόργανες χρωστικές περιέχουν σύμπλοκα μετάλλων, όπως για παράδειγμα σύμπλοκα πολυπυριδίων ρουθηνίου και οσμίου, μεταλλική πορφυρίνη, και ανόργανες κβαντικές τελείες. Οι οργανικές χρωστικές μπορούν να είναι είτε φυσικές, είτε συνθετικές (Sekar and Gehlot, 2010).

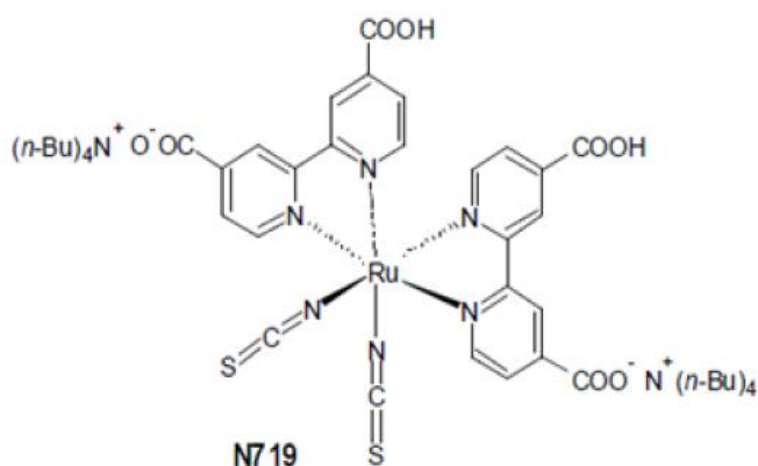
Συγκριτικά με τις οργανικές χρωστικές οι ανόργανες παρουσιάζουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα. Ανάμεσα σ' αυτές ξεχωριστό ρόλο κατέχουν τα σύμπλοκα του ρουθηνίου, λόγω της υψηλής τους σταθερότητας, των αξιοσημείωτων οξειδοαναγωγικών τους χαρακτηριστικών και της απόκρισής τους στην περιοχή του ορατού φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Sekar and Gehlot, 2010).

Οι χρωστικές πολυπυριδίων του ρουθηνίου διακρίνονται σε χρωστικές καρβοξυλίων (carboxylate polypyridyl ruthenium dyes), φωσφονίων (phosphonate polypyridyl ruthenium dyes) και πολυνυκlear bipyrυridyl ruthenium dyes). Η διαφορά μεταξύ των δύο πρώτων τύπων έγκειται στις ομάδες προσρόφησης, ενώ οι πρώτες δύο διαφέρουν από την τρίτη στον αριθμό των μεταλλικών κέντρων. Η καρβοξυλική πολυπυριδινική χρωστική ρουθηνίου έχει τέτοια δομή, που επιτρέπει την ηλεκτρονιακή έγχυση στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού ποσοτικά. Τα σύμπλοκα ρουθηνίου σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση του πολυπυριδινικού υποκαταστάτη (ligand) με το τριχλωριδικό ρουθίνιο. Τα πιο συνηθισμένα σύμπλοκα ρουθηνίου που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι τα N3, N719, N749 και Z907. Στην παρούσα μελέτη για τη παρασκευή φωτοευαίσθητης ηλιακής κυψελίδας χρησιμοποιήθηκε η χρωστική N719.

5.3.3.1 Χρωστική N719 ή $(Bu_4N)_2[Ru(dcbpyH)_2-(NCS)_2]$

Η χρωστική N719 αποτελείται από δύο bipyridine και δύο thiocyanato (NCS) υποκαταστάτες. Στις δύο καρβοξυλικές ομάδες έχει TBA⁺ (tetrabutylammonium).

Απορροφά ακτινοβολία έως 800nm λόγω της χαλαρής σύνδεσης των ομάδων NCS. Ωστόσο, παρόλο που η χρωστική αυτή δίνει μεγάλο ρεύμα βραχυκύκλωσης, δεν δίνει υψηλή τάση ανοικτού κυκλώματος (Sekar and Gehlot, 2010). Η διαφορά στην τάση ανοικτού κυκλώματος αιτιολογείται από τη διαφορά συγκέντρωσης πρωτονίων στην επιφάνεια (Sekar and Gehlot, 2010). Με αποδόσεις της τάξεως του 10 %, αποτελεί ακόμα και σήμερα την πλέον χρησιμοποιούμενη χρωστική σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες. Αποτελεί ιδανικό πρότυπο σύγκρισης σε πολλές μελέτες και θεωρείται η καλύτερη χρωστική για να μελετηθούν οι συνθήκες παρασκευής υμενίων.



Εικόνα 5.3 : Το μόριο της χρωστικής N719, n=11.18% (Mishra et. al., 2009).

5.3.4 Ηλεκτρολύτης

Όσο όμως είναι σημαντική η μεταφορά ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό, άλλο τόσο σημαντική είναι και η μεταφορά των οπών στον ηλεκτρολύτη. Φυσικά όταν λέμε μεταφορά οπών στις περισσότερες περιπτώσεις μιλάμε καταχρηστικά, καθώς δεν πρόκειται για θετικά ιόντα, αλλά ανιόντα. Το ρόλο αυτό στην περίπτωση μας τον έχουν αναλάβει τα ανιόντα (I_3^-) του ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης είναι το οξειδοαναγωγικό ζεύγος που λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων και μεταφέρει το ηλεκτρικό φορτίο από το φωτοηλεκτρόδιο στο αντιηλεκτρόδιο. Βρίσκεται συνήθως σε έναν οργανικό διαλύτη και έχει τέτοια συγκέντρωση, ώστε να αναγεννά με υψηλή ταχύτητα την οξειδωμένη μορφή της χρωστικής μετά την μεταφορά των ηλεκτρονίων.

Ο ρόλος του ηλεκτρολύτη είναι καθοριστικός όσον αφορά την αναστρέψιμη λειτουργία της ηλιακής κυψελίδας, ενώ αντίστοιχα ο ρόλος του οξειδοαναγωγικού ζεύγους είναι σημαντικός για την απόδοση και την σταθερή λειτουργία του κυττάρου. Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη αναλαμβάνει την αναγέννηση της χρωστικής, καθώς και τη μεταφορά οπών (I_3^-) προς το αντιηλεκτρόδιο, εξασφαλίζοντας με αυτό τον τρόπο ότι κατά την διάρκεια της λειτουργίας δεν

παράγονται, αλλά ούτε καταναλώνονται διάφορες χημικές ουσίες (Hongli et. al., 2006). Ο ηλεκτρολύτης γεμίζει το χώρο ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και βρίσκεται σε υγρή ή και σε απόλυτα στερεή μορφή. Η παρουσία του ηλεκτρολύτη είναι απαραίτητη για το φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο ώστε να αναγεννάτε η χρωστική η οποία θα είναι και πάλι σε θέση να δώσει ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό.

Για την καλύτερη απόδοση του ηλεκτρολύτη στο όλο σύστημα, θα πρέπει το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ζεύγους να έχει όσο το δυνατόν πιο αρνητική τιμή απ' ότι η οξειδωμένη χρωστική, έτσι ώστε να μπορέσει να πραγματοποιηθεί η αναγωγή και να έχουμε αποδοτικότερη αναγέννηση της χρωστικής και μεγαλύτερο φωτόρρευμα (Suri and Mehra, 2007). Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος θα πρέπει να είναι αρκετά ευδιάλυτο στον χρησιμοποιούμενο διαλύτη σε αντίθεση με τη χρωστική, διάλυση της οποίας θα επιφέρει σοβαρά προβλήματα στην απόδοση της κυψελίδας.

Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος επίσης, πρέπει να παρουσιάζει εξαιρετικά αργή κινητική μεταφοράς ηλεκτρονίων στο ευαισθητοποιημένο ηλεκτρόδιο, ώστε να μην αυξάνει το "ρεύμα σκότους" που προκαλείται από επανασύνδεση των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό με τα ηλεκτροενεργά ιόντα (I_3^-) του ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, ο διαλύτης, καθώς επίσης και το οξειδοαναγωγικό ζεύγος θα πρέπει να αντέχουν σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας (MD. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, 2003). Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος πρέπει να έχει μεγάλη σταθερά διάχυσης, αφού η μεταφορά των φορέων γίνεται κυρίως με διάχυση, ενώ, ο διαλύτης με τη σειρά του θα πρέπει να επιτρέπει τη γρήγορη διάχυση των φορέων, χωρίς να προκαλείται "αφαίρεση" της χρωστικής από την επιφάνεια του ημιαγωγού (Nogueira et. al., 2004).

Για την αποφυγή μείωσης της απόδοσης, χρειάζεται ο ηλεκτρολύτης να μην βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση, στην οποία παρουσιάζει ισχυρή απορρόφηση στο ορατό (Hongli et. al., 2006). Συνεπώς, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι αρκετά διαφανής στο ορατό φάσμα, έτσι ώστε να μην απορροφά μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, δηλαδή να έχουμε περισσότερο διαθέσιμο φως για ενεργειακή μετατροπή, άρα μεγαλύτερη απόδοση. Επιπλέον, η ικανότητα αντοχής και μεταφοράς υψηλής πυκνότητας ηλεκτρικών ρευμάτων υπό ισχυρή ακτινοβολία, αυξάνει την απόδοσή του. Τέλος, ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να έχει χαμηλό κόστος και να είναι μη τοξικός για το περιβάλλον, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εμπορικές εφαρμογές (Hongli et. al., 2006).

Ο ηλεκτροκαταλύτης μπορεί να βρίσκεται σε υγρή ή και σε απόλυτα στερεή μορφή. Τα πλεονεκτήματα των υγρών ηλεκτρολυτών είναι η πολύ καλή ηλεκτρική επαφή με τα νανοσωματίδια του TiO_2 και η πολύ καλή προσρόφησή τους στο υμένιο του ημιαγωγού. Επιπλέον, προσφέρουν καλή ιοντική αγωγιμότητα και σταθερότητα και έχουν μεγάλη ποικιλία (Hongli et. al., 2006). Το σημαντικό τους μειονέκτημα είναι τα προβλήματα σταθερότητας της εξωτερικής θερμοκρασίας και η απαίτηση για σφράγισμα, ώστε να μην υπάρξει διαρροή. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ηλεκτρολύτες μπορεί να παγώσουν, κατάσταση που σταματάει την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ενδεχομένως θα οδηγήσει σε υλική ζημιά. Υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν στο υγρό να αναπτυχθεί, καθιστώντας το σφράγισμα του πανέλου σοβαρό πρόβλημα.

Οι τοξικοί οργανικοί διαλύτες των υγρών ηλεκτρολυτών είναι μειονεκτικοί για την παραγωγή ηλιακών κυψελίδων, ακόμη και για το ίδιο το περιβάλλον. Όσο αναφορά τους πτητικούς οργανικούς διαλύτες, αυτοί επηρεάζουν σημαντικά τη μακρόχρονη σταθερότητα των ηλιακών κυψελίδων. Επιπλέον, υπάρχει πιθανότητα διάβρωσης του αντιηλεκτροδίου, καθώς επίσης και διάλυση της χρωστικής στον

ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η απόδοση της κυψελίδας (Wang, 2009). Τέλος, Το σχήμα και το μέγεθος μιας ηλιακής κυψελίδας περιορίζεται όταν χρησιμοποιείται υγρός ηλεκτρολύτης (Hongli et.al., 2006).

Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων χρησιμοποιήθηκαν οι στερεοί ηλεκτρολύτες, οι οποίοι επιτρέπουν και περισσότερους τρόπους σχεδίασης (Συρροκώστας, 2007). Γενικά η σχεδίαση μιας διάταξης η οποία θα ήταν εξολοκλήρου στερεά είναι προτιμητέα, με τους στερεούς ηλεκτρολύτες να παρέχουν την δυνατότητα για πιο συμπαγείς, αλλά ακόμα και εύκαμπτους σχεδιασμούς. Στη θέση του υγρού ηλεκτρολύτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιος αγωγός μεταφοράς οπών, όπως κάποιος ημιαγωγός τύπου $-p$, πολυμερείς ηλεκτρολύτες και ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών.

Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες είναι συχνά υγρής μορφής. Οι υψηλότερες αποδόσεις έχουν επιτευχθεί με την χρήση υγρού ηλεκτρολύτη, 10 – 11%, ο οποίος αποτελείται από οργανικά συστατικά όπως acetonitrile (ACN), propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC) ως διαλύτες και iodide/tri-iodide (I^-/I_3^-) ως οξειδοαναγωγικό ζεύγος (Y. Wang, 2009). Το (I^-) αναγεννά τη χρωστική σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα (ns), έχει κατάλληλο ηλεκτροχημικό δυναμικό και η αναγωγή του (I_3^-) στο αντίθετο ηλεκτρόδιο είναι ιδιαίτερα γρήγορη. Όμως, το ζεύγος (I^-/I_3^-) δημιουργεί την ρίζα (I) και το ιόν-ρίζα (I_2^-) ως ενδιάμεσα των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, τα οποία αντιδρούν ανεπιθύμητα με την χρωστική, τον διαλύτη ή το ηλεκτρόδιο, γεγονός που κάνει το σύστημα ασταθές.

Αλλα οξειδοαναγωγικά ζεύγη που έχουν χρησιμοποιηθεί, όπως υδροκινόνης και φεροκενίου, έχουν παρουσιάσει γρήγορες κινητικές, αλλά έχουν μικρές αποδόσεις. Έρευνες έχουν αρχίσει να γίνονται σε κάποιες εναλλακτικές κατηγορίες ηλεκτρολυτών όπως είναι τα τετηγμένα άλατα και άλλα μέσα μεταφοράς φορτίου από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο όπως ιοντικά-αγώγιμα στερεά ή κάποια ειδικά ελαστομερή οργανικά πολυμερή.

5.3.5 Αντιηλεκτρόδιο

Το αντιηλεκτρόδιο είναι ένα από τα σημαντικότερα μέρη μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας και η σωστή επιλογή του συμβάλλει στην καλύτερη απόδοση αυτής. Ο ρόλος που διαδραματίζει είναι αρκετά ιδιαίτερος γιατί εκεί συλλέγονται τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα, δηλαδή παίζει το ρόλο της καθόδου στην ηλιακή κυψελίδα. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια αυτά μεταφέρονται στον οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η αναγωγή του τριωδίου σε ιωδίδιο, διαδικασία η οποία είναι αρκετά σημαντική για τη λειτουργία της διάταξης (Chen et. al., 2009).

Το αντιηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται στην παρασκευή μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας θα πρέπει να έχει καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, δηλαδή η αντίσταση στη μεταφορά των φορέων να είναι μικρή, καθώς και υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής για την αναγωγή του τριωδίου, έτσι ώστε η κατάλυση να είναι αποτελεσματική. Επίσης, θα πρέπει να έχει μεγάλο παράγοντα τραχύτητας, δηλαδή θα πρέπει να έχει μεγάλη ενεργό επιφάνεια ώστε να υπάρχουν

πολλές καταλυτικά ενεργές περιοχές, καθώς και καλή χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα όταν έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη (Chen et.al., 2009, Longo and Paoli, 2003). Η προσκόλληση του στο υπόστρωμα θα πρέπει να είναι πολύ καλή, είτε αυτό είναι εύκαμπτο, είτε όχι. Τέλος, θα πρέπει να είναι μη τοξικό και να έχει χαμηλό κόστος παρασκευής.

5.3.5.1 Αντιηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (Pt)

Τα αντιηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται συνήθως σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες είναι γυάλινα υποστρώματα (FTO) στα οποία έχει γίνει απόθεση ενός λεπτού υμενίου λευκόχρυσου. Ο λευκόχρυσος παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα έναντι άλλων υλικών που χρησιμοποιούνται ως αντιηλεκτρόδια, όπως άριστη καταλυτική δράση με αποτέλεσμα η αναγωγή του τριωδίου να γίνεται πολύ γρήγορα, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και καλή χημική σταθερότητα (Lee et.al., 2009). Ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματά του είναι το υψηλό του κόστος, το οποίο περιορίζει την εφαρμογή αντιηλεκτροδίων λευκόχρυσου σε μεγάλης κλίμακας διατάξεις (Chen et. al., 2009).

Η απόθεση του λευκόχρυσου σε άκαμπτα ή μη υποστρώματα γίνεται με διάφορες τεχνικές παρασκευής λεπτών υμενίων, όπως sputtering (τεχνική αποσάθρωσης ανόδου), θερμική απόθεση, ηλεκτροαπόθεση, ψεκασμό, εξάτμιση με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam evaporation), ηλεκτροχημική απόθεση, χημική εξάχνωση ατμών, screen-printing, κ.α.

Εναλλακτικά, αντί για γυάλινα αγωγιμα υποστρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταλλικά, στα οποία γίνεται η απόθεση του υμενίου του λευκόχρυσου. Μεταλλικά υποστρώματα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή αντιηλεκτροδίων, όπως ανοξείδωτο ατσάλι, νικέλιο, χαλκός, αλουμίνιο, κ.α., έχουν παρουσιάσει καλές αποδόσεις της τάξεως του 5% (Bönnemann and Khelashvili, 2007). Το βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι όταν το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη έρθει σε επαφή με αυτά τα μέταλλα τα διαβρώνει. Όμως, αν οι επιφάνειές τους καλυφθούν πλήρως με αντιδιαβρωτικά υλικά, όπως με άνθρακα ή SnO₂, τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα πάνω στα οποία γίνεται η απόθεση. Τα μεταλλικά υποστρώματα έχουν το προνόμιο να παρουσιάζουν υψηλό παράγοντα πληρότητας σε μεγάλης κλίμακας διατάξεις λόγω της μικρής τους αντίστασης (sheet resistance).

5.4 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ

Οι ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες θεωρούνται σήμερα πηγή καθαρής και ανανεώσιμης ενέργειας. Πρόκειται για φωτοβολταϊκά συστήματα με αποδόσεις τόσο υψηλές (της τάξεως του 10%), ώστε να μπορούν να πάρουν θέση δίπλα στα συμβατικά φωτοβολταϊκά συστήματα (Χατζηβασιλόγλου, 2007).

Τα συγκεκριμένα φωτοβολταϊκά προσφέρουν το ισχυρό πλεονέκτημα ότι έχουν πολύ χαμηλό κόστος παρασκευής, καθώς δεν απαιτούνται ειδικές και ενεργοβόρες συνθήκες. Ακόμη και αν κάποιο από τα υλικά του θεωρείται δαπανηρό,

χρησιμοποιείται σε τόσο μικρή ποσότητα που καταλήγει το μεγαλύτερο τελικά κόστος στην κυψελίδα να το έχει το k-glass. Επίσης, είναι ελαφριά και αρκετά ευέλικτα στην εφαρμογή ώστε να μπορούν να ενσωματωθούν εύκολα σε αρχιτεκτονικές εφαρμογές και να ακολουθήσουν διάφορες γεωμετρίες. Μπορούν να έχουν ευκαμψία, ποικιλία χρωμάτων και διαφάνεια.

Γενικά, τα κοινά εμπορικά φωτοβολταϊκά έχουν μεγαλύτερη απόδοση (τις τάξεις 12% με 15%) από τα DSSCs τα οποία είναι συνήθως γύρω στο 8%. Η τεχνολογία των DSSCs χαρακτηρίζεται από δυο διακριτές διαδικασίες, την απορρόφηση του φωτός και το διαχωρισμό των ηλεκτρικών φορτίων, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με τα συμβατικά φωτοβολταϊκά στοιχεία όπου αυτές οι δύο διεργασίες γίνονται ταυτόχρονα. Αυτομάτως η πιθανότητα επανασύνδεσης του εγχεόμενου ηλεκτρονίου με το δημιουργούμενο ηλεκτρικό φορτίο είναι πολύ μικρότερη, καθώς για κάθε ηλεκτρόνιο που διεγείρεται και μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού δεν αντιστοιχεί κάποια οπή στη ζώνη σθένους. Αυτό δίνει σημαντικό πλεονέκτημα στις ευαισθητοποιημένες κυψελίδες κάνοντάς τες να λειτουργούν αποδοτικότερα σε χαμηλό φωτισμό (π.χ. σε ημέρες με συννεφιά). Συνεπώς, κερδίζουν έδαφος σε σύγκριση με τα συμβατικά, διότι μπορούν και συλλέγουν ενέργεια νωρίτερα το πρωί και αργότερα το απόγευμα, δηλαδή λειτουργούν σε χαμηλές συνθήκες φωτισμού (Χατζηβασίλογλου, 2007).

Ένα άλλο βασικό πλεονέκτημα των DSSCs είναι ότι η μηχανική ευρωστία της κυψελίδας οδηγεί έμμεσα σε υψηλότερες αποδόσεις σε υψηλές θερμοκρασίες., χαρακτηριστικό των περισσότερων τεχνολογιών λεπτού υμενίου. Σε κάθε ημιαγωγό η αύξηση θερμοκρασίας εξωθεί κάποια ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Η ευπάθεια των παραδοσιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων απαιτεί για την προστασία τους να είναι καλυμμένα σε γυάλινο κουτί το. Τα συστήματα αυτά έχουν σημαντικές μειώσεις στην απόδοση, καθώς αναπτύσσονται εσωτερικά πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα, τα DSSCs, κατά τη λειτουργία τους έχουν τρόπο διάθεσης των ηλεκτρονίων που εξωθούνται στη ζώνη αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα όχι απλά να καταφέρνουν να λειτουργούν σε χαμηλότερες εσωτερικές θερμοκρασίες, αλλά να είναι και αποδοτικότερες (Χατζηβασίλογλου, 2007, Ponnampalam, 2011). Μπορούν να έχουν την ίδια απόδοση είτε στους 65 °C είτε στους 25°C.

Από περιβαλλοντική άποψη η κυψελίδα θεωρείται ασφαλής. Σχεδόν όλοι οι ημιαγωγοί (TiO₂ στη συγκεκριμένη περίπτωση) που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους, θεωρούνται μη τοξικά, με το μόνο ίσως επιβαρυνόμενο συστατικό τον οργανικό ηλεκτρολύτη, πρόβλημα που σχετίζεται άμεσα με τη στεγανότητα της κυψελίδας. Εφόσον όμως η ποσότητα σε κάθε μια από αυτές είναι πολύ μικρή, θεωρείται ότι είναι εξίσου ασφαλής.

Για όλους τους παραπάνω λόγους οι ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες παρουσιάζουν μεγάλο ερευνητικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Βασικό μειονέκτημα όμως είναι ο υγρός ηλεκτρολύτης. Εξαιτίας αυτού προκύπτουν προβλήματα σταθερότητας με την μεταβολή της θερμοκρασίας. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να υπάρξει διαρροή ηλεκτρολύτη (λόγω της διαστολής αυτού), αλλά και εξάτμιση, γεγονός που κάνει το αποτελεσματικό σφράγισμα πρόβλημα. Στην αντίθετη περίπτωση όταν οι θερμοκρασίες είναι πολύ χαμηλές, ο ηλεκτρολύτης μπορεί να παγώσει, τερματίζοντας την παραγωγή ενέργειας και ενδεχομένως οδηγώντας σε καταστροφή της κυψελίδας.

Ένα ακόμη μειονέκτημα αποτελεί η χρωστική ουσία, η οποία χάνει σταδιακά τη φωτοαπορροφητική της ικανότητά, επηρεάζοντας επομένως το χρόνο ζωής. Για να

μπορέσουν τα DSSCs να λειτουργήσουν με πλήρη αποδοτικότητα θα πρέπει να απορροφούν σε όλο το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Μέχρι σήμερα καμία χρωστική δεν έχει τέτοιες απορροφητικές ικανότητες (Ponnampalam, 2011).

Τέλος, άλλος ένας παράγοντας που συντελεί μειονεκτικά στη λειτουργία των DSSCs είναι το ότι ο ηλεκτρολύτης περιέχει πτητικούς οργανικούς διαλύτες και όπως αναφέραμε και παραπάνω, επιβάλλει πολύ προσεκτικό σφράγισμα. Οι διαλύτες, από την άλλη πλευρά, μπορούν να διαπεράσουν το πλαστικό, συνεπώς, έχει αποκλειστεί η κατασκευή μεγάλων εξωτερικών συστοιχιών και έχει περιοριστεί αρκετά στην εύκαμπτη κατασκευή.

Σύμφωνα με πρόσφατα στοιχεία επιτεύχθηκε τιμή απόδοσης φωτοεναισθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων με χρωστική 8,2%, τα οποία έχουν ιδιαίτερη αντοχή στον ήλιο και στην θερμότητα, συνθήκες οι οποίες αυξάνουν το χρόνο ζωής τους. Το γεγονός και μόνο ότι τα τελευταία χρόνια οι επιστήμονες έχουν κάνει μεγάλα άλματα πάνω στην έρευνα και την ανάπτυξη ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων, είναι ενθαρρυντικό.

5.5 ΑΙΣΘΗΤΙΚΗ ΕΝΤΑΞΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΤΡΙΤΗΣ ΓΕΝΙΑΣ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ (DSSCs) ΣΤΑ ΚΤΙΡΙΑ

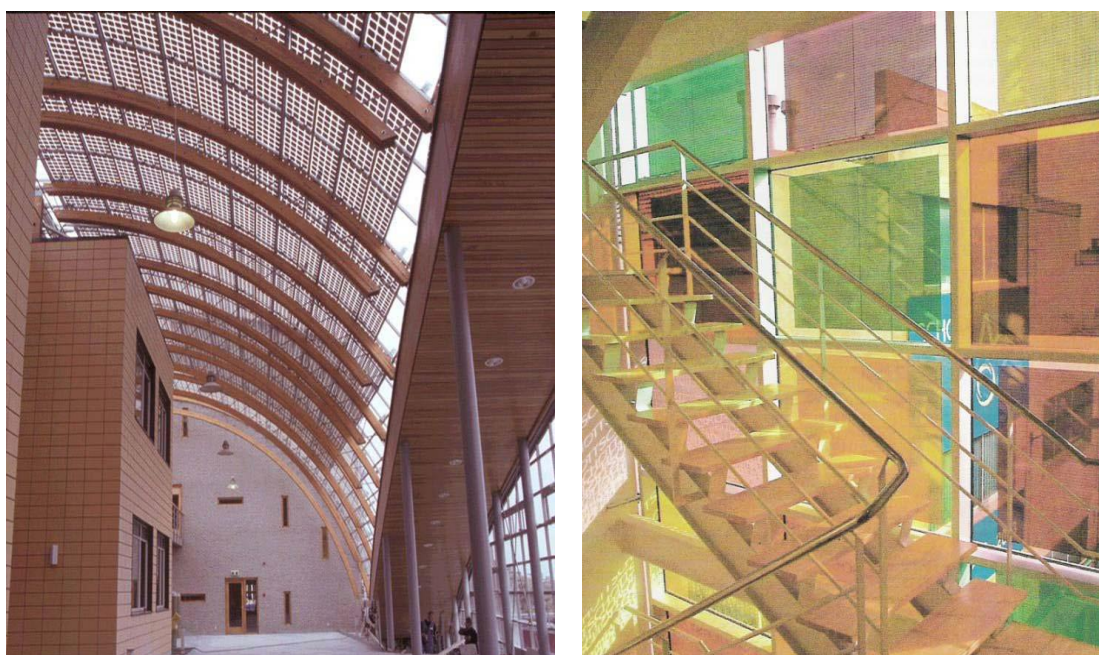
Με την ανάπτυξη της τεχνολογίας, η έρευνα των φωτοβολταϊκών έχει φτάσει σήμερα σε ένα σημαντικό επίπεδο και συνεχίζει να εξελίσσεται, ώστε να βελτιώσει την απόδοσή τους, να μειώσει το κόστος κατασκευής τους και να δημιουργήσει νέες και ενδιαφέρουσες αισθητικά μορφές. Το φωτοβολταϊκό κύτταρο, γενικά, είναι ένα υλικό, το οποίο εκτός από το ότι παράγει ρεύμα, μπορεί να τοποθετηθεί στο κτήριο και να αντικαταστήσει τμήματα του περιβλήματός του. Πρόκειται για ένα νέο στοιχείο που έρχεται να ενταχθεί στην αρχιτεκτονική του κτηρίου και έχει τεράστιες σχεδιαστικές δυνατότητες (Herzog, 1996).

Η εξέλιξη των διάφορων τύπων των φωτοβολταϊκών, έδωσε μεγάλες δυνατότητες στην αρχιτεκτονική έκφραση. Η ποικιλία των χρωμάτων, των μεγεθών και των σχημάτων προκαλούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η εξέλιξη, λοιπόν, των φωτοβολταϊκών συστημάτων που ενσωματώνονται στα κτήρια "Building Integrated Photovoltaics" (BIPV) έχει χωριστεί σε τρεις γενιές, σε σχέση με τους τρόπους εφαρμογής που χρησιμοποιούσαν κάθε εποχή, με βάση το 21ο διεθνές συνέδριο φωτοβολταϊκής ενέργειας στην Δρέσδη της Γερμανίας τον Σεπτέμβριο του 2006, όπου ο Claas Helmke παρουσίασε μια μελέτη σύμφωνα με αυτήν την εξέλιξη.

Η πρώτη γενιά ενσωματωμένων φωτοβολταϊκών συστημάτων στα κτήρια (BIPV) αφορά συστήματα τα οποία τοποθετούνται στην υπάρχουσα οροφή. Η εφαρμογή αυτή, αποτελεί μια αρχή για την εισαγωγή των φωτοβολταϊκών στα κτήρια. Η δεύτερη γενιά (BIPV) χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι τα φωτοβολταϊκά στοιχεία αντικαθιστούν τμήματα του περιβλήματος του κτηρίου και με τον τρόπο αυτό ελέγχουν τη λειτουργία τους. Γίνεται προσπάθεια να γίνουν πολυ-λειτουργικά στοιχεία, κάτι το οποίο μειώνει το σχετικό κόστος. Η τρίτη γενιά (BIPV) εμφανίζεται κατά την περίοδο του 1998, όταν η εταιρία United Solar Ononic κατασκευάζει εύκαμπτα φωτοβολταϊκά ελάσματα, τα οποία ενσωματώνονται στα στοιχεία του κτηρίου και διατίθενται στο εμπόριο. Τα φωτοβολταϊκά τρίτης γενιάς με χρωστικές

ουσίες (DSSCs) μπορούν να παρέχουν ευελιξία και πλαστικότητα στη φόρμα, ενώ δίνουν και δυνατότητα διαφορετικής διαπερατότητας του φωτός ανάλογα με τις ανάγκες του σχεδιασμού.

Τέτοιου τύπου φωτοβολταϊκά συστήματα μπορούν να ενσωματωθούν σε πολλούς τύπους κτηρίων (κατοικίες, σχολεία, κτήρια γραφείων, ξενοδοχεία κ.α.) με διάφορους τρόπους. Η ενσωμάτωση φωτοβολταϊκών συστημάτων στα κτήρια έχει τον ίδιο ρόλο με τον παραδοσιακό τοίχο και τα στοιχεία οροφής, τα οποία αντικαθιστούν. Συνεπώς, τα φωτοβολταϊκά πρέπει να πληρούν διάφορες σχεδιαστικές προϋποθέσεις όπως η εμφάνιση, ο προσανατολισμός, η προστασία από τις καιρικές συνθήκες, η στεγανότητα, τα υλικά, το φορτίο του αέρα, η ασφάλεια κατασκευής, το κόστος (Fordham et. al., 1999).



Εικόνα 5.4 : Εφαρμογή φωτοβολταϊκών τρίτης γενιάς με χρωστικές ουσίες (DSSCs) σε κτήρια (Herzog, 1996).

Κατά τον σχεδιασμό θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν αρχικά η μορφή του κτηρίου, ο νότιος προσανατολισμός των φωτοβολταϊκών, καθώς επίσης, και τα μέτρα που πρέπει να προβλεφθούν για τη κατάλληλη θέση και τη σωστή λειτουργία των συστημάτων αυτών. Βασική προϋπόθεση είναι τα DSSCs να θεωρηθούν σαν ένα ολοκληρωμένο μέρος της ενεργειακής στρατηγικής του κτηρίου και της λειτουργικότητας του (Herzog, 1996).

Χρώμα

Η μεγάλη τεχνολογική εξέλιξη έχει επιτρέψει στον άνθρωπο τη δημιουργία χιλιάδων χρωματικών αποχρώσεων. Το χρώμα αποτελεί ένα από τα βασικά στοιχεία

κάθε αρχιτεκτονικής μελέτης, που δίνει μια διαφορετική διάσταση και αναδεικνύει το αρχιτεκτονικό έργο. Παράλληλα, αποτελεί ένα σημαντικό αισθητικό κριτήριο, διότι εντάσσεται στα γενικότερα χαρακτηριστικά της αρχιτεκτονικής σύνθεσης. Τα χρωματιστά φωτοβολταϊκά στοιχεία προσφέρουν στο κτήριο ενέργεια αλλά και χρώμα, κάτι που παίζει σπουδαίο ρόλο στην αρχιτεκτονική (εικόνα 5.4).

Τα φωτοβολταϊκά τρίτης γενιάς, παρουσιάζουν ιδιαίτερη πολυχρωμία, αφού κατασκευάζονται από έγχρωμα υγρά διαλύματα. Η οργανική χρωστική ουσία, είναι βασικό στοιχείο στην κατασκευή τους και δεν αυξάνει το κόστος όπως στα κρυσταλλικά. Το βασικό μειονέκτημα των φωτοευαίσθητων ηλιακών κυττάρων , όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη ενότητα, έγκειται στο ότι έχουν χαμηλότερη απόδοση και υψηλότερο κόστος σε σχέση με τα συνήθη φωτοβολταϊκά. Αν συλλογιστούμε όμως τις δυνατότητες που μας παρέχουν για μια διαφορετική και όχι μονότονη εμφάνιση του έργου, διαπιστώνουμε πόσο σημαντική είναι η χρήση τους στο κέλυφος των κτηρίων.

Ευκαμψία

Η κατασκευή των φωτοευαίσθητων ηλιακών κυττάρων από εύκαμπτο υπόστρωμα δίνει την δυνατότητα της ευκαμψίας της μορφής με ταυτόχρονα πλεονεκτήματα στο κόστος και στις μηχανικές ιδιότητες. Τα DSSCs μπορούν να κατασκευαστούν σε ελαστικά και πλαστικά σχήματα, τα οποία προσφέρουν ένα ιδιαίτερο αισθητικό αποτέλεσμα. Προσαρμόζονται σε κάθε καμπύλη επιφάνεια και διαμορφώνονται ανάλογα με την μορφή του κελύφους του κτηρίου. Μπορούν να πάρουν οποιαδήποτε μορφή, να χρησιμοποιηθούν ως επικάλυψη στέγης ή πρόσοψης και να προσφέρουν ένα ιδιαίτερο αισθητικό αποτέλεσμα (εικόνα 5.4). Προσφέρουν σύνθετες γεωμετρίες, λόγω της ελαστικότητάς τους, δημιουργούν για παράδειγμα μονή ή διπλή καμπυλότητα, η οποία δίνει την ελευθερία στον αρχιτέκτονα να δημιουργήσει ένα ακανόνιστο σχήμα.

Διαπερατότητα

Το γυαλί αποτελεί αναγκαίο στοιχείο της αρχιτεκτονικής, γιατί καλύπτει τις ανάγκες του κτηρίου για φυσικό φωτισμό στο εσωτερικό του αλλά και ορατότητα του εξωτερικού περιβάλλοντος. Είναι ένα υλικό που αφήνει το φως να το διαπερνά, αλληλεπιδρώντας με το περιβάλλον, με ένα τρόπο μοναδικό. Τα διαπερατά φωτοευαίσθητα ηλιακά κύτταρα, μπορούν να καλύπτουν τις ανάγκες για φυσικό φωτισμό και ορατότητα παράλληλα με την παραγωγή ενέργειας.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Agrell H. (2003). *Interactions in Dye-Sensitized Solar Cells*. Comprehensive summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology, pp. 901.

Arakawa H. and Hara K. (2003). *Dye-sensitized solar cells*. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, vol. 25, pp. 663.

Arakawa H. and Hara K. (2003). *Semiconductor photochemistry and photophysics*. vol. 4, 10, pp. 123.

Beyer, W., Hüpkes, J., Stiebig, H. (2007). *Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics*. Thin Solid Films, Elsevier, vol. 516, no. 2-4, pp. 147 – 154.

Bönnemann, H., Khelashvili, G., Behrens, S., Hinsch, A., Skupien, K., Dinjus E. (2007). *Role of the platinum nanoclusters in the iodide/triiodide redox system of dye solar cells*. Journal of Cluster Science, vol. 18, pp. 141 – 155.

Chen, J., Li, K., Luo, Y., Guo, X., Li, D., Deng, M., Huang, S., Meng, Q. (2009). *A flexible carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells*. Carbon, vol. 47, pp. 2704 – 2708.

Cutillo, M. (2007). *Photoelectrochemical Cells : The Energy Source of the Future*. University of Pennsylvania, Philadelphia.

Dej, B. and Tran, A. (2007). *The fabrication and testing of dye-sensitized thin film solar cells*.

Desilvestro, I., Grätzel, M., Kavan, L., Mosër, I., Augystinski, J. (1985). *Highly efficient sensitization of titanium dioxide*. J. Am. Chem. Soc., vol. 107, pp. 2988-2990.

Max Fordham and Partners In Association (1999). *Photovoltaics in Buildings A Design Guide*, London: Crown.

Granqvist, C. (2007). *Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review*. Solar Energy Materials & Solar Cells. vol. 91, no. 17, pp. 1529 – 1598.

Grätzel, M. (2003). *Dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews. vol. 4, no. 2, pp. 145 - 153.

Green1, M. A., Emery, K., King, D. L., Igari, S., Warta, W. (2005). *Solar Cell Efficiency Tables (Version26)*. Progress In Photovoltaics: Research And Applications, vol. 13, pp. 387 – 392.

Halme, Janne (2000). Master's thesis: *Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells*. Helsinki University of Technology.

Halme, Janne (2002). *Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests*. Dep. of Engineering Physics and Mathematics, Helsinki Uni. of Technology.

- Hauffe, K., Danzmann, H. J., Pusch, H., Range, J., Volz, H.** (1970). *New Experiments on the sensitization of zinc oxide by means of the electrochemical cell technique*. J. Electrochem. Soc., vol. 117, pp. 993-999.
- Herzog, Thomas** (1996). *Solar Energy in Architecture and Urban Planning*. New York : Prestel.
- Hongli, A., Bofei, X., Dongmei, L., Qingbo, M., Lin, G.** (2006). Progress in Natural Science, vol. 16, pp. 679 – 683.
- Kashiwa, Y., Yoshida, Y., Hayase, S.** (2008). Applied Physics Letters, vol. 92, pp. 303-308.
- Labat, F., Le Bahers, T., Ciofini, I., Adamo, C.** (2011). *First-Principles Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells: Challenges and Perspectives*. Accounts Of Chemical Research, vol. 30.
- Lee, K., Chen, P., Hsu, C., Huang, J., Ho, W., Chen, H., Ho, K.** (2009). *Fabrication of dye-sensitized solar cells using ordered and vertically oriented TiO₂ nanotube arrays with open and closed ends*. Journal of Power Sources, vol. 188, pp. 313 – 318.
- Li, X., Lin, H., Li, J., Wang, N., Lin, C., Zhang, L.** (2008). *Chemical sintering of graded TiO₂ film at low-temperature for flexible dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 195, pp. 247-253.
- Longo, C., Freitas, J., Paoli, M.** (2003). *Performance and stability of TiO₂/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 159, pp. 33 – 39.
- Longo, C. and Paoli, M.** (2003). *Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials*. J.Braz.Chem.Soc, vol. 14, pp. 889 – 901.
- Matsumura, M., Matsudaira, S., Tsubomura, H., Takata, M., Yanagida, H.** (1980). *Dye sensitization and surface structure of semiconductor electrodes*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., vol. 19, pp. 415-421.
- Mishra, A., Fischer, M., Bauerle, P.** (2009). *Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. From Structure: Property Relationships to Design Rules*. Angewandte Chemie Int., vol. 48, pp. 2474-2499.
- Moser, J.** (1887). *Notiz über die Verstärkung photoelectrischer Ströme durch optische Sensibilisierung*. Monatsh. Chem., vol.8, pp.373.
- Namba S. and Hishiki Y.** (1965). *Colour sensititation of zinc oxide with cyanine dyes*. J. Phys. Chem., vol. 69, pp.774.
- Nazeeruddin, MD. K. and Grätzel, M.** (2003). *Conversion and storage of solar energy using dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ cells*. vol. 9, pp. 719 – 758.
- Nogueira, A., Longo, C., Paoli, M.** (2004). *Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives*. Coordination Chemistry Reviews, vol. 248, no. 13-14, pp. 1455 – 1468.
- Onoda, K., Ngamsinlapasathian, S., Fujieda, T., Yoshikawa, S.** (2007). *Solar Energy Materials & Solar Cells*. vol. 91, pp. 1176 – 1181.
- Ponnampalam, D.** (2011). *DSSC-Transforming A Solar Cell*. PV Energytrend.

- O' Regan B. and Grätzel M.** (1991). *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, vol.353, no. 6346, pp. 737-740.
- Robertson, N.** (2006). *Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells*. vol. 45, pp. 2338 – 2345.
- Sekar N. and Gehlot V. Y.** (2010). *Metal Complex Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Developments*. Resonance.
- Sommeling, P., Späth, M., Kroon, J., Kinderman, R., Roosmalen, J.** (2000). *Flexible dye – sensitised nanocrystalline TiO₂ solar cells*. European Photovoltaic Solar Energy Conference, International Conference, vol. 16 von James and James, London.
- Stathatos, E., Papoulis, D., Aggelopoulos, C. A., Panagiotaras, D., Nikolopoulou, A.** (2012). *TiO₂/palygorskite composite nanocrystalline films prepared by surfactant templating route: Synergistic effect to the photocatalytic degradation of an azo-dye in water*. Journal of Hazardous Materials, vol. 211–212, pp. 68-76.
- Suri, P. and Mehra, R. M.** (2007). *Solar Energy Materials & Solar Cells*. vol. 91, pp. 518 – 524.
- Syrrokostas, G., Giannouli, M., Yianoulis, P.** (2009). *Effects of paste storage on the properties of nanostructured thin films for the development of dye-sensitized solar cells*. Renewable Energy, vol. 34, pp. 1759-176.
- Tian, H., Yang, X., Chen, R., Zhang, R., Hagfeldt, A., Sun, L.** (2008). *Effect of Different Dye Baths and Dye-Structures on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Triphenylamine Dyes*. J. Phys. Chem., vol. 112, pp. 11023-11033.
- Tolvanen, A.** (2003). *Characterization and manufacturing techniques of dye – sensitized solar cells*. Helsinki University of technology.
- Wan, H.** (2004). *Dye sensitized solar cells*. University of Alabama, Department of Chemistry.
- Wang, Y.** (2009). *Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells*. Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 93, no. 8, pp. 1167 – 1175.
- Σταθάτος, Ηλ. και Λιανός, Π.** (2002). *Μετατροπή της Ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική με τη χρήση φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων*. Γενικό Τμήμα Τομέας Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Συρροκόστας, Γ.** (2007). *Μελέτη και παρασκευή ευαισθητοποιημένων ηλεκτροχημικών κυψελίδων – Οργανικά Φ/Β*. Μεταπτυχιακή Διπλωματική εργασία, Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, Τμήμα Φυσικής, Πάτρα.
- Χατζηβασιλόγλου, Ε.** (2007). *Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων συμπλόκων ρουθηνίου με ετεροκυκλικές ενώσεις-Εφαρμογές σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες*. Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η παρασκευή, η έρευνα και η ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών υμενίων για τη διάσπαση ρύπων στο υπεριώδες και στο ορατό φως, καθώς και ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων (DSSCs). Οι εργαστηριακές μελέτες πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο "Νανοτεχνολογίας και Προηγμένων Υλικών» του Τμήματος Ηλεκτρολόγων του ΑΤΕΙ Δυτικής Ελλάδας.

Ο ημιαγωγός, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε και στις δύο διαδικασίες πειραμάτων, όπως έχουμε προαναφέρει, είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Το TiO_2 αποτελεί ένα φωτοχημικά σταθερό ημιαγωγό με μικρή εκλεκτικότητα (αποικοδόμηση πλήθους ενώσεων) και σημαντική φωτοκαταλυτική απόδοση. Όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια, είναι φωτοενεργός μόνο στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας και για το λόγο αυτό έχουν πραγματοποιηθεί πολλές ερευνητικές προσπάθειες ώστε να απορροφά και στο ορατό.

Η Ισπανική εταιρεία Tecnan (Tecnologia Navarra de Nanoproductors, S.L) με έδρα στη Ναβέρα της Ισπανίας, έχει δημιουργήσει πέντε πάστες TiO_2 με διαφορετικές προσμίξεις μετάλλων και αμετάλλων μέσα στο πλέγμα του. Οι πέντε αυτές πάστες είναι οι ακόλουθες (εικόνα 6.1):

- Titanium (IV) Oxide, TI-C₄L_{24.1} (1)
- Modified Titanium Oxide, TIM 1.1-C₁L_{1.1} (2)
- Modified Titanium Oxide, TIM 2.1-C₁L_{1.1} (3)
- Modified Titanium Oxide, TIM 2.2-C₁L_{1.1} (4)
- Modified Titanium Dioxide, TI₂-CL_{3.1} (5)



Εικόνα 6.1 : Απεικόνιση των πέντε παρασκευασμένων παστών.

Αυτές οι πάστες χρησιμοποιήθηκαν και στις δύο πειραματικές διαδικασίες, μελετήθηκαν και συγκρίθηκαν με τον εμπορικό τύπο TiO_2 , Degussa P25. Η Degussa P25 είναι ο εμπορικός τύπος TiO_2 που έχει χρησιμοποιηθεί περισσότερο στα φωτοκαταλυτικά φωτοβολταϊκά συστήματα και θεωρείται μέχρι σήμερα το μέτρο σύγκρισης, με βάση τη φωτοενεργότητα της, για οποιαδήποτε προσπάθεια σύνθεσης και βελτίωσης των φωτοκαταλυτικών και φωτοηλεκτρικών ιδιοτήτων του TiO_2 .

6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

6.2.1 Προετοιμασία γυάλινων υποστρωμάτων

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή φωτοκαταλυτικών υμενίων είναι της εταιρείας Objektträger (εικόνα 6.2). Πρόκειται για γυαλιά μικροσκοπίου, διαστάσεων 76 mm x 26 mm.



Εικόνα 6.2 : Γυαλιά μικροσκοπίου.

Με τη βοήθεια διαμαντιού και χάρακα κόπηκαν σε μικρότερα κομμάτια, διαστάσεων 76 mm x 12 mm. Κόπηκαν 6 γυλάκια αυτών των διαστάσεων, ένα για κάθε πάστα. Ακολούθησε ο καθαρισμός. Διαδοχική έκπλυση αρχικά με νερό βρύσης και σαπούνι, για την απομάκρυνση σκόνης και διαφόρων υπολειμμάτων τα οποία προέρχονται από τη συσκευασία και τον τρόπο αποθήκευσής τους και στη συνέχεια

με ακετόνη, για την καταστροφή αλάτων και οποιασδήποτε οργανικής ουσίας, όπως κόλλες και λιπαρές ουσίες (εικόνα 6.3).



Εικόνα 6.3 : Υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών για κοπή των υάλων και καθαρισμό αυτών.

Εφόσον σκουπίστηκαν αρκετά καλά, σημαδεύτηκαν με ένα μολύβι, έτσι ώστε η επιφάνεια επικάλυψης με πάστα να έχει τη διάσταση 45 nm x 12 nm. Το τελικό στάδιο αυτής της διαδικασίας περιλαμβάνει την ανόπτηση των υάλων σε φούρνο (της εταιρείας Naber) στους 500°C για δέκα λεπτά (10 min), με σκοπό τη καταστροφή των εναπομενόντων οργανικών ουσιών (εικόνα 6.4).



Εικόνα 6.4 : Φούρνος ψησίματος των υποστρωμάτων.

6.2.2 Παρασκευή πάστας TiO₂ για εφαρμογή σε υμένα

Όλες οι πάστες είναι σε μορφή σκόνης και έχουν μία συγκεκριμένη μεθοδολογία παρασκευής η οποία ακολουθήθηκε. Αναλυτικά η διαδικασία περιγράφεται στον παρακάτω πίνακα 6.1.

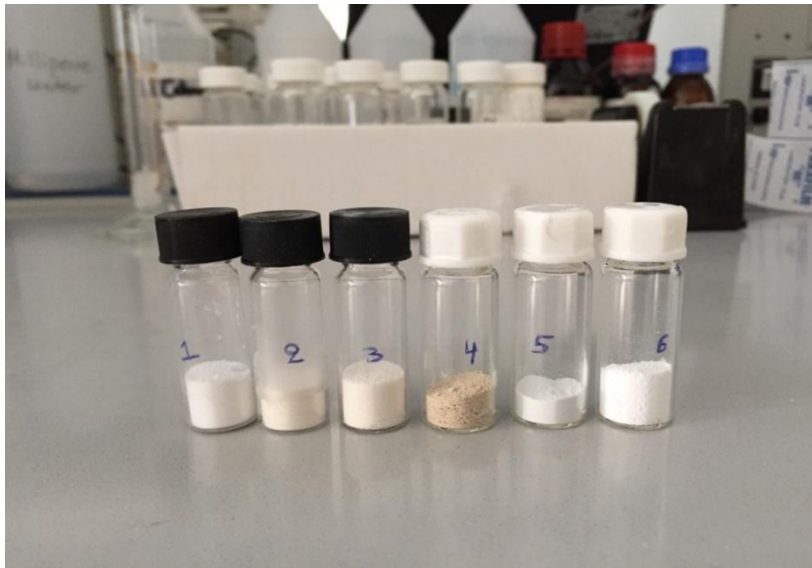
Titanium (IV) Oxide, TI-C ₄ L _{24.1}	Modified Titanium Oxide, TIM1.1-C ₁ L _{1.1}	Modified Titanium Oxide, TIM2.1-C ₁ L _{1.1}	Modified Titanium Oxide, TIM2.2-C ₁ L _{1.1}	Modified Titanium Dioxide, TI ₂ -CL _{3.1}	Degussa P25
0.125 gr TI-C ₄ L _{24.1}	0.125 gr TIM1.1-C ₁ L _{1.1}	0.125 gr TIM2.1-C ₁ L _{1.1}	0.125 gr TIM2.2-C ₁ L _{1.1}	0.125 gr TI ₂ -CL ₃	0.125 gr P25
0.0215 gr AcOH	0.0215 gr AcOH	0.0215 gr AcOH	0.0215 gr AcOH	0.0215 gr AcOH	0.0215 gr AcOH
0.103 mL H ₂ O	0.103 mL H ₂ O	0.103 mL H ₂ O	0.103 mL H ₂ O	0.103 mL H ₂ O	0.103 mL H ₂ O
0.57 gr EtOH	0.57 gr EtOH	0.57 gr EtOH	0.57 gr EtOH	0.57 gr EtOH	0.57 gr EtOH
0.41 gr terpined	0.41 gr terpined	0.41 gr terpined	0.41 gr terpined	0.41 gr terpined	0.41 gr terpined
0.069 gr ethyl- cellulose	0.069 gr ethyl-cellulose	0.069 gr ethyl-cellulose	0.069 gr ethyl-cellulose	0.069 gr ethyl- cellulose	0.069 gr ethyl- cellulose

Πίνακας 6.1 : Μεθοδολογία παρασκευής των παστών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Η διαδικασία για την παρασκευή κάθε πάστας χωριστά είναι η ίδια και περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια, χρησιμοποιώντας τα όργανα και τις συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν και στην προηγούμενη διαδικασία :

- Έκπλυση αρχικά με νερό βρύσης και σαπούνι, για την απομάκρυνση σκόνης και διαφόρων υπολειμμάτων, του πορσελάνινου γουδιού και του μαγνήτη.
- Στη συνέχεια καθαρίζονται με ακετόνη, για την καταστροφή αλάτων και οποιασδήποτε οργανικής ουσίας.
- Τέλος, στεγνώνονται με ηλεκτρικό πιστολάκι.
- Χρησιμοποιούνται διαφορετικές πιπέτες για κάθε υλικό.
- Με τη χρήση της πιπέτας, του ογκομετρικού σωλήνα και του ζυγού ακριβείας προστίθενται σταδιακά (ένα ένα) τα υλικά στο πορσελάνινο γουδί, μέσα στο οποίο βρίσκεται ο μαγνήτης.

- Κάθε φορά που προστίθεται ένα υλικό, τοποθετείται το πορσελάνινο γουδί στον μαγνητικό αναδευτήρα, έτσι ώστε να αναδευτεί το μίγμα και επιτευχθεί η μέγιστη ομοιομορφία στην πάστα.
- Αποθηκεύτηκαν σε γυάλινα δοχεία του εργαστηρίου και στις περιπτώσεις που έγιναν πειράματα λίγες μέρες αργότερα χρησιμοποιήθηκε μια συσκευή λουτρού υπερήχων της εταιρείας Elma (εικόνα 6.6). Τέτοιου είδους συσκευές βοηθούν στην ομογενοποίηση και στη διάλυση ενός μίγματος. Οι πάστες με το πέρασμα του χρόνου ή των ημερών μπορεί να πήξουν και να επηρεαστεί η ομοιογένειά τους.



Εικόνα 6.5 : Απεικόνιση των παστών στην αρχική τους μορφή, σε μορφή σκόνης.

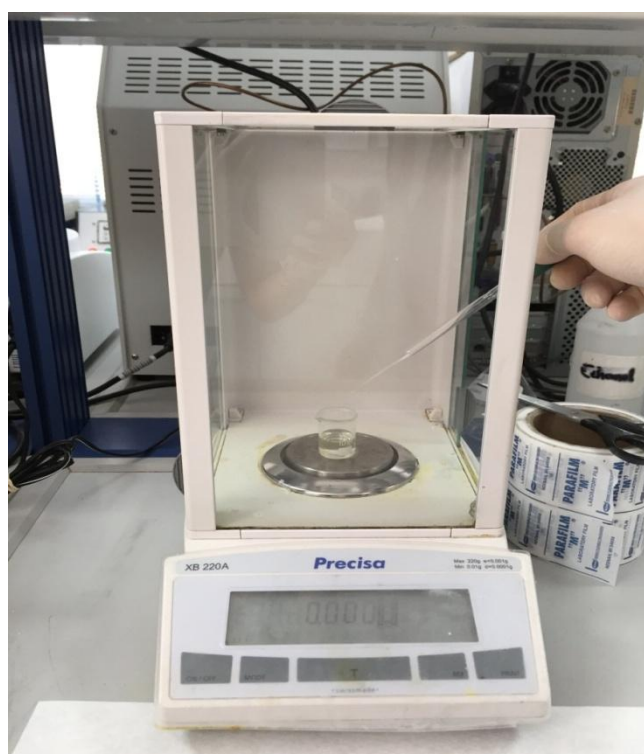


Εικόνα 6.6 : Συσκευή λουτρού υπερήχων.

6.2.3 Ζύγιση υάλων μικροσκοπίου

Η πειραματική διαδικασία ξεκινούσε κάθε φορά με τη ζύγιση των υάλων μικροσκοπίου, που χρησιμοποιούνται στα πειράματα. Η ζύγιση έγινε σε ζυγό ακριβείας του εργαστηρίου της εταιρείας Precisa (εικόνα 6.7) με μέγιστο βάρος ζύγισης 220g και ελάχιστο βάρος 0,0001 gr (ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων $d=0,1 \text{ mg}$).

Πριν την έναρξη λειτουργίας του ζυγού και της ζύγισης έγινε βαθμονόμηση του οργάνου. Ακολούθησε η τοποθέτηση του υάλου και ο μηδενισμός του οργάνου. Η ενέργεια ολοκληρώθηκε με τη ζύγιση του υάλου με φωτοκαταλυτική επίστρωση.



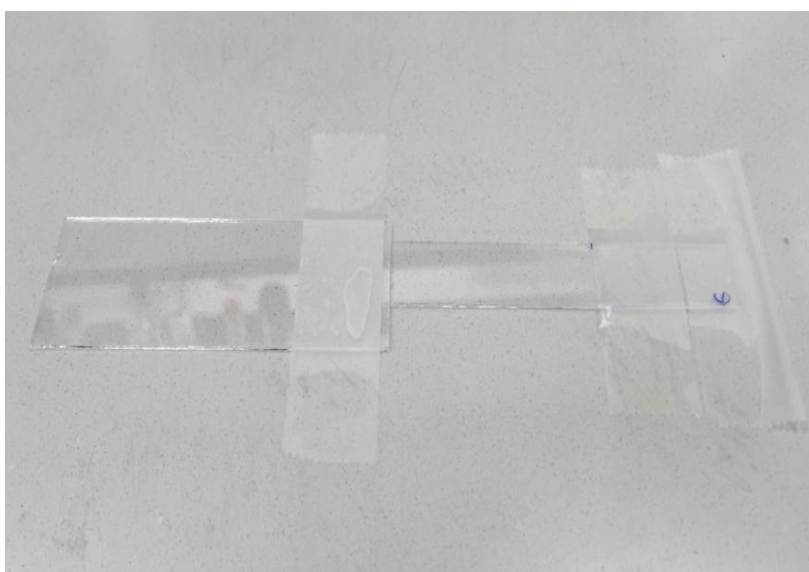
Εικόνα 6.7 : Ζυγός ακριβείας του εργαστηρίου.

6.2.4 Παρασκευή υμενίων

Η παρασκευή των φωτοκαταλυτικών υμενίων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο doctor blade (εικόνα 6.9). Αρχικά, ζυγίστηκε το γυαλί μικροσκοπίου. Χρησιμοποιήθηκε μονωτική ταινία για τη δημιουργία μάσκας, ώστε το υμένιο να έχει τις επιθυμητές διαστάσεις. Επίσης, η χρήση της μονωτικής ταινίας επιτρέπει τον έμμεσο έλεγχο του πάχους του υμενίου, αφού λειτουργεί ως οδηγός πάνω στον οποίο γλιστρά η πιπέτα με την οποία γίνεται η επίστρωση (εικόνα 6.8).

Στη συνέχεια, στη μία άκρη της μάσκας έγινε απόθεση μικρής ποσότητας της πάστας και με τη χρήση λεπίδας έγινε η επίστρωση της πάστας γλιστρώντας πάνω στη μονωτική ταινία. Το υμένιο αφέθηκε να στεγνώσει και αφαιρέθηκαν οι μονωτικές ταινίες. Εφόσον, καθαρίστηκε με ακετόνη η περιοχή που καλύφθηκε με την ταινία, καθώς και το πίσω μέρος του γυαλιού, για τυχόν υπολείμματα κόλλας της ταινίας και σκόνης, έγινε η εισαγωγή του υποστρώματος στον φούρνο (της εταιρείας Naber) για 10 λεπτά στους 500 °C.

Τα υμένια που παρασκευάζονται με τη μέθοδο αυτή έχουν αρκετά μεγάλο πάχος και είναι αδιαφανή. Για το λόγο αυτό, η επίστρωση πραγματοποιείται μόνο από τη μια πλευρά του γυαλιού. Βγαίνοντας το υπόστρωμα από τον φούρνο, εφόσον κρύωσε, ζυγίστηκε και πάλι στη ζυγαριά.



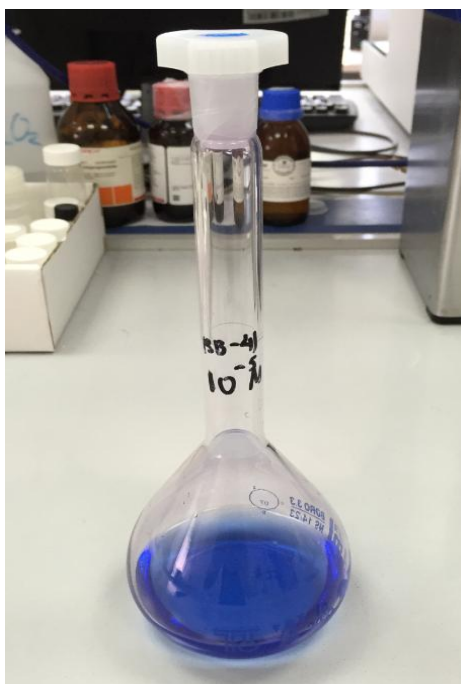
Εικόνα 6.8 : Απεικόνιση της δημιουργίας μάσκας, ώστε το υμένιο να έχει τις επιθυμητές διαστάσεις.



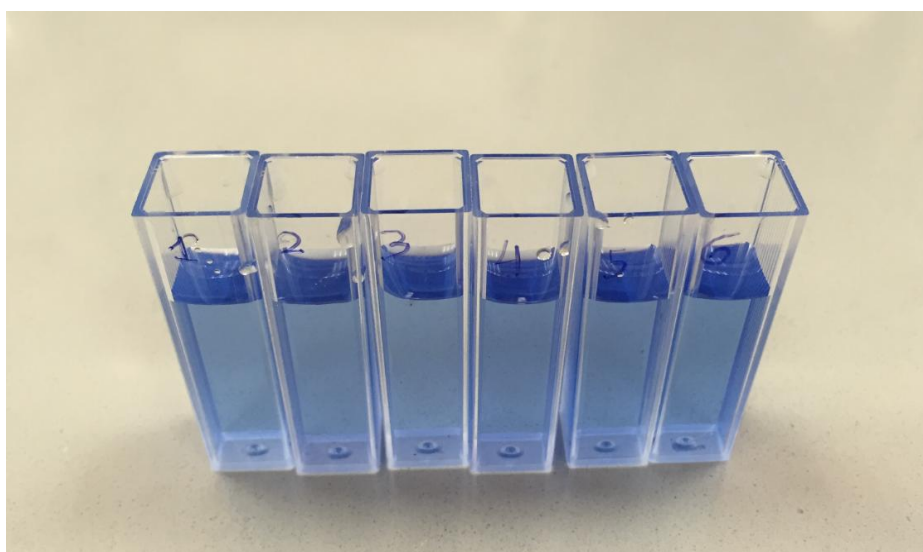
Εικόνα 6.9 : Παρασκευή φωτοκαταλυτικών υμενίων με τη μέθοδο doctor blade (Kontos et. al., .2011).

6.2.5 Εμποτισμός σε διάλυμα χρωστικής

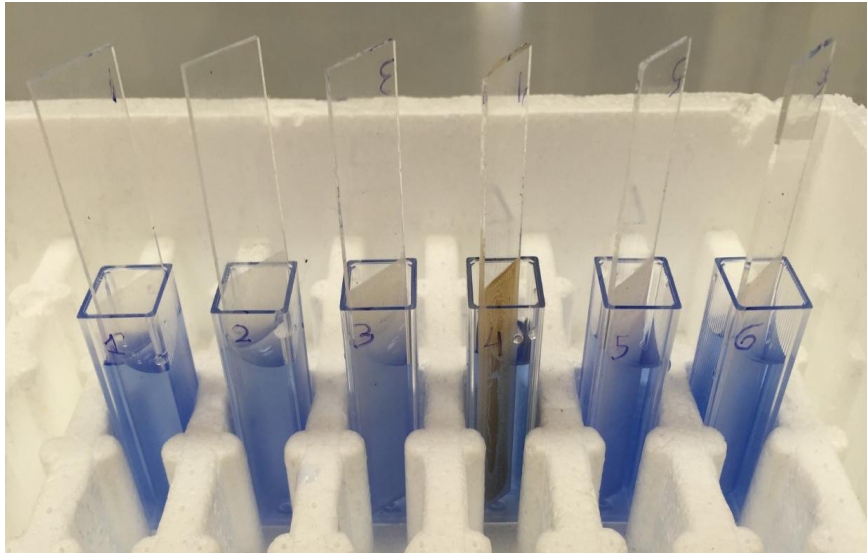
Το διαλύματα χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη ήταν το διάλυμα Basic Blue-41 (BB-41) (εικόνα 6.10). Χρησιμοποιήθηκαν έξι κυψελίδες, μέσα στις οποίες προστέθηκαν από 3 ml χρωστικής (εικόνα 6.11). Στη συνέχεια, μέσα στις κυψελίδες τοποθετήθηκαν τα έξι υποστρώματα με φωκαταλυτικές ιδιότητες που παρήχθησαν στην προηγούμενη ενότητα και παρέμειναν για 45 λεπτά σε σκοτεινό μέρος (εικόνα 6.12).



Εικόνα 6.10 : Διάλυμα χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41).



Εικόνα 6.11 : Κυψελίδες με 3 ml χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) η κάθε μία.



Εικόνα 6.12 : Φωτοκαταλυτικά υμένια μέσα σε χρωστική Basic Blue-41 (BB-41).

6.2.6 Χαρακτηρισμός των φωτοκαταλυτικών υμενίων

Αρκετά υλικά απορροφούν στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους. Η απορρόφηση εκφράζεται από το νόμο του Lambert-Beer και αντιστοιχεί στη διέγερση των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας. Τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου που έχουν απορροφήσει ενέργεια μπορεί να περιστρέφονται ή να δονούνται. Διαφορετικού τύπου υλικά απορροφούν σε διαφορετικά μήκη κύματος. Ένα φάσμα απορρόφησης δείχνει ένα αριθμό ζωνών απορρόφησης, σε αντιστοιχία με τις δομικές ομάδες του μορίου (Roquefelte and Goubin, 2005).

Σύμφωνα με τον νόμο Lambert-Beer ισχύει :

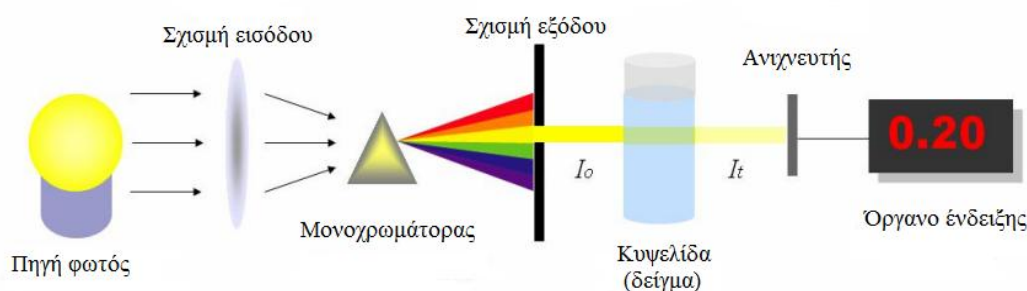
$$A = c \cdot \varepsilon \cdot l \quad (6.1)$$

Η σχέση αυτή δείχνει ότι η απορρόφηση A του δείγματος (π.χ. διαλύματος) είναι ανάλογη της συγκέντρωσης c του δείγματος που βρίσκεται σε λεπτή κυψελίδα μήκους l . Ο παράγοντας ε είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης εξαρτώμενος από το μήκος κύματος λ .

Σε ένα φασματοφωτόμετρο ορατού – υπεριώδους, η παραγόμενη ακτινοβολία παράγεται από μια λάμπα. Η ποσοτικοποίηση της απορρόφησης γίνεται με τη μέτρηση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα, το οποίο είναι υπό μελέτη. Η παραγόμενη δέσμη περνάει από το δείγμα (το οποίο τοποθετείται σε ένα θάλαμο δειγμάτων), όπου ένα μέρος της απορροφάται από τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Στη συνέχεια διέρχεται από μια σχισμή και διαχέεται σε μια δίοδο, όπου ανιχνεύεται η ακτινοβολία για τα διαφορετικά μήκη κύματος (εικόνα 6.13).

Στη συνέχεια, η ακτινοβολία αυτή συγκρίνεται με μια δέσμη αρχικής ακτινοβολίας. Πρόκειται για μία δέσμη ακτινοβολίας, που το όργανο έχει εκπέμψει

και συλλέξει χωρίς να υφίσταται δείγμα προς μέτρηση στο θάλαμο δειγμάτων. Η σύγκριση αυτή γίνεται με σκοπό τον ορισμό των μηκών κύματος για τις οποίες, το δείγμα υφίσταται τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις (T. M. R. Viseu, M. I. C. Ferreira, 1999).



Εικόνα 6.13 : Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου ορατού – υπεριώδους.

Το διάγραμμα απορρόφησης (A) - συγκέντρωσης (c) έχει γραμμική μορφή εφόσον πληρούνται οι παρακάτω προϋποθέσεις (T. M. R. Viseu, M. I. C. Ferreira, 1999):

- Η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική.
- Η μέτρηση γίνεται σε εκείνο το μήκος κύματος όπου το διάλυμα παρουσιάζει τη μέγιστη απορρόφηση.
- Το διάλυμα να μην έχει υψηλή συγκέντρωση ώστε να δίνει έντονο χρώμα. Ο νόμος των Beer-Lambert ισχύει μέχρι κάποια μέγιστη τιμή συγκέντρωσης η οποία εξαρτάται από την ουσία.
- Δεν πρέπει να υπάρχει ιονισμός ή διάσπαση της διαλυμένης ουσίας ανάλογα με τη συγκέντρωση ή το χρόνο.
- Να έχει γίνει πρότυπος καμπύλη (standard curve) που να δίνει τη σχέση απορρόφησης-συγκέντρωσης.

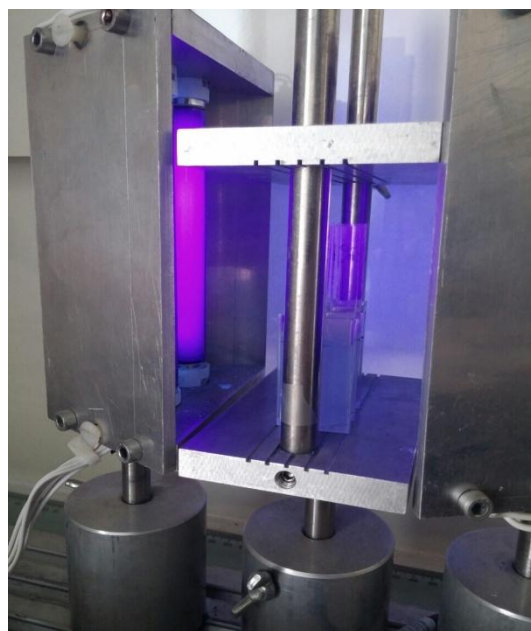
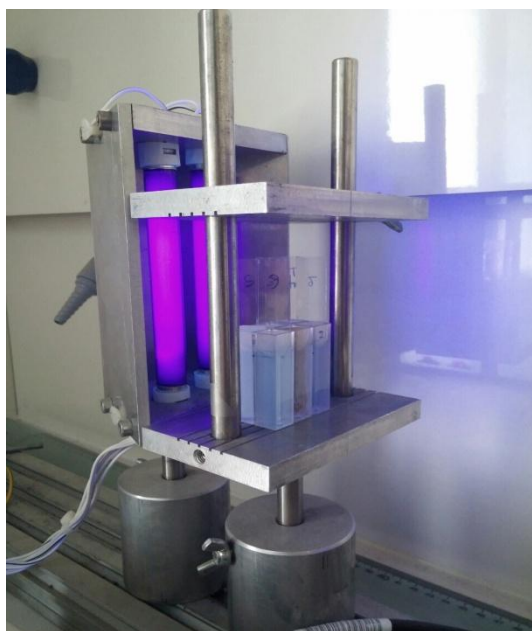
Ο χαρακτηρισμός των υμενίων στην παρούσα μελέτη, συνεπώς, επιτεύχθηκε με φασματοφωτομετρία απορρόφησης στο ορατου-υπεριώδους. Πιο συγκεκριμένα, η ανίχνευση της συγκέντρωσης της φωτοαποικοδομούμενης χρωστικής πραγματοποιήθηκε μέσω του ελέγχου της απορρόφησης της χρωστικής στο διάλυμα στην περιοχή του ορατού - υπεριώδους. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκε μία συσκευή φασματοφωτομετρίας υπεριώδους – ορατού HITACHI U-2900, η οποία ελεγχόταν από το λογισμικό LAB Tracer 2.0 Source Meter, το οποίο έτρεχε σε ένα υπολογιστή δίπλα από τη συσκευή φασματοφωτομετρίας, όπως φαίνεται στην εικόνα 6.14.

Ως πηγή φωτοβολήσης υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) χρησιμοποιήθηκε λάμπα Black light της εταιρείας Philips ισχύος 4W, πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις λάμπες τέτοιου τύπου (εικόνα 6.15), ενώ η φωτοβολήση στο ορατό (Vis) πραγματοποιήθηκε με λάμπα φθορισμού της εταιρείας Philips ισχύος 4W, τέσσερις σε αριθμό και σε αυτή την περίπτωση (εικόνα 6.16).

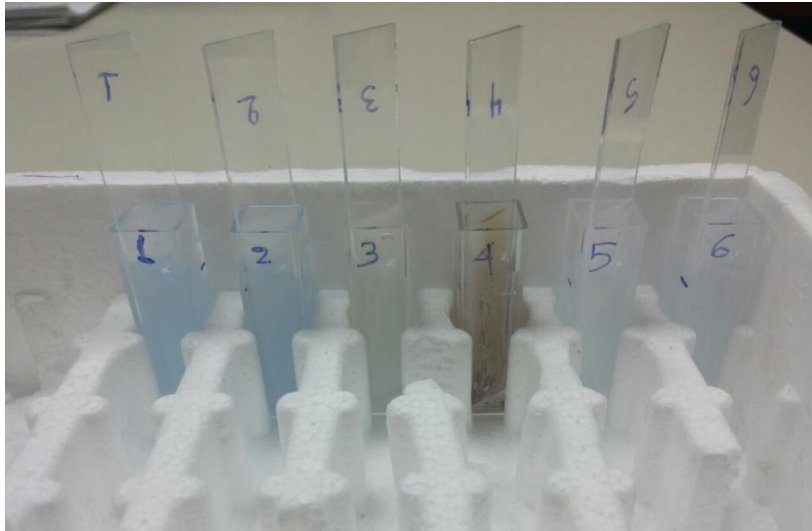


Εικόνα 6.14 : Συσκευή φασματοφωτομετρίας υπεριώδους – ορατού.

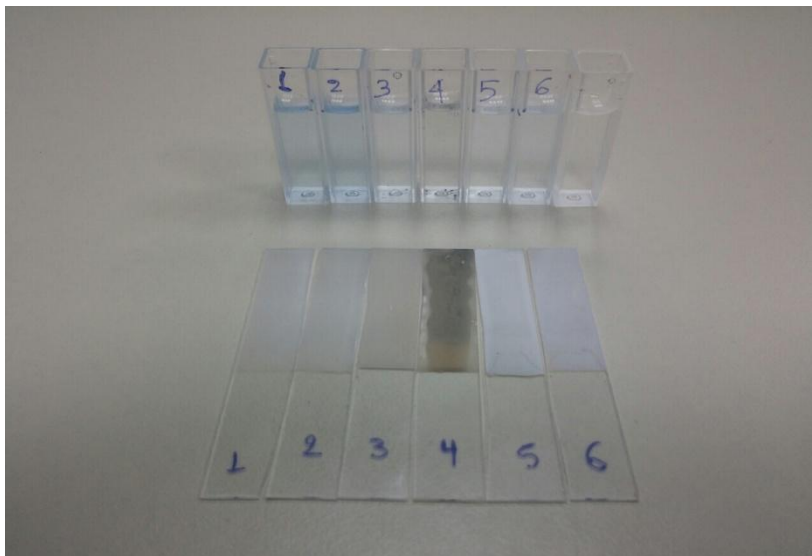
Η φασματοσκοπία ορατού - υπεριώδους, χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη περίπτωση, με σκοπό τη μελέτη του αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41). Η λήψη των φασμάτων απορρόφησης του διαλύματος της χρωστικής πραγματοποιήθηκε κατόπιν δειγματοληψίας κατά τακτά χρονικά διαστήματα των 20 λεπτών σε ένα εύρος μηκών κύματος από 400 nm έως 700 nm, εφόσον πρώτα παρέμειναν για 45 λεπτά στο σκοτάδι, όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα 6.2.5. Τα 20 λεπτά αποτελούν ένα ικανό χρονικό διάστημα ώστε να επέλθει η ισορροπία προσρόφησης. Μετά την προσρόφηση της χρωστικής, μετρήσαμε την απορρόφηση της προσροφημένης χρωστικής στην επιφάνεια των δειγμάτων.



Εικόνα 6.15 : Διάταξη φωτοβόλησης των υμενίων με λάμπες Black light.



Εικόνα 6.16 : Φωτοκαταλυτικά υμένα μέσα σε χρωστική Basic Blue-41 (BB-41) κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Παρατηρείται ο αποχρωματισμός του διαλύματος της χρωστικής.



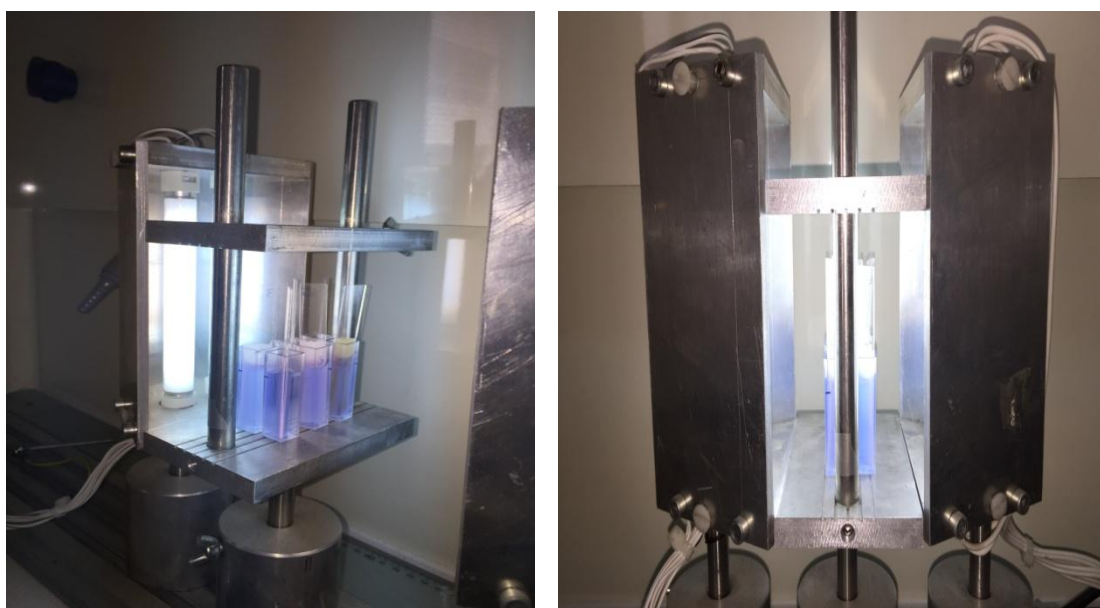
Εικόνα 6.17 : Αποχρωματισμός της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) μετά από 180 λεπτά φωτοβόλησης με UV ακτινοβολία. Στην τελευταία κυψελίδα έχει προστεθεί καθαρό νερό για να συγκριθεί οπτικά ο αποχρωματισμός του διαλύματος της χρωστικής.

Οι μετρήσεις αφορούν το ποσοστό αποχρωματισμού του κάθε δείγματος σε σχέση με το αρχικό δείγμα (εικόνες 6.16, 6.17). Δεδομένου του γεγονότος ότι τα υδατικά διαλύματα του Basic Blue-41 (BB-41), παρουσιάζουν χαρακτηριστική κορυφή στα 605 nm, με μέγιστη τιμή απορρόφησης 0.412 a.u., γίνεται ολοκλήρωση της περιοχής απορρόφησης εκατέρωθεν της εκάστοτε χαρακτηριστικής κορυφής. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της απορρόφησης του αρχικού δείγματος (πριν την έναρξη της διεργασίας φωτοκατάλυσης) και στη συνέχεια, μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία σε διάφορους

χρόνους t . Η επεξεργασία των φασμάτων απορρόφησης πραγματοποιήθηκε με χρήση του λογισμικού επεξεργασίας Origin 8 και απεικόνιση των δεδομένων σε γραφήματα.

Με τη χρήση της φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους, ελέγχεται η απορρόφηση του διαλύματος της χρωστικής που λήφθηκε από το σύστημα. Από το σύνολο των απορροφήσεων κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, βγαίνουν σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με το ρυθμό αποικοδόμησης οργανικών ρύπων και τη μείωση της συγκέντρωσης της διαλυμένης χρωστικής.

Η ίδια πειραματική διαδικασία (ενότητα 6.2) ακολουθήθηκε και για την κατασκευή υμενίων με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες για έλεγχο στο ορατό φως (Vis). Η μόνη διαφορά υπάρχει στη πηγή φωτοβολήσης, όπου χρησιμοποιήθηκαν λάμπες φθορισμού (εικόνα 6.18).

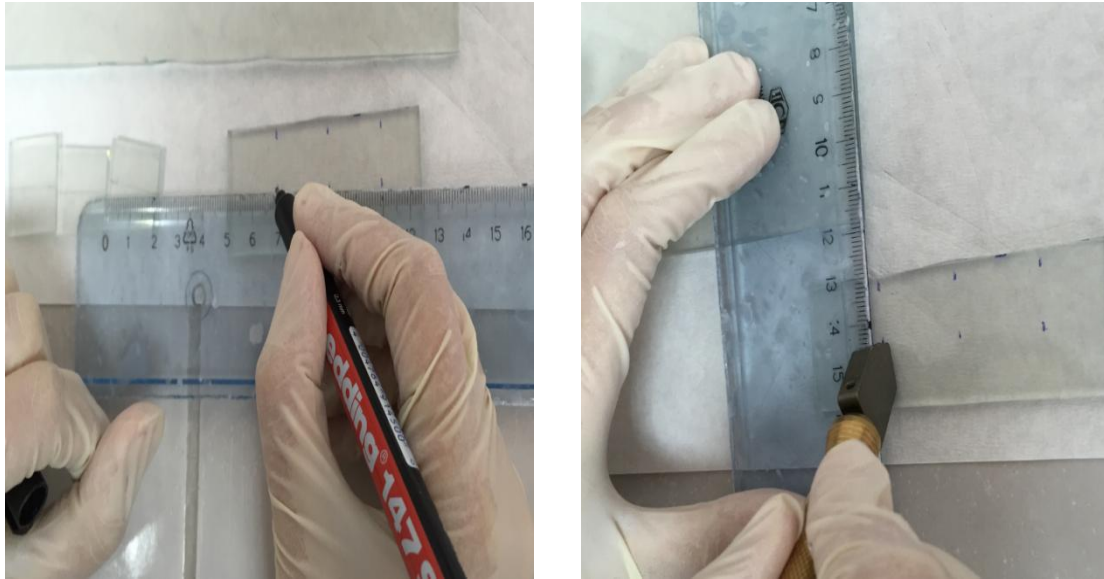


Εικόνα 6.18 : Διάταξη φωτοβολήσης των υμενίων με λάμπες φθορισμού.

6.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ (DSSCS).

6.3.1 Προετοιμασία γυάλινων υποστρωμάτων

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν, τόσο για την παρασκευή των ηλεκτροδίων όσο και των αντιηλεκτροδίων, φέρουν την εμπορική ονομασία TEC8 (ειδική αντίσταση ίση με $8 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$), της εταιρείας Hartford Glass Co. Inc. Τα υποστρώματα αυτά είναι γυαλιά, των οποίων η μία πλευρά είναι αγωγική.



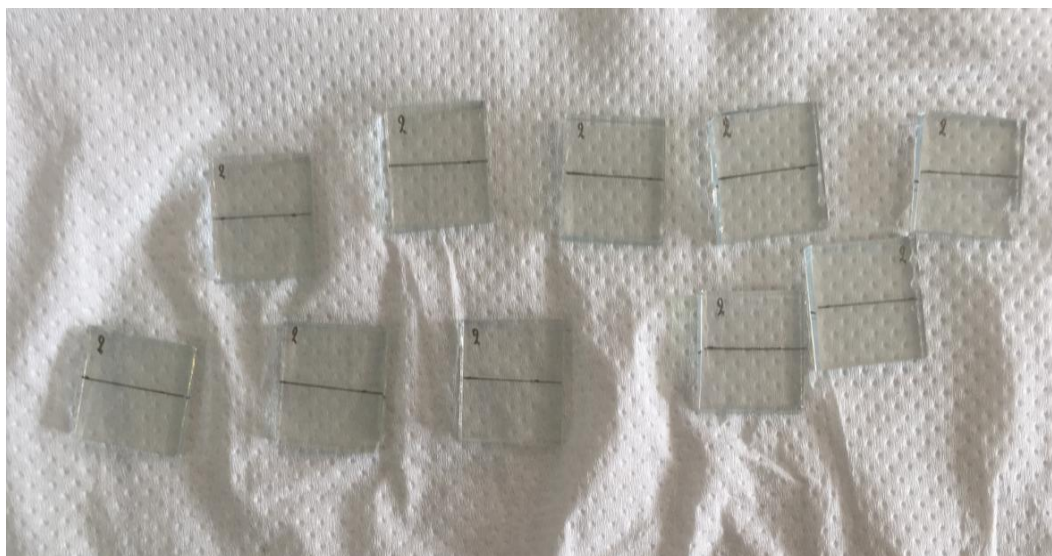
Εικόνα 6.19 : Απεικόνιση διαδικασίας κόπης αγώγιμων υάλων με τη χρήση διαμαντιού.

Οι αρχικές διαστάσεις των υάλων αυτών είναι 30.5cm x 30.5cm. Με τη βοήθεια διαμαντιού και χάρακα κόπηκε σε μικρότερα κομμάτια, διαστάσεων 2cm x 2cm , ώστε να δημιουργηθεί το επιθυμητό μέγεθος της κυψελίδας (εικόνα 6.19). Κόπηκαν 12 γυλάκια αυτών των διαστάσεων, δύο για κάθε πάστα, με σκοπό την πρόβλεψη τυχόν σφαλμάτων. Ακολούθησε ο καθαρισμός. Διαδοχική έκπλυση αρχικά με νερό βρύσης και σαπούνι, για την απομάκρυνση σκόνης και διαφόρων υπολειμμάτων τα οποία προέρχονται από τη συσκευασία και τον τρόπο αποθήκευσής τους και στη συνέχεια με ακετόνη, για την καταστροφή αλάτων και οποιασδήποτε οργανικής ουσίας, όπως κόλλες και λιπαρές ουσίες.



Εικόνα 6.20 : Πολύμετρο.

Εφόσον σκουπίστηκαν αρκετά καλά, σηματοδεύτηκαν με ένα μολύβι στην αγώγιμη πλευρά τους, έτσι ώστε η επιφάνεια επικάλυψης με πάστα να έχει τη διάσταση 1cm x 2cm. Για να εξεταστεί η αγώγιμη πλευρά των υάλων χρησιμοποιήθηκε ένα πολύμετρο της εταιρείας MASTECH MS8217 (εικόνα 6.20). Εφόσον σηματοδεύτηκε το γυαλί και χωρίστηκε στη μέση, τότε σημειώθηκε στη μία πλευρά (πλευρά επαφής) ο αριθμός των layers-επιστρώσεων της πάστας. Το τελικό στάδιο αυτής της διαδικασίας περιλαμβάνει την ανόπτηση των υάλων σε φούρνο (της εταιρείας Naber) στους 500°C για δέκα λεπτά (10 min), με σκοπό τη καταστροφή των εναπομενόντων οργανικών ουσιών.



Εικόνα 6.21 : Αγωγή γυαλιά TEC8.

6.3.2 Σύνθεση διαλύματος TiO_2 (Compact Layer - Συμπαγές υμένιο χωρίς πόρους)

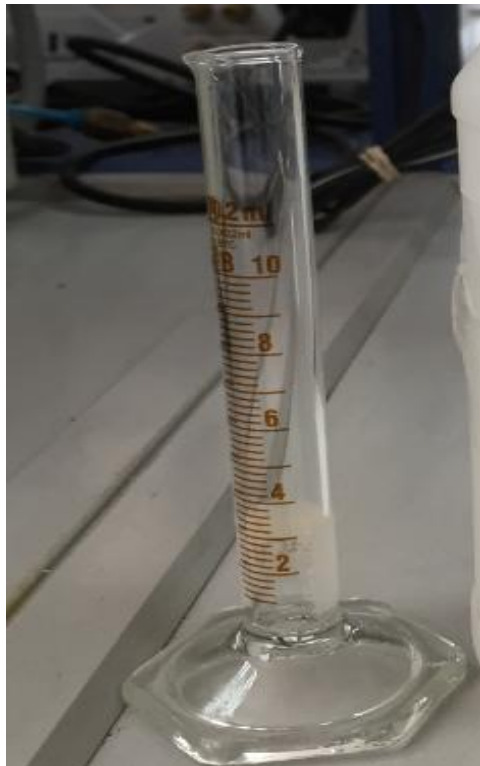
Για την παρασκευή του διαλύματος TiO_2 , που θα αποτελεί το compact layer του ηλεκτροδίου, χρησιμοποιήθηκε ένα πορσελάνινο γουδί, ένας μαγνήτης, γυάλινες πιπέτες μίας χρήσεως με πουάρ (εικόνα 6.24), ένας ογκομετρικός σωλήνας (εικόνα 6.22), ζυγός ακριβείας της εταιρείας Precisa XB 220A και ένας μαγνητικός αναδευτήρας της εταιρείας Velp.

Για την παρασκευή του διαλύματος TiO_2 χρησιμοποιήθηκαν :

- 4 ml EtOH (αιθανόλη)
- 0.72 gr Triton X-100
- 0.4 ml AcOH (οξικό οξύ)
- 0.3678 ml Titanium (IV) Butoxide

Αρχικά γίνεται έκπλυση με νερό βρύσης και σαπούνι του πορσελάνινου γουδιού και του μαγνήτη, με σκοπό την απομάκρυνση σκόνης και διαφόρων υπολειμμάτων. Στη συνέχεια καθαρίζονται με ακετόνη, για την καταστροφή αλάτων και

οποιασδήποτε άλλης οργανικής ουσίας. Τέλος, στεγνώνονται με ηλεκτρικό πιστολάκι.



Εικόνα 6.22 : Ογκομετρικός σωλήνα.

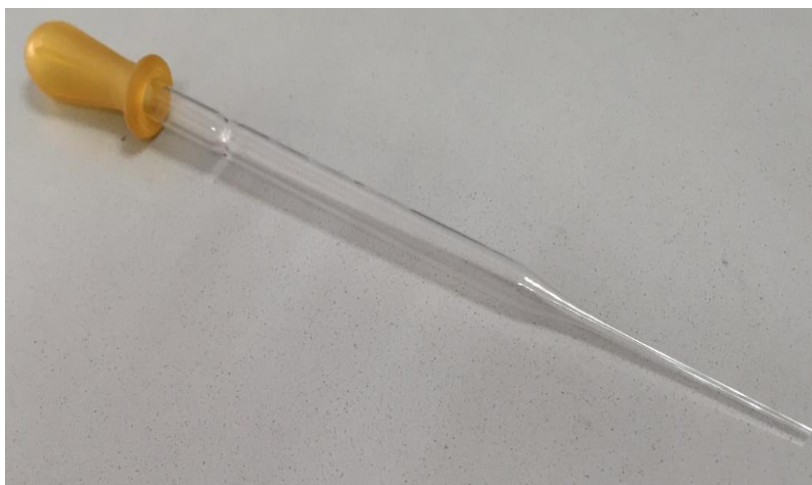


Εικόνα 6.23 : Γουδί με μαγνήτη στο εσωτερικό του.

Για κάθε υλικό χρησιμοποιούνται διαφορετικές πιπέτες. Εφόσον, προστέθηκαν 4 ml EtOH (αιθανόλη) στον ογκομετρικό σωλήνα, στη συνέχεια έγινε η εναπόθεσή

τους στο πορσελάνινο γουδί, μέσα στο οποίο βρισκόταν ο μαγνήτης (εικόνα 6.23). Έπειτα, το γουδί τοποθετήθηκε στην ηλεκτρονική ζυγαριά, η οποία είχε μηδενιστεί πρώτα, και με τη χρήση μίας γυάλινης πιπέτας προστέθηκαν τα 0.72 gr Triton X-100. Στη συνέχεια, το πορσελάνινο γουδί τοποθετήθηκε στο μαγνητικό αναδευτήρα και παρέμεινε για λίγα λεπτά (εικόνα 6.25). Το Triton X-100 δρα ως εκμαγείο γύρω από τα μόρια του TiO_2 με αποτέλεσμα τον περιορισμό της ανάπτυξης των σωματιδίων και τη ελεγχόμενη σύνθεση σωματιδίων τιτάνιας σε διαστάσεις νανοκλίμακας.

Μετά την ανάδευση του μίγματος, το γουδί τοποθετήθηκε ξανά στην ηλεκτρονική ζυγαριά και προστέθηκαν τα 0.4 ml AcOH (οξικό οξύ) με τη χρήση άλλης γυάλινης πιπέτας, ενώ στη συνέχεια ακολούθησε ξανά ανάδευση. Τέλος, με την ίδια ακριβώς διαδικασία προστέθηκαν και τα 0.3678 ml Titanium (IV) Butoxide.



Εικόνα 6.24 : Απεικόνιση γυάλινης πιπέτες μίας χρήσεως με πουάρ.



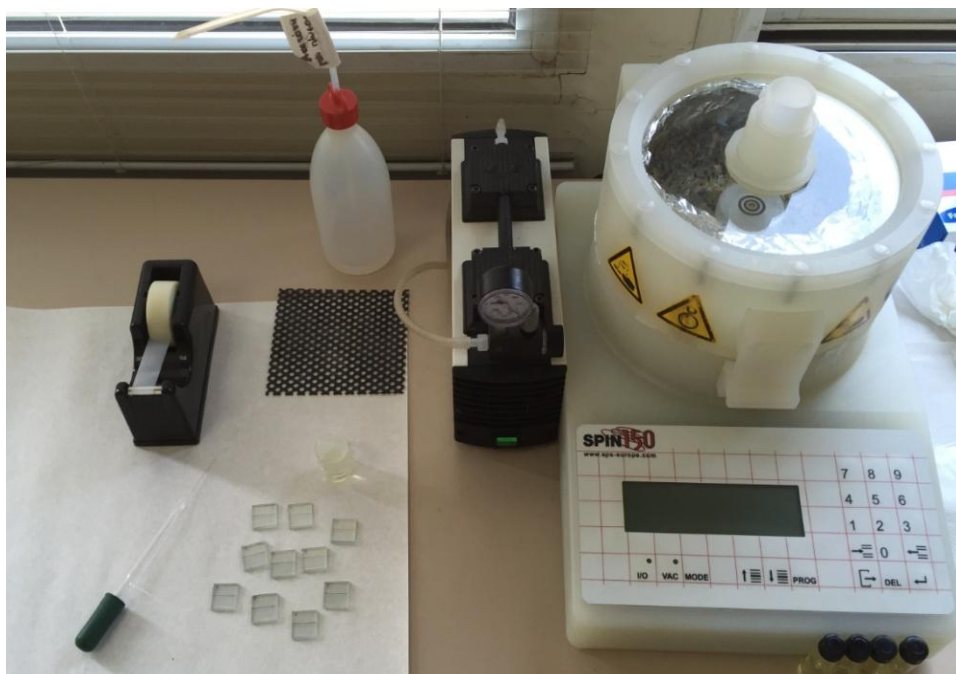
Εικόνα 6.25 : Μαγνητικός αναδευτήρας.

6.3.3 Παρασκευή πάστας TiO_2 για εφαρμογή σε υμένια

Ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην προηγούμενη πειραματική διαδικασία. Παρουσιάζεται αναλυτικά στην ενότητα 6.2.2.

6.3.4 Παρασκευή ηλεκτροδίων

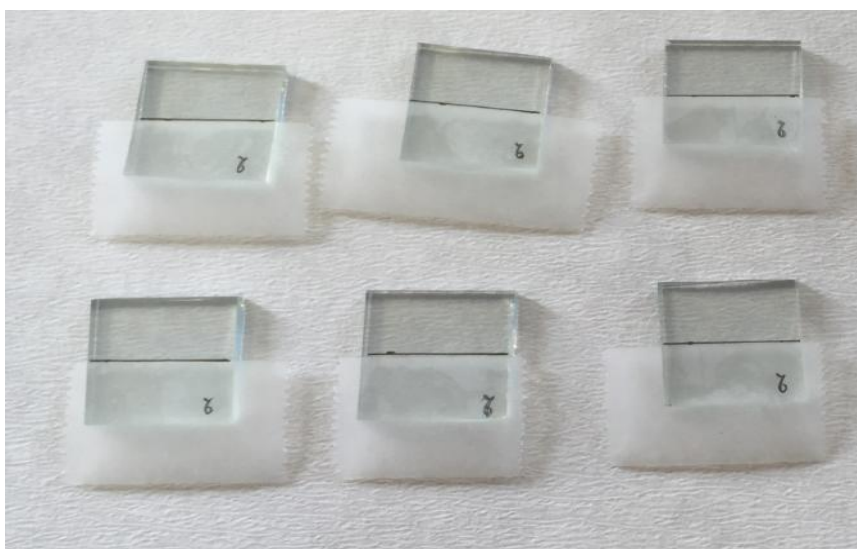
Για την παρασκευή των ηλεκτροδίων χρησιμοποιήθηκαν οι πάστες οι οποίες παρασκευάστηκαν (ενότητα 6.2.2) και το διάλυμα TiO_2 (ενότητα 6.3.2), το οποίο αποτελεί το συμπαγές υμένιο χωρίς πόρους (compact layer) του ηλεκτροδίου. Το τελικό πάχος του υμενίου συντελεί στην απόδοση της κυψελίδας. Τη στιγμή της απόθεσης δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, μπορούμε όμως να επιλέξουμε κατά προσέγγιση αν θα το παρασκευάσουμε λεπτό ή παχύ. Αυτό καθορίζεται από το πάχος της κολλητικής ταινίας, από τη συνολική ποσότητα του νερού που χρησιμοποιήθηκε, δηλαδή από την πυκνότητα της πάστας και τέλος από την ποσότητα του διαλύματος που τοποθετήθηκε κατά την εναπόθεση. Η χρήση ταινίας, η οποία τοποθετείται στην άκρη του υποστρώματος (στη πλευρά που έχουμε σημειώσει τον αριθμό των υμενίων-layers), εκτός από το ότι καθορίζει το πάχος του υμενίου, περιορίζει και το διάλυμα στο εσωτερικό του.



Εικόνα 6.26 : Απεικόνιση του χώρου παρασκευής υμενίων TiO_2 με τη χρήση της συσκευής spin-coating.

Η παρασκευή των ηλεκτροδίων του TiO_2 περιλαμβάνει δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο αφορά τη σύνθεση των υμενίων του TiO_2 που αποτελούν το compact layer του ηλεκτροδίου. Το συμπαγές υμένιο (compact layer), το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση αποτελείται από δύο υμένια TiO_2 , βοηθά στη καλύτερη λειτουργία του ημιαγωγού απορροφώντας φωτόνια στο εγγύς υπεριώδες και στην καλύτερη ποιότητα του φιλμ. Επίσης, λειτουργεί και ως στρώμα παρεμπόδισης ώστε να μην έρθουν σε επαφή η χρωστική με το γυαλί και προκληθεί βραχυκύκλωμα στη διάταξη. Αποτελείται από μικρότερα σωματίδια TiO_2 , σε αντίθεση με το μέγεθος των σωματιδίων TiO_2 των παστών, συνεπώς, το compact layer είναι πιο νανοδομημένο.

Η εναπόθεση του διαλύματος TiO_2 στην αγωγίμη πλευρά των υποστρωμάτων γίνεται με τη χρήση της συσκευής spin-coating Spin 500 (εικόνα 6.26). Πιο συγκεκριμένα, η πλευρά της επαφής καλύφθηκε με κολλητική ταινία και στη συνέχεια τοποθετήθηκε το κάθε γυαλί ξεχωριστά στη συσκευή (εικόνα 6.27). Με τη χρήση της συσκευής spin-coating, έχει τη δυνατότητα να επιλέξεις την ταχύτητα περιστροφής της επιφάνειας. Επιλέχθηκε το πρόγραμμα 2, όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.28, και με μία γυάλινη πιπέτα έγινε απόθεση μερικών σταγόνων του διαλύματος (εικόνα 6.29).



Εικόνα 6.27 : Αγωγίμοι ύαλοι TEC8 με καλυμμένη την πλευρά της επαφής (με κολλητική ταινία).

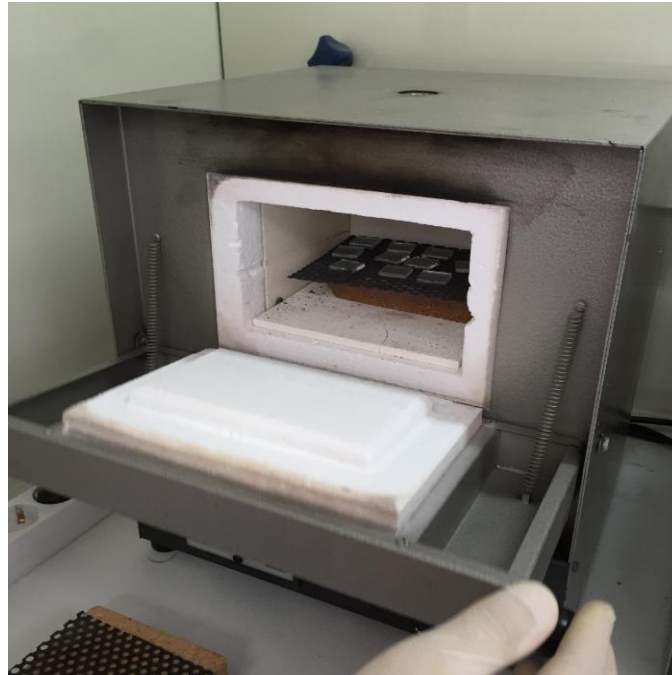
Στη συνέχεια, εφόσον βγήκαν από τη συσκευή, αφαιρέθηκαν οι κολλητικές ταινίες και καθαρίστηκαν οι πλευρές των επαφών και το πίσω μέρος των υποστρωμάτων με ακετόνη για τυχόν υπολείμματα τα οποία μπορεί να προέρχονται από τις ταινίες ή από σκόνη. Τέλος, τοποθετήθηκαν τα υποστρώματα στο φούρνο στους 500°C για 10 λεπτά (εικόνα 6.30). Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε και δεύτερη φορά για όλα τα υποστρώματα (δύο layers TiO_2).



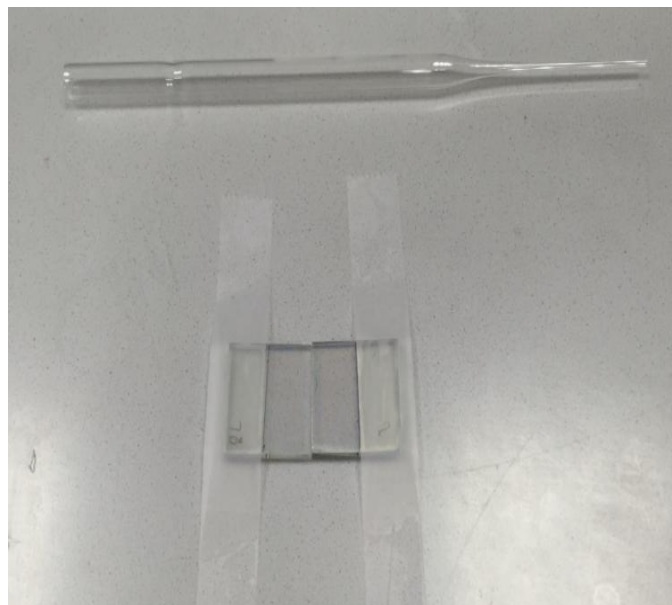
Εικόνα 6.28 : Χαρακτηριστικά του προγράμματος που επιλέχθηκε στη συσκευής spin-coating .



Εικόνα 6.29 : Εναπόθεση σταγόνων του διαλύματος TiO_2 στο αγώγιμο γυαλί TEC8.



Εικόνα 6.30 : Ψήσιμο στους 500°C των αγώγιμων γυαλιών με επίστρωση διαλύματος TiO_2 .

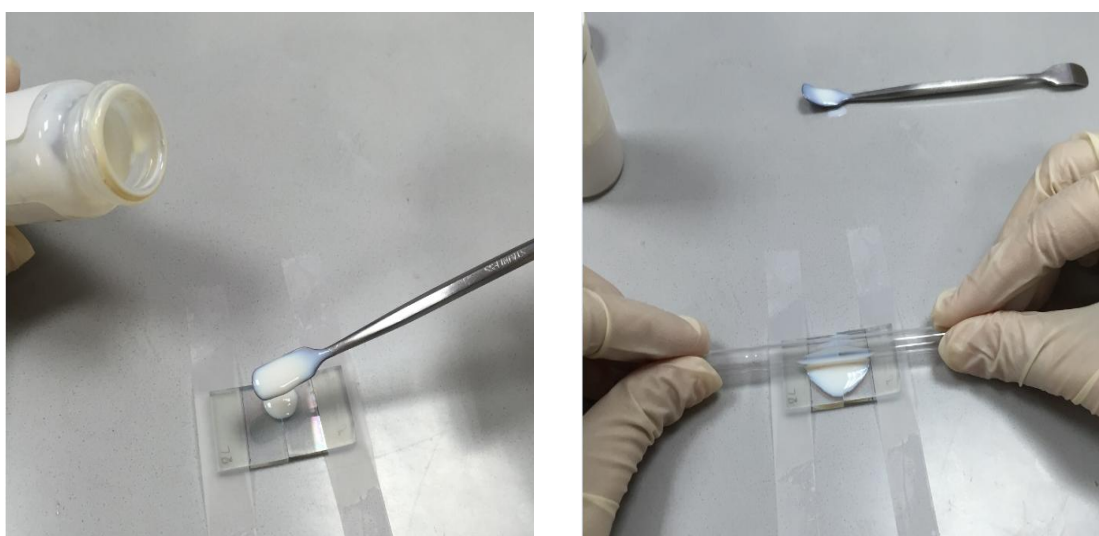


Εικόνα 6.31 : Απεικόνιση της δημιουργίας μάσκας, ώστε το υμένιο να έχει τις επιθυμητές διαστάσεις.

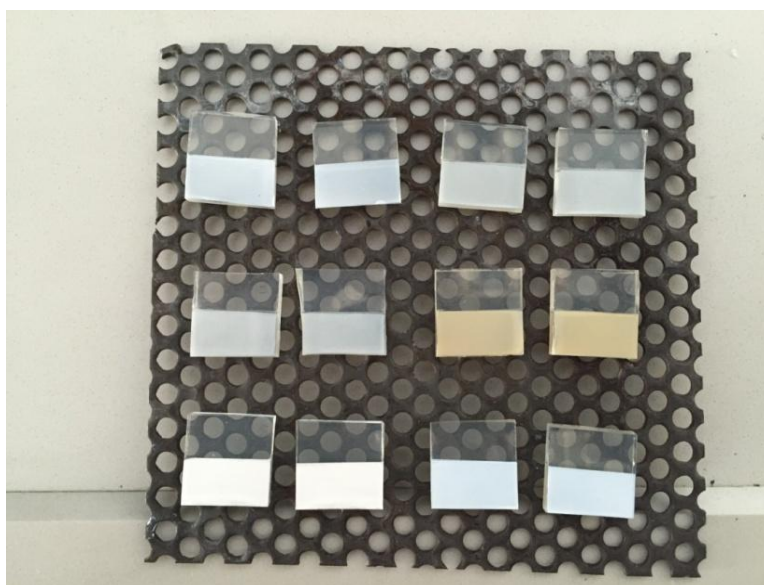
Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την εναπόθεση των υμενίων των παστών της ενότητας 6.2.3. Η παρασκευή αυτών των υμενίων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο doctor blade, η οποία είναι η ακόλουθη. Στην πλευρά της αγώγιμης επιφάνειας του υποστρώματος χρησιμοποιείται μονωτική ταινία για τη δημιουργία μάσκας, ώστε το υμένιο του TiO_2 να έχει τις επιθυμητές διαστάσεις. Επίσης, η χρήση της μονωτικής ταινίας επιτρέπει τον έμμεσο έλεγχο του πάχους του υμενίου, αφού λειτουργεί ως οδηγός πάνω στον οποίο γλιστρά η λεπίδα με την οποία γίνεται η επίστρωση και η

περιοχή που καλύπτεται θα χρησιμοποιηθεί στην συνέχεια για την ηλεκτρική επαφή με το εξωτερικό κύκλωμα (Kontos et. al., .2011). Τα δύο γυαλάκια κάθε πάστας τοποθετήθηκαν αντικριστά (εικόνα 6.31).

Στη συνέχεια, στη μία άκρη της μάσκας έγινε απόθεση μικρής ποσότητας διαλύματος και με τη χρήση μιας γυάλινης πιπέτας πραγματοποιήθηκε η επίστρωση της πάστας και στα δύο γυαλιά, γλιστρώντας πάνω στη μονωτική ταινία (εικόνα 6.32). Το υμένιο του TiO_2 αφέθηκε να στεγνώσει και στη συνέχεια αφαιρέθηκαν οι μονωτικές ταινίες. Τέλος, έγινε η εισαγωγή των ηλεκτροδίων στον φούρνο, όπου πραγματοποιήθηκε θέρμανση του ηλεκτροδίου για 10 λεπτά στους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε δύο φορές (δύο layers πάστας) για τα ηλεκτρόδια όλων των παστών.



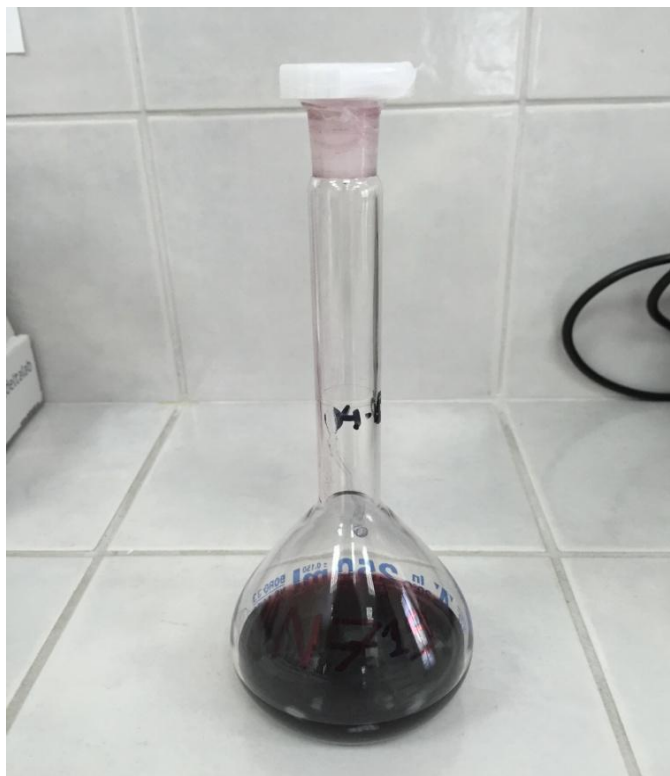
Εικόνα 6.32 : Παρασκευή ηλεκτροδίων με τη μέθοδο doctor blade (Kontos et. al., .2011).



Εικόνα 6.33 : Τα ηλεκτρόδια μετά το ψήσιμο στους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

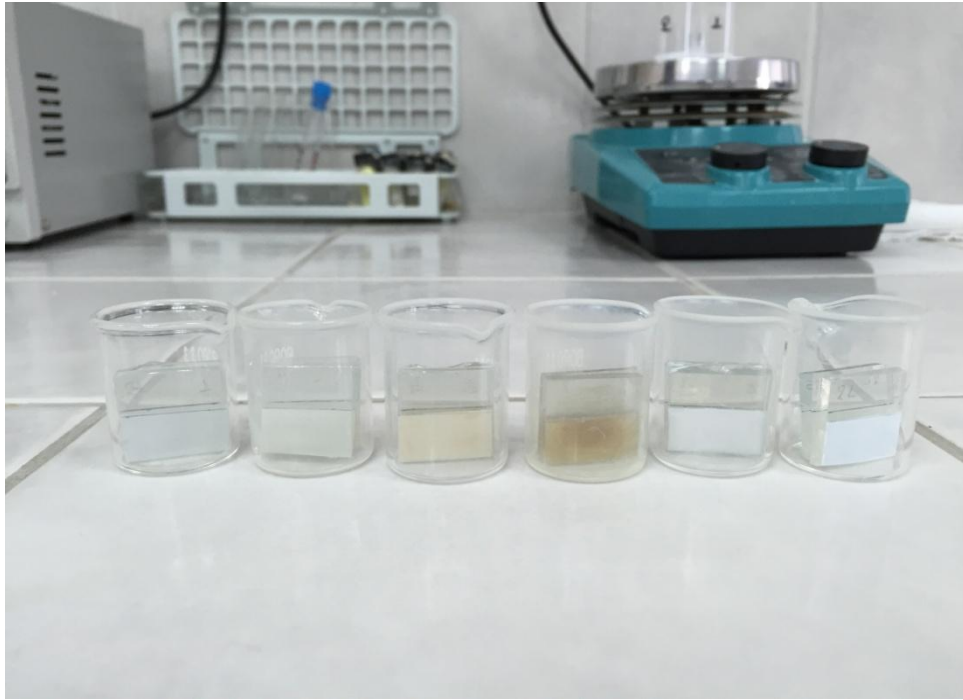
6.2.5 Εμποτισμός σε διάλυμα χρωστικής

Με τον εμποτισμό του ηλεκτροδίου στο διάλυμα χρωστικής επιτυγχάνεται ο σχηματισμός ενός μονομοριακού στρώματος χρωστικής πάνω στα νανοσωματίδια του TiO_2 . Το διάλυμα χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη ήταν το διάλυμα N719 και προϋπήρχε στο εργαστήριο (εικόνα 6.34).



Εικόνα 6.34 : Διάλυμα χρωστικής N719.

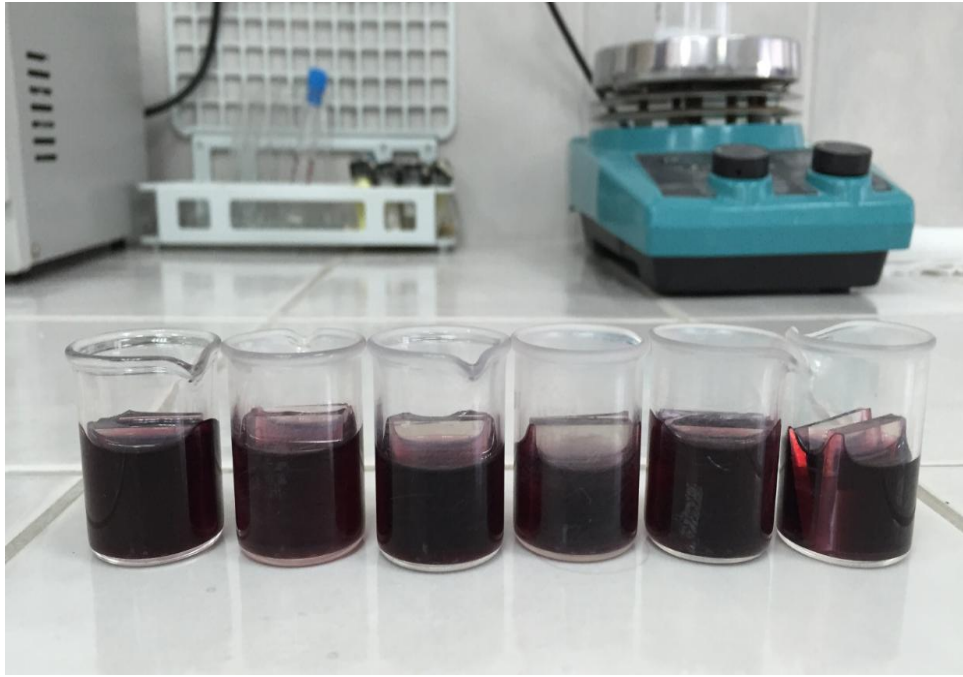
Τα ηλεκτρόδια τοποθετήθηκαν ανάποδα το ένα με το άλλο (από τις πλευρές που δεν ήταν αγώγιμες) μέσα σε έξι πορσελάνινα γουδιά (εικόνα 6.35). Στη συνέχεια προστέθηκε η χρωστική, η οποία υπήρχε σε ένα γυάλινο δοχείο-φλασκί και παρέμειναν για τουλάχιστον 24 ώρες σε κλειστό χώρο (εικόνες 6.36,6.37). Η χρωστική N719 είναι διαλυμένη σε ακετονιτρίλιο (ACN) και σε αιθανόλη, συνεπώς, όταν έβγαιναν τα υμένια από τη χρωστική γινόταν έκπλυση με ακετονιτρίλιο.



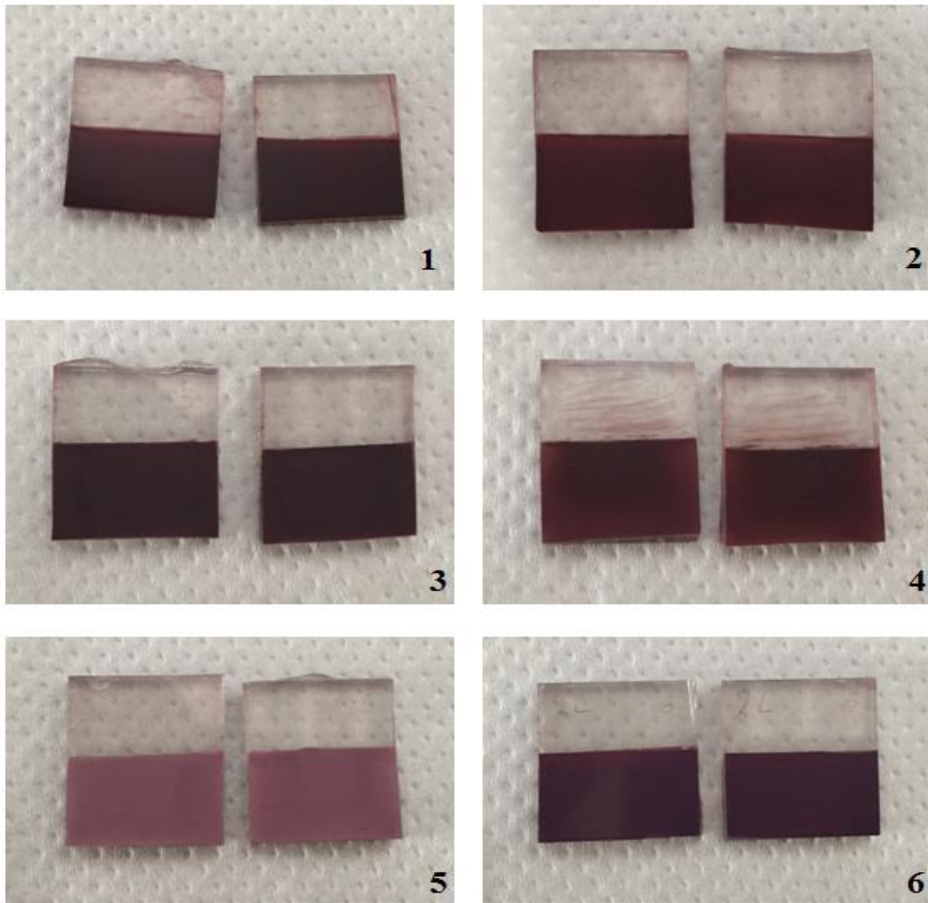
Εικόνα 6.35 : Τα ηλεκτρόδια μέσα σε πορσελάνινα γουδιά πριν την εναπόθεση της χρωστικής.



Εικόνα 6.36 : Εναπόθεση της χρωστικής N719 με τη χρήση πιπέτας στα πορσελάνινα γουδιά.



Εικόνα 6.37 : Εμποτισμός των ηλεκτροδίων σε διάλυμα χρωστικής N719.

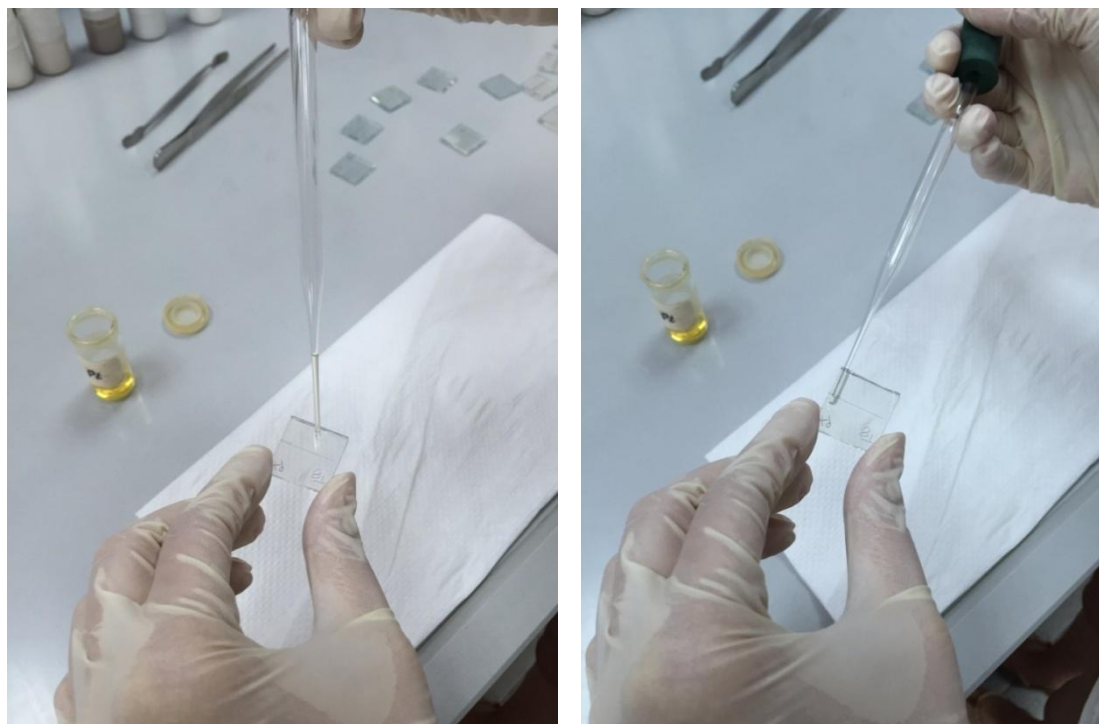


Εικόνα 6.38 : Τα ηλεκτρόδια με την προσρόφηση της χρωστικής N719.

6.2.6 Παρασκευή αντιηλεκτροδίων πλατίνας

Το αντιηλεκτρόδιο πλατίνας κατασκευάστηκε εναποθέτοντας μερικές σταγόνες διαλύματος chloroplatinic acid hexahydrate H_2PtCl_6 (5mg/1ml of isopropanol) πάνω σε αγωγίμη γυάλινη επιφάνεια FTO. Η μέθοδος εναπόθεσης που πραγματοποιήθηκε ήταν αυτή του casting (5-6 φορές επίστρωση με τη πιπέτα, εικόνα 6.39) (Kontos et. al., 2011). Στη συνέχεια, εφόσον, καθαρίστηκε με ακετόνη η επιφάνεια της επαφής και το πίσω μέρος του υποστρώματος, τοποθετήθηκαν στον φούρνο στους 500°C για 10 λεπτά.

Παρατηρήθηκε πειραματικά ότι όσο μικρότερη ήταν η ποσότητα του διαλύματος πλατίνας, τόσο πιο διάφανο προέκυπτε το αντιηλεκτρόδιο και αντίστοιχα τόσο πιο αποδοτικό. Επίσης διαπιστώθηκε ένας εκφυλισμός του αντιηλεκτροδίου με την πάροδο του χρόνου από τη μέρα παρασκευής και γι' αυτό το λόγο επιδιώχθηκε η εβδομαδιαία παρασκευή μικρής ποσότητας δειγμάτων, ώστε να αποφευχθεί η όποια μείωση της αποδοτικότητας λόγω αυτού του παράγοντα.



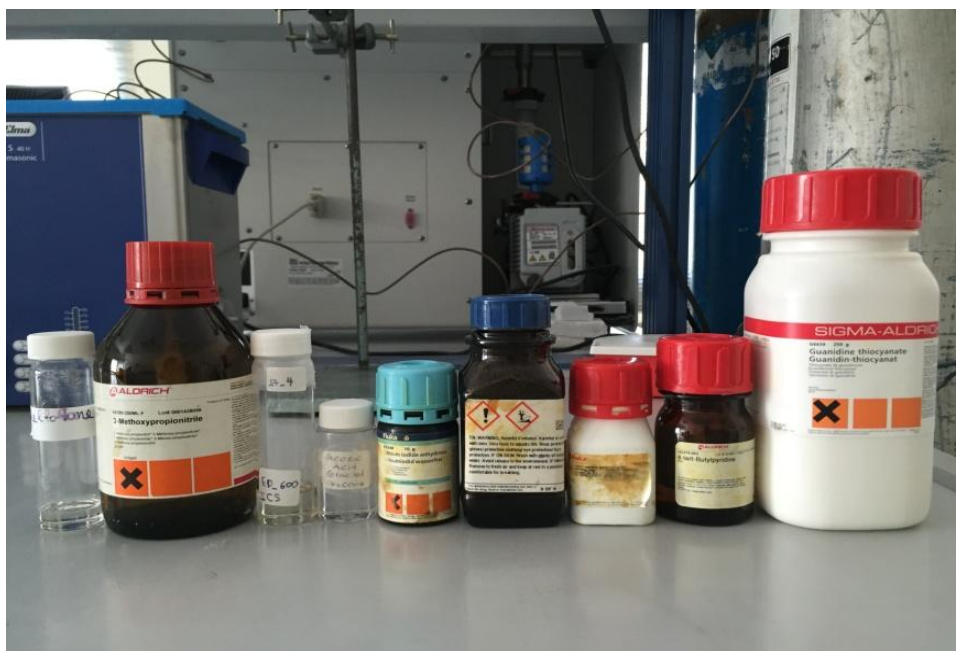
Εικόνα 6.39 : Παρασκευή αντιηλεκτροδίων πλατίνας με τη μέθοδο casting (Kontos et. al., 2011).

6.2.7 Παρασκευή ηλεκτρολύτη

Για την κατασκευή των ηλιακών κυττάρων πραγματοποιήθηκε η σύνθεση ημιστερεού ηλεκτρολύτη οξειδοαναγωγικού ζεύγους I^+/I_3^- , καθώς συνδυάζει την υψηλή ιοντική αγωγιμότητα των υγρών ηλεκτρολυτών και μειώνει τις απώλειες λόγω διαρροών στο κύτταρο.

Για τη παρασκευή του ημιστερεού ηλεκτρολύτη χρησιμοποιήθηκε μια υβριδική οργανική-ανόργανη φάση, της οποίας η διαδικασία σύνθεσης είναι η εξής: O,O'-Bis(2-aminopropyl) polypropyleneglycol - block - polyethyleneglycol - block - polypropyleneglycol 500 (Jeffamine ED-600), και 3-isocyanatopropyltriethoxysilane (ICS; molarratio ICS/diamine=2) αντιδρούν παράγοντας δεσμούς ουρίας μεταξύ του πολυμερούς και της ανόργανης φάσης.

Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του ημιστερεού ηλεκτρολύτη η διαδικασία του οποίου είναι η εξής: 0.7gr του πρόδρομου αλκοξειδίου που δημιουργήθηκε διαλύθηκαν σε 1.6gr sulfolane και 0.8gr 3-methoxypropionitrile (MPN) υπό ανάδευση. Έπειτα προστέθηκαν 0,368ml AcOH, 0.3M 1-methyl-3-propylimidazoliumiodide, 0.1M LiI και 0.05M I₂ με μοριακό λόγο AcOH: LiI: MPImI: I₂ = 2.5: 0.1: 0.3: 0.05. Το διάλυμα του ηλεκτρολύτη ολοκληρώθηκε προσθέτοντας 0.204 g tert-butylpyridine και 0.036 g guanidinetiocyanate (εικόνα 6.40).

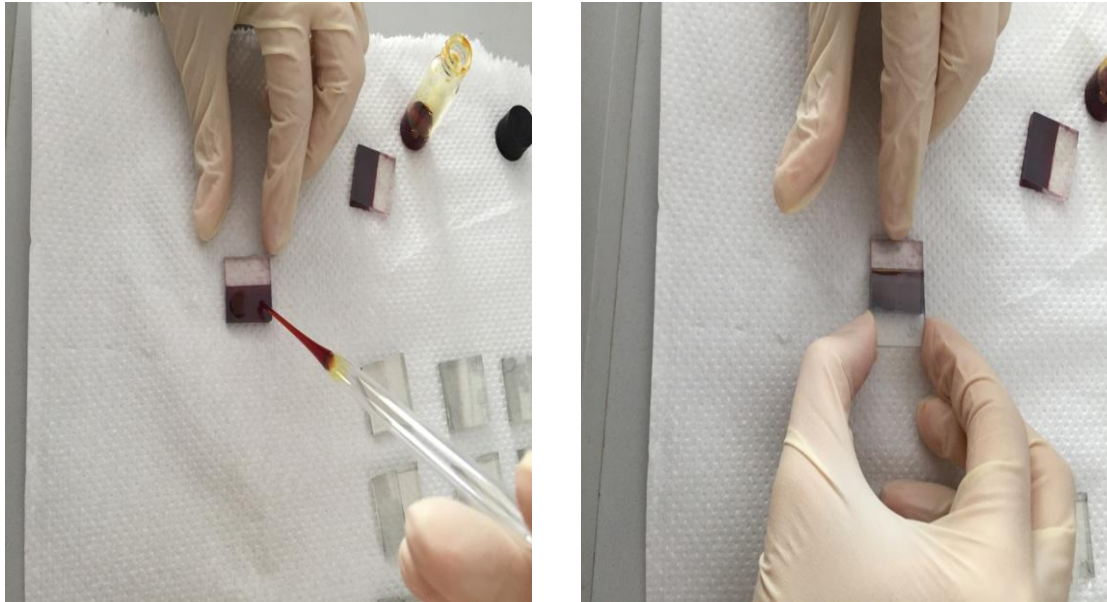


Εικόνα 6.40 : Υλικά του εργαστηρίου που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή ηλεκτρολύτη.

6.2.8 Σφράγισμα

Έπειτα από έξι ώρες ανάδευσης, προστέθηκε μία σταγόνα του ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο της τιτάνιας με την προσροφημένη χρωστική και το αντιηλεκτρόδιο της πλατίνας τοποθετήθηκε στην κορυφή ώστε να κλείσει η κυψελίδα (εικόνα 6.41). Για τις επαφές στις κυψελίδες και τη συλλογή του ρεύματος τοποθετήθηκε πάστα αργύρου. Για την καλύτερη σταθερότητα της κυψελίδας χρησιμοποιήθηκαν πλαστικούς σφικτήρες (εικόνα 6.42). Παρέμειναν για 6 ώρες με τους σφικτήρες για σταθεροποιηθεί ο ηλεκτρολύτης και η κυψελίδα. Τέλος, για τις επαφές στις κυψελίδες

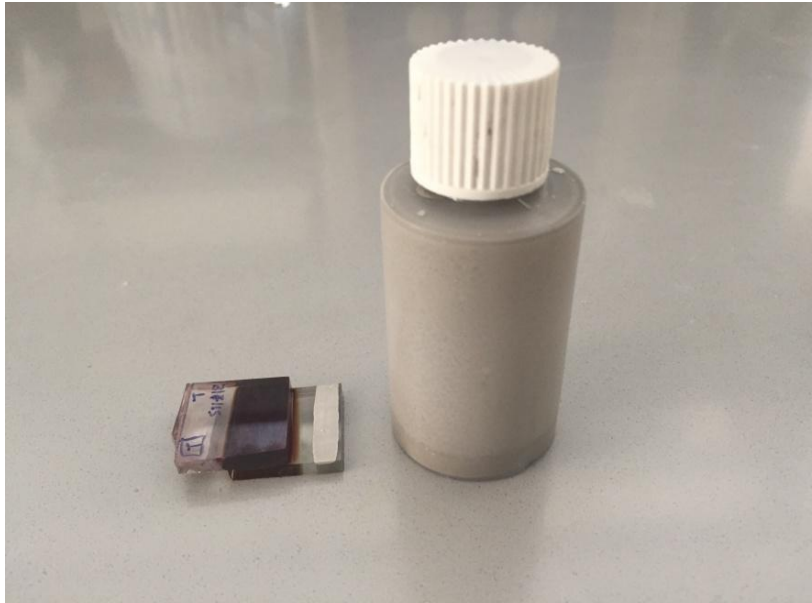
και τη συλλογή του ρεύματος εναποτέθηκε με ένα πινέλο αγώγιμη πάστα αργύρου (εικόνα 6.43).



Εικόνα 6.41 : Εναπόθεση του ηλεκτρολύτη στην κυψελίδα.



Εικόνα 6.42 : Σφράγισμα των φωτοευαίσθητων ηλιακών κυψελίδων με πλαστικούς συνδετήρες.



Εικόνα 6.43 : Πάστα αργύρου, η οποία εναποτίθεται στις επαφές της κυψελίδας για συλλογή ηλεκτρικού ρεύματος.

6.2.9 Χαρακτηρισμός ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων (DSSCs)

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι διατάξεις, οι οποίες μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική. Είναι γνωστό ότι σε κάθε διάταξη μετατροπής ενέργειας, από μια μορφή σε μια άλλη, το φυσικό μέγεθος που ενδιαφέρει και που ουσιαστικά χαρακτηρίζει τη διάταξη είναι η απόδοσή της.

Για τον υπολογισμό της απόδοσης μετράται η ένταση του ρεύματος που παράγει κυψελίδα όταν φωτίζεται ως συνάρτηση της τάσης στα άκρα του. Από τις τιμές αυτές χαράσσεται η χαρακτηριστική καμπύλη I-V. Στην καμπύλη I -V υπάρχει ένα σημείο (VMPP,, IMPP) στο οποίο η ισχύς λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της . Το σημείο αυτό ονομάζεται μέγιστο σημείο ισχύς (maximum power point, MPP). Η μέγιστη ισχύ των φωτοβολταϊκών στοιχείων δίνεται από τη σχέση (Hagfeldt et. al., 2010):

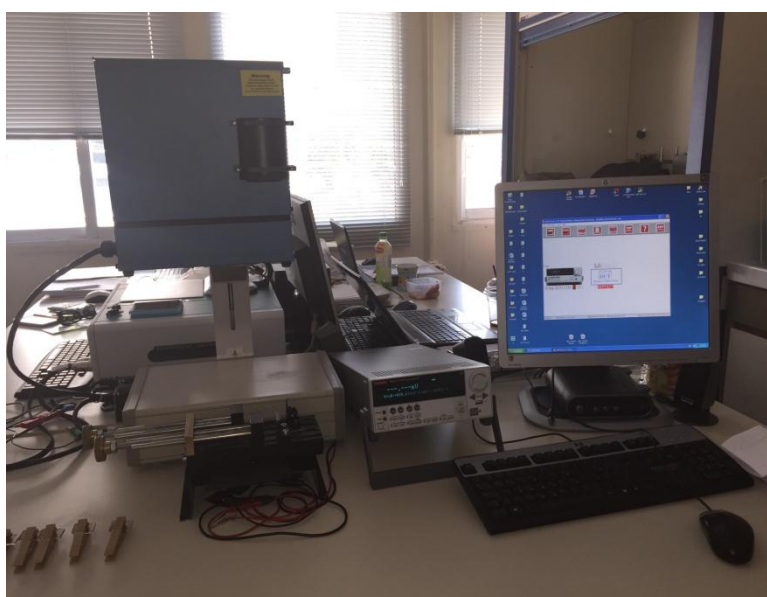
$$P_m = I_m \cdot V_m \quad (7.1)$$

Η απόδοση η ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου εξαρτάται από την τάση ανοικτού κυκλώματος V_{oc} , η οποία αντιστοιχεί στη τάση που δημιουργείται στα άκρα του φωτοβολταϊκού όταν δεν περνά ρεύμα στο εξωτερικό κύκλωμα, δηλαδή όταν η αντίσταση του φορτίου είναι άπειρη, το ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{sc} , το οποίο αντιστοιχεί στο ρεύμα που διαρρέει το φβ όταν η αντίσταση φορτίου είναι μηδέν και τον παράγοντα πληρότητας FF. Ο παράγοντας αυτός δίνεται από το λόγο των εμβαδών του μέγιστου ορθογωνίου που μπορεί να εγγραφεί στην χαρακτηριστική καμπύλη I -V , προς το εμβαδόν του ορθογωνίου που ορίζεται από τις τιμές V_{oc} και I_{sc} . Η αριθμητική του τιμή υπολογίζεται από το πηλίκο της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύς P_m προς το γινόμενο του ρεύματος βραχυκύκλωσης I_{sc} και της τάσης ανοικτού κυκλώματος V_{oc} και δίνεται από τη σχέση (Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, 2010):

$$FF = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (7.2)$$

Τέλος, ο συντελεστής απόδοσης n ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου ορίζεται ο λόγος της μέγιστης ισχύος P_m που αποδίδει το φωτοβολταϊκό κάτω από ορισμένες συνθήκες προς την ισχύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του στοιχείου P_{in} (Hagfeld et. al., 2010). Συνεπώς, δίνεται από την παρακάτω σχέση :

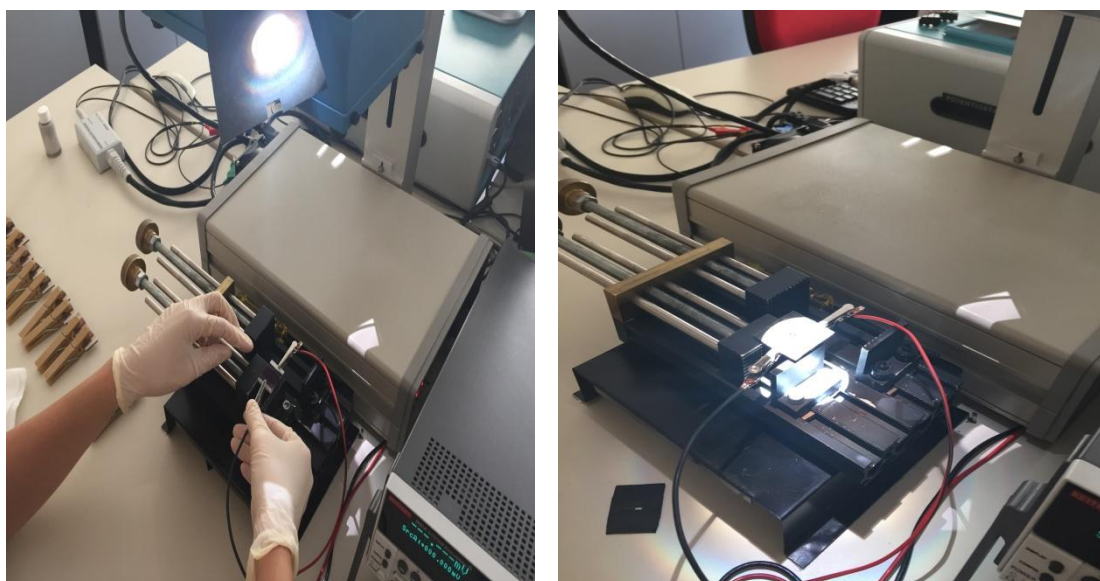
$$n = \frac{P_m}{P_{in}} \quad (7.3)$$



Εικόνα 6.44 : Συσκευή ηλεκτρικού χαρακτηρισμού ΦΒ στοιχείων και λάμπα Xe έντασης 1000W/m².

Για τις καμπύλες ρεύματος - τάσης (J-V), οι ηλιακές κυψελίδες φωτοβολήθηκαν με λυχνία αέριου Xe ως προσομοιωτή ηλιακού φωτός στην επιφάνεια της γης. Η ένταση της ακτινοβολίας της λυχνίας μετρήθηκε με πυρανόμετρο CMP 3 Kirp & Zonen και διατηρήθηκε σταθερή στα 1000W/m².

Προκειμένου να καταγραφούν οι καμπύλες J-V οι κυψελίδες συνδέθηκαν με συσκευή ηλεκτρικού χαρακτηρισμού Keithley System Source Meter (model 2601A) συνδεδεμένο με λογισμικό (LabTracer) (εικόνα 6.43). Η ενεργός επιφάνεια των ηλιακών κυττάρων ήταν 2cm² ενώ χρησιμοποιήθηκε μάσκα 0.172 cm² κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, (εικόνα 6.44). Στη συνέχεια, με τη χρήση του λογισμικού επεξεργασίας δεδομένων Origin 8 έγινε η απεικόνιση των δεδομένων σε γραφήματα. Από τις χαρακτηριστικές καμπύλες J-V μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν τα παρακάτω μεγέθη: πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}), τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}), παράγοντας πλήρωσης (FF) καθώς και ολική ηλεκτρική απόδοση (n).



Εικόνα 6.44 : Τοποθέτηση κυψελίδων στη λάμπα Xe. Οι επαφές τοποθετούνται στις επιφάνειες με πάστα αργύρου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Hagfeldt, Anders, Boschloo, Gerrit, Sun, Licheng, Kloo, Lars, Pettersson, Henrik (2010). *Dye-Sensitized Solar Cells*, Chem. Rev., vol 110, pp. 6595–6663.

Kontos, A.I., Kontos, A.G., Tsoukleris, D.S., Bernard, M., Spyrellis, N., Falaras, P. (2011). *Nanostructured TiO₂ films for DSSCS prepared by combining doctor blade and sol gel techniques*. Nanoscale Research Letters, vol. 6, pp.266.

Roquefelte, X., Goubin, F., Montardi, Y., Viadere, N., Demourgues, A., Tressaud, A., Whangbo, M. H, Jobic, S. (2005). *Analysis of the refractive indices of TiO₂, TiOF₂ and TiF₄: concept of optical channel as a guide to understand and design optical materials*. Inorganic Chem., vol. 44, pp. 3589-3593.

Viseu, T. M. R. and Ferreira, M. I. C. (1999). *Morphological characterization of TiO₂ thin films*. Vacuum, vol. 52, pp. 115-120.

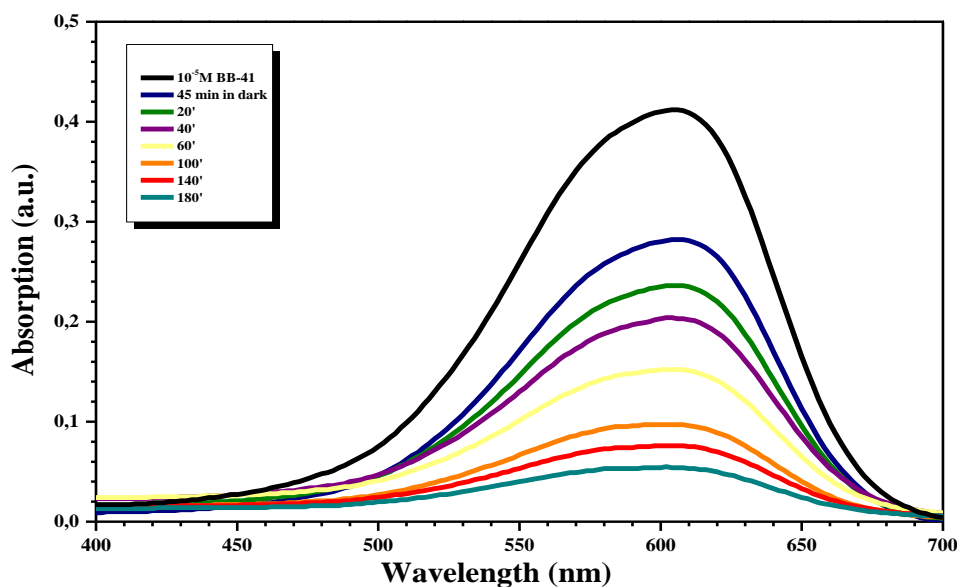
7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΕΙΣ

7.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

Στην παρούσα ενότητα εξετάζουμε τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των παρασκευαζόμενων υμενίων TiO_2 κατά τη φωτοαποικοδόμηση της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41). Στόχος της έρευνας είναι να μελετηθεί η επίδραση των διαφορετικών φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υμενίων TiO_2 που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τις συγκεκριμένες πάστες της εταιρείας Tecnan, με την καλύτερη δυνατή φωτοαποικοδόμηση της χρωστικής ουσίας στο υπεριώδες (UV) και στο ορατό (Vis).

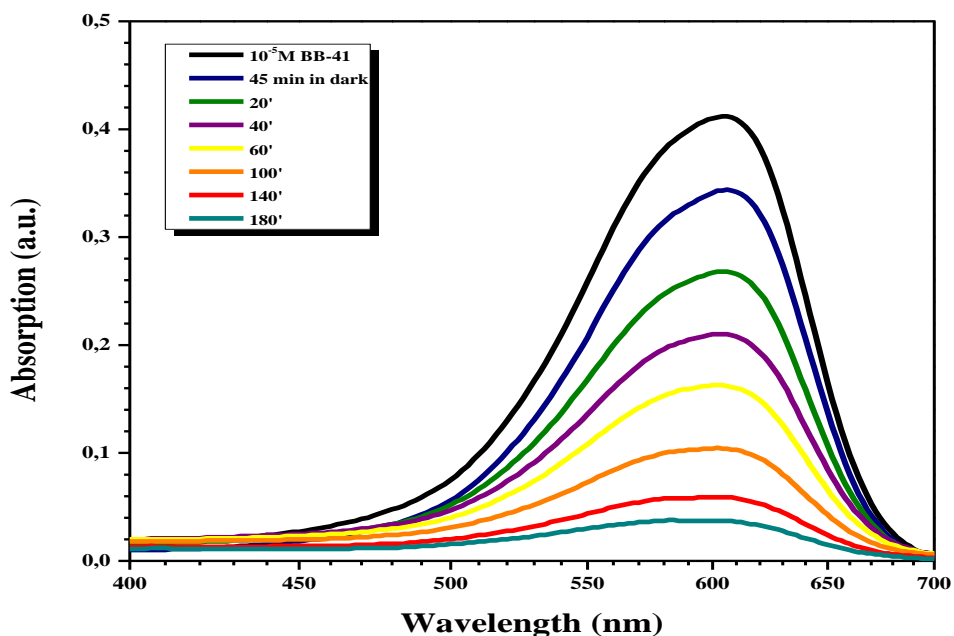
Στη συνέχεια παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποια γραφήματα ορισμένων παστών, που κρίθηκαν απαραίτητα να παρουσιαστούν, έτσι ώστε να γίνει η σύγκριση με τον εμπορικό καταλύτη αναφοράς Degussa P25. Τα υπόλοιπα γραφήματα απεικονίζονται στο παράρτημα που ακολουθεί στο τέλος της μελέτης.

Στα κάτωθι διαγράμματα (διαγράμματα 7.1-7.5) αποτυπώνεται η μείωση της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής απορρόφησης του υδατικού διαλύματος της Basic Blue 41 στον ολικό χρόνο ακτινοβολήσης με ορατή (Vis) και υπεριώδη ακτινοβολία (UV). Τα αποτελέσματα για όλα τα δείγματα, εκτός από τα δείγματα στα οποία χρησιμοποιήθηκαν οι πάστες Titanium (IV) Oxide ($\text{Ti-C}_4\text{L}_{24.1}$) και Modified Titanium Oxide ($\text{TIM 1.1-C}_1\text{L}_{1.1}$) της εταιρείας Tecnan, έδειξαν ότι η αρχική συγκέντρωση του ρύπου μειώνεται σταδιακά με το χρόνο ακτινοβολήσης του δείγματος, όπου και σταθεροποιείται σε χαμηλές τιμές μετά από χρόνο ακτινοβολήσης 180 λεπτών.

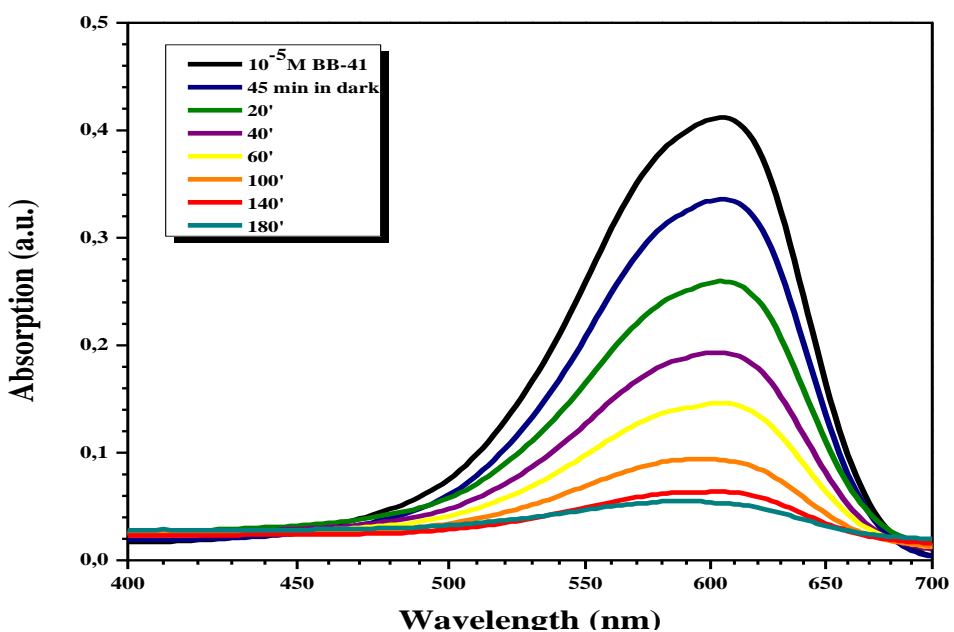


Διάγραμμα 7.1 : Φάσμα απορρόφησης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) σε χρόνο ακτινοβολήσης 180 λεπτών με Vis ακτινοβολία, υμενίου επιστρωμένο με την πάστα Titanium (IV) Oxide, $\text{Ti-C}_4\text{L}_{24.1}$.

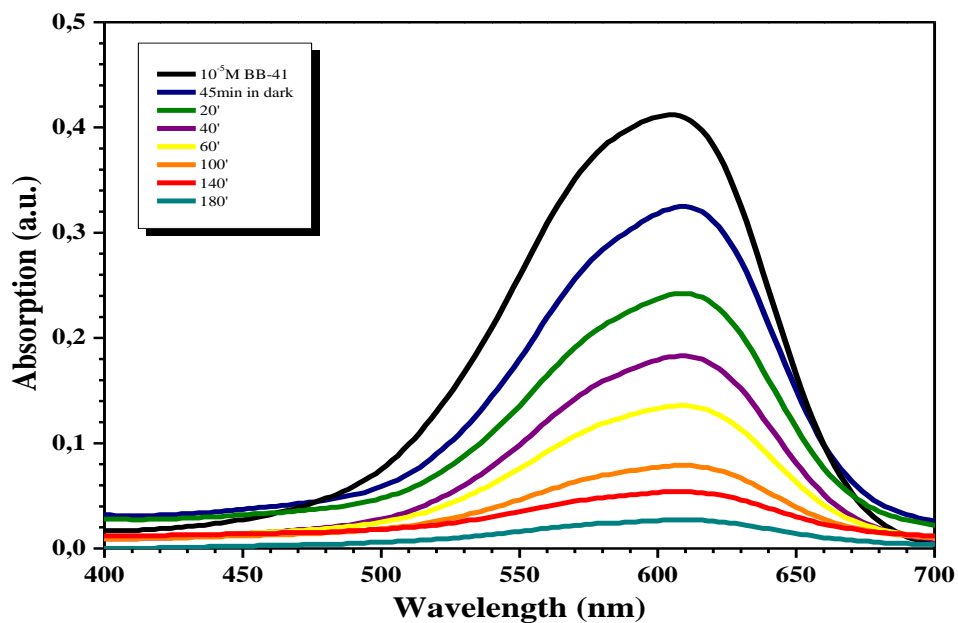
Τα διαγράμματα 7.1-7.5 απεικονίζουν τον αποχρωματισμό του διαλύματος της χρωστικής, όπως αποδίδεται από την μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής απορρόφησης (διάσπαση χρωμοφόρας ομάδας) όπως καταγράφηκε από τη συσκευή φωτοφασματομετρίας.



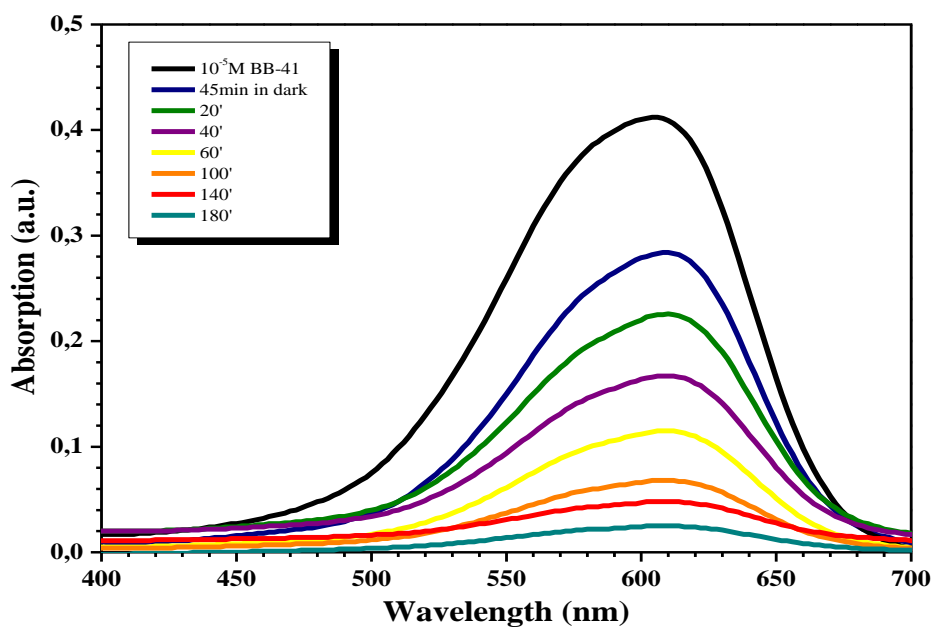
Διάγραμμα 7.2 : Φάσμα απορρόφησης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) σε χρόνο ακτινοβολήσης 180 λεπτών με Vis ακτινοβολία, υμενίου επιστρωμένο με την πάστα Modified Titanium Dioxide, $Ti_2-CL_{3.1}$.



Διάγραμμα 7.3 : Φάσμα απορρόφησης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) σε χρόνο ακτινοβολήσης 180 λεπτών με Vis ακτινοβολία, υμενίου επιστρωμένο με την πάστα Degussa P25.

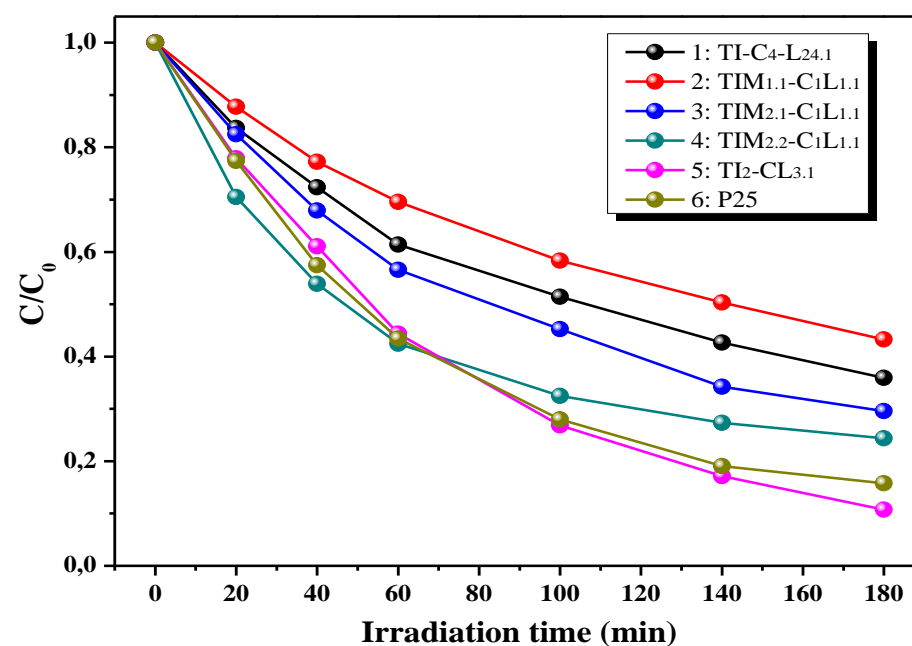


Διάγραμμα 7.4 : Φάσμα απορρόφησης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) σε χρόνο ακτινοβόλησης 180 λεπτών με UV ακτινοβολία, υμενίου επιστρωμένο με την πάστα Degussa P25.



Διάγραμμα 7.5 : Φάσμα απορρόφησης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) σε χρόνο ακτινοβόλησης 180 λεπτών με Vis ακτινοβολία, υμενίου επιστρωμένο με την πάστα Modified Titanium Dioxide, $Ti_2-CL_{3.1}$.

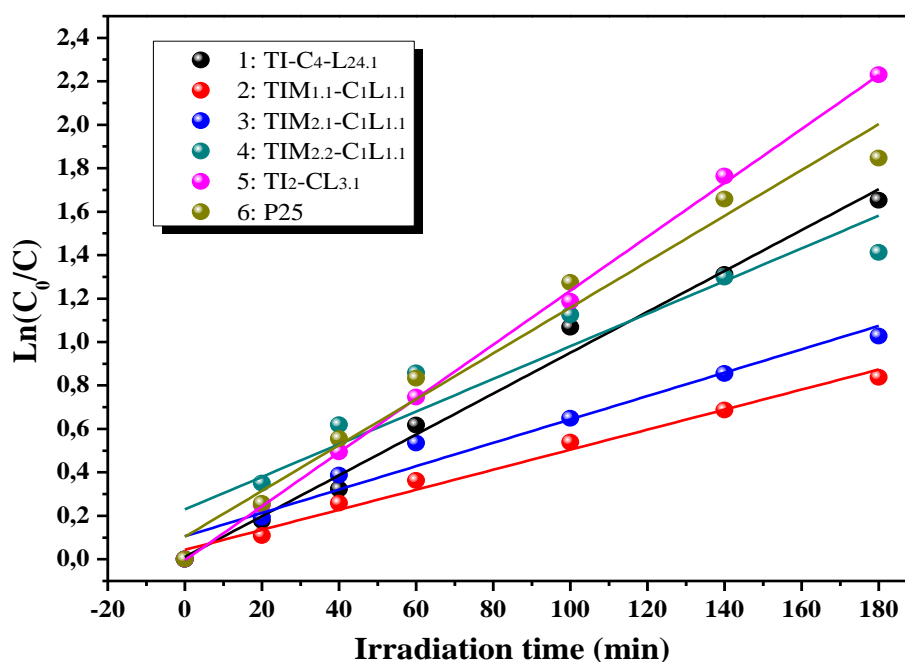
Το ποσοστό αποδόμησης του ρύπου με το πέρασμα του χρόνου φαίνεται στα κάτωθι σχήματα. Όπως φαίνεται στα διαγράμματα 7.6, 7.7 κατά τη φωτοβόληση με Vis ακτινοβολία, μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού της Basic Blue 41 δίνει το υμένιο του Modified Titanium Dioxide $Ti_2-CL_{3,1}$. Παρατηρούμε στο διάγραμμα 7.6 ότι σε 180 λεπτά χρόνο φωτοβόλησης με ορατή ακτινοβολία, έχει καταστραφεί το 90% του υδατικού διαλύματος της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) χρησιμοποιώντας το υμένιο του Modified Titanium Dioxide $Ti_2-CL_{3,1}$, ενώ το υμένιο της Degussa P25 έχει καταστρέψει περίπου το 83% του υδατικού διαλύματος της χρωστικής. Συνεπώς, το υμένιο του Modified Titanium Dioxide, $Ti_2-CL_{3,1}$ δουλεύει καλύτερα από το υμένιο της Degussa P25.



Διάγραμμα 7.6 : Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) κατά τη φωτοδιάσπαση της συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης με ορατή ακτινοβολία, παρουσία όλων των υμενίων.

Η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη αποτελεί μια από τις παραμέτρους που επηρεάζουν το ρυθμό αποχρωματισμού του διαλύματος της χρωστικής. Ο προσδιορισμός της βέλτιστης ποσότητας ακινητοποιημένου καταλύτη στο διάλυμα της χρωστικής μας οδηγεί σε σημαντικά συμπεράσματα που αφορούν τη ποσότητα TiO_2 που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο φωτοκαταλυτικό σύστημα με σκοπό την αύξηση του ρυθμού αποχρωματισμού του διαλύματος.

Στο πειραματικό μέρος, εκτελέστηκε σειρά φωτοκαταλυτικών πειραμάτων στα οποία διατηρήθηκε σταθερή η αρχική συγκέντρωση της Basic Blue-41 (10^{-5} M) και η επιφάνεια των υμενίων ενώ μεταβλήθηκε κάθε φορά τη συνολική μάζα των υμενίων με διαδοχικούς εμβαπτισμούς. Στο διάγραμμα 7.7 απεικονίζεται για κάθε συγκέντρωση της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41), η γραμμική συνάρτηση του $\ln(C_0/C)$ με το χρόνο φωτοβόλησης Vis ακτινοβολίας.

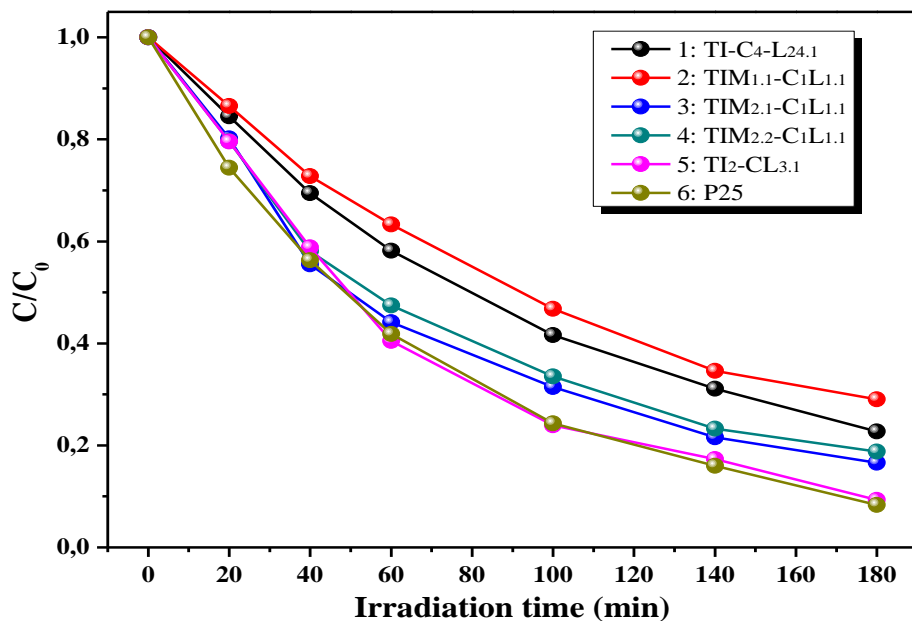


Διάγραμμα 7.7 : Γραμμική εξάρτηση του λογαρίθμου της συγκέντρωσης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης με ορατή ακτινοβολία, παρουσία όλων των υμενίων.

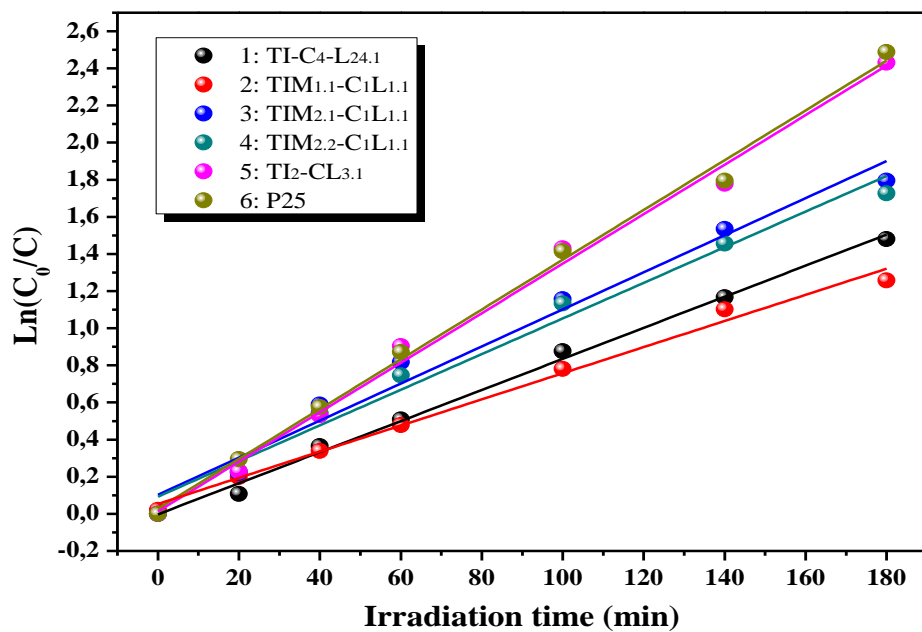
Από την παραπάνω γραφική παράσταση (διάγραμμα 7.7) φαίνεται ότι συγκέντρωση της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41), παρουσία της πάστας Modified Titanium Oxide TIM 1.1-C₁L_{1.1}, με το χρόνο μειώνεται με βραδύτερους ρυθμούς σε σχέση με την Degussa P25 και Modified Titanium Dioxide TI₂-CL₃. Πιο γρήγορο ρυθμό αποχρωματισμού διαλύματος της χρωστικής παρατηρείται ότι παρουσιάζουν το υμένιο του Modified Titanium Dioxide, TI₂-CL_{3.1} και στη συνέχεια το υμένιο της αναφοράς.

Το Titanium (IV) Oxide, TI-C₄L_{24.1} είναι εξίσου αποδοτικός φωτοκαταλύτης σε σύγκριση με την αναφορά (Degussa P25) με αρκετά καλό ρυθμό αποχρωματισμού του διαλύματος της χρωστικής, καθώς και πολύ καλής απορρόφησης αυτής, όπως φαίνεται στα διαγράμματα 7.1 και 7.7. Στο διάγραμμα 7.6, παρόλα αυτά, παρατηρείται ότι υψηλή συγκέντρωση σε σχέση με άλλους φωτοκαταλύτες οι οποίοι δεν είναι τόσο αποδοτικοί. Αυτό συμβαίνει διότι η αρχική συγκέντρωση του κάθε διαλύματος διαφέρει μετά τα 45 λεπτά παραμονής στο σκοτάδι. Συνεπώς, το διάλυμα στο οποίο είναι εμποτισμένο το υμένιο με το Titanium (IV) Oxide, TI-C₄L_{24.1}, είναι πιο αραιό από τα υπόλοιπα, διότι προσρόφησε πάρα πολύ στο σκοτάδι σε σχέση με τη φωτοβόληση. Αυτό δεν αναιρεί το γεγονός, ότι είναι ένας εξίσου καλός φωτοκαταλύτης, ο οποίος μπορεί να ανταγωνιστεί την αναφορά Degussa P25. Οι αποδόσεις τους είναι σχεδόν οι ίδιες.

Στη πειραματική διαδικασία, στην οποία η φωτοβόληση έγινε με UV ακτινοβολία, παρατηρείται ότι μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού της Basic Blue 41 δίνει το υμένιο του Modified Titanium Dioxide TI₂-CL₃ με το υμένιο της Degussa P25, όπως φαίνεται στα διαγράμματα 7.8 και 7.9.



Διάγραμμα 7.8 : Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) κατά τη φωτοδιάσπαση της συναρτήσεϊ του χρόνου φωτοβόλησης με υπεριώδη ακτινοβολία, παρουσία όλων των υμενίων.



Διάγραμμα 7.9 : Γραμμική εξάρτησεϊ του λογαριθμού της συγκέντρωσεϊ της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) συναρτήσεϊ του χρόνου φωτοβόλησης με υπεριώδη ακτινοβολία, παρουσία όλων των υμενίων.

Πιο συγκεκριμένα στο σχήμα 7.8 είναι εμφανές ότι σε 180 λεπτά χρόνο φωτοβόλησης με υπεριώδη ακτινοβολία, έχει καταστραφεί το 92% του υδατικού διαλύματος της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) με το υμένιο της Degussa P25 και το 90% με το υμένιο Modified Titanium Dioxide $Ti_2-CL_{3,1}$, αποδόσεις πολύ κοντά η μία με την άλλη. Συνεπώς, το υμένιο Modified Titanium Dioxide, $Ti_2-CL_{3,1}$ και το υμένιο Degussa P25 δουλεύουν εξίσου καλά και τα δύο.

Το υμένιο του Modified Titanium Oxide, TIM 2.1- $C_1L_{1,1}$ καταστρέφει το 80% του υδατικού διαλύματος της χρωστικής, τιμή σχετικά κοντά με το ποσοστό του 78% που έδωσε το υμένιο Modified Titanium Oxide, TIM 2.2- $C_1L_{1,1}$. Παρατηρείται ότι γενικά τα υμένια έχουν καλύτερες αποδόσεις στο υπεριώδες, σε αντίθεση με το ορατό. Ο ρυθμός αποχρωματισμού του διαλύματος της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) είναι πιο γρήγορος στη πειραματική διαδικασία στην οποία χρησιμοποιήθηκαν λάμπες Black light (υπεριώδης ακτινοβολία).

7.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ (DSSCs)

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί (διάγραμμα 7.10) συγκρίνονται οι κυψελίδες, που προέκυψαν τόσο από την χρήση των ημιαγωγών-παστών της εταιρείας Tecnan, καθώς και του ημιαγωγού αναφορά (Degussa P25), όσο και από την ευαισθητοποίησή τους με τη χρωστική N719. Σκοπός αυτής της ενότητας είναι να βρεθεί ο καταλληλότερος συνδυασμός ημιαγωγού-χρωστικής-ηλεκτρολύτη και να εξαχθεί η βέλτιστη απόδοση.

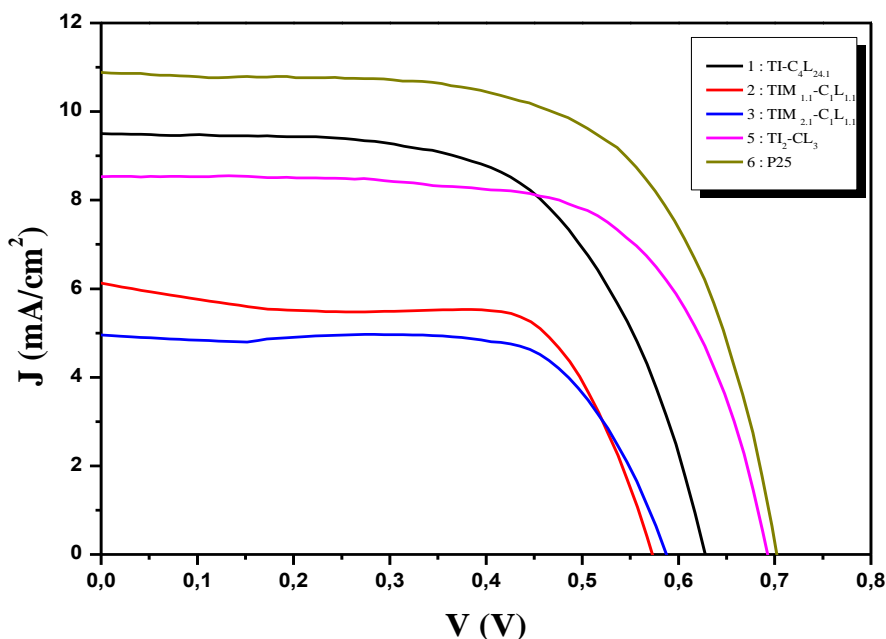
Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι φανερό ότι οι κυψελίδες που παρουσίασαν καλύτερες αποδόσεις, οι οποίες είχαν ευαισθητοποιηθεί με τη χρωστική N719, ήταν εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν οι ημιαγωγοί Degussa P25, Modified Titanium Dioxide Ti_2-CL_3 και Titanium (IV) Oxide $Ti-C_4L_{24,1}$, με τη μεγαλύτερη απόδοση όμως, να παρουσιάζει η κυψελίδα που προέκυψε χρησιμοποιώντας τον ημιαγωγό αναφορά (Degussa P25), όπως φαίνεται στο πίνακα 7.1 και στο διάγραμμα 7.10. Οι υπόλοιπες κυψελίδες παρουσιάζουν μικρότερες αποδόσεις, ενώ η κυψελίδα, η οποία επιστρώθηκε με την πάστα Modified Titanium Oxide, TIM 2.2- $C_1L_{1,1}$, δεν παρουσιάζει ηλεκτρικά χαρακτηριστικά.

Στον πίνακα 7.1 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά κάθε κυψελίδας, καθώς και στο διάγραμμα 7.10 οι χαρακτηριστικές καμπύλες Τάσεως-Ρεύματος κάθε κυψελίδας.

Από τη χαρακτηριστική J-V (διάγραμμα 7.10) προκύπτει ότι οι καμπύλες που αντιστοιχούν στις κυψελίδες, οι οποίες επιστρώθηκαν με Degussa P25 και Modified Titanium Dioxide Ti_2-CL_3 , παρόλο που η κάθε μία δίνει διαφορετικό φώτορεύμα, συγκλίνουν στην ίδια περίπου τιμή για την τάση ανοικτού κυκλώματος. Οι υπόλοιπες τιμές της τάσης ανοικτού κυκλώματος των υπόλοιπων κυψελίδων είναι ελάχιστα πιο χαμηλές.

Cells	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF	n%
P25	0.702	10.89	0.64	4.93
TI-C ₄ L _{24.1}	0.628	9.49	0.62	3.70
TIM 1.1-C ₁ L _{1.1}	0.572	6.07	0.68	2.35
TIM 2.1-C ₁ L _{1.1}	0.588	4.93	0.71	2.06
TI ₂ -CL ₃	0.693	8.56	0.67	3.95

Πίνακας 7.1 : Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων.



Διάγραμμα 7.10 : Χαρακτηριστικές καμπύλες Τάσεως-Ρεύματος των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων.

Συμπερασματικά προκύπτει λοιπόν, ότι τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι σε κάθε περίπτωση παρατηρείται φωτοβολταϊκό φαινόμενο, εκτός από την περίπτωση της κυψελίδας με χρήση της πάστας Modified Titanium Oxide TIM 2.2-C₁L_{1.1}. Οι αποδόσεις των κυψελίδων, οι οποίες επιστρώθηκαν με τις πάστες Modified Titanium Dioxide TI₂-CL₃ και Titanium (IV) Oxide TI-C₄L_{24.1} πλησιάζουν την απόδοση της κυψελίδας με Degussa P25, όπως προαναφέρθηκε, δεν είναι όμως καλύτερες. Συνεπώς, η κυψελίδα με επίστρωση Degussa P25 δουλεύει καλύτερα από τις κυψελίδες στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν οι πάστες της εταιρείας Tecnan.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων (DSSCs) και νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO_2 , με σκοπό την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική μέσω φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων και την φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ρυπαντών.

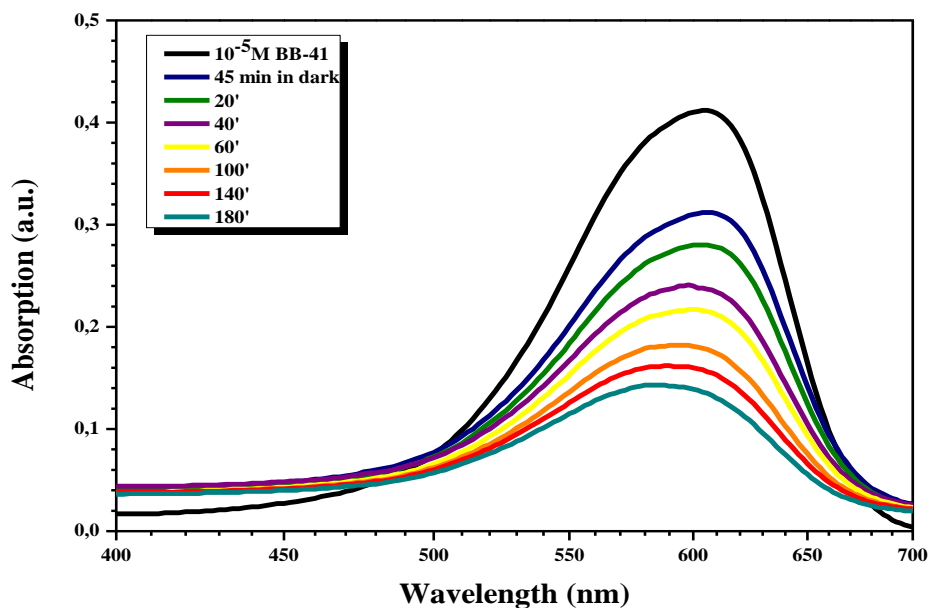
Τα φωτοευαισθητοποιημένα υμένια με χρωστική (DSSCs) που παρασκευάστηκαν παρουσιάζουν το φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Συγκεκριμένα, τα υλικά με κωδικούς $\text{TI}_2\text{-CL}_3$ και $\text{TI-C}_4\text{L}_{24.1}$ έδωσαν αποδόσεις συγκρίσιμες αλλά χαμηλότερες της απόδοσης του υλικού αναφοράς.

Ως εκ τούτου η τεχνολογία των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων (DSSCs) δίνει τη δυνατότητα παρασκευής φωτοβολταϊκών συστημάτων με σκοπό την ενεργειακή αναβάθμιση κτηρίων.

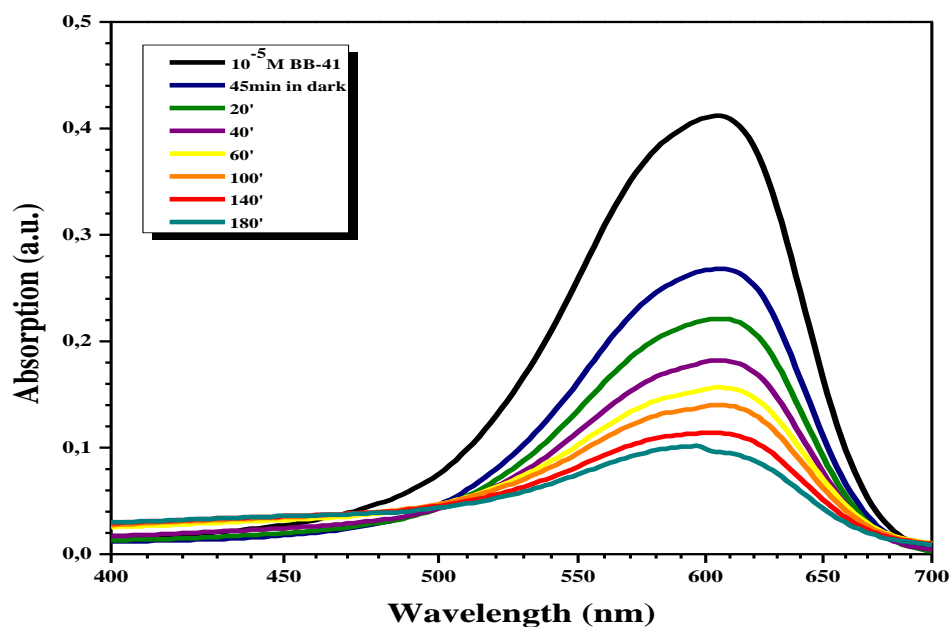
Από τη μελέτη της προσρόφησης της χρωστικής ουσίας Basic Blue-41 στην επιφάνεια των υμενίων προέκυψε ότι τα νανοκρυσταλλικά υμένια έχουν αρκετά μεγάλη προσροφητική ικανότητα. Η μελέτη των φωτοκαταλυτικών τους ιδιοτήτων, έδειξε ότι η συγκεκριμένη μέθοδος παρασκευής αποχρωματίζει σε ικανοποιητικό βαθμό τον οργανικό ρύπο Basic Blue-41 τόσο κατά τη φωτοβόληση με υπεριώδεις (UV) ακτινοβολία όσο και με ορατή (Vis).

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού της Basic Blue-41 δίνει το υμένιο με κωδικό $\text{TI}_2\text{-CL}_3$. Το υμένιο με κωδικό $\text{TI-C}_4\text{L}_{24.1}$ είναι εξίσου αποδοτικός φωτοκαταλύτης σε σύγκριση με το υλικό αναφοράς.

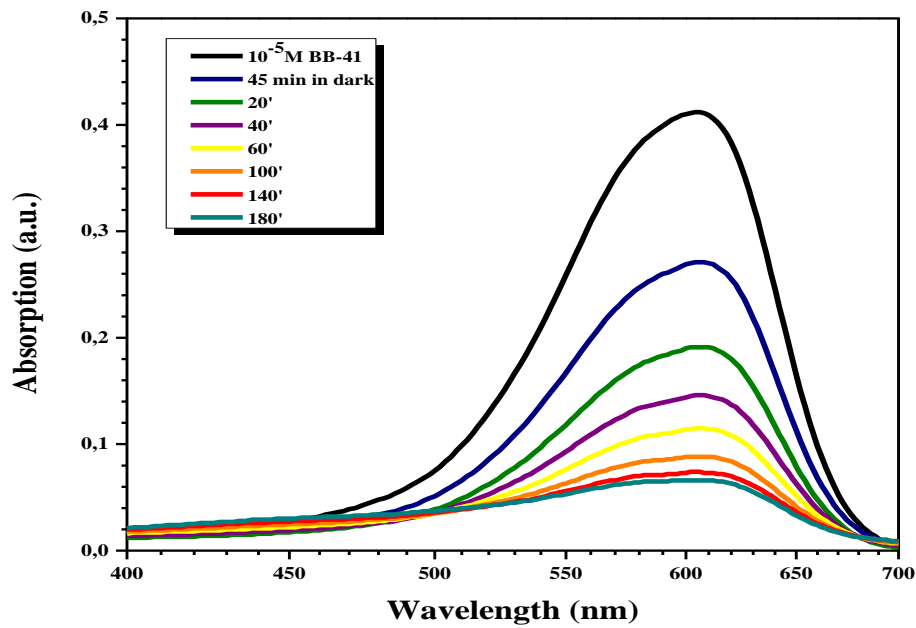
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



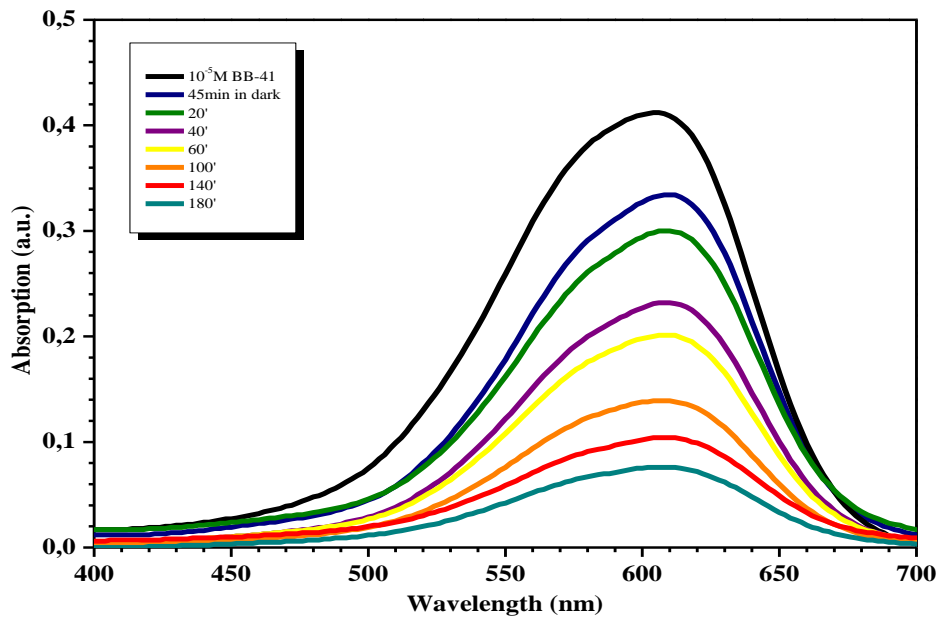
Διάγραμμα 7.11 : Φάσμα απορρόφησης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) σε χρόνο ακτινοβόλησης 180 λεπτών με Vis ακτινοβολία, υμενίου επιστρωμένο με την πάστα Modified Titanium Oxide, TIM 1.1-C₁L_{1.1}.



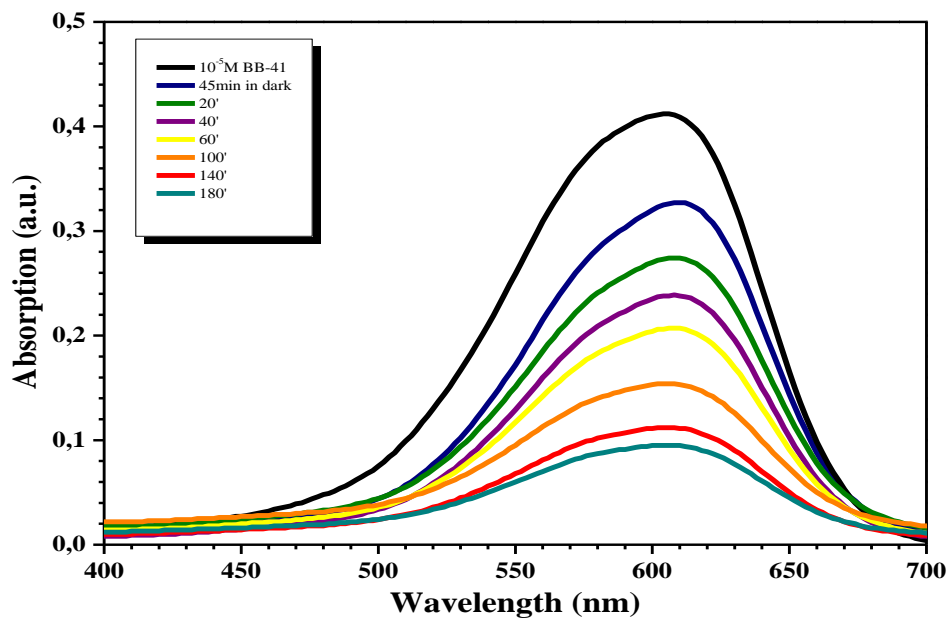
Διάγραμμα 7.12 : Φάσμα απορρόφησης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) σε χρόνο ακτινοβόλησης 180 λεπτών με Vis ακτινοβολία, υμενίου επιστρωμένο με την πάστα Modified Titanium Oxide, TIM 2.1-C₁L_{1.1}.



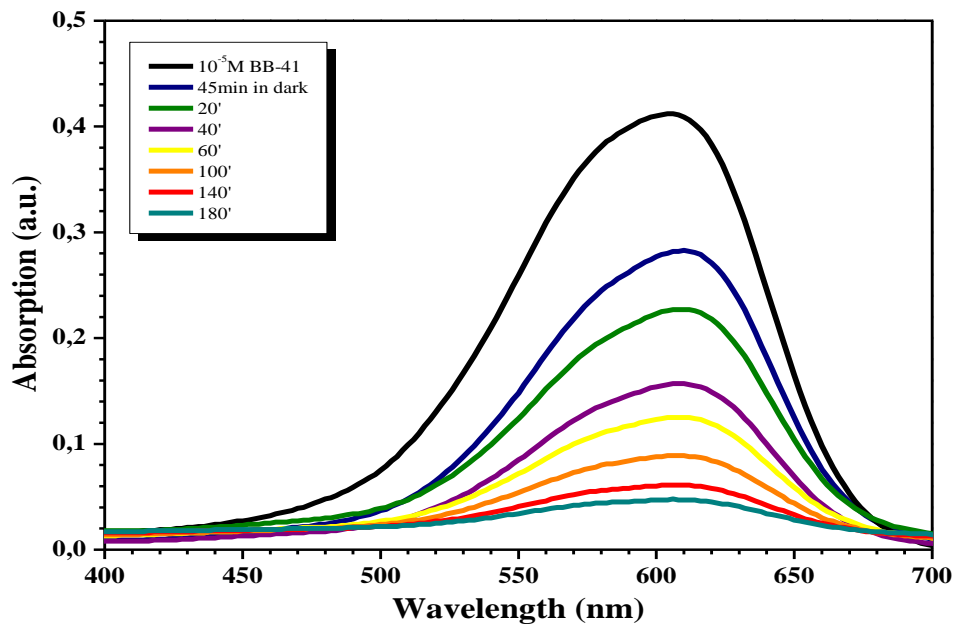
Διάγραμμα 7.13 : Φάσμα απορρόφησης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) σε χρόνο ακτινοβολήσης 180 λεπτών με Vis ακτινοβολία, υμενίου επιστρωμένο με την πάστα Modified Titanium Oxide, TIM 2.2-C₁L_{1.1}.



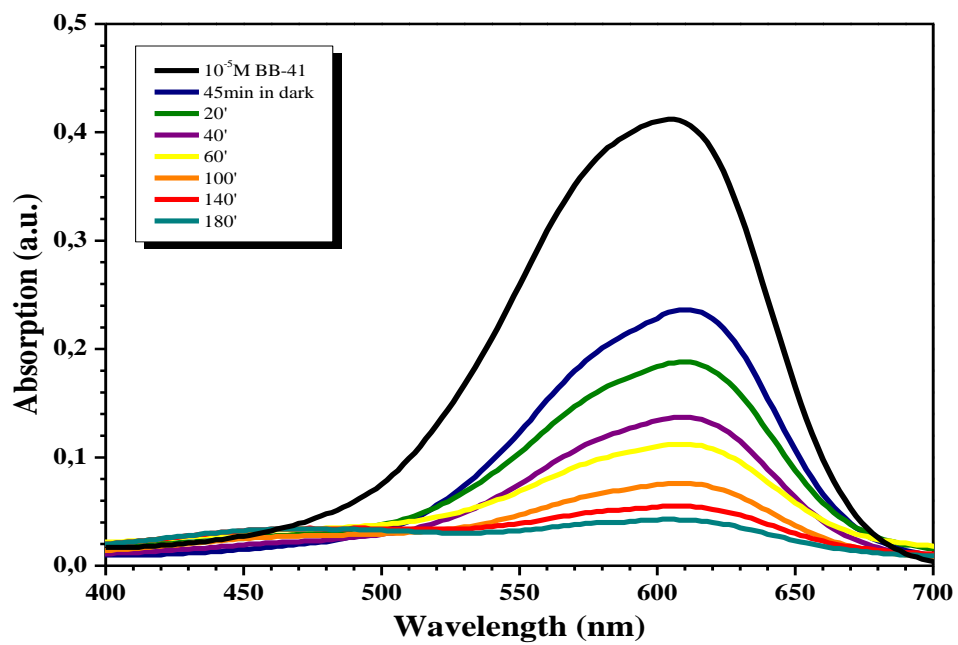
Διάγραμμα 7.14 : Φάσμα απορρόφησης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) σε χρόνο ακτινοβολήσης 180 λεπτών με UV ακτινοβολία, υμενίου επιστρωμένο με την πάστα Titanium (IV) Oxide, TI-C₄L_{24.1}.



Διάγραμμα 7.15 : Φάσμα απορρόφησης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) σε χρόνο ακτινοβόλησης 180 λεπτών με UV ακτινοβολία, υμενίου επιστρωμένο με την πάστα Modified Titanium Oxide, TIM 1.1-C₁L_{1,1}.



Διάγραμμα 7.16 : Φάσμα απορρόφησης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) σε χρόνο ακτινοβόλησης 180 λεπτών με UV ακτινοβολία, υμενίου επιστρωμένο με την πάστα Modified Titanium Oxide, TIM 2.1-C₁L_{1,1}.



Διάγραμμα 7.17 : Φάσμα απορρόφησης της χρωστικής Basic Blue-41 (BB-41) σε χρόνο ακτινοβολήσης 180 λεπτών με UV ακτινοβολίας, υμενίου επιστρωμένο με την πάστα Modified Titanium Oxide, TIM 2.2-C₁L_{1.1}.

