

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ (ΔΙΑ)**

«Μελέτη φωτοκαταλυτικών υλικών για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα»

**ΦΩΤΕΙΝΗ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ
Α.Μ. 142375
Email: std142375@ac.eap**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Δρ. ΠΑΣΧΑΛΙΔΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

ΠΑΤΡΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2023

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του φοιτητή («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.



**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ (ΔΙΑ)**

«Μελέτη φωτοκαταλυτικών υλικών για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα»

Φωτεινή Αναστασίου

Επιτροπή Επίβλεψης Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια
Αναστασία Πασχαλίδου

Συν-επιβλέπων Καθηγητής
Δημήτριος Παπαναστασίου

Πάτρα, Σεπτέμβριος 2023

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Διαχείριση Αποβλήτων», του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας, αλλά και όσους μου πρόσφεραν την αμέριστη συμπαράστασή τους σε όλο το ακαδημαϊκό έτος. Πρώτα απ' όλα, λοιπόν, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα της διπλωματικής εργασίας μου κα Πασχαλίδου Αναστασία, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, για την εμπιστοσύνη και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα αντικείμενο του ενδιαφέροντός μου, καθώς και για την πολύτιμη καθοδήγησή της και τις χρήσιμες υποδείξεις της στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Ευχαριστίες και στον κ. Δημήτρη Παπαναστασίου, Επίκουρο Καθηγητή, για τα σχόλια και εποικοδομητικά ερωτήματα που έθεσε. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον Δρα Θωμά Μάγγο, Επικεφαλής του Εργαστηρίου Ατμοσφαιρικής Χημείας και Καινοτόμων Τεχνολογιών (AirTech Lab) του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για τις συζητήσεις και ανταλλαγές επιστημονικών απόψεων απ' όπου άντλησα σημαντική βοήθεια, αλλά και την έμπνευση να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα. Ιδιαίτερες ευχαριστίες και στον κ. David Almazan Cruzado, πρόεδρο της Ιβηρικής Ένωσης Φωτοκατάλυσης, για τον χρόνο του και την πολύτιμη βοήθειά του με την αποστολή σχετικών βιβλίων και εργασιών. Ευχαριστίες οφείλω στην οικογένειά μου για την αμέριστη αγάπη τους και τη διαχρονική συμπαράστασή τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η θέσπιση ενός ευρωπαϊκού αλλά και εθνικού νομοθετικού πλαισίου με στόχο τη βελτίωση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα για την αντιμετώπιση θεμάτων που έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία οδήγησε στην ανάπτυξη μεθόδων περιβαλλοντικής αποκατάστασης και αποδόμησης των ρύπων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη και εφαρμογή της καταλυτικής τεχνολογίας υπό την επίδραση της ακτινοβολίας, γνωστή ως «φωτοκατάλυση», για την αποτελεσματική αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η φωτοκατάλυση ερευνάται εκτενώς εδώ και αρκετές δεκαετίες, με κίνητρο τις εφαρμογές στην αποκατάσταση της ρύπανσης, τη χημική σύνθεση και την ενεργειακή καινοτομία. Ωστόσο, μέχρι στιγμής η πρακτική εφαρμογή της φωτοκατάλυσης έχει περιοριστεί στον τομέα των δομικών υλικών. Η διπλωματική εργασία με τίτλο *"Μελέτη φωτοκαταλυτικών υλικών για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα"* έχει ως αντικείμενο τη διερεύνηση των δυνατοτήτων που προσφέρει η φωτοκαταλυτική τεχνολογία κατά την ενσωμάτωση των φωτοκαταλυτικών υλικών σε δομικά υλικά και του τρόπου που αυτά συνεισφέρουν στη βελτίωση της ποιότητας του αέρα μέσω των αντιρρυπαντικών και αυτοκαθαριζόμενων ιδιοτήτων. Πιο συγκεκριμένα, η εργασία θα επικεντρωθεί στη δράση και την αποτελεσματικότητα των υλικών αυτών ως προς την αποδόμηση των ρύπων μέσω της φωτοκατάλυσης. Θα δοθεί, επίσης, έμφαση σε υλικά που χαρακτηρίζονται ως «η επόμενη γενιά φωτοκαταλυτών», τα οποία λειτουργούν αποτελεσματικά και στο ορατό φάσμα της ακτινοβολίας, ενισχύοντας τη φωτοκαταλυτική απόδοση. Αν και έχουν επιτευχθεί σημαντικά βήματα σε εργαστηριακή κλίμακα, η εφαρμογή τους σε πραγματική κλίμακα παρουσιάζει ορισμένους περιορισμούς, κυρίως λόγω της χαμηλής απόδοσης που επιτυγχάνεται κατά τη διάρκεια περιβαλλοντικών συνθηκών. Τέλος, εκτός των εργαστηριακών ερευνών, θα γίνει μία προσπάθεια ανεύρεσης πραγματικών και πιλοτικών εφαρμογών φωτοκαταλυτικών υλικών σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους. Μελλοντική έρευνα σχετικά με τον φωτοκαταλυτικό καθαρισμό του αέρα θα πρέπει να αντιμετωπίσει πρακτικά ζητήματα, ώστε να γεφυρωθεί το χάσμα μεταξύ των εργαστηριακών ευρημάτων και των προβλημάτων που εμφανίζονται κατά την εφαρμογή σε συνθήκες πεδίου.

ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ

Φωτοκατάλυση, αέριοι ρύποι, διοξείδιο του τιτανίου, εφαρμογές σε πραγματική κλίμακα, UV, ορατό φως

ABSTRACT

The adoption of a European and national legislative framework aimed at improving air quality to address issues that have adverse effects on the environment and human health has led to the development of environmental remediation methods for the degradation of pollutants. Of particular importance is the study and application of a radiation-induced catalytic technology, known as “photocatalysis”, for the effective treatment of air pollution. Photocatalysis has been extensively researched for several decades, motivated by applications in pollution remediation, chemical synthesis and energy innovation. However, so far, the practical application of photocatalysis has been limited to the field of construction materials. The present thesis, entitled "Study of the photocatalytic materials for air quality improvement" aims to investigate the potential of photocatalytic technology when incorporating photocatalytic materials into the building materials and the way they contribute to improving air quality, through their anti-pollutant and self-cleaning properties. Specifically, the thesis will focus on the activity and effectiveness of these materials in terms of decomposition of pollutants through photocatalysis. Emphasis will also be put on materials characterized as “the next generation of photocatalysts”, which work effectively in the visible spectrum of radiation as well, enhancing the photocatalytic performance. Although significant achievements have been made on a laboratory scale, their application on a real scale faces various limitations, mainly due to the low efficiency achieved during environmental conditions. Finally, in addition to laboratory research, an attempt will be made to search for real and pilot applications of photocatalytic materials in indoor and outdoor environments. Future research on photocatalytic air cleaning will need to address several practical issues to bridge the gap between laboratory findings and the problems encountered during real scale applications.

KEYWORDS

Photocatalysis, air pollutants, titanium dioxide, real scale applications, UV, visible light

ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται επισκόπηση του προβλήματος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τα οξειδία του αζώτου (NO_x) και τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), αναλύοντας την επίδρασή τους στην ποιότητα του αέρα, το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Η αυξανόμενη ανάγκη για βελτίωση της ποιότητας του αέρα έχει ικανοποιηθεί με όλο και πιο αυστηρούς κανονισμούς και έχει οδηγήσει τις τελευταίες δεκαετίες στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών καθαρισμού του αέρα. Με αυτόν τον τρόπο, η ετερογενής φωτοκατάλυση παρουσιάζεται ως μία καθαρή και οικονομικά βιώσιμη τεχνολογία. Αναγνωρίζοντας τη σπουδαιότητα της ποιότητας του εσωτερικού αέρα, γίνεται αναφορά σε φωτοκαταλύτες που λειτουργούν και στην ορατή περιοχή του φάσματος, ανταποκρινόμενοι στις προκλήσεις για μέγιστη δυνατή αξιοποίηση της φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας. Σκοπός του κεφαλαίου είναι να αναδείξει τη φωτοκαταλυτική τεχνολογία ως ένα αποτελεσματικό εργαλείο και μία βιώσιμη λύση για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται αναλυτική περιγραφή των βασικών αρχών της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, του ρόλου του διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) στην εφαρμογή της, του τρόπου δράσης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων TiO₂ και των μηχανισμών απομάκρυνσης του μονοξειδίου του αζώτου (NO) και των VOCs (βενζόλιο, ξυλένιο και τολουόλιο). Τα υλικά της οικογένειας τιτανίας (TiO₂) μελετώνται εκτενώς, λόγω της ισχυρής δραστηριότητάς τους στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.

Το Κεφάλαιο 3 εστιάζει σε δύο κύριους τομείς της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των NO_x και VOCs: (i) την επίδραση των διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας στην καταλυτική δραστηριότητα και (ii) την απενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη. Τεχνικές τροποποίησης του φωτοκαταλύτη, όπως η πρόσμιξη μετάλλων/μη μετάλλων και ο σχηματισμός σύνθετων για τις δραστηριότητες των φωτοκαταλυτών με σκοπό να αξιοποιηθεί το ορατό φως, μνημονεύονται λεπτομερώς, ενώ παρουσιάζονται ερευνητικές εργασίες καινοτόμων υλικών που μπορούν να ενισχύσουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση.

Ακολουθούν (Κεφάλαιο 4) οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές χαρακτηρισμού που επιτρέπουν τη μελέτη των οπτικών, δομικών και μορφολογικών ιδιοτήτων των παραγόμενων φωτοκαταλυτών. Πιο συγκεκριμένα, σε αυτή την ενότητα γίνεται συνοπτική αναφορά στις βασικές αρχές λειτουργίας των οργάνων, καθώς επίσης και σε ερευνητικές εργασίες που χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών των φωτοκαταλυτικών υλικών.

Το Κεφάλαιο 5 αναφέρει την ευρεία χρήση του TiO₂ στον κατασκευαστικό τομέα, εστιάζοντας σε εφαρμογές με βάση το τσιμέντο, τα κεραμικά υλικά και τα υλικά οδοποιίας. Αναφέρεται λεπτομερώς στον τρόπο με τον οποίο η εισαγωγή του TiO₂ στα υλικά αυτά επηρεάζει τόσο τις λειτουργικές (αποκατάστασης της ποιότητας του αέρα και αυτοκαθαρισμός) όσο και τις δομικές (κυρίως μηχανική αντοχή) ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Καθώς τα τελευταία χρόνια η ανθεκτικότητα των φωτοκαταλυτικών συστημάτων είναι κάτι που απασχολεί έντονα την επιστημονική κοινότητα, γίνεται ιδιαίτερη αναφορά σε στοχευμένες έρευνες ως προς την αποδοτικότητα των φωτοκαταλυτικών συστημάτων σε βάθος χρόνου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΝΑΙ Η ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ Η ΝΕΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ;	1
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.2. ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO _x) ΚΑΙ ΠΗΤΗΚΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (VOCs), ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ	2
1.3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΚΑΙ Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ	4
1.4. Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΕΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΚΥΡΙΩΝ ΚΑΤΗΓΟΡΙΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ NO _x ΚΑΙ VOCs	8
2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	14
2.1. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ	14
2.2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ	15
2.3. ΤΙΟ ₂ - ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	17
2.4. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΤΙΟ ₂	21
2.5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ NO _x ΜΕ ΤΙΟ ₂	22
2.6. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ VOCs ΜΕ ΤΙΟ ₂	23
3. ΑΠΟΔΟΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΤΙΟ₂ ΚΑΙ ΝΕΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	28
3.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΤΙΟ ₂ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	28
3.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΤΙΟ ₂ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	31
3.2.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΜΕ/ΤΙΟ ₂ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΙΟΝΤΑ	32
3.2.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΜΕ/ΤΙΟ ₂ ΜΕ ΕΥΓΕΝΗ ΜΕΤΑΛΛΑ	33
3.2.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΤΙΟ ₂ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΜΕ ΜΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΙΟΝΤΑ	35
3.2.4. ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ	37
3.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ	37
3.3.1. ΕΙΔΟΣ ΚΑΙ ΕΝΤΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	38
3.3.2. ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΡΥΠΟΥ	40
3.3.3 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΙ ΥΓΡΑΣΙΑ	41
3.4. ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	43
3.5. ΝΕΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΕΥΡΕΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	45
3.5.1. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟ	45
3.5.2. ΤΟ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ TCM-1	46
3.5.3. ΒΑΝΑΔΙΚΟ ΒΙΣΜΟΥΘΙΟ (BiVO ₄)	47
3.5.4 ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	48
3.5.5. ΓΡΑΦΕΝΙΟ/ΓΡΑΦΙΤΙΚΟ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΝΙΤΡΙΔΙΟ	48
3.5.6. ΥΒΡΙΔΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ-ADSORBENT HYBRID PHOTOCATALYSTS	50
4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	52
4.1. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ-(XRD)	52
4.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ	53
4.2.1. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (TEM)	53
4.2.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	54
4.3. ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ (ATR-FTIR)	56
4.4. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-VIS)	57
4.5. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN	58
4.6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΑΝΩ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ	59
5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ – ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΕ ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ	63

5.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΟΝ ΤΟΜΕΑ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	63
5.2. ΣΥΝΗΘΗ ΕΙΔΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	64
5.2.1. ΤΣΙΜΕΝΤΟ/ΤΣΙΜΕΝΤΟΕΙΔΗ ΥΛΙΚΑ	64
5.2.2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	67
5.2.3. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΕ ΟΔΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.....	69
5.2.4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΑΠΟ ΓΥΑΛΙ.....	71
5.2.5. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ TiO_2	71
5.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ (AIR –PURIFICATION) /ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .	72
5.3.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ.....	73
5.3.1.1. DIVES IN MISERICORDIA	74
5.3.1.2. ΔΙΕΘΝΕΣ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΜΑC	75
5.3.1.3. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΕΡΓΑ ΟΔΟΠΟΙΑΣ – ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΤΙΚΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ	75
5.3.1.4. ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΟΙΚΙΕΣ/ΠΕΡΙΟΧΕΣ	83
5.3.2. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ.....	84
5.4. ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	86
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	89
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	90
ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ	90
ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ	90
ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ	91

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

	Σελ.
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	
ΕΙΚΟΝΑ 2.1. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης	15
ΕΙΚΟΝΑ 2.2. Χαρακτηριστικοί χρόνοι ζωής των χημικών ειδών που εμπλέκονται στον φωτοκαταλυτικό μηχανισμό	17
ΕΙΚΟΝΑ 2.3. Κρυσταλλικές δομές του TiO ₂ , ρουτύλιο (A), ανατάσης (B), μπρουκίτης (C)	20
ΕΙΚΟΝΑ 2.4. Ενεργειακό διάγραμμα τυπικών ημιαγώγιμων υλικών	20
ΕΙΚΟΝΑ 2.5. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των NO _x	23
ΕΙΚΟΝΑ 2.6. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των VOCs	24
ΕΙΚΟΝΑ 2.7. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του ο-ξυλενίου	24
ΕΙΚΟΝΑ 2.8. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του τολουολίου	25
ΕΙΚΟΝΑ 2.9. Πορεία φωτοκαταλυτικής οξείδωσης βενζολίου	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	
ΕΙΚΟΝΑ 4.1. Τύπικη διάταξη ενός διαθλασιόμετρου XRD	52
ΕΙΚΟΝΑ 4.2. Σχηματική πορεία των ηλεκτρονίων και το σύστημα των διαδοχικών φακών στο μικροσκόπιο διέλευσης.....	54
ΕΙΚΟΝΑ 4.3. Σχηματική αναπαράσταση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης	55
ΕΙΚΟΝΑ 4.4. Σχηματική εικόνα ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FT-IR και διάταξη των πηγών, καθρεπτών και ανιχνευτή.....	57
ΕΙΚΟΝΑ 4.5. Σχηματική εικόνα ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου Raman	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	
ΕΙΚΟΝΑ 5.1. Κατοικία στο Βερολίνο	69
ΕΙΚΟΝΑ 5.2. Φωτοκαταλυτικό ασφαλτικό οδόστρωμα	70
ΕΙΚΟΝΑ 5.3. Θάλαμος EUPHORE	73
ΕΙΚΟΝΑ 5.4. Κεντρικά γραφεία της εταιρίας Heidelberg Cement.....	74
ΕΙΚΟΝΑ 5.5. Καθολική εκκλησία Dives in Misericordia (κατά την ολοκλήρωση και η υφιστάμενη κατάσταση).....	75
ΕΙΚΟΝΑ 5.6. MUHAMMAD_ALI_CENTER.....	75
ΕΙΚΟΝΑ 5.7. Λώριδα στάθμευσης αυτοκινήτων στην Αμβέρσα (Βέλγιο) και φωτοκαταλυτικοί κυβόλιθοι που χρησιμοποιήθηκαν	76
ΕΙΚΟΝΑ 5.8. Επίστρωση του θόλου της σήραγγας στη Ρώμη.....	78
ΕΙΚΟΝΑ 5.9. Εφαρμογή φωτοκαταλυτικών συστημάτων και λαμπών υπεριώδους ακτινοβολίας στη σήραγγα Leopold II στις Βρυξέλλες.....	78
ΕΙΚΟΝΑ 5.10. Εφαρμογή φωτοκαταλυτικών συστημάτων στη σήραγγα της Σταλίδας στην Κρήτη.....	79
ΕΙΚΟΝΑ 5.11. Χάρτης του Frederiksberg και της Κοπεγχάγης.....	80
ΕΙΚΟΝΑ 5.12. Τοποθεσία του χώρου δοκιμών στο αεροδρόμιο της Κοπεγχάγης.....	81
ΕΙΚΟΝΑ 5.13. Τμήμα του αυτοκινητόδρομου όπου πραγματοποιήθηκε η δοκιμή και εργασίες διάστρωσης.....	82
ΕΙΚΟΝΑ 5.14. Διάστρωση τμήματος δοκιμής με ασφαλτόμιγμα: τμήμα δοκιμής πριν την ασφαλτόστρωση - διάστρωση ασφαλτομίγματος - συμπύκνωση ασφαλτομίγματος - εφαρμογή υλικών διάστρωσης και	82
ΕΙΚΟΝΑ 5.15. Δοκιμή πεδίου της φωτοκαταλυτικής ασφάλτου. Θερμική επεξεργασία με χρήση λαμπτήρα βαφής (α) Σχηματική απεικόνιση της δοκιμής πεδίου (β).....	83
ΕΙΚΟΝΑ 5.16. Green Deck Project - Στάδιο Μελέτης.....	84
ΕΙΚΟΝΑ 5.17. Χώρος ιατρείου όπου έγινε η εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής βαφής.....	85

1. ΕΙΝΑΙ Η ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ Η ΝΕΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ;

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος (ΕΕΑ), η ατμοσφαιρική ρύπανση στον βιομηχανοποιημένο κόσμο έχει υποστεί τις τελευταίες δεκαετίες συνεχείς αλλαγές και αποτελεί μείζον πρόβλημα. Η χρήση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας αύξησε τα επίπεδα εκπομπών διοξειδίου του θείου (SO_2), επιβαρύνοντας την ατμόσφαιρα, ενώ η αυξημένη κυκλοφορία στις αστικές περιοχές προκάλεσε αυξημένες τιμές στα οξείδια του αζώτου (NO_x) και στις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) (Fenger, 2009). Αν και οι εκπομπές πολλών αέριων ρύπων έχουν μετριαστεί, οι συγκεντρώσεις του όζοντος (O_3), των αιωρούμενων σωματιδίων (PM) και του διοξειδίου του αζώτου (NO_2) παραμένουν σε υψηλά επίπεδα, με ό,τι αυτό συνεπάγεται για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Ο αέρας που έχει επιβαρυνθεί με τους παραπάνω ρύπους, μέσω της βροχής και του ανέμου, μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο προέλευσης, επιδρώντας στο περιβάλλον σε παγκόσμια κλίμακα. Τονίζεται μάλιστα ότι η διασυνοριακή ρύπανση οξύνεται συνεχώς.

Σε πολλές περιπτώσεις, η ατμοσφαιρική ρύπανση αναστέλλει τη φωτοσύνθεση, με αποτέλεσμα να έχει σημαντικό αντίκτυπο στη διαδικασία της εξέλιξης των φυτών, με σοβαρές συνέπειες στην ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα. Η όξινη βροχή, η ελάττωση της στιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος, το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η κλιματική αλλαγή είναι σοβαρές συνέπειες της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Οξείδια θείου και αζώτου τα οποία απελευθερώνονται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων μετατρέπονται σε οξέα, όταν έρχονται σε επαφή με τους υδρατμούς στην ατμόσφαιρα, και στη συνέχεια κατακρημνίζονται με τον υετό (Cooper & Alley, 2004).

Η ετήσια έκθεση για την ποιότητα του αέρα που δημοσιεύεται από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος (*European Environment Agency*) δείχνει ότι η πλειονότητα των ανθρώπων που ζουν στις ευρωπαϊκές πόλεις, περίπου το 82%, εξακολουθούν να εκτίθενται σε επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης που θεωρούνται επιβλαβή από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ). Ο ΠΟΥ ανέφερε πρόσφατα ότι περίπου 7 εκατομμύρια άνθρωποι πεθαίνουν κάθε χρόνο από τη ρύπανση, εκ των οποίων τα 3,7 εκατομμύρια πεθαίνουν από εξωτερική ρύπανση και 4,3 εκατομμύρια από ρύπανση σε εσωτερικούς χώρους (Ren et al., 2017). Τα σημερινά επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι η αιτία για πολλές θανατηφόρες ασθένειες, συμπεριλαμβανομένης της οξείας νόσου του κατώτερου αναπνευστικού συστήματος (ALRI), της χρόνιας αποφρακτικής πνευμονοπάθειας (ΧΑΠ), της ισχαιμικής καρδιοπάθειας (IHD), της εγκεφαλοαγγειακής νόσου (CEV) και του καρκίνου του πνεύμονα (LC) (Fenger, 2009; Ajmal et al., 2022).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση εδώ και πολλά χρόνια, λαμβάνοντας υπόψη της πολύ σοβαρά την επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην υγεία των ανθρώπων, έχει θεσπίσει όρια και τιμές-στόχους, ώστε να μειώσει τον αριθμό των πρόωρων θανάτων που είναι απόρροια της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ωστόσο, όπως τονίζουν οι Skalska et al. (2010), δεν είναι εύκολο να περιγραφούν με ακρίβεια όλοι οι κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία, αφού οι άνθρωποι εκτίθενται σε μίγμα ρύπων, ενώ παράγοντες όπως ο χρόνος της έκθεσης και η δοσολογία αλλά και η ίδια η κατάσταση της υγείας του εκτιθέμενου στη ρύπανση ατόμου είναι πολύ κρίσιμοι παράγοντες.

Τη σημερινή εποχή, το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης λαμβάνει ολοένα και μεγαλύτερες διαστάσεις, με επιπτώσεις στη ζωή εκατομμυρίων ανθρώπων, αφού η αυξανόμενη χρήση των χημικών ενώσεων επιβαρύνει ακόμη περισσότερο την ποιότητα του εσωτερικού αέρα (Mamaghani et al., 2018; Priya et al., 2021). Οι άνθρωποι περνούν τον περισσότερο χρόνο της ζωής τους (>80%) σε εσωτερικούς χώρους, συμπεριλαμβανομένων τόσο των χώρων διαβίωσης όσο και εργασίας, ενώ έχουν ανιχνευτεί περισσότεροι από 500 οργανικοί ρύποι εντός των χώρων αυτών (Huang et al., 2016b; Mihucz & Zaray, 2016; Tasbihi et al., 2017).

Όπως υποστηρίζεται, η διεύθυνση του εξωτερικού μολυσμένου αέρα, οι εγκαταστάσεις κλιματισμού και ανακύκλωσης αέρα, οι πηγές καύσης κάθε είδους (σόμπες, τζάκια, εστίες μαγειρέματος κ.λπ), τα οικιακά εξαρτήματα και οι συσκευές για την εσωτερική επένδυση κτηρίων (έπιπλα, χαλιά, υπολογιστές, φωτιστικά κ.λπ) αλλά και πολλές ανθρώπινες δραστηριότητες (κάπνισμα, μαγείρεμα κ.λπ) αποτελούν σημαντικές πηγές υποβάθμισης του εσωτερικού αέρα (Mamaghani et al., 2018). Σημαντικός αριθμός μελετών αποδεικνύει την υποβάθμιση της ποιότητας του αέρα στους εσωτερικούς χώρους ως την αιτία πίσω από τη ραγδαία αύξηση στα ποσοστά των αναπνευστικών ασθενειών, στη συχνότητα εμφάνισης προβλημάτων δυσφορίας στην αναπνοή αλλά και αλλεργικών και τοξικολογικών αντιδράσεων, φαινόμενο το οποίο αναφέρεται ως «σύνδρομο άρρωστου κτιρίου» (Priya et al., 2021). Ο εξαερισμός, ως παραδοσιακή μέθοδος αραίωσης, δεν συνιστάται στην τρέχουσα πρακτική, λόγω της κακής ποιότητας του εξωτερικού αέρα και του ενεργειακού κόστους που επιφέρει (Laciste et al., 2017; Zhong & Haghghat, 2015). Η φωτοκατάλυση, από την άλλη πλευρά, έχει κερδίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας ως εργαλείο για την επίτευξη ενός ασφαλούς και υγιούς περιβάλλοντος (Maggos et al., 2019). Από τα παραπάνω γίνεται σαφές ότι είναι επιτακτική η ανάγκη ανάληψης επιπρόσθετων δράσεων για την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος.

1.2. ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NOx) ΚΑΙ ΠΗΤΗΚΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (VOCs), ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Τα οξείδια του αζώτου (NOx) θεωρούνται πρωτογενείς ρύποι (εκπέμπονται δηλαδή άμεσα) που παράγονται κατά τις διαδικασίες καύσης (όπως βιομηχανική δραστηριότητα, οδικές μεταφορές) και συμβάλλουν στον σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους και της όξινης βροχής, στην ελάττωση της στιβάδας του O₃ της στρατόσφαιρας και σε άλλα περιβαλλοντικά θέματα όπως η κλιματική αλλαγή (Skalska et al., 2010; Parailias et al., 2018; Salgado et al., 2019).

Τα NO-NO₂ είναι τα κύρια οξείδια από τα καυσαέρια και καλούνται NOx (Parailias et al., 2018). Το NO₂, το οποίο είναι ένα είδος εξαιρετικά διαβρωτικού και τοξικού αερίου, παράγεται δευτερογενώς, μέσω της φωτοχημικής οξειδωσης του NO, ενώ το N₂O σχηματίζεται τόσο στις διαδικασίες καύσης των ορυκτών καυσίμων και της βιομάζας όσο και από τις δραστηριότητες της χημικής βιομηχανίας (Skalska et al., 2010). Τα NOx αντιδρούν μαζί με άλλους υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα και, όταν εκτίθενται στην υπεριώδη ακτινοβολία, σχηματίζουν το όζον, που είναι κύριο συστατικό της φωτοχημικής ρύπανσης (Βερούκιος, 2004).

Η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει χρόνιες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, αφού, μέσω της εισπνοής και της κατάποσης πρωτίστως και δευτερευόντως από το δέρμα, διέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό. Προσβάλλει το αναπνευστικό σύστημα, προκαλώντας βρογχίτιδα και πνευμονία (Rodriguez et al., 2016; Skalska et al., 2010; Βερούκιος, 2004). Αποτελέσματα μελετών έχουν δείξει ότι η νοσηρότητα και η θνησιμότητα από καρδιοαναπνευστικές παθήσεις επιβαρύνονται από την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων NO₂ σε εξωτερικούς χώρους των κατοικημένων περιοχών (Skalska et al., 2010; Chaloulakou et al., 2008). Όταν μάλιστα συνυπάρχουν με πτητικές οργανικές ενώσεις, σχηματίζουν παραπροϊόντα όπως το νιτρικό υπεροξυακετύλιο-PAN, το οποίο είναι 10 φορές πιο τοξικό (Salgado et al., 2019).

Τα NOx διευσθύνουν σε καλλιέργειες και νερό, προκαλώντας ρύπανση, ενώ προκαλούν και υλικές ζημιές μέσω της διάβρωσης σε κτίρια και μνημεία, ενώ μαζί με το διοξείδιο του θείου (SO₂) συμβάλλουν στο φαινόμενο της όξινης βροχής, με σοβαρές επιπτώσεις στη χλωρίδα και την πανίδα (Skalska et al., 2010; Βερούκιος, 2004; Chaisiwamongkhol et al., 2017).

Εκτός από NOx, υπάρχει και μία άλλη σημαντική κατηγορία χημικών ρυπαντών, οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), που βρίσκονται τόσο στην εξωτερική ατμόσφαιρα όσο και στους εσωτερικούς χώρους. Αναφορικά με την προέλευσή τους, οι κύριες πηγές εκπομπών των VOCs είναι οι βιομηχανίες, με κυριότερες εξ

αυτών τις χημικές και πετροχημικές (Khan et al., 2000; Sarkar et al., 2022; Zhao et al., 2022). Είναι μία κατηγορία ισχυρών τοξικών ουσιών και περιλαμβάνουν αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ολεφίνες, εστέρες και αλδεΐδες με σημείο ζέσης που κυμαίνεται από 50 °C έως 260 °C (Sarkar et al., 2022).

Ένα σημαντικό μέρος των VOCs στην ατμόσφαιρα προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές. Αυτές περιλαμβάνουν εκπομπές από την οδική κυκλοφορία, λόγω ατελούς καύσης των υγρών καυσίμων, και χημικές διεργασίες όπως οι πετροχημικές, καθώς και προϊόντα όπως τα χρώματα, οι διαλύτες και τα βερνίκια (Wei et al., 2021).

Η παρουσία αυτών των ουσιών είναι άμεσα συνδεδεμένη με τον σχηματισμό δευτερογενών ρύπων όπως το όζον (Sarkar et al., 2022), μιας και τα VOCs αντιδρούν κυρίως με τα NOx και υπό την παρουσία ηλιακού φωτός σχηματίζουν O₃, το οποίο αποτελεί κύριο συστατικό της αιθαλομίχλης (Khan et al., 2000; Huang et al., 2016; Wei et al., 2021). Ο περιορισμός και ο έλεγχος των επιπέδων VOCs στην ατμόσφαιρα είναι αναγκαίος, μιας και ρύποι αυτοί είναι υπεύθυνοι για την κλιματική αλλαγή, την ανάπτυξη και αποσύνθεση των φυτών και επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την υγεία των ανθρώπων και των ζώων (Khan et al., 2000).

Οι επιπτώσεις των VOCs στην ανθρώπινη υγεία ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό. Ορισμένες από αυτές τις ουσίες είναι αβλαβείς, πολλές είναι τοξικές σε χαμηλά επίπεδα, ενώ άλλες είναι εύφλεκτες σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Η επαναλαμβανόμενη και μακροχρόνια έκθεση σε χαμηλά επίπεδα επιβλαβών VOCs μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα υγείας (Shu et al., 2018; Zhang et al., 2022; Lee et al., 2021). Ειδικότερα, το βενζόλιο (C₆H₆), το τολουόλιο (C₇H₈) και το ξυλόλιο (C₈H₁₀) συμπεριλαμβάνονται μεταξύ των πιο VOCs (Binas et al., 2019). Η φορμαλδεΐδη, το βενζόλιο και άλλα αρωματικά είναι γνωστά καρκινογόνα, οπότε η έκθεση στα καυσαέρια της κυκλοφορίας, στον καπνό και στους ισχυρούς διαλύτες μπορεί να θέσει σε σοβαρούς κινδύνους την υγεία. Η φορμαλδεΐδη μπορεί να σχηματιστεί δευτερογενώς, ως παραπροϊόν από την οξείδωση VOCs (Jaisson et al., 2023). Επίσης, η έκθεση σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες που βρίσκονται στην αιθάλη και στην πίσσα είναι αιτία καρκίνου, σύμφωνα με διάφορες μελέτες (Khan et al., 2000).

Τα τελευταία χρόνια, ιδιαίτερη βαρύτητα έχει λάβει η παρουσία τέτοιων ενώσεων και στο εσωτερικό περιβάλλον. Επιφάνειες και επιχρίσματα, δομικά υλικά, κόλλες, είδη προσωπικής φροντίδας και διάφορα οικιακά καταναλωτικά προϊόντα, όπως καθαριστικά και βιοκτόνα, έχει δειχθεί ότι αποτελούν συνήθεις πηγές VOCs (Chen & Roop, 2009; Huang et al., 2016). Η φορμαλδεΐδη είναι μία από τις πιο κοινές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση ρητινών, οι οποίες με τη σειρά τους εφαρμόζονται σε δομικά υλικά, στην επεξεργασία ξύλου, σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα κ.λπ (Laciste et al., 2017). Συνεπώς, λόγω της πανταχού παρουσίας της, η επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει την προσοχή της στην εξάλειψή της (Huang et al., 2016b). Η ακεταλδεΐδη χρησιμοποιείται ως προσθετικό σε αλιεύματα και μπορεί να απελευθερωθεί από την ανιλίνη, τα καλλυντικά και τα πλαστικά προϊόντα. Εφημερίδες, περιοδικά και εκτυπώσεις στις οποίες εκτίθενται τακτικά οι άνθρωποι αποτελούν πηγή αρωματικών υδρογονανθράκων (Huang et al., 2016b).

Τα VOCs είναι τοξικές και καρκινογόνες ουσίες και προκαλούν οξεία πνευμονική φλεγμονή, αναπνευστικές διαταραχές, νευρολογικές ανωμαλίες και απότομες ανοσολογικές αντιδράσεις (Sarkar et al., 2022, Wei et al., 2021; Zang et al., 2022). Τα VOCs απορροφώνται εύκολα από το δέρμα και τους βλεννογόνους, με σοβαρές συνέπειες στα ανθρώπινα όργανα και τα μεταβολικά συστήματα (Huang et al., 2016b). Αν και η συγκέντρωση του κάθε συστατικού κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, όταν βρεθούν ταυτόχρονα, αυξάνουν σημαντικά τα επίπεδα των VOCs και μάλιστα 1 έως 20 φορές υψηλότερα από αυτά του εξωτερικού αέρα.

1.3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΚΑΙ Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Δεχόμενοι ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση θέτει σε σοβαρό κίνδυνο τόσο την ανθρώπινη υγεία όσο και το περιβάλλον, απαιτείται η εύρεση αποτελεσματικών και βιώσιμων τεχνολογιών επεξεργασίας (He et al., 2021). Για να επιλεγεί η κατάλληλη τεχνολογία για την απομάκρυνση των ατμοσφαιρικών ρύπων, θα πρέπει να είναι διαθέσιμα στοιχεία που αφορούν στις φυσικοχημικές ιδιότητες του ρύπου, τον όγκο, τη συγκέντρωση και τη φύση των αερίων αποβλήτων. Επίσης, πρέπει να γνωρίζουμε αν τα απόβλητα περιέχουν και άλλους αέριους ρύπους οι οποίοι μπορεί να δρουν ανταγωνιστικά, ώστε να συνυπολογιστούν και άλλοι παράγοντες, όπως ο χώρος που θα διατεθεί, το κόστος, τα λειτουργικά έξοδα και η απόδοση (Cooper et al., 2004).

Στα πλαίσια της προσπάθειας ανάπτυξης μίας τεχνολογίας που να ικανοποιεί τα παραπάνω χαρακτηριστικά, διαφαίνεται ότι οι διεργασίες ανάκτησης (όπως η προσρόφηση και η απορρόφηση) αποτελούν τις σημαντικότερες και παραδοσιακά τις πιο διαδεδομένες τεχνολογίες αντιρρύπανσης που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία (Laciste et al., 2017; He et al., 2021). Τόσο η προσρόφηση όσο και η απορρόφηση στηρίζονται σε διεργασίες που δεν αλλοιώνουν τον ρύπο και κατά συνέπεια μπορούν να ανακτηθούν, ιδιαίτερα εάν είναι πολύ σημαντικοί ή αν ο ρύπος που υπάρχει στην αέρια φάση σε εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις είναι τοξικός (Βερούκιος, 2004). Περιορισμό της μεθόδου αποτελεί αφενός το γεγονός ότι ο ρύπος δεν καταστρέφεται μόνιμα (Theodore, 2008), αφετέρου ότι πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη το κόστος αντικατάστασης ή αναγέννησης των προσροφητών (Jansson et al., 2021). Συνήθη προσροφητικά μέσα είναι ο ενεργός άνθρακας, που είναι μία οικονομική λύση αλλά με πολλούς περιορισμούς (π.χ. κίνδυνος πυρκαγιάς, μικρότερη εκλεκτικότητα) και η πυριτία (silica gel). Η χρήση ζεόλιθων αποτελεί μεν μία πιο ακριβή λύση, αλλά υπερβαίνει τα προηγούμενα προβλήματα (Khan et al., 2000; Huang et al., 2016). Ειδικά κατά τη διαδικασία της αναγέννησης, οι θερμικές μεταβολές κάνουν το προσροφητικό υλικό πιο εύθραυστο, οδηγώντας στη δημιουργία κενών, μέσα από τα οποία το αέριο διέρχεται, με αποτέλεσμα την υψηλή κατανάλωση ενέργειας (Βερούκιος, 2004). Κατά συνέπεια, τα προσροφητικά υλικά πρέπει να αντικαθίστανται συχνά, με επίπτωση στο κόστος. Η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης, επίσης, μειώνεται σημαντικά σε υγρές συνθήκες, λόγω των ανταγωνιστικών της προσρόφησης υδρατμών (He et al., 2021). Τέλος, αν και η μέθοδος έχει καλή απόδοση απομάκρυνσης (ανάκτησης), τα επενδυτικά και λειτουργικά κόστη είναι αρκετά υψηλά (Khan et al., 2000).

Η απορρόφηση είναι μία απλή τεχνική που εφαρμόζεται για ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων, για τον έλεγχο του SO₂ και των NO_x από πηγές καύσης με καλή απόδοση. Εφαρμόζεται, επίσης, στην περίπτωση απομάκρυνσης όξινων αερίων, όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και το υδρόθειο (H₂S) (Cooper et al., 2004). Κατά τους Khan et al. (2000), για τη διαδικασία απορρόφησης απαιτείται υψηλή αρχική επένδυση.

Η διαδικασία της οξειδωσης με ανάκτηση θερμότητας, από την άλλη πλευρά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές βιομηχανικές εγκαταστάσεις, γεγονός που την καθιστά καλή επιλογή αποτελεσματικής μετατροπής των ατμοσφαιρικών ρύπων σε μη τοξικές ενώσεις. Ωστόσο, η καταστροφή πολύτιμων ρύπων (όπως τα VOCs), η ανάγκη για ειδικές συνθήκες λειτουργίας και σχεδιασμού του αποτεφρωτήρα και των διαδικασιών καθαρισμού των καυσίμων, όταν περιέχονται τοξικές ουσίες (π.χ διοξίνες), περιορίζουν την εφαρμοσιμότητά της (Khan et al., 2000; Huang et al., 2016b). Επιπλέον, η ανάγκη συνθηκών λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες καθιστά τη μέθοδο αρκετά κοστοβόρα (Huang et al., 2016b).

Πρέπει, επίσης, να τονιστεί ότι ορισμένες από αυτές τις συμβατικές τεχνολογίες, όπως η προσρόφηση και η απορρόφηση, φαίνεται να μετατοπίζουν το πρόβλημα της αέριας ρύπανσης, καθώς αφορούν στη μεταφορά των ρύπων από τη μία φάση στην άλλη και όχι στην καταστροφή τους. Πρόκειται, δηλαδή, για μη καταστρεπτικές μεθόδους, ενώ σε πολλές περιπτώσεις απαιτούν τη λήψη και την εφαρμογή περαιτέρω μέτρων για τη διάθεση

και επεξεργασία των συλλεγόμενων προσροφητικών υλικών, ώστε να εξαλειφθεί ο κίνδυνος εκπομπής ρυπογόνων ουσιών στην ατμόσφαιρα πριν την τελική απόρριψη των αποβλήτων (Zou et al., 2006). Ανάμεσα στα επιχειρήματα που θέλουν τις εν λόγω τεχνολογίες να μην αποτελούν καθολική λύση στο πρόβλημα της αέριας ρύπανσης αναφέρεται και το ερώτημα του κατά πόσο οι μέθοδοι αυτές μπορούν να ανταποκριθούν αποτελεσματικά σε περιπτώσεις όπου το εύρος της συγκέντρωσης των ρύπων είναι αρκετά χαμηλό, της τάξης μερικών μερών στο δισεκατομμύριο (ppb), συγκεντρώσεις στις οποίες βρίσκονται οι ατμοσφαιρικοί ρύποι σε πραγματικές συνθήκες στο εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον, καθώς και σε διάφορες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας (Zou et al., 2006).

Η αξιοποίηση των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης (αντιδραστήριο Fenton, H_2O_2/UV , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$ και φωτοκατάλυση) έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικές για την απομάκρυνση των χημικών ρύπων και προτείνονται ως ιδανική τεχνολογία για τον καθαρισμό του αέρα. Μεταξύ των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης, η τεχνολογία της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξειδωσης είναι μία καινοτόμα τεχνική που εφαρμόζεται για την πλήρη απομάκρυνση των ρύπων τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση. Συνεπώς, η ανάπτυξη των φωτοκαταλυτικών συστημάτων εγκαινίασε μία νέα εποχή για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος μέσω του ελέγχου και της μείωσης της αέριας ρύπανσης (Ahmad et al., 2016).

Οι αποδόσεις αυτής της τεχνολογίας αναφορικά με τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση αέριων ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των NO_x (κυρίως NO_2), SO_x (κυρίως SO_2), όζοντος (O_3), CO , οσμών και VOC , την καθιστούν μία ισχυρή εναλλακτική πρόταση στον τομέα της περιβαλλοντικής αποκατάστασης (Bojsoo et al., 2017). Η τεχνική αυτή καταφέρνει να ικανοποιήσει όλα τα κριτήρια απόδοσης, ακόμη και σε συνθήκη θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση, ενώ το γεγονός ότι δεν δημιουργείται δευτερογενής ρύπανση την καθιστά φιλική προς το περιβάλλον (Wei et al., 2021; Zhao et al., 2022). Πιο συγκεκριμένα, οι ρύποι αποβάλλονται απευθείας από το μέσο στο οποίο είναι διαλυμένοι, χωρίς να απαιτείται προηγούμενη εκχύλιση, μετατρέπόμενοι σε εντελώς αβλαβείς ενώσεις, μην αφήνοντας άλλα υποπροϊόντα ή υπολείμματα (Zhao et al., 2022).

Δύο κρίσεις που έλαβαν χώρα τη δεκαετία του 1970 (η πετρελαϊκή το 1973 και η ενεργειακή το 1979) ήταν αυτές που προσέκλυσαν την προσοχή των επιστημόνων, για να ασχοληθούν πιο ενεργά με τη φωτοκατάλυση. Πρωτοπόροι ήταν οι Fujishima και Honda, το 1967, που μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού σε ηλεκτρόδια ημιαγωγού TiO_2 , χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης, με παραγωγή H_2 και O_2 (Fujishima και Honda, 1972; Schneider et al., 2014; Bojsoo et al., 2017; Wei et al., 2021). Το φαινόμενο αυτό έγινε αργότερα γνωστό ως "φαινόμενο Honda-Fujishima". Η ανακάλυψη αυτή έγινε γνωστή το 1972, σε ένα άρθρο με τίτλο "*Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*" στο περιοδικό Nature. Σε αυτό το άρθρο ο Fujishima περιγράφει ότι, όταν ο καταλύτης ακτινοβολείται με φωτόνια, η απορρόφησή τους προκαλεί μετατόπιση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών (Fujishima & Honda, 1972). Το γεγονός αυτό έδωσε το έναυσμα μίας νέας εποχής στην ετερογενή φωτοκατάλυση.

Άλλες πρωτοπόρες αναφορές ήταν αυτές των Frank και Bard το 1977, στις οποίες μελέτησαν την αποσύνθεση του κυανίου παρουσία υδατικών εναιωρημάτων TiO_2 . Ακολούθησαν αρκετές εργασίες καταλυτικών συστημάτων για την απομάκρυνση ρύπων τόσο στα λύματα όσο και στον αέρα (Hasimoto et al., 2005). Ωστόσο, η απόδοση της φωτοκατάλυσης TiO_2 δεν ήταν ικανοποιητική για την επεξεργασία ρύπων στον αέρα, διότι το TiO_2 μπορούσε να απορροφήσει μόνο το υπεριώδες φως (περίπου 3%-5%) (Hasimoto et al., 2005; Acharya et al., 2022; Ola et al., 2015). Αυτός ήταν και ο λόγος που οι επιστήμονες εστίασαν την προσοχή τους στην εφαρμογή της κατάλυσης στις επιφάνειες όπου οι ρύποι είχαν προσροφηθεί, αφού στην περίπτωση αυτή το υπεριώδες φως ήταν επαρκές. Έτσι, τη δεκαετία του 1990 επικράτησαν φωτοκαταλυτικά υλικά τα οποία ήταν

επικαλυμμένα με φιλμ TiO_2 . Η ευρεία χρήση του TiO_2 ως φωτοκαταλυτικό υλικό βασίστηκε στην ικανότητα των νανοσωματιδίων TiO_2 να αποσυνθέτουν τους ρύπους και τις οργανικές ενώσεις με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (Ahmad et al., 2016; Padmanabhan et al., 2021).

Κατά τους Boyjoo et al. (2017) και Bui et al. (2021), αρκετές είναι οι μελέτες της τελευταίας δεκαετίας που αποδεικνύουν ότι η ετερογενής κατάλυση είναι μία πολύ ενδιαφέρουσα τεχνολογία, αφού δεν αφήνει υπολείμματα και αποφεύγεται η χρήση πρόσθετων ουσιών, καθιστώντας την μία από τις πιο υποσχόμενες, απλές και οικονομικά βιώσιμες τεχνολογίες για τον καθαρισμό του αέρα εσωτερικών χώρων (Suarez et al., 2011; Mathew et al., 2018). Η αρχή αυτής της τεχνολογίας βασίζεται στην αξιοποίηση του γεγονότος ότι οι ημιαγωγοί μπορούν να απορροφούν συγκεκριμένα μήκη κύματος (254nm ή 185nm), οδηγώντας σε σχηματισμό ηλεκτρονίων και οπών, που ακολουθείται από την παραγωγή δραστικών ειδών οξυγόνου που μπορούν στη συνέχεια να μετατρέπουν τους ατμοσφαιρικούς ρύπους σε λιγότερο επιβλαβείς ενώσεις (Mamaghani et al., 2017; 2018).

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση ανταποκρίνεται ιδανικά στις χαμηλού εύρους συγκεντρώσεις των ρύπων (*ppb*) στο εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον και κατά πολλούς συγγραφείς είναι ένα πεδίο προς ανάπτυξη (Boyjoo et al., 2017; Shu et al., 2018). Πράγματι σήμερα, αν και πολλά ερωτήματα παραμένουν ακόμη αναπάντητα, η ανωτερότητα της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας στην εξυγίανση του αέρα αποτελεί κοινό τόπο ανάμεσα στους ερευνητικούς κύκλους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ενός σημαντικού αριθμού μελετών, η τεχνολογία της φωτοκατάλυσης μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη οξείδωση και συνεπώς καταστροφή ενός ευρέως φάσματος οργανικών αλλά και ανόργανων ρυπαντών, αντιμετωπίζοντας ουσιαστικά το πρόβλημα της ρύπανσης (και όχι απλά μεταθέτοντάς το) και ξεπερνώντας τα προβλήματα εκλεκτικότητας που εμφανίζουν πολλές από τις παραδοσιακές μεθόδους αντιρρύπανσης (Peral et al., 1992; Wang et al., 2007; Sleiman et al., 2009; Tsang et al., 2019; Mathew et al., 2018; Shu et al., 2018).

Η ευρεία δραστηριότητα και υψηλή αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής μεθόδου αποδίδεται στη δράση των ριζών υδροξυλίου (OH^*), οι οποίες σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη και αποτελούν, σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη που επικρατεί ανάμεσα στους ερευνητικούς κύκλους γύρω από τον μηχανισμό της φωτοκατάλυσης, το κύριο οξειδωτικό μέσο της φωτοκαταλυτικής διεργασίας (Dong et al, 2015; Guan et al., 2021).

Η εφαρμογή της μεθόδου με αρκετά υψηλές αποδόσεις, ακόμη και σε συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρικές πιέσεις) και η χρήση ακτινοβολίας ως μόνη ενεργειακή απαίτηση για την έναρξη των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων (η οποία μπορεί να παρέχεται χωρίς περαιτέρω κόστος, είτε απευθείας από τον ήλιο είτε από κάποια άλλη τεχνητή πηγή φωτός) καθιστούν την εν λόγω τεχνολογία αντιρρύπανσης μία πολύ σημαντική μέθοδο, οικονομικά συμφέρουσα και ταυτόχρονα μία ασφαλή και φιλική προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο πρακτική (Peral et al., 1992; Giannakas et al., 2016; Mamaghani et al., 2018; He et al., 2021).

Ένας σοβαρός περιορισμός της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας, κατά τους Ajmal et al. (2022), είναι ο σχηματισμός τοξικών παραπροϊόντων, δεδομένου ότι η επαναπροσρόφησή τους είναι δύσκολη. Πρόκειται για ένα πλήθος οργανικών ή ανόργανων ενώσεων, όπως αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, αρωματικά και N_2O που αφενός μπορεί να είναι τοξικές, συνεπώς περισσότερο επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία, αφετέρου μπορούν να απενεργοποιήσουν τον καταλύτη, μπλοκάροντας φυσικά τις επιφανειακά ενεργές θέσεις του (Ren et al., 2017; Mamaghani et al., 2018). Παρομοίως, η εναπόθεση σκόνης και ρύπων καθώς και ο κορεσμός της επιφάνειας δρουν επιβαρυντικά στον χρόνο δράσης των φωτοκαταλυτών (Ajmal et al., 2022).

Παρά ταύτα, εφαρμογές της τεχνολογίας της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης σε τομείς όπως ο αυτοκαθαρισμός μεγάλων επιφανειών και η απομάκρυνση διαφορετικών ειδών ρύπων και βακτηρίων καθιστούν την εν λόγω

τεχνική μία δυνατή πρόταση στα πλαίσια της προσπάθειας περιβαλλοντικής αποκατάστασης (Ajmal et al., 2022).

Η απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω επανασυνδυασμού οπών και ηλεκτρονίων, ο οποίος συμβαίνει στην επιφάνεια ή στον όγκο (bulk) του καταλύτη πολύ γρήγορα, είναι ένα φαινόμενο το οποίο δύναται να παρατηρηθεί κατά την πορεία της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, επηρεάζοντας δυσμενώς την απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων. Συνεπώς, είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν φωτοκαταλύτες με υψηλή απόδοση, στους οποίους η διαδικασία ανασυνδυασμού να περιορίζεται και οι φορείς φορτίου να έχουν υψηλή αγωγιμότητα (Malayeri et al., 2019). Επιπρόσθετα, οι He et al. (2021) επισημαίνουν ότι η φωτοκατάλυση πάσχει από τη μη αποτελεσματική αξιοποίηση των φωτονίων, τον αργό ρυθμό απομάκρυνσής τους και τη μη αντιμετώπιση των δυσκολιών που αναδύονται κατά την παρατεταμένη λειτουργία.

Προκειμένου να υπερνικηθούν, λοιπόν, οι περιορισμοί που έχουν παρατηρηθεί και επηρεάζουν αρνητικά την απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων, οι μελέτες έχουν στραφεί στην ανάπτυξη νέων/σύνθετων καταλυτών υψηλής φωτοκαταλυτικής απόδοσης, ούτως ώστε να ληφθούν φωτοκαταλύτες καθορισμένης κρυσταλλικής δομής, μικρότερου μεγέθους σωματιδίων και υψηλής εκλεκτικότητας ή τροποποιημένων φωτοκαταλυτών TiO_2 με απορρόφηση στο ορατό φως (Dong et al., 2015). Επιπρόσθετα, οι επιστήμονες έχουν προχωρήσει σε συνδυασμούς του TiO_2 με άλλα υλικά, όπως για παράδειγμα ο ενεργός άνθρακας και οι υβριδικοί καταλύτες ζεόλιθων (Maggos et al., 2019).

Ο τομέας αυτός εξακολουθεί να αναπτύσσεται στον 21^ο αιώνα, με νέες εφαρμογές και μάλιστα στους εσωτερικούς χώρους. Ο έλεγχος της ποιότητας του αέρα των εσωτερικών χώρων τα τελευταία χρόνια έχει γίνει ένα καυτό θέμα συζήτησης, ενώ το ερώτημα που τίθεται στην επιστημονική κοινότητα είναι κατά πόσον η φωτοκαταλυτική τεχνολογία μπορεί να προσφέρει λύσεις στην αντιμετώπιση αυτού του είδους της ρύπανσης. Συχνά η ποιότητα του αέρα στους εσωτερικούς χώρους είναι περισσότερο επιβαρυνμένη από αυτή του εξωτερικού αέρα (Verbruggen, 2015; Fanetti et al., 2017). Αυτό συμβαίνει, διότι συνυπάρχουν ρύποι (VOCs, NO_x) από εσωτερικές πηγές και παθογόνοι μικροοργανισμοί, ενώ δράσεις όπως ο αερισμός του χώρου ή η χρήση φίλτρων δεν είναι πάντα αποτελεσματικές (Verbruggen, 2015). Επιπρόσθετα, όπως υποστηρίζουν οι Maggos et al. (2019), ο αέρας των εσωτερικών χώρων περιέχει πολυάριθμους ρύπους, που σημαίνει ότι οι μελέτες δεν πρέπει να εστιάζουν σε μία μόνο ένωση. Για τον λόγο αυτόν, ο σχεδιασμός ενός φωτοκαταλυτικού υλικού πρέπει να γίνεται με προσοχή, ώστε να αποφεύγεται ο σχηματισμός ενδιάμεσων προϊόντων, τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις θα μπορούσαν να είναι πιο επιβλαβή από τον ρύπο-στόχο.

Ο σχηματισμός, επίσης, μικροβιακών αποικιών στους εσωτερικούς χώρους με υγρασία είναι ένα από τα κύρια στοιχεία που συμβάλλουν στην υποβάθμιση της ποιότητας του αέρα, αφού οι παραγόμενοι μικροοργανισμοί όπως τα αλλεργιογόνα και οι τοξίνες δρουν επιβαρυντικά στην υγεία των κατοίκων (Mathew et al., 2018).

Η τεχνολογία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης με υπεριώδη ακτινοβολία (UV-PCO) έχει λάβει εκτεταμένη προσοχή για την ποιότητα του αέρα εσωτερικών χώρων (Zhong et al., 2018). Αυτό οφείλεται στην εν δυνάμει ικανότητά της να οξειδώνει ένα ευρύ φάσμα VOCs και μάλιστα σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Nakahara et al., 2017). Ένα εκτεταμένο σύνολο ερευνών αναφέρει την απόδοση των εργαστηριακής κλίμακας UV-PCO καθαριστών αέρα υπό διάφορες συνθήκες δοκιμής, καταδεικνύοντας το ελπιδοφόρο μέλλον της εμπορικής αξιοποίησής τους (Zhong et al., 2018). Ωστόσο, η πιθανή παραγωγή επικίνδυνων παραπροϊόντων, O_3 από τους λαμπτήρες UV και απενεργοποίησης του καταλύτη αποτελούν τους μεγαλύτερους περιορισμούς στη χρήση τους (Szczołko et al., 2022). Έως ότου γίνει κατανοητός ο μηχανισμός σχηματισμού παραπροϊόντων και επιτευχθεί η παράταση της διάρκειας ζωής του καταλύτη, οι καθαριστές αέρα δεν αποτελούν βιώσιμη λύση για τον καθαρισμό του αέρα των εσωτερικών χώρων (Hay et al., 2015).

Αξίζει να σημειωθεί ότι, ενώ υπάρχει πληθώρα μελετών που αναφέρονται σε εργαστηριακές συνθήκες, για την πρακτική εφαρμογή ή την εφαρμογή σε πιλοτική κλίμακα υπάρχουν πολύ λίγες εργασίες με επιθυμητά αποτελέσματα (Shayegan et al., 2018; Geng et al., 2022). Αυτό συμβαίνει, διότι οι πραγματικές συνθήκες δεν είναι πάντα ελεγχόμενες και σταθερές. Περιορισμό, επίσης, αποτελεί το γεγονός ότι οι περισσότερες πρακτικές εφαρμογές εστιάζουν σε έναν μόνο ρύπο και μάλιστα με συγκέντρωση που μπορεί να μην ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα (Geng et al., 2022). Μία πρόσθετη ανησυχία που περιορίζει τις εφαρμογές πλήρους κλίμακας των φωτοκαταλυτικών συστημάτων είναι η μέτρια απόδοσή τους, ιδίως όταν λειτουργούν σε υψηλή παροχή, συνθήκη που είναι όμως παρόμοια με την πραγματική εφαρμογή (Shayegan et al., 2018).

Συνοψίζοντας, παρά την ανάπτυξη πολυάριθμων φωτοκαταλυτικών υλικών, ο μη ικανοποιητικός βαθμός φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης, η χαμηλή απόκριση στο ορατό φως και ιδιαίτερα στο ηλιακό, καθώς και η απενεργοποίηση των καταλυτών συνεχίζουν να είναι τα σημαντικότερα μειονεκτήματα. Ωστόσο, η περαιτέρω έρευνα σε συνδυασμό με τη νανοτεχνολογία εγγυόνται ότι οι μελλοντικοί φωτοκαταλύτες θα διαθέτουν εξαιρετικά βελτιωμένα χαρακτηριστικά, για να χρησιμοποιηθούν όχι μόνο για την αντιμετώπιση των υφιστάμενων προκλήσεων αλλά και για τη βελτίωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Bui et al., 2021; Khan, 2021). Όπως η επιστημονική κοινότητα επισημαίνει, η φωτοκαταλυτική τεχνολογία παραμένει μέχρι στιγμής η πιο αποτελεσματική, από την άποψη της βιωσιμότητας, της αποδοτικότητας, του κόστους και της φιλικότητας προς το περιβάλλον, τεχνολογία.

1.4. Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΕΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΚΥΡΙΩΝ ΚΑΤΗΓΟΡΙΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ NOx ΚΑΙ VOCs

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι παραδοσιακές τεχνολογίες που εφαρμόζονται για την αποδόμηση των NOx (προσρόφηση, επιλεκτική καταλυτική αναγωγή, θερμική κατάλυση) είναι ενεργοβόρες, λόγω των υψηλών θερμοκρασιακών απαιτήσεων και της εφαρμογής υψηλών πιέσεων. Κατά συνέπεια, η ερευνητική κοινότητα στράφηκε στην ανάπτυξη νέων οικονομικών τεχνολογιών και μεθόδων φιλικών προς το περιβάλλον (Geng et al., 2022). Κατά τους Boyjoo et al. (2017), οι τρεις διεργασίες που επικεντρώνονται στην απομάκρυνση των NOx μέσω της ετερογενούς κατάλυσης είναι η φωτοδιάσπαση, η φωτοοξειδωση και η φωτοεκλεκτική καταλυτική αναγωγή (photo-SCR). Η τελευταία απαιτεί την παρουσία ενός αναγωγικού μέσου, όπως η ουρία ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) ή η αμμωνία (NH_3), το οποίο αντιδρά επιλεκτικά με τα NOx, σχηματίζοντας άζωτο και νερό. Η αναγωγή πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες (300-400 °C) (Rhim et al., 2022).

Σήμερα, ένας σημαντικός αριθμός μελετών εστιάζει στη φωτοκαταλυτική οξείδωση των NOx με χρήση TiO_2 ως φωτοκαταλύτη ημιαγωγών, με ποσοστά απόδοσης που κυμαίνονται στην περιοχή του 31-99% (Tsang et al., 2019). Αυτό σημαίνει ότι η ετερογενής φωτοκατάλυση αποτελεί μία ανταγωνιστική εναλλακτική λύση, όπως επιβεβαιώνεται και από τον αυξανόμενο αριθμό των εμπορικών προϊόντων που διατίθενται στην αγορά (Folli et al., 2012). Ωστόσο, όπως υπογραμμίζουν οι Tsang et al (2019), ορισμένες από τις ερευνητικές εργασίες έδειξαν ότι η απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων μπορεί να πέσει κάτω του 60%, όταν ο χρόνος λειτουργίας κυμαίνεται μεταξύ 68-100 λεπτών. Αυτό, επίσης, που ελέγχεται είναι οι δυνατότητες της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας και των φωτοκαταλυτικών συστημάτων έναντι των NOx κάτω από διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας, ακτινοβολίας και συγκεντρώσεων ρύπου, ενώ αυξημένο ενδιαφέρον για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των NOx αποκτά και η διεξοδικότερη μελέτη του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO. Στην εργασία των Chaisiwamongkhol et al. (2017) βρέθηκε ότι 12% σχετική υγρασία δίδει τη μέγιστη φωτοκαταλυτική αποδόμηση, ενώ σε υγρασία 60% ο σχηματισμός των ριζών υδροξυλίου αναστέλλεται, με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας (Chaisiwamongkhol et al., 2017).

Όσο αφορά στον καθαρισμό του αέρα εσωτερικών χώρων, υπάρχουν δύο προσεγγίσεις για την κατασκευή του φωτοκαταλύτη. Η πρώτη περιλαμβάνει τη χημική τροποποίηση φωτοκαταλυτών που είναι ενεργοί στο υπεριώδες φως, προκειμένου να μετατοπιστεί το φάσμα στην ορατή περιοχή, ώστε να είναι αποτελεσματικοί στο φυσικό φως των εσωτερικών χώρων. Η άλλη προσέγγιση αφορά στη μελέτη φωτοκαταλυτών που είναι ήδη ενεργοί στο ορατό φως, όπως για παράδειγμα οι νέες γενιές καταλύτες C-TiO₂, C-BiOBr ή C-PbWO₄ (Martinez et al., 2011).

Σε γενικές γραμμές, υποστηρίζεται ότι είναι απαραίτητο να τροποποιηθεί το TiO₂ με την ενσωμάτωση άλλων υλικών και να επεκταθεί η λειτουργικότητά του, ώστε να ξεπεραστούν διάφορα εμπόδια που υποβιβάζουν την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Για παράδειγμα, παρά την αποδεδειγμένη ικανότητα της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας, που μετατρέπει τα NO_x σε αβλαβή νιτρικά (NO₃⁻), περιλαμβάνονται, επίσης, και διάφορα στάδια, με το σημαντικότερο εξ' αυτών να είναι ο σχηματισμός NO₂. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το NO₂ είναι πολύ πιο τοξικό από το NO, η απελευθέρωσή του μειώνει επί της ουσίας την απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων. Επομένως, μια ουσιαστική βελτίωση της ποιότητας του αέρα μπορεί να επιτευχθεί με ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα που θα περιορίζει τη δημιουργία ή/και την εκπομπή επιβλαβών ενδιάμεσων προϊόντων, χωρίς, όμως, να έχει σημειωθεί μέχρι τώρα μεγάλη πρόοδος στην εξάλειψη της εκπομπής NO₂. Οι αλκαλικές γαίες, όπως το ασβέστιο και το βάριο, βρέθηκε ότι ενισχύουν την προσρόφηση του NO₂ και τελικά βελτιώνουν τη δραστηριότητα των φωτοκαταλυτών, οδηγώντας στην αποτελεσματική απομάκρυνση του NO_x, σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες (Parailias et al., 2018). Η χρήση, επίσης, σύνθετων φωτοκαταλυτικών συστημάτων με φύλλα γραφενίου, για τους οποίους θα υπάρχει εκτεταμένη αναφορά σε επόμενα κεφάλαια, αποτελεί πολλά υποσχόμενη φωτοκαταλυτική μέθοδο, μιας και οδηγεί σε πολύ καλές αποδόσεις απομάκρυνσης των NO_x, ενώ η παραγωγή του NO₂ παραμένει σε χαμηλά επίπεδα (Trapolis et al., 2016). Πιο συγκεκριμένα, τα νανόφυλλα γραφενίου δρουν με τέτοιον τρόπο, ώστε διευκολύνουν τη μεταφορά και τον διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων κατά τη διέγερση της τιτανίας, μειώνοντας έτσι τον ρυθμό επανασύνδεσης του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών (Padmanabhan et al., 2021). Οι Tawari et al. (2016), κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των NO_x και στην προσπάθειά τους να διατηρήσουν την παραγωγή NO₂ σε χαμηλά επίπεδα, για την ακινητοποίηση του TiO₂ χρησιμοποίησαν ως υπόστρωμα ζεόλιθο (πιο συγκεκριμένα το υλικό ZSM-5). Έτσι, πέτυχαν ικανοποιητική απομάκρυνση είτε μέσω της συνεχούς απορρόφησης του NO₂ και της μετατροπής του σε νιτρικά άλατα, είτε μέσω της προσρόφησης του παραγόμενου HNO₃ το οποίο σε διαφορετική περίπτωση εναποτίθεται στην επιφάνεια της τιτανίας, δεσμεύοντας τις ενεργές θέσεις και οδηγώντας σε απενεργοποίηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Οι συγγραφείς εκτιμούν ότι με περαιτέρω στοχευμένες μελέτες του τρόπου με τον οποίο επιδρά η διάμετρος και το σχήμα των κρυστάλλων ζεόλιθου στην αντίδραση, με σκοπό τη βελτίωση και τη σταθερότητα τέτοιου είδους καταλυτών, είναι εφικτό να κατασκευαστούν φωτοκαταλυτικά συστήματα αποτελεσματικά για την απομάκρυνση των NO_x.

Οι Parailias et al. (2018) εντόπισαν και αυτοί με τη σειρά τους ως σημαντικό πρόβλημα τις εκπομπές NO₂ κατά τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση NO_x. Στην προσπάθεια να επιλύσουν το πρόβλημα, προχώρησαν σε μία σειρά από δοκιμές, χρησιμοποιώντας νέα τροποποιημένα υλικά όπως ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃) σε σύνθετα υλικά νιτριδίου του άνθρακα/τιτανίας (g-C₃N₄ /TiO₂), ενώ ως πρόδρομες ουσίες χρησιμοποιήθηκαν οξικό ασβέστιο και μελαμίνη. Τα σύνθετα υλικά εμφάνισαν σημαντικά αυξημένη φωτοκαταλυτική οξειδωση στο ορατό φως σε σύγκριση με εκείνη των καθαρών g-C₃N₄ και TiO₂ και ανέστειλαν σημαντικά τις εκπομπές NO₂. Η συμβολή του CaCO₃ έγκειται στην προσρόφηση των NO_x στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, αναστέλλοντας σημαντικά την εκπομπή τους (Parailias et al., 2017). Οι Parailias et al. (2018) ανέφεραν την ικανότητα προσρόφησης NO₂ από αλκαλικούς γαιάνθρακες (CaCO₃, BaCO₃ και MgO), για να επιτευχθεί σημαντική αναστολή της απελευθέρωσης NO₂ κατά την οξείδωση του NO υπό ακτινοβολία υπεριώδους και ορατού φωτός.

Οι εκπομπές NO₂ μειώθηκαν σημαντικά, σχεδόν κατά 80% σε καταλύτες τροποποιημένους με 10% κ.β. οξικού ασβεστίου και 10% κ.β. οξικού βαρίου (Parailias et al., 2018).

Οι Rodriguez et al (2016) έκαναν συγκριτικές δοκιμές με διάφορους καταλύτες οι οποίοι με την τεχνική της εμβάπτισης εναποτέθηκαν σε ίνες γυαλιού. Τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν ως προς την κρυσταλλική φάση, το φορτίο, την επιφάνεια, την υγρασία και την επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη και έδειξαν ότι η κρυσταλλική φάση, η επιφάνεια και η υγρασία παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη φωτοδιάσπαση του NO, ενώ η βελτιστοποίηση του φορτίου του καταλύτη αποδείχθηκε ότι δεν αποτελεί κρίσιμο παράγοντα.

Μία εργασία που θα μπορούσε να είναι πολύτιμη για την ανάπτυξη αποτελεσματικού φωτοκαταλύτη για την αποδόμηση των NO_x με υψηλή εκλεκτικότητα είναι αυτή των Xu et al. (2017). Οι εν λόγω ερευνητές διαπίστωσαν ότι με την εισαγωγή κατάλληλης ποσότητας Ag στο TiO₂ κατάφεραν να αντιμετωπίσουν τα προβλήματα της μη αποτελεσματικής αποδόμησης του NO με χρήση ως καταλύτη καθαρής τιτανίας. Η φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα μπορεί, επίσης, να βελτιωθεί με την εισαγωγή νανόφυλλων γραφενίου στο TiO₂, όπως περιγράφουν σε εργασία τους οι Ebrahimi & Fatemi (2017).

Οι Laufs et al. (2010) αναφέρουν μία σειρά μελετών όπου επιβεβαιώνουν ότι η φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO οδηγεί αρχικά σε μετατροπή (οξείδωσή) του σε NO₂ και στη συνέχεια νιτρικό οξύ (HNO₃) το οποίο φαίνεται να αποτελεί το κύριο τελικό προϊόν της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Από την άλλη πλευρά, επισημαίνουν την ύπαρξη και άλλων μελετών όπου η φωτοκαταλυτική διάσπαση οδηγεί κυρίως στον σχηματισμό υποξειδίου του αζώτου (N₂O) και σε μικρότερες ποσότητες σε έκλυση N₂, NO₂ και O₂. Το N₂O, όπως είναι γνωστό, είναι αέριο του θερμοκηπίου, ενώ θέτει υπό αμφισβήτηση τη χρήση του TiO₂ ως ένα αποτελεσματικό φωτοκαταλυτικό σύστημα για τη μείωση των NO_x στην ατμόσφαιρα. Οι Rhimi et al. (2022) επισημαίνουν ότι ο σχηματισμός του N₂O εξαρτάται από τον τύπο του φωτοκαταλύτη. Για παράδειγμα, η ενίσχυση της τιτανίας με ευγενή μέταλλα (Pt, Pd, Au) φαίνεται να αναστέλλει τον σχηματισμό τοξικών ενδιάμεσων προϊόντων κατά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση υγρών ρύπων (Rhimi et al., 2022).

Η πλήρης οξείδωση του NO σε HNO₃ λύνει το πρόβλημα των πρόσθετων μέτρων διάθεσης και χειρισμού των τελικών προϊόντων της αντίδρασης, αφού μπορούν να απομακρυνθούν με τη μέθοδο της έκπλυσης με τη χρήση νερού ή άλλου διαλύτη (Wang et al., 2007b). Σε μελέτη τους οι Folli et al. (2012) και οι Yang et al. (2018) παρουσίασαν με επιτυχία την ικανότητα διαφόρων δομών TiO₂ με βάση το τιμέντο, αποτελούμενων από σωματίδια μεγέθους μερικών νανομέτρων να φωτοκαταλύουν τα NO_x και τα VOCs. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις μετατρέπονται κυρίως σε H₂O και CO₂. Η μείωση των NO_x παράγει τελικά NO₃⁻ τα οποία συνδυαζόμενα με ιόντα ασβεστίου που υπάρχουν στο σκυρόδεμα, νιτρώδη και νιτρικά άλατα (αβλαβή άλατα στην ουσία) μπορούν εύκολα να ξεπλυθούν από τη βροχή και να απομακρυνθούν.

Παράλληλα με το ενδιαφέρον για τα NO_x, η επιστημονική κοινότητα έστρεψε την προσοχή της στην αντιμετώπιση των εκπομπών οργανικών ρύπων και ειδικότερα VOCs. Σήμερα, είναι διαθέσιμος ένας σημαντικός αριθμός πειραματικών αλλά και πιλοτικών μελετών και εφαρμογών σε συνθήκες πεδίου που επιβεβαιώνουν τη δυνατότητα πλήρους απομάκρυνσης των VOCs από το αέριο περιβάλλον μέσω της τεχνολογίας της φωτοκατάλυσης με χρήση διαφόρων φωτοκαταλυτικών συστημάτων. Κλειδί στην αντίδραση οξείδωσης των πτητικών οργανικών ενώσεων είναι το άνοιγμα του βενζολικού δακτυλίου (Huang et al., 2016b; Shu et al., 2018; Malayeri et al., 2019; Yang et al., 2021).

Μία σειρά μελετών υποστηρίζουν ότι η αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των VOCs που επιτυγχάνεται με καταλύτη TiO₂ είναι μεταξύ 54-100% (Lyu et al., 2017; Stucchi et al., 2018; Xie et al., 2016; Chen et al., 2015; Ren et al., 2016). Αυτή η υψηλής απόδοσης απομάκρυνση των VOCs μπορεί να αποδοθεί στην αποτελεσματική μεταφορά φορτίου λόγω του διαχωρισμού ζεύγους e⁻/h⁺ μεταξύ του TiO₂ και των

προσροφημένων μορίων των ρύπων καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας αποικοδόμησης των VOCs (Lyu et al., 2017; Stucchi et al., 2018; Xie et al., 2016; Chen et al., 2015; Ren et al., 2016).

Τα τελευταία χρόνια η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί και στην ανάπτυξη μεθόδων για την αντιμετώπιση των VOCs σε εσωτερικούς χώρους (Lee et al., 2021). Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (U.S. EPA) αναφέρει ότι το 50% των ρύπων που παρακολουθεί αφορούν VOCs, ενώ, σύμφωνα με τις εκτιμήσεις της, τα επίπεδα των VOCs στον αέρα εσωτερικών χώρων είναι μέχρι και δεκαπλάσια από εκείνα του εξωτερικού αέρα (Huang et al., 2016b). Οι Kabir et al. (2012) εξέτασαν ορισμένες αντιπροσωπευτικές τεχνικές για τον έλεγχο των VOCs εσωτερικών χώρων. Οι Peral et al. (1992) συζήτησαν τα βασικά φαινόμενα όπως το οξυγόνο και οι υδρατμοί προσρόφησης κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση αερίου-στερεού, ενώ ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην περιγραφή των διαφόρων διαμορφώσεων των φωτοαντιδραστήρων. Οι Boγjoo et al. (2017) και οι Priya et al. (2017) εξέτασαν τους μηχανισμούς απομάκρυνσης των ρύπων, τους παράγοντες που επιδρούν στον ρυθμό της αντίδρασης, καθώς και διάφορες τεχνικές παρασκευής και ακινητοποίησης του φωτοκαταλύτη. Η ανασκόπηση των Jaison et al. (2023) επικεντρώθηκε στην παρασκευή και την επίστρωση διαφόρων φωτοκαταλυτικών καταλυτών σε διάφορα κινητικά πειράματα και μοντέλα, σε νέες μεθόδους για τη μέτρηση κινητικών παραμέτρων, στην αντίδραση, στα παραγόμενα ενδιάμεσα προϊόντα και στην επισκόπηση των διαφόρων φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων. Πρόσφατα, οι He et al. (2020) εξέτασαν τις δυνατότητες της φωτοκατάλυσης, εστιάζοντας στη διάρκεια ζωής του καταλύτη και στον σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων. Μία από τις στρατηγικές που πρότειναν οι Wang et al (2007) και οι Ajmal et al. (2022) με πολύ καλά αποτελέσματα είναι ο συνδυασμός ανόργανων ημιαγωγών με υλικά με βάση τον άνθρακα. Ωστόσο, θα πρέπει να διεξαχθούν και άλλες έρευνες προς αυτή την κατεύθυνση. Οι παραπάνω ερευνητές εξέτασαν, επίσης, την αποδοχή των φωτοκαταλυτικών συστημάτων αναφορικά με τον αέρα στους εσωτερικούς χώρους και το επίπεδο έκθεσης σε VOCs. Οι Zhong & Haghghat (2015) πραγματοποίησαν μία κριτική ανασκόπηση, με στόχο να εξετάσουν την κατάσταση των τεχνολογιών φωτοκατάλυσης στον τομέα του καθαρισμού του αέρα και την προοπτική μελλοντικής εφαρμογής τους. Ωστόσο, οι περισσότερες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σε επίπεδα ppm, δηλαδή σε συγκέντρωση πολύ υψηλή, που δεν αντικατοπτρίζει σε καμία περίπτωση τα πραγματικά επίπεδα συγκεντρώσεων που απαντώνται στους εσωτερικούς χώρους (από ppm έως sub-ppm) (Huang et al., 2016b).

Σήμερα, η επιστημονική κοινότητα έχει να επιδείξει αρκετές μελέτες για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης VOCs, ανάμεσα στις οποίες βρίσκονται και οι ενώσεις του βενζολίου και του τολουολίου (Strini et al., 2005; Demeeste et al., 2008; Tongon et al., 2014; Mamaghani et al., 2018; Shu et al., 2018). Περισσότερο, όμως, από τον στόχο για βελτιστοποίηση της απόδοσης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων TiO_2 στο υπεριώδες, τα τελευταία χρόνια η αποτελεσματική χρήση της ορατής ακτινοβολίας, ιδιαίτερα για την αντιμετώπιση της ρύπανσης του αέρα των εσωτερικών χώρων, έχει γίνει μία πρόκληση ζωτικής σημασίας για την εφαρμογή των συστημάτων αυτών (Mathew et al., 2018).

Υψηλούς ρυθμούς φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης αερίου τολουολίου της τάξης του 95% ανέφεραν οι Mourg-Ramirez et al. (2012), χρησιμοποιώντας TiO_2 ως φωτοκαταλύτη σε δείγματα αυτόκλειστου πορώδους σκυροδέματος. Επιπρόσθετα, κατά τη διάρκεια των ετών χρησιμοποιήθηκαν και άλλοι καταλύτες που έχουν δείξει ικανοποιητικές αποδόσεις απομάκρυνσης των VOCs. Για παράδειγμα, σε μελέτη τους οι Zhong et al. (2017) παρουσίασαν την ικανότητα του καταλύτη $TiNbON$ να φωτοκαταλύει το τολουόλιο στο ορατό φως με ικανοποιητική απόδοση, οδηγώντας σε βελτίωση της ποιότητας του αέρα σε εσωτερικούς χώρους. Οι Chen et al. (2015) διερεύνησαν τη βελτιστοποίηση της απόδοσης των νανοκρυστάλλων TiO_2 με μία σειρά οξέων όπως CH_3COOH , HNO_3 , HCl , HF και H_2SO_4 , καταλήγοντας στο ότι ο καταλύτης TiO_2 που παρασκευάστηκε με CH_3COOH παρουσίασε τον υψηλότερο βαθμό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του τολουολίου, ενώ ταυτόχρονα

παρουσίασε και τη φιλικότερη προς το περιβάλλον συμπεριφορά. Διαπίστωσαν, επίσης, ότι η ενίσχυση της τιτανίας από τις λειτουργικές ομάδες του οξέος και η βελτιωμένη κρυσταλλική δομή του ενισχυμένου καταλύτη αποτέλεσαν την αιτία του καλύτερου ρυθμού διαχωρισμού ζευγών e-/h+ και της ισχυρότερης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας (Chen et al., 2015).

Πρέπει, επίσης, να επισημανθεί ότι η αποτελεσματικότητα και αποδοτικότητα της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας έχουν κατά καιρούς αμφισβητηθεί, με διάφορα ερωτήματα να έχουν τεθεί σχετικά με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των προηγμένων μεθόδων οξειδωσης που αφορούν στην αντιμετώπιση κυρίως VOCs. Το TiO₂ που χρησιμοποιείται συνήθως στη φωτοκαταλυτική οξείδωση είναι ένας αποτελεσματικός καταλύτης στο υπεριώδες φως (Wang et al., 2007).

Καθώς η υπεριώδης ακτινοβολία είναι επιβλαβής για τον άνθρωπο και δυνητικά οδηγεί σε δευτερογενή ρύπανση (π.χ. περισσότερες ισχυρές οξειδωτικές ουσίες) στον αέρα εσωτερικών χώρων, οι ερευνητές έχουν στρέψει την προσοχή τους στην τροποποίηση του TiO₂ με διάφορα στοιχεία, ώστε να υπάρχει αποτελεσματική αποδόμηση των VOCs στο ορατό φως. Οι ερευνητές καταλήγουν στο ότι χρειάζεται περισσότερη έρευνα στον τομέα της ανάπτυξης καταλυτών για εφαρμογή στο ορατό φως, προσανατολισμένη μάλιστα στα επίπεδα ρύπανσης που απαντώνται στους εσωτερικούς χώρους (Huang et al., 2017; Wei et al., 2021).

Για τους Wang et al. (2007), ένα άλλο σημαντικό ζήτημα είναι η διερεύνηση και γνώση των μηχανισμών αποδόμησης, αφού τα ενδιάμεσα προϊόντα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μπορεί να επιδρούν με τρόπο τέτοιο, ώστε να απενεργοποιούν τον καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα και όπως ισχυρίζονται οι Sleiman et al. (2009), Zhong et al. (2017) και Lee et al. (2021), πρέπει να δοθεί μεγαλύτερη προσοχή στα ενδιάμεσα προϊόντα (αλδεΐδες, κετόνες, οξέα), αφού σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να είναι πιο τοξικά και από τα πρωτογενή VOCs, καθιστώντας έτσι τη φωτοκαταλυτική διεργασία ως μία επιπλέον πηγή ρύπανσης. Η χρήση μόνο της λυχνίας VUV για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των VOCs σχετίζεται, επίσης, με το πρόβλημα του σχηματισμού O₃ (Shu et al., 2018; Fu et al., 2012; Huang et al., 2016). Στην εργασία των Huang et al. (2016) η φωτόλυση υπό κενό με υπεριώδη ακτινοβολία (VUV) δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα, λόγω του σχηματισμού O₃ ως παραπροϊόντος. Για να μπορέσει να ξεπεραστεί η παραπάνω αστοχία, πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω έρευνες. Μία εξ αυτών ήταν των Huang et al. (2017), οι οποίοι έδειξαν ότι ο συνδυασμός των μεταβατικών μετάλλων στον καταλύτη καθώς και της διεργασίας της φωτοοξειδωσης με τη βοήθεια O₃ μπόρεσε να πετύχει αποικοδόμηση τόσο του βενζολίου όσο και του O₃ με πολύ υψηλές αποδόσεις (97% και το 100% μετά από 360 λεπτά). Μεταξύ των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικά, η καταλυτική δραστηριότητα για την οξείδωση του βενζολίου ακολούθησε τη σειρά: Mn > Co > Cu > Ni > Fe, με το Mn να πετυχαίνει την καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα στην αποδόμηση και περαιτέρω αξιοποίηση του O₃. Οι Shu et al. (2018), εστιάζοντας στο Mn, αναφέρουν ότι η χρήση τιτανίας ενισχυμένης με μαγγάνιο μπορεί να οδηγήσει στην αποτελεσματική καταλυτική διάσπαση του O₃ για τη δημιουργία ενεργών ειδών οξυγόνου που ενισχύουν περαιτέρω την οξείδωση των VOCs. Εφαρμόζοντας την τεχνική της φωτόλυσης υπό κενό με υπεριώδη ακτινοβολία (VUV αλλά με χρήση φωτοκαταλύτη TiO₂ ενισχυμένου με Mn), οι Shu et al. (2018) κατάφεραν να αποτρέψουν τον σχηματισμό ανεπιθύμητων ενδιάμεσων προϊόντων και τη συσσώρευσή τους στην επιφάνεια του καταλύτη, επιτυγχάνοντας έτσι υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση και σταθερότητα. Η συμβολή του καταλύτη ήταν καθοριστική, αφού σε συνδυασμό με ακτινοβολία VUV επιτεύχθηκε η απομάκρυνση του υπολειπόμενου O₃ αλλά και η αποικοδόμηση του βενζολίου.

Άλλες αστοχίες εντοπίζονται στη εργασία των Dhada et al. (2016), όπου σχηματίστηκε βενζόλιο κατά την αποδόμηση τόσο του τολουολίου όσο και του p-ξυλενίου, ενώ σε αρκετές εργασίες εύρεσης τρόπων εξυγίανσης του αέρα σχηματίζεται φορμαλδεΐδη ως παραπροϊόν (δυνητικά καρκινογόνος ουσία) (Farhanian et al., 2014; Gunschera et al., 2016; Costarramone et al., 2015). Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή, επίσης, όταν οι

φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις αφορούν σε ενώσεις που βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις, αφού οι δυνητικά χαμηλές συγκεντρώσεις των παραπροϊόντων δύνανται να μην μπορούν να ποσοτικοποιηθούν με τη χρήση μεθόδων αέριας χρωματογραφίας (GC), όπως τονίζουν οι Zhong et al. (2017). Οι Sleiman et al. (2009), από την άλλη, σημειώνουν ότι, παρά τον μεγάλο αριθμό μελετών, ο ρόλος του νερού δεν έχει ακόμη αποσαφηνιστεί.

Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί ότι οι έρευνες θα πρέπει να επικεντρωθούν στην ανίχνευση και αξιολόγηση της πιθανότητας σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων, ενώ μεγάλη έμφαση πρέπει να δοθεί στον τρόπο αποτελεσματικής διαχείρισής τους με περαιτέρω επεξεργασία (Wang et al., 2007).

Μία κατηγορία φωτοκαταλυτικών υλικών όπως τα συζευγμένα πολυμερή (CPs) φαίνεται να αντιμετωπίζουν αποτελεσματικά το παραπάνω πρόβλημα. Οι Ajmal et al. (2022) αναφέρουν ότι με χρήση CPs, τόσο λόγω του υψηλού πορώδους, ήτοι της εξαιρετικής ικανότητας προσρόφησης που παρουσιάζουν, όσο και της διαθεσιμότητας των λειτουργικών επιφανειακών μονάδων, μπορούν εκτός των ρύπων να οξειδώσουν και τα τοξικά υποπροϊόντα. Ωστόσο, περιορισμό της χρήσης τους αποτελεί η ασθενής σταθερότητα υπό ακτινοβολία ή η αυτοοξείδωση από τα φωτοπαραγόμενα αντιδραστικά είδη οξυγόνου. Κατά τους Wei et al. (2021), μία πολλά υποσχόμενη καταλυτική μέθοδος που αναπτύχθηκε με σκοπό να επωφεληθεί από τα πλεονεκτήματα (φως και ενέργεια) και να βελτιώσει τα μειονεκτήματα των φωτοκαταλυτικών και θερμοκαταλυτικών διεργασιών είναι η φωτοθερμική συνεργιστική. Έχει εφαρμοστεί για την απομάκρυνση VOCs και την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας (Li et al., 2010; Mao et al., 2017; Li et al., 2022). Ωστόσο, η απόδοση της τεχνολογίας αυτής είναι ακόμη χαμηλή, ενώ πρέπει να υπερνικηθούν και πολλά επιστημονικά και τεχνολογικά προβλήματα, όπως η βελτιστοποίηση του μηχανισμού αποδόμησης.

Τέλος, μία κατηγορία καινοτόμων φωτοκαταλυτικών υλικών αποτελούν τα υβριδικά συστήματα προσροφητή-φωτοκαταλύτη (*adsorbent-photocatalyst hybrids-APHs*), με υψηλές αποδόσεις σε σχέση με τους συμβατικούς ημιαγωγούς, ενώ το σημαντικότερο πλεονέκτημα αυτής της συνδυαστικής μεθόδου είναι το γεγονός ότι επιτρέπει την (επανα)προσρόφηση μερικώς οξειδωμένων ενδιάμεσων προϊόντων ή προϊόντων της αντίδρασης, οδηγώντας σε υψηλότερη απόδοση ανοργανοποίησης, ήτοι αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης των ρύπων (Zou et al., 2006; Bui et al., 2021). Οι Suárez et al. (2019) ανέφεραν ότι η διασπορά σωματιδίων TiO_2 πάνω σε ζεολιθικό υπόστρωμα εξαρτάται από τη φύση των σωματιδίων TiO_2 , με αποτέλεσμα να υπάρχουν διαφορές στην επιφάνεια, την κρυσταλλική φάση και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων, τονίζοντας ότι το τελευταίο είναι πολύ βασικός παράγοντας βελτίωσης των ιδιοτήτων του φωτοκαταλύτη. Υποστηρίζουν, επίσης, ότι ένα τέτοιο σύστημα, όπως τα νανοσωματίδια TiO_2 ή τα σωματίδια δεκαεδρικού ανατάση (DAPs) με ζεόλιθο $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$, δίνει τη δυνατότητα αυξημένου ρυθμού οξείδωσης της φορμαλδεΐδης και του τριχλωροαιθυλενίου. Η υψηλή επιφάνεια και το επαρκές επιφανειακό καθαρό φορτίο καθιστούν τον ζεόλιθο ιδανικό ξενιστή για τη διασπορά σωματιδίων TiO_2 . Οι συγγραφείς διαπίστωσαν, επίσης, ότι οι ανομοιότητες μεταξύ των φωτοκαταλυτικών δραστηριοτήτων των APHs θα μπορούσαν να αποδοθούν στο μέσο μέγεθος των σωματιδίων και στη διασπορά του TiO_2 στον προσροφητή.

Συνοψίζοντας, θα μπορούσε κάποιος να πεί ότι το πλήθος των υφιστάμενων ερευνητικών εργασιών αναμένεται να συμβάλλει στην επέκταση της δυνατότητας εφαρμογής της φωτοκατάλυσης προς τη διαχείριση της ποιότητας του αέρα, προσφέροντας λεπτομερή γνώση των παραγόντων και των διαδικασιών που διέπουν τη φωτοκαταλυτική διάσπαση των NO_x και των αρωματικών VOCs (Zhang et al., 2022). Παρ'όλα αυτά, εξακολουθούν να υπάρχουν αναπάντητα ζητήματα που αποτελούν σημαντικές προκλήσεις για την καλύτερη κατανόηση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και την εμπορική αξιοποίησή της.

2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

2.1. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Η φωτοκατάλυση μπορεί να οριστεί ως μία φωτοχημική αντίδραση που βασίζεται στην άμεση ή έμμεση απορρόφηση ακτινοβολίας (ορατής ή υπεριώδους), παρουσία οξυγόνου, από έναν καταλύτη ως ευρυζωνικό ημιαγώγιμο στερεό που βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα.

Η χρήση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας έχει ως αποτέλεσμα την αποικοδόμηση των ρύπων, όχι μόνο στην ατμόσφαιρα αλλά και σε υδατικά μέσα. Κατά τον Khan (2021), η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται, για να περιγράψει τη διαδικασία κατά την οποία υπεριώδης, ορατή ή υπέρυθρη ακτινοβολία χρησιμοποιείται για την ενεργοποίηση μίας ουσίας, του φωτοκαταλύτη, με σκοπό την αλλαγή του ρυθμού κάποιας χημικής αντίδρασης. Η κύρια διαφορά μεταξύ της παραδοσιακής καταλυτικής τεχνολογίας και της φωτοκατάλυσης έγκειται στη μέθοδο ενεργοποίησης των υλικών. Η θερμική κατάλυση ενεργοποιεί τον καταλύτη με θέρμανση, ενώ η φωτοκατάλυση ενεργοποιεί τον φωτοκαταλύτη απορροφώντας φωτόνια κατάλληλης ενέργειας (Salgado et al., 2019; Khan, 2021).

Οι διεργασίες της φωτοκατάλυσης είναι φυσικοχημικές διεργασίες ικανές να προκαλέσουν αποικοδόμηση στη δομή ενός ευρέως φάσματος ρύπων. Οι προηγμένες αυτές διεργασίες περιλαμβάνουν την παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών, όπως ρίζες υδροξυλίου (OH^\bullet), μονοατομικό οξυγόνο και υπεροξειδίου του υδρογόνου (Ali et al., 2018; Priya et al., 2021). Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στις τέσσερις βασικές αρχές της χημείας (κατάλυση, φωτοχημεία, φασματοσκοπία και επιστήμη υλικών) και πρακτικά μιμείται τη φυσική φωτοσύνθεση, καθώς μετατρέπει την απορροφημένη φωτεινή ενέργεια (τεχνητή ή φυσική) σε χρήσιμο ενεργειακό πόρο (Ikram et al., 2021).

Τα τελευταία χρόνια η ετερογενής φωτοκατάλυση έχει προσελκύσει την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας λόγω της διεξοδικής έρευνας για χρήση σε μία σειρά από περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές (Choi et al., 2016; Ikram et al., 2021). Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης βασίζεται στη δημιουργία ριζών, κυρίως της ρίζας υδροξυλίου, που παράγονται κατά τον φωτισμό ενός συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη από τεχνητό ή φυσικό φως (Ikram et al., 2021). Κατά τον Khan (2021), η φωτοκατάλυση πλεονεκτεί έναντι των συμβατικών τεχνολογιών, μιας και προσφέρει τη δυνατότητα χρήσης ανανεώσιμης και μη ρυπογόνου ηλιακής ενέργειας για την έναρξη της διαδικασίας αποικοδόμησης των ρύπων, καθιστώντας την με αυτόν τον τρόπο πολύ οικονομική από την άποψη των ενεργειακών πόρων. Χρησιμοποιείται, επίσης, για την αποτελεσματική καταστροφή ποικίλων επικίνδυνων ενώσεων, ακόμη και αν βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, χωρίς μάλιστα την παραγωγή δευτερογενούς ρύπανσης. Οι ήπιες συνθήκες αντίδρασης, η φιλικότητα προς το περιβάλλον, η βιωσιμότητα, το χαμηλό κόστος σε σχέση με τις υψηλές αποδόσεις, καθώς και η δυνατότητα εφαρμογής σε μεγάλη κλίμακα καθιστούν άμεση την ανάγκη ανάπτυξης και αξιοποίησης της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας (Xu et al., 2017; Parailias et al., 2018; Motamedi et al., 2022). Ειδικότερα, η σταθερότητα και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης είναι δύο χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα καλό φωτοκαταλυτικό σύστημα (Ikram et al., 2021).

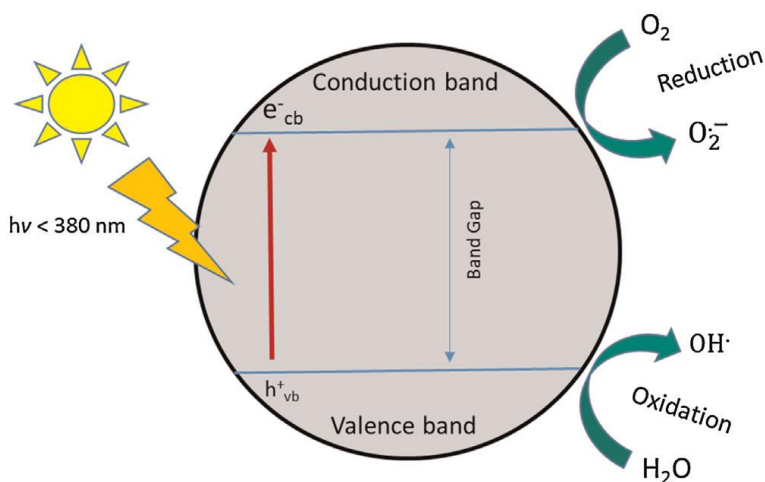
Πολλές από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης σχετίζονται με μία σειρά από περιορισμούς, με το υψηλό κόστος να είναι ο σημαντικότερος (Tsang et al., 2019). Η χαμηλή απορρόφηση του ορατού φωτός, η τάση συσσωμάτωσης των σωματιδίων του καταλύτη, ο διαχωρισμός και οι δυσκολίες αναγέννησης του καταλύτη αποτελούν κάποιους ακόμη από τους περιορισμούς της εφαρμογής του (Motamedi et al., 2022). Επιπρόσθετα, η τιμή των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται και η υψηλή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή της διεργασίας ή/και για τη χρήση των λαμπτήρων υπεριώδους ακτινοβολίας καθιστούν τις

διεργασίες αυτές όχι τόσο ελκυστικές. Στη διάρκεια των τελευταίων ετών, πραγματοποιήθηκαν αρκετές τροποποιήσεις που οδήγησαν σε άμεση μείωση του κόστους (Tsang et al., 2019).

2.2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Αν και είναι γνωστό ότι ο λεπτομερής μηχανισμός της φωτοκατάλυσης ποικίλλει ανάλογα με τους διάφορους ρύπους, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις των ηλεκτρονίων και των οπών είναι αυτές που λαμβάνουν χώρα, όταν ο ημιαγωγός καταλύτης εκτίθεται σε φως επαρκούς ενέργειας (Schneider et al., 2014). Σημαντικό ρόλο στον μηχανισμό αυτών των διεργασιών παίζουν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες και τα χημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών που είναι ημιαγωγοί. Γενικά, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών σωμάτων μπορούν να περιγραφούν σύμφωνα με τη θεωρία των ζωνών. Τα άτομα αυτών των στερεών αποτελούν ένα άπειρο τρισδιάστατο πλέγμα, όπου η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών η οποία εκτείνεται σε ολόκληρο το πλέγμα δημιουργεί μία διαμόρφωση που σχηματίζεται από ζώνες επιτρεπόμενων ηλεκτρονικών καταστάσεων ή ενεργειακές ζώνες. Κάθε ζώνη έχει διαφορετική ενέργεια, με αποτέλεσμα να έχει ένα ανώτατο και ένα κατώτατο όριο στα οποία είναι δυνατή η συμπλήρωση ηλεκτρονίων, σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών. Πιο συγκεκριμένα, η υψηλότερη ζώνη είναι πλήρης ηλεκτρονίων και ονομάζεται ζώνη σθένους (*VB*: *valence band*), ενώ η χαμηλότερη είναι κενή (ελεύθερη ηλεκτρονίων) και ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (*CB*: *conduction band*) (Hamdany et al., 2022).

Μεταξύ των δύο ζωνών υπάρχει μία περιοχή στην οποία δεν υπάρχουν επιτρεπόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δυο ζωνών ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (*Energy gap /band gap*) και συμβολίζεται με E_g ή E_{bg} . Στους ημιαγωγούς, το ενεργειακό χάσμα είναι τόσο μικρό, ώστε είναι εφικτή η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με προσφορά κατάλληλης ενέργειας (Khan, 2021).



ΕΙΚΟΝΑ 2.1.: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης (πηγή: Ahmad et al., 2016)

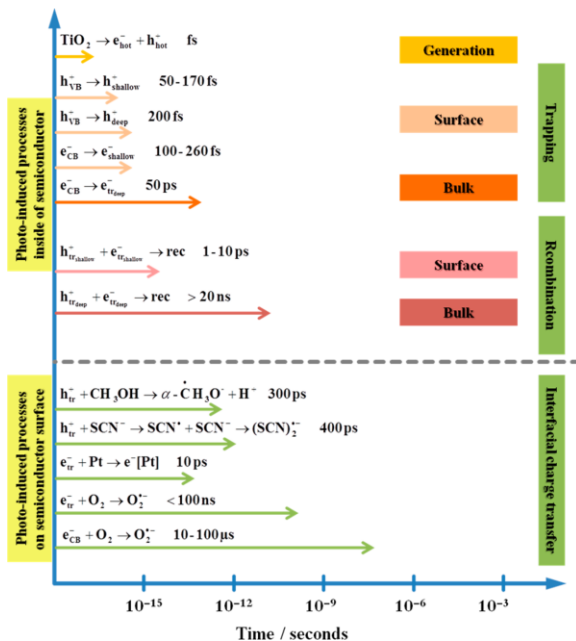
Έστω ότι έχουμε το σωματίδιο ενός φωτοκαταλύτη το οποίο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με ενέργεια φωτονίων ($h\nu$) ίση ή μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ($h\nu \geq E_g$). Αυτή η μοριακή διέγερση έχει ως αποτέλεσμα ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους του καταλύτη (VB) να μεταβαίνει στη ζώνη αγωγιμότητας (CB). Καθώς γίνεται αυτή η διέγερση, αφήνει πίσω του μία θετικά φορτισμένη οπή (h_{VB}^+) στη ζώνη σθένους και ηλεκτρονίων (e_{CB}^-) στη ζώνη αγωγιμότητας. Το ζεύγος των φορτίων που δημιουργείται είναι πολύ σημαντικό και μπορεί να ακολουθήσει δύο πορείες: (α) μπορεί να ανασυνδιαστεί (*recombination*)

μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα και, επειδή το κινητικό φράγμα είναι χαμηλό, να σταματήσει η δράση του εκεί, με απελευθέρωση θερμότητας, (β) να μεταφερθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού και, καθώς παραμένει διαχωρισμένο, να αντιδράσει με διάφορα άλλα μόρια δέκτες και δότες ηλεκτρονίων που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη, προκαλώντας έτσι την αναγωγή και οξειδωσή τους για τον σχηματισμό ελεύθερων ριζών για πρωτογενείς και δευτερογενείς αντιδράσεις (Tsang et al., 2019; Khan 2021; Ikram et al., 2021; Motamedi et al., 2022; Hamdany et al., 2022). Στην περίπτωση που το ποσοστό προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια είναι πολύ υψηλό, το τελευταίο είναι πολύ πιθανό (Ikram et al., 2021).

Η φωτοκαταλυτική διεργασία ουσιαστικά βασίζεται στην παραγωγή των ιδιαίτερα δραστικών ειδών οξυγόνου (π.χ ρίζες υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) και ρίζες οξυγόνου ($\text{O}_2^{\cdot-}$)) στην επιφάνεια του καταλύτη και στη συνέχεια την αντίδραση αυτών με τα προσροφημένα μόρια του ρύπου. Ο σχηματισμός των οξειδοαναγωγικών αυτών ριζών αποδίδεται στην αντίδραση που λαμβάνει χώρα ανάμεσα στα φορτισμένα σωματίδια (e_{CB}^- και h_{VB}^+) και στα μόρια νερού-ομάδες υδροξυλίου και οξυγόνου που βρίσκονται προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού (Khan 2021; Zhang et al., 2022). Πιο συγκεκριμένα, η θετική οπή που σχηματίζεται στους ημιαγωγούς διασπά τα μόρια H_2O σε αέριο υδρογόνο και ρίζες υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$). Το ηλεκτρόνιο αντιδρά με τα προσροφημένα μόρια οξυγόνου, για να σχηματίσει ανιόντα υπεροξειδίου (Khan, 2021). Τελικά, τα μόρια των ρύπων, όπως καρβοξυλικά οξέα, φαινολικά παράγωγα ή χλωριωμένα αρωματικά, έρχονται σε επαφή με τις δραστικές ουσίες και παράγουν CO_2 , H_2O και άλλα παραπροϊόντα, αφού διασπαστούν σε προϊόντα χαμηλότερου μοριακού βάρους (Ahmad et al., 2016; Zhang et al., 2022). Κατά τους Ahmad et al. (2016), οι ομάδες υδροξυλίου έχουν καθοριστικό ρόλο στη μετέπειτα πορεία του μηχανισμού φωτοκατάλυσης, αφού επιτρέπουν στα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια να έρθουν σε επαφή με τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου, για να σχηματίσουν τις ιδιαίτερα οξειδωτικές ρίζες οξυγόνου ($\text{O}_2^{\cdot-}$), εμποδίζοντας έτσι την επανασύνδεση (recombination). Αυτός ο κύκλος συνεχίζεται, έως ότου είναι διαθέσιμο φως κατάλληλης έντασης και μήκους κύματος (Khan, 2021).

Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης που συμβαίνει στην επιφάνεια των ημιαγωγών, παρουσιάζει κατάλληλου φωτός, παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 2.1., χωρίς όμως μέχρι σήμερα να έχει πλήρως αποσαφηνιστεί. Ωστόσο, ανεξάρτητα από την ακριβή πορεία της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται ο καθοριστικός ρόλος του αποτελεσματικού διαχωρισμού του φορτίου στη μετέπειτα πορεία και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, αφού αυξάνει τη διάρκεια ζωής των φορέων φορτίου, ενισχύοντας την αποτελεσματικότητα των φαινομένων διεπιφανειακής μεταφοράς (Ferrari-Lima et al., 2015). Στην πράξη, όταν υπάρχει αποτελεσματικός διαχωρισμός του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών και γρήγορη μεταφορά των φορτίων κατά μήκος της επιφάνειας, περιορίζεται ο ανασυνδυασμός και κατά συνέπεια επιτυγχάνεται υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση (Wang et al., 2014).

Στην Εικόνα 2.2 δίνεται σχηματικά η επισκόπηση των πιθανών φωτοεπαγόμενων συμβάντων στο εσωτερικό και στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη TiO_2 , με χρονική κλίμακα από fs έως ms. Χαρακτηριστικά φαίνεται ότι οι χρόνοι σχηματισμού των φορέων φορτίου (*charge-carrier generation*) είναι της τάξης των fs, της παγίδευσης (*charge-carrier trapping*) από fs μέχρι ps, του επανασυνδυασμού (*charge-transfer recombination*) μεταξύ 10-100 ns και της μεταφοράς τους στη διεπιφάνεια στερεού-αερίου (*interfacial charge transfer*) έως μs. Οι διεργασίες αυτές αποτελούν ισχυρά ανταγωνιστικές πορείες, οι οποίες καθορίζουν την απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος, καθώς επηρεάζουν τον χρόνο ζωής των διάφορων ειδών που εμπλέκονται στη διεργασία.



ΕΙΚΟΝΑ 2.2.: Χαρακτηριστικοί χρόνοι ζωής των χημικών ειδών που εμπλέκονται στον φωτοκαταλυτικό μηχανισμό (πηγή: Schneider et al., 2014)

Η σημασία των ανταγωνιστικών φαινομένων στη μετέπειτα πορεία και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας γίνεται αντιληπτή και από τον ορισμό της κβαντικής απόδοσης (ϕ *quantum yield*), μέγεθος το οποίο εκφράζει το ποσοστό της φωτεινής ενέργειας που μετατρέπεται σε χημική. Σύμφωνα με τον ορισμό αυτόν, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας είναι ανάλογη του αριθμού των εκπεμπόμενων φωτονίων και αντιστρόφως ανάλογη του αριθμού των απορροφηθέντων φωτονίων (Talaiekhosani et al., 2021). Αυτό σημαίνει ότι η κβαντική απόδοση σχετίζεται αντιστρόφως ανάλογα με την ένταση του φωτός. Με την αύξηση της έντασης του φωτός, ο διαχωρισμός των φορέων φορτίου δεν είναι αποτελεσματικός, με αποτέλεσμα η κβαντική απόδοση να μειώνεται. Συνεπώς, είναι προτιμότερος ένας καταλύτης που παρέχει υψηλή απόδοση σε χαμηλή ένταση (Hajaghadzadeh et al., 2014). Στην ιδανική περίπτωση όπου δεν λαμβάνει χώρα επανασύνδεση των φορτίων, η κβαντική απόδοση είναι 1. Στην πράξη, όμως, κατά τη διαδικασία της φωτοκαταλύσης, η απορρόφηση των παραγόμενων φωτονίων δεν συμβαίνει κατά 100%, οπότε η τιμή είναι πρακτικά χαμηλότερη από τη μονάδα (Talaiekhosani et al., 2021).

Μέσω του συντελεστή της κβαντικής ικανότητας (*Quantum efficiency*) ($1 - \phi$), προσδιορίζεται το ποσοστό των φορέων φορτίου (e^-h^+) που διαφεύγουν της επανασύνδεσης. Ο υπολογισμός του συντελεστή αυτού δεν είναι απλός και μάλιστα απαιτεί κάποιες παραδοχές, όπως η εκτίμηση του αριθμού των εξιτονίων που απαιτούνται για τη φωτοκαταλυτική διαδικασία (Ikram et al., 2021).

Η φωτοκαταλυτική απόδοση ενός ημιαγωγού εξαρτάται από τον αριθμό των εξιτονίων που είναι διαθέσιμα στην επιφάνειά του για την πραγματοποίηση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Όσο μεγαλύτερη είναι η απορρόφηση του φωτός, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων και οπών που είναι διαθέσιμα στον φωτοκαταλύτη για την αποτελεσματική διεξαγωγή των αντιδράσεων, οδηγώντας σε αποδοτικότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα (Acharya et al., 2022).

2.3. TiO_2 - ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ένα ημιαγωγικό υλικό, για να είναι αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης, πρέπει να πληροί ορισμένες απαιτήσεις, όπως να είναι φωτοενεργός, χημικά αδρανής και μοριακά σταθερός, με χαμηλή τοξικότητα,

δεδομένου ότι στόχος είναι η μείωση των ρυπογόνων ενώσεων, ενώ πρωτίστως πρέπει να έχει χαμηλό κόστος διάθεσης (Salgado et al., 2019). Η αποτελεσματικότητα του καταλύτη είναι συνάρτηση της θέσης της ζώνης σθένους (VB) και της ζώνης αγωγιμότητας (CB) σε σχέση με τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των προσροφημένων υποστρωμάτων (Khan, 2021). Κατά συνέπεια, η γνώση των θέσεων των άκρων των ζωνών των ημιαγωγών και του δυναμικού οξειδοαναγωγής μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιλογή του κατάλληλου ημιαγωγού (Hamdany et al., 2022). Οι δύο παράγοντες που καθορίζουν το δυναμικό για τα διαχωρισμένα ηλεκτρόνια και τις θετικές οπές είναι το σχετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής της ηλεκτρονικής δομής ζώνης και η δυνατότητα πραγματοποίησης αντιδράσεων οξειδοαναγωγής. Οι αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και δέκτες ηλεκτρονίων μπορούν να συμβούν, όταν η ενεργειακή στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας είναι περισσότερο αρνητική από τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των αποδεκτών. Αντιδράσεις που περιλαμβάνουν δότες ηλεκτρονίων και θετικές οπές μπορούν να συμβούν, όταν το ενεργειακό επίπεδο της ζώνης σθένους είναι θετικότερο από τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των δοτών (Bui et al., 2021). Πρακτικά, για την φωτο-οξείδωση μίας χημικής ένωσης, η θέση της ζώνης σθένους του ημιαγωγού πρέπει να βρίσκεται κάτω από το σχετικό επίπεδο οξείδωσής της (Hamdany et al., 2022).

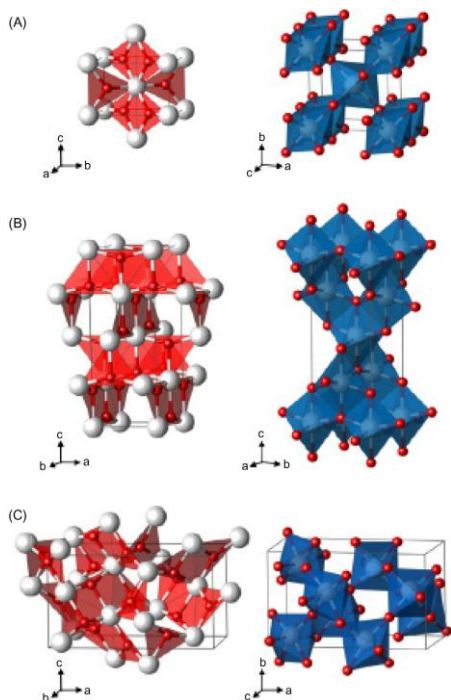
Τα τελευταία χρόνια και με στόχο την αποκατάσταση της ποιότητας του αέρα με τη χρήση της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας, είναι διαθέσιμα διάφορα υλικά με ιδιότητες κατάλληλες, για να λειτουργήσουν ως καταλύτες και να αναπτύξουν φωτοευαίσθητες αντιδράσεις. Το TiO_2 , το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), το θειούχο κάδμιο (CdS), τα οξείδια του σιδήρου τα οποία έχουν και την εξαιρετική ικανότητα να ανακτώνται και να ανακυκλώνονται, το τριοξείδιο του βολφραμίου (WO_3), ο θειούχος ψευδάργυρος (ZnS), το $SrTiO_3$ και το $\alpha-Fe_2O_3$ είναι κάποια εξ αυτών (Ali et al., 2018; Khan 2021; Salgado et al., 2019; Zhao et al., 2022).

Μεταξύ των διαφόρων ημιαγωγών που έχουν κατά καιρούς εφαρμοστεί στα φωτοκαταλυτικά συστήματα, το TiO_2 φαίνεται να μονοπωλεί το ενδιαφέρον των ερευνητών και δεν έχει πάρει αδίκως το όνομα *benchmark catalyst*, αφού έχει αναδειχτεί μέχρι στιγμής ο καταλληλότερος υποψήφιος στον τομέα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης για τον καθαρισμό τόσο του νερού όσο και του αέρα, εμφανίζοντας σημαντικά πλεονεκτήματα και εξαιρετες φυσικοχημικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες έναντι των άλλων ημιαγωγών (Ali et al., 2018; Balayeva et al., 2018; Zhao et al., 2022). Το TiO_2 είναι ένα λευκό στερεό που ανήκει στην οικογένεια των οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, με ισχυρό ιοντικό χαρακτήρα που αποτελείται από ιόντα Ti^{4+} και O^{2-} . Χρησιμοποιείται ευρέως ως χρωστική ουσία. Χρησιμοποιείται, επίσης, σε υφάσματα, φαρμακευτικά προϊόντα, καλλυντικά ή τρόφιμα, σε ηλιακές κυψέλες, μπαταρίες, ηλεκτροχημικές συσκευές, αισθητήρες αερίων και φυσικά σε φωτοηλεκτροχημικές κυψέλες. Κατά συνέπεια, η μεγάλη διαθεσιμότητά του (0,44% του φλοιού της Γης αποτελείται από Ti με ετήσια παραγωγή που ξεπερνά τα 4 εκατομμύρια τόνους) που σχετίζεται και με το χαμηλό κόστος, η αντίσταση στη φωτοδιάβρωση, η υψηλή χημική σταθερότητα, η χαμηλή έως ανύπαρκτη τοξικότητά του και η εξαιρετική οπτική διαπερατότητά του αποτελούν κάποιες σημαντικές ιδιότητες που κάνουν τη χρήση του εύκολη, ασφαλή και κυρίως οικονομικά βιώσιμη (Giannakas et al., 2016; Ali et al, 2018; Balayeva et al., 2018; Salgado et al, 2019; Tsang et al., 2019; Zhao et al., 2022).

Η μορφολογία, το ποσοστό μεγέθους των σωματιδίων, η κατανομή μεγέθους, η σύνθεση φάσεων, το πορώδες των σκονών τιτανίας και η κρυσταλλικότητα αποτελούν κρίσιμα χαρακτηριστικά για την απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος TiO_2 και θα εξεταστούν στο επόμενο κεφάλαιο. Το TiO_2 απαντάται σε τρεις κύριες κρυσταλλικές δομές: α) τον ανατάση (*anatase*), ο οποίος είναι σταθερός σε χαμηλές θερμοκρασίες (σε υψηλότερες μετατρέπεται σε ρουτίλιο), β) το ρουτίλιο (*rutile*), το οποίο είναι σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες και για τον λόγο αυτόν απαντάται συνήθως σε πυριγενή πετρώματα και γ) τον μπρουκίτη (*brookite*) (Salgado et al., 2019). Από τις τρεις κρυσταλλικές φάσεις του TiO_2 , ο ανατάσης και το ρουτίλιο έχουν δείξει εξαιρετικές δυνατότητες αποδόμησης των ρύπων του αέρα υπό ακτινοβολία υπεριώδους φωτός. Οι

ενέργειες του χάσματος ζώνης του ανατάση και του ρουτίλιου είναι 3,23 eV και 3,02 eV, αντίστοιχα (Huang et al., 2016; Wood et al., 2020). Θεωρητικά, θα περίμενε κανείς η δομή που παρουσιάζει το χαμηλότερο χάσμα ζώνης να είναι και πιο αποτελεσματική στη φωτοκατάλυση (Wood et al., 2020). Ωστόσο, πειραματικά στοιχεία δείχνουν ότι ο ανατάσης παρουσιάζει καλύτερη απόδοση στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες από εκείνη του ρουτίλιου, λόγω του γεγονότος ότι η ζώνη αγωγιμότητας είναι αρκετά θετική, ώστε να οξειδώνει τα υδροξύλια, ενώ η ζώνη σθένους είναι αρκετά αρνητική, ώστε να μειώνει το οξυγόνο ή τα προς αναγωγή είδη (Huang et al., 2016). Οι Wood et al. (2020) το αποδίδουν στο γεγονός ότι οι φορείς φορτίου διεγείρονται βαθύτερα, συμβάλλοντας στην ποσότητα των αντιδρώντων και των υδροξειδίων που συνδέονται στην επιφάνεια των σωματιδίων περισσότερο στον ανατάση από ό,τι στο ρουτίλιο (Wood et al., 2020). Αρκετές μελέτες επισημαίνουν ότι τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, η επιφάνεια και το πορώδες επηρεάζουν περισσότερο τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη τιτανίας από ό,τι η κρυσταλλική του φάση (Tobaldi et al., 2008).

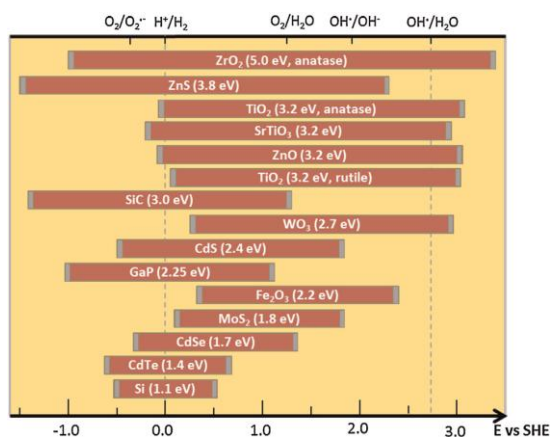
Υπάρχουν, επίσης, πολλά πειραματικά δεδομένα που δείχνουν ότι μικτές φάσεις των δύο, με μικρή ποσότητα ρουτίλιου, μπορούν να διευκολύνουν τον διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου, ενισχύοντας την απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης (Binas et al., 2012). Οι Mamaghani et al (2018) υποστηρίζουν ότι η αποτελεσματικότητα του εμπορικού προϊόντος Degussa P25 (80% ανατάσης-20% ρουτίλιο) στηρίζεται στο γεγονός ότι τα σωματίδια ρουτίλιου είναι εκείνα που αποτρέπουν τον επανασυνδυασμό φορτίου. Τόσο η δομή του ανατάση όσο και του ρουτίλιου μπορεί να αποδοθεί με αλυσίδες $Ti^{4+}-O_6$ οκταέδρων στο κέντρο των οποίων βρίσκονται τοποθετημένα τα ιόντα τιτανίου (Ti^{4+}), ενώ έξι ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) το περιβάλλουν. Οι δυο δομές, ωστόσο, διαφοροποιούνται τόσο ως προς την παραμόρφωση των αντίστοιχων οκταέδρων τους, όσο και τον τρόπο συναρμολόγησης των οκταεδρικών αλυσίδων. Ειδικότερα, αποδεικνύεται ότι οι αποστάσεις ανάμεσα στα άτομα Ti-Ti είναι μεγαλύτερες στον ανατάση από ό,τι στη δομή του ρουτίλιου, σε αντίθεση με τις αποστάσεις των δεσμών Ti-O που είναι μεγαλύτερες στο ρουτίλιο. Επιπλέον, στη φάση του ρουτίλιου κάθε οκτάεδρο βρίσκεται σε επαφή με δέκα γειτονικά οκτάεδρα (διάταξη πρισματικού τύπου), ενώ στον ανατάση αντιστοιχεί τετραγωνικό σύστημα, το οποίο αποτελείται από οκτάεδρα συνδεδεμένα μεταξύ τους (διπυραμιδικού τύπου). Οι διαφορές στη δομή των δυο φάσεων προσδίδουν σε αυτές διαφορετικές ιδιότητες (Guan et al., 2021). Μεταξύ των τριών κύριων πολυμορφών του TiO_2 , από θερμοδυναμικής άποψης, το ρουτίλιο είναι πιο σταθερό σε όλες τις φάσεις, σε όλες τις θερμοκρασίες και σε πίεση άνω των 60 kb (Salgado et al., 2019), ενώ η φάση του μπρουκίτη, αν και το εύρος του χάσματος ζώνης είναι μεγαλύτερο από του ανατάση (3,1-3,4 eV έναντι 3,2 eV), έχει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής λόγω παγίδευσης της μορφής του στο ενδιάμεσο βάθος (Fischer et al., 2017). Η μορφή του ανατάση έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για περιβαλλοντικές εφαρμογές λόγω της ανώτερης κβαντικής του απόδοσης (Guan et al., 2021). Οι δομές των κρυσταλλικών φάσεων του TiO_2 παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικόνα 2.3.



ΕΙΚΟΝΑ 2.3.: Κρυσταλλικές δομές του TiO_2 , ρουτύλιο (A), ανατάσης (B) μπρουκίτης (C) (πηγή: Salgado et al., 2019)

Δεδομένου ότι ο ανασυνδυασμός είναι προφανώς μία μη επιθυμητή διαδικασία για τη φωτοκαταλυτική αντίδραση λόγω της αρνητικής επίδρασης στη φωτοκαταλυτική απόδοση, πρέπει να είναι γνωστό το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ημιαγωγού, ώστε να επιλεγεί ο κατάλληλος.

Παρακάτω, παρουσιάζεται ένα διάγραμμα του δυναμικού οξειδοαναγωγής διαφόρων ημιαγωγών (Εικόνα 2.4) που δοκιμάστηκαν για τη φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα, με το εύρος ζώνης του καθενός. Όπως φαίνεται, οι πιο συνηθισμένοι ημιαγωγοί για ετερογενή φωτοκατάλυση έχουν οξειδωτικές ζώνες σθένους (+1 έως +3,5 V) και μέτρια αναγωγικές ζώνες αγωγιμότητας (+0,5 έως -1,5 V). Ο αιματίτης (Fe_2O_3), αν και είναι ένας χαμηλού κόστους φωτοκαταλύτης με δυνατότητα μετατόπισης του χάσματος ζώνης στο ορατό φως, έχει περιορισμένη χρήση λόγω των φαινομένων φωτοδιάβρωσης (οξείδωση του ημιαγωγού), καθώς επίσης, και των πολύ μικρών καταστάσεων μεταφοράς φορτίου από συνδέτη σε μέταλλο ή από μέταλλο σε συνδέτη απορρόφησης. Τέλος, ημιαγωγοί όπως οι CdS, PbS και CdSe έχει αναφερθεί ότι είναι επιρρεπείς στη φωτοδιάβρωση (Ola et al., 2015). Ομοίως, τάση φωτοδιάβρωσης καθώς και υψηλό ρυθμό επανασύνδεσης των φορέων φορτίου παρουσιάζει και το ZnO (Gasparotto et al., 2018).



ΕΙΚΟΝΑ 2.4.: Ενεργειακό διάγραμμα τυπικών ημιαγωγικών υλικών (πηγή: Ahmad et al., 2016)

Παρατηρείται, λοιπόν, ότι οι δύο ενώσεις που έχουν υψηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής και ταιριάζουν καλύτερα με τα ζεύγη οξειδοαναγωγής ($O_2/O_2^{\cdot-}$) και (OH^{\cdot}/OH^-) τόσο στη ζώνη αγωγιμότητας όσο και στη ζώνη σθένους είναι ο ανατάσης και το ρουτίλιο, ήτοι οι δύο φυσικές αλλοτροπικές μορφές του TiO_2 . Επιπλέον των εξαιρετικών ιδιοτήτων του TiO_2 που αναφέρθηκαν παραπάνω, έχει βρεθεί ότι είναι χημικά σταθερό και ανθεκτικό σε φωτοδιάβρωση (Hamdany et al., 2022). Ωστόσο, το ευρύ χάσμα ζώνης (3,0 eV για το ρουτίλιο και 3,2 eV για τον ανατάσης) το οποίο μπορεί να ενεργοποιηθεί μόνο υπό φωτισμό με υπεριώδες φως (μήκος κύματος <390 nm), καθώς και ο γρήγορος επανασυνδυασμός του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών εξακολουθούν να αποτελούν έναν σημαντικό περιορισμό για την ευρεία εφαρμογή του (Balayela et al., 2018).

2.4. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ TiO_2

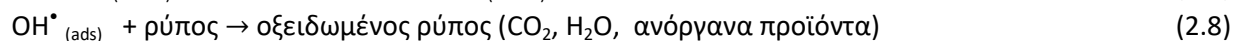
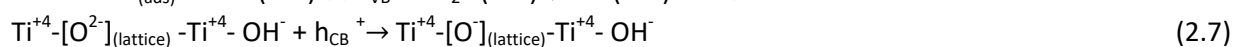
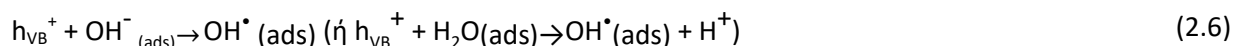
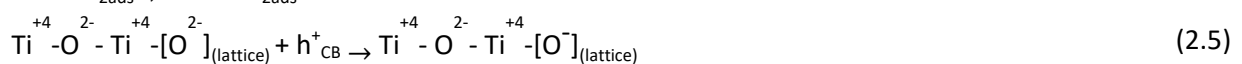
Η φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 στηρίζεται στην ικανότητα του ημιαγωγού να σχηματίζει ισχυρές οξειδοαναγωγικές ρίζες στην επιφάνειά του μετά από απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας, με κατώφλι που αντιστοιχεί στην ενέργεια του χάσματος ζώνης. Συνεπώς, το TiO_2 με $E=3,2\text{eV}$ απαιτεί μήκος κύματος μικρότερο από 410 nm (Juranić, 2014).

Οι αλυσιδωτές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ξεκινούν με το φωτοδημιουργούμενο ζεύγος ηλεκτρονίων-οπών στον ημιαγωγό (e_{CB}^- και h^+). Η διαδικασία περιγράφεται από τις Εξισώσεις (2.1)-(2.9), όπου ένα μέρος των σχηματιζόμενων e^- που έχουν διεγερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού μεταφέρονται στην επιφάνεια του καταλύτη, όπου και έρχονται σε επαφή με τα προσροφημένα στην επιφάνεια μόρια οξυγόνου $O_{2(ads)}$, σχηματίζοντας τις δραστικές, αναγωγικές ρίζες οξυγόνου $O_2^{\cdot-}$. Ένα άλλο μέρος παγιδεύεται στο επιφανειακό κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού από τα κατιόντα Ti^{+4} , σχηματίζοντας κατιόντα Ti^{+3} τα οποία στη συνέχεια αλληλοεπιδρούν με τα προσροφημένα μόρια οξυγόνου $O_{2(ads)}$ προς σχηματισμό υπεροξειδικών ιόντων $O_2^{\cdot-}$. Από την άλλη πλευρά, οι θετικές οπές h_{VB}^+ οι οποίες βρίσκονται στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού παγιδεύονται στην επιφάνεια του καταλύτη, αντιδρώντας είτε με ιόντα οξυγόνου του πλέγματος (*lattice*) $Ti^{+4}-O^{2-}-Ti^{+4}-[O^{2-}]_{(lattice)}$ είτε με τις προσροφημένες στην επιφάνεια του ημιαγωγού υδροξυλικές ομάδες $OH^-_{(ads)}$ προς σχηματισμό ριζών υδροξυλίου $OH^{\cdot}_{(ads)}$ (Park et al., 2022).

Ταυτόχρονα, οι θετικές οπές h_{VB}^+ μπορούν να σταθεροποιηθούν από τα επιφανειακά ιόντα $Ti^{+4}-[O^{2-}]_{(lattice)}$ $Ti^{+4}-OH^-$ σε πλεγματικό οξυγόνο $Ti^{+4}-[O]_{(lattice)}-Ti^{+4}-OH^-$ κάτω από την επιφάνεια. Από τα παραπάνω, δεικνύεται ότι η παγίδευση οπών από τα υδροξυλικά αποτρέπει την επανασύνδεση των φορέων φορτίου e_{CB}^- και h_{VB}^+ στην επιφάνεια, επιτρέποντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων και τη διάδοση των φωτοοξειδοαναγωγικών δράσεων (Peral et al., 1992).

Συνοψίζοντας, η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού εξαρτάται από δύο διεργασίες: α) τον αποτελεσματικό διαχωρισμό του φωτοεπαγόμενου ζεύγους (e_{CB}^- και h_{VB}^+) και β) τη διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου στην επιφάνεια του καταλύτη για τη δημιουργία ιδιαίτερα δραστικών οξειδωτικών ελευθέρων ριζών. Εάν αυτοί οι δύο παράγοντες δεν μπορέσουν να ελεγχθούν, η φωτοκαταλυτική ιδιότητα του TiO_2 αναστέλλεται. Ως εκ τούτου, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει επικεντρωθεί στην παρακολούθηση και ρύθμιση των παραγόντων εκείνων που είναι κρίσιμοι για την απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος TiO_2 . Αυτές οι ρυθμίσεις έχουν να κάνουν με τον έλεγχο στον τρόπο παρασκευής (ειδική επιφάνεια, κρυσταλλική φάση) και το μέγεθος των νανοσωματιδίων του TiO_2 , τη μορφολογία, τη χημική τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος και την αποτροπή απενεργοποίησης του καταλύτη. Ο ακριβής τρόπος δράσης των παραπάνω παραγόντων παρουσιάζεται διεξοδικά στο επόμενο κεφάλαιο. Κατά τους Schneider et al. (2014), η γνώση αυτών των διεργασιών είναι το κλειδί για την κατανόηση του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης που οδηγεί με τη σειρά της σε καλύτερο σχεδιασμό των φωτοκαταλυτικών συστημάτων.

Ο μηχανισμός της ετερογενούς κατάλυσης, χρησιμοποιώντας τιτανία ως φωτοκαταλύτη, ακολουθεί τα βήματα που περιγράφονται με τις εξισώσεις 2.1-2.9:



Όπως γίνεται αντιληπτό, η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των χημικών ενώσεων δεν γίνεται άμεσα, αλλά αντιθέτως περιλαμβάνει αρκετά πολύπλοκα ενδιάμεσα στάδια, οδηγώντας πολλές φορές σε ανεπιθυμητά αποτελέσματα, όπως είναι ο τερματισμός της φωτοκαταλυτικής δράσης και ο σχηματισμός παραπροϊόντων.

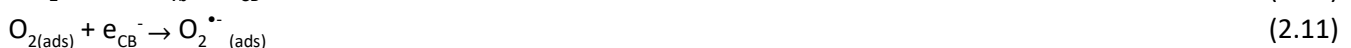
2.5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ NOx ΜΕ TiO₂

Κατά τους Rodriguez et al. (2016), όταν το ετερογενές σύστημα εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία, οι ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται αντιδρούν ταχύτατα με τα προσροφημένα μόρια του NO προς σχηματισμό νιτρώδους οξέος. Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO οφείλεται είτε στις ρίζες υδροξυλίου με άμεση παραγωγή νιτρικών, είτε στον σχηματισμό υπεροξειδικών ιόντων O₂⁻, με τα οποία το NO αντιδρά, παρουσία O₂, προς σχηματισμό NO₂ και NO₃⁻ (Chen et al., 2011; Rodriguez et al., 2016). Στο τελικό στάδιο, τα νιτρικά ανιόντα που δημιουργούνται και προσροφώνται στη φωτοενεργή επιφάνεια μπορούν να απομακρυνθούν μέσω του νερού της βροχής ή της υγρασίας, αποτρέποντας την οξίνιση της επιφάνειας που θα μπορούσε να προκαλέσει απενεργοποίηση του καταλύτη (Rodriguez et al., 2016).

Το 2007 δημοσιεύθηκε ένα πρότυπο ISO (ISO 22197-1:2007) ως το πρώτο βήμα προς την τυποποίηση των δοκιμών, ούτως ώστε να παρέχεται μία βασική μέθοδος αξιολόγησης για την απόδοση των φωτοκαταλυτικών υλικών. Ωστόσο, κατά τους Wood et al. (2020), το πρότυπο απομάκρυνσης NOx δέχεται κριτική σχετικά με το γεγονός ότι η συγκέντρωση δοκιμής 1 ppb δεν είναι ρεαλιστική, μιας και οι τυπικές συγκεντρώσεις που απαντώνται τόσο σε εσωτερικούς όσο και εξωτερικούς χώρους είναι της τάξης των ppb.

Οι εξισώσεις (2.10) έως (2.17) συνοψίζουν τον μηχανισμό οξείδωσης και απομάκρυνσης του NO από το φωτοκαταλυτικό σύστημα TiO₂.

Φωτοκατάλυση



Οξείδωση μέσω ριζών OH



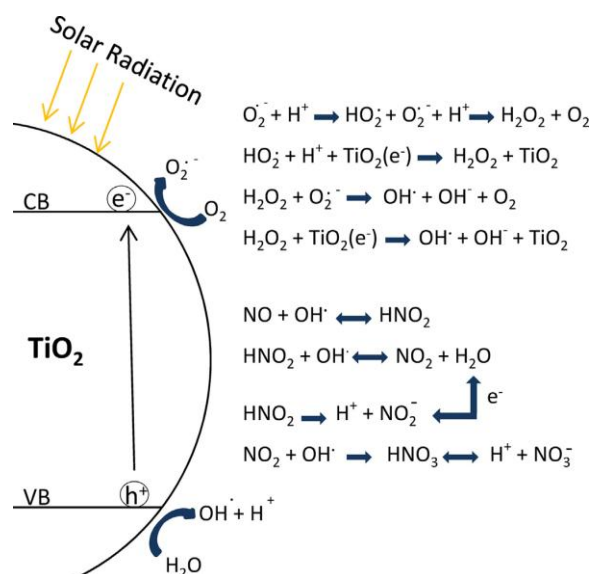
Οξείδωση μέσω ριζών O₂⁻



Απομάκρυνση $[\text{HNO}_3]$ από την επιφάνεια με νερό



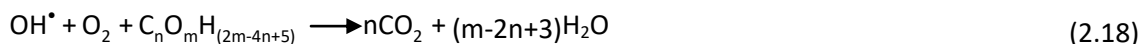
Αντίδραση με Ti-OH



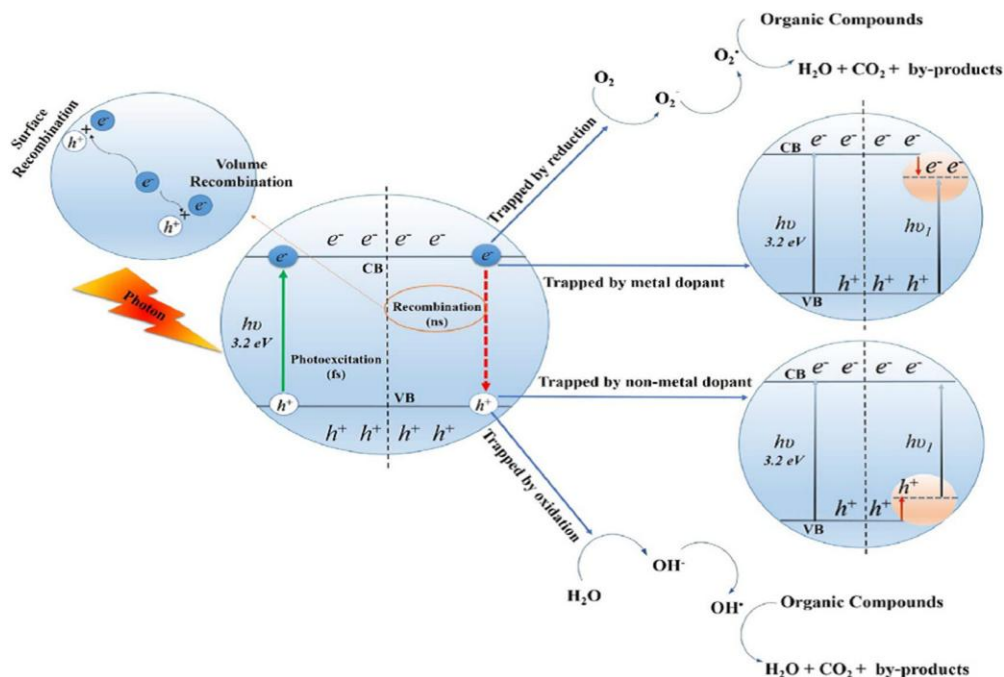
ΕΙΚΟΝΑ 2.5.: Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των NOx (πηγή: Angelo et al., 2014)

2.6. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ VOCs ΜΕ TiO₂

Η μελέτη του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των VOCs (Εξίσωση 2.18) θα μπορούσε να εξηγηθεί καλύτερα με τον όρο της πλήρους οξείδωσης των ενώσεων αυτών προς σχηματισμό CO₂ και H₂O ή οποιουδήποτε άλλου αβλαβούς ανόργανου προϊόντος μέσω της δράσης των ριζών υδροξυλίου (OH[•]) και των ιόντων οξυγόνου (O₂^{•-}) που παράγονται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (Huang et al., 2016; Salgado et al., 2019; Ajmal et al., 2022).

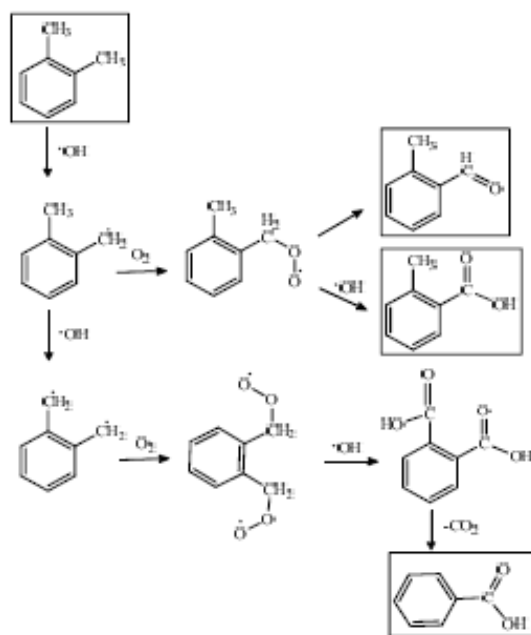


Κατά τους Boyjoo et al. (2017) και Tsang et al. (2019), ο ρόλος των υδροξυλικών ομάδων στην αντίδραση της φωτοαποικοδόμησης είναι καταλυτικός. Τα μόρια νερού και οξυγόνου από το αέριο μίγμα παγιδεύονται από τη διεγερμένη οπή στο VB και το διεγερμένο ηλεκτρόνιο στο CB στην επιφάνεια του ημιαγωγού, αντίστοιχα. Οι υδροξυλικές ομάδες δρουν ως παγίδες για τις θετικές οπές, οξειδώνοντας το παγιδευμένο νερό σε OH[•], ενώ επιτρέπουν στα ελεύθερα φωτοεπαγόμενα e_{CB}⁻ να αντιδράσουν με το O₂, ανάγοντάς το σε O₂^{•-}. Η πλήρης αποδόμηση των οργανικών ενώσεων σε CO₂ και H₂O πραγματοποιείται σύμφωνα με το συνοπτικό σχήμα που παρουσιάζεται παρακάτω (Εικόνα 2.6)



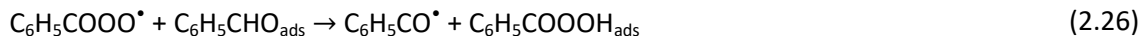
ΕΙΚΟΝΑ 2.6.: Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των VOCs (πηγή: Tsang et al., 2019)

Η αποικοδόμηση των VOCs αποτελείται από περισσότερες από μία αντιδράσεις, με σχηματισμό μίας σειράς ενδιάμεσων προϊόντων (Huang et al., 2016). Οι Huang et al. (2016) παρουσιάζουν τον μηχανισμό φωτοκαταλυσης για το ο-ξυλενίου (Εικόνα 2.7). Εκτός του σχηματισμού CO₂ και H₂O ως τελικά προϊόντα της αντίδρασης, σύμφωνα με την εξίσωση 2.18, αναφέρουν και την παρουσία ενδιάμεσων προϊόντων, όπως αλδεΐδες, κετόνες ή οργανικά οξέα.

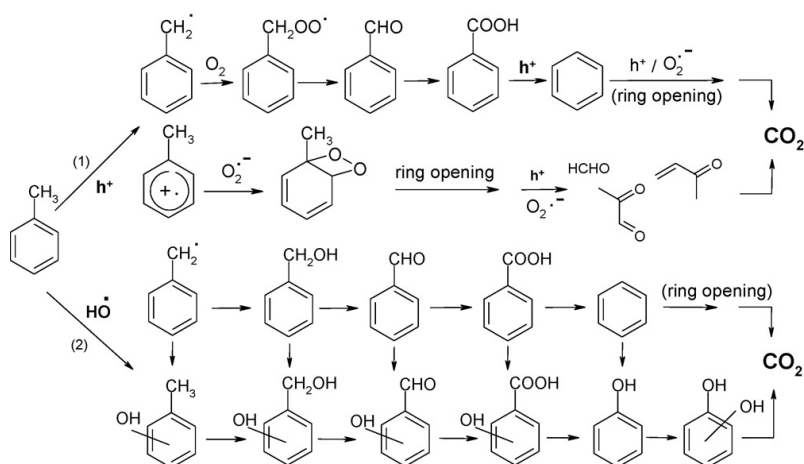


ΕΙΚΟΝΑ 2.7.: Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του ο-ξυλενίου (πηγή: Huang et al., 2016)

Κατά τους Boyjoo et al. (2017), αντικείμενο πολλών μελετών αποτελεί και ο αρωματικός δακτύλιος του τολουολίου, αφού απαντάται πολύ συχνά ως ρύπος τόσο εξωτερικών όσο και εσωτερικών χώρων. Οι συγγραφείς επισημαίνουν ότι ο πιο σημαντικός παράγοντας είναι η επιλογή της πηγής φωτός, καθώς αυτή ελέγχει το αρχικό στάδιο της παραγωγής των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στους φωτοκαταλύτες. Παραθέτουν, επίσης, μία σειρά από μελέτες όπου δεικνύεται ότι η περιοχή υπεριώδους ακτινοβολίας 254 + 185 nm παρέχει την υψηλότερη αποτελεσματικότητα. Κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης του τολουολίου, η μελέτη αναφέρει ότι η βενζαλδεΐδη, το βενζοϊκό οξύ και μικρές συγκεντρώσεις βενζυλικής αλκοόλης και φαινόλης παράγονται ως ενδιάμεσα προϊόντα. Ένας πιθανός μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διάσπασης του τολουολίου (Boyjoo et al., 2017) περιγράφεται παρακάτω (Εξισώσεις 2.19 έως 2.28):



Οι Sleiman et al. (2009), πραγματοποιώντας αναλύσεις τόσο στην επιφάνεια του καταλύτη όσο και στην αέρια φάση, με σκοπό τη μελέτη των προϊόντων φωτοξείδωσης του τολουολίου, πρότειναν 2 πιθανούς μηχανισμούς (Εικόνα 2.8).



ΕΙΚΟΝΑ 2.8.: Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του τολουολίου, όπως προτείνεται από τους Sleiman et al. (2009)

Σύμφωνα με την πρώτη πιθανή διαδρομή, σε χαμηλή σχετική υγρασία ή απουσία υδρατμών η αντίδραση

ξεκινά με την απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από την πλευρική αλυσίδα της μεθυλενομάδας του τολουολίου και σχηματισμό μίας ρίζας βενζυλίου. Η βενζυλική ρίζα μπορεί στη συνέχεια να αντιδράσει με το μοριακό O_2 , για να σχηματίσει μία υπερόξυβενζυλική ρίζα η οποία είναι ιδιαίτερα δραστική, διασπάται θερμικά στην επιφάνεια και μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό βενζαλδεΐδης και μίας ρίζας υδροξυλίου (OH^\bullet). Εν τω μεταξύ, το κατιόν της αρωματικής ρίζας μπορεί να αντιδράσει με οξυγόνο, για να σχηματίσει ένα γεφυρωμένο αρωματικό υπεροξειδικό ενδιάμεσο. Αυτή η δομή είναι ασταθής και υφίσταται ταχεία διάσπαση αρωματικού δακτυλίου που οδηγεί στην απελευθέρωση πολλών αλειφατικών καρβονυλίων. Περαιτέρω οξείδωση της βενζαλδεΐδης οδηγεί σε παραγωγή βενζοϊκού οξέος το οποίο με τη σειρά του διασπάται στην επιφάνεια του καταλύτη, οδηγώντας έτσι σε σχηματισμό βενζολίου και CO_2 (Sleiman et al., 2009).

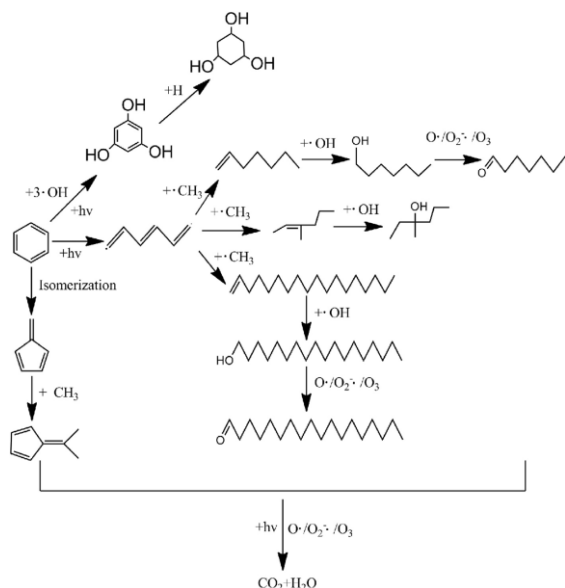
Στη δεύτερη πορεία, το πρώτο βήμα είναι είτε η προσθήκη OH^\bullet στον αρωματικό δακτύλιο του τολουολίου, προκειμένου να αντικαταστήσει το αρωματικό υδρογόνο και να οδηγήσει στον σχηματισμό κρεσόλης είτε η απομάκρυνση του H από τη μεθυλομάδα του τολουολίου από τη ρίζα OH^\bullet , με αποτέλεσμα την παραγωγή βενζυλικής αλκοόλης. Η τελευταία μπορεί να οξειδωθεί σε βενζαλδεΐδη και αργότερα σε βενζοϊκό οξύ το οποίο υφίσταται αντίδραση photoKolbe, για να δώσει βενζόλιο και CO_2 . Ταυτόχρονα, μπορεί να λάβει χώρα μία σειρά από υδροξυλιώσεις των σταδίων του αρωματικού δακτυλίου και να προκύψουν διάφορα υδροξυλιωμένα ενδιάμεσα προϊόντα (υδροξυλβενζαλδεΐδη, υδροκινόνη κ.λπ.) τα οποία οξειδώνονται προς σχηματισμό CO_2 (Sleiman et al., 2009; Geng et al., 2022).

Η διαφορετική πορεία της αντίδρασης φαίνεται να καθορίζεται από τον τρόπο με τον οποίο προσροφάται το τολουόλιο στην επιφάνεια του καταλύτη και ειδικότερα από τον τρόπο που έρχεται σε επαφή με τις υδροξυλομάδες (Strini et al., 2005; Tsoukleris et al., 2007; Geng et al., 2022). Όπως υποστηρίζεται από τους Geng et al. (2022), η προσρόφηση και η αντίδραση των μορίων τολουολίου στα OH^\bullet με δεσμό H ο οποίος είναι ο ασθενέστερος στο μόριο του τολουολίου έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή σε ενδιάμεσα προϊόντα που περιέχουν δακτύλιο (βενζυλική αλκοόλη, βενζαλδεΐδη και βενζοϊκό οξύ) και στη συνέχεια σε CO_2 , αφού οι ρίζες OH^\bullet αντιδρούν με τον αρωματικό δακτύλιο.

Κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του αέριου τολουολίου σε φωτοκαταλυτικά συστήματα TiO_2 , ως ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης προκύπτουν εκτός της βενζαλδεΐδης και άλλες χημικές ενώσεις, με κυριότερες την ακεταλδεΐδη και την ακετόνη (Mamaghani et al., 2018), την κρεσόλη (Debono et al., 2011), τη βενζυλική αλκοόλη (Sleiman et al., 2009), το βενζοϊκό οξύ (Ardizzone et al., 2008) και το βενζόλιο (Dhada et al., 2016).

Οι παραπάνω μελέτες δείχνουν ότι ο τρόπος με τον οποίο προσροφάται το τολουόλιο στην επιφάνεια του καταλύτη, καθώς και η συσσώρευση σε αυτή των ενδιάμεσων προϊόντων, η εκλεκτικότητα δηλαδή της αντίδρασης ως προς το ένα ή το άλλο προϊόν, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του καταλύτη (Geng et al., 2022). Δεδομένου ότι η διεργασία οξείδωσης του τολουολίου περιλαμβάνει μία ποικιλία πολύπλοκων ενδιάμεσων προϊόντων, οι συγγραφείς αναφέρουν ότι ορισμένα από τα ενδιάμεσα προϊόντα μπορεί να προκαλέσουν απενεργοποίηση του καταλύτη, μειώνοντας έτσι την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Τονίζουν δε την ανάγκη για σχεδιασμό ενός σταθερού και αποτελεσματικού φωτοκαταλυτικού συστήματος. Οι Chen et al. (2020) διαπίστωσαν ότι η σημαντική συσσώρευση ενδιάμεσου προϊόντος βενζαλδεΐδης και η ασθενής ικανότητα δακτυλιοσύνδεσης στον καταλύτη P25 είναι οι κύριες αιτίες της απενεργοποίησης. Η τεράστια συσσώρευση βενζαλδεΐδης και βενζοϊκού οξέος στην επιφάνεια του καταλύτη καταλαμβάνει τα ενεργά κέντρα του, προκαλώντας μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Ωστόσο, η χρήση ενός διαφορετικού φωτοκαταλύτη ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) κατάφερε την αποτελεσματική αποδόμηση του τολουολίου, αφού ο εν λόγω καταλύτης πέτυχε την ενεργοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων και την ενίσχυση της διάσπασης του βενζολικού δακτυλίου από τις ισχυρές ρίζες OH^\bullet (Chen et al., 2020).

Οι Shu et al. (2018) προτείνουν έναν διαφορετικό μηχανισμό αποδόμησης του βενζολίου σε σχέση με αυτά που προτάθηκαν σε προηγούμενες μελέτες, αν και ο μηχανισμός αποδόμησης με χρήση της διεργασίας VUV δεν είναι ακόμη σαφώς καθορισμένος. Μία πιθανή πορεία αποικοδόμησης του βενζολίου, σύμφωνα με τα προϊόντα και παραπροϊόντα που εντοπίστηκαν, περιγράφεται στην Εικόνα 2.9.



ΕΙΚΟΝΑ 2.9.: Πορεία φωτοκαταλυτικής οξειδωσης βενζολίου, όπως προτείνεται από τους Shu et al. (2018)

Με βάση τα προϊόντα και τα παραπροϊόντα που εντοπίστηκαν, προτάθηκε η πιθανή πορεία αποικοδόμησης του βενζολίου στη διαδικασία VUV, όπως φαίνεται σχηματικά στην Εικόνα 2.9. Από τη μία πλευρά, συμβαίνει μία σειρά διεργασιών, όπως η διάσπαση του βενζολίου, η υδρογόνωση και η αφυδάτωση από ρίζες OH^{\bullet} που αποικοδομούν το βενζόλιο σε εξαμελείς κυκλιτόλες, αλδεΐδες και κετόνες. Από την άλλη πλευρά, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός μίας κατηγορίας φουλβενίου με ισομερισμό υπό την ακτινοβολία VUV. Το σημαντικότερο όλων είναι ότι τα ενδιάμεσα προϊόντα μπορούν να αποδομηθούν περαιτέρω και να μετατραπούν σε CO_2 και H_2O . Πιο συγκεκριμένα, τα O (1D) και O (3P), οι ρίζες υδροξυλίου (OH^{\bullet}) και το O_3 τα οποία παράγονται από την ακτινοβολία VUV μπορούν αρχικά να αποικοδομήσουν άμεσα το αέριο βενζόλιο και στη συνέχεια το υπολειπόμενο βενζόλιο, καθώς τα ενδιάμεσα προϊόντα και το O_3 ρέουν μέσω της κλίσης του καταλύτη, για να προχωρήσουν σε περαιτέρω καταλυτική οξείδωση. Έτσι, η οξείδωση του βενζολίου δεν συμβαίνει μόνο στον κύριο όγκο της αέριας φάσης (π.χ. VUV/ O_3) αλλά και στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη (π.χ. VUV/ TiO_2 και O_3/TiO_2). Μέσω αέριας χρωματογραφίας GC-MS έγινε μία προσπάθεια να διερευνηθούν και να ανιχνευτούν τα αέρια ενδιάμεσα προϊόντα (αέρια φάση) και τα προσροφημένα ενδιάμεσα προϊόντα στους καταλυτές (στερεά φάση), ώστε να καταστεί σαφής ο μηχανισμός και οι οδοί αποικοδόμησης. Η μη ανίχνευση κορυφών των παραπροϊόντων στην αέρια φάση οδήγησε τους ερευνητές στην εκτίμηση ότι πραγματοποιήθηκε προσρόφηση και περαιτέρω αποικοδόμηση στην επιφάνεια του καταλύτη, σχηματίζοντας τελικά τα μη τοξικά H_2O και CO_2 .

3. ΑΠΟΔΟΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ TiO_2 ΚΑΙ ΝΕΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

3.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΟΥ TiO_2 ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Από την πρωτοποριακή εργασία των Honda/Fujishima και Schrauzer/Guth και έπειτα, οι ημιαγωγοί έχουν βρεθεί στο επίκεντρο έντονου ενδιαφέροντος, με σκοπό τον σχεδιασμό φωτοκαταλυτικών συστημάτων υψηλής απόδοσης (Schneider et al., 2014).

Όπως ήδη αναφερθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η κρυσταλλική δομή του εναποτιθέμενου TiO_2 έχει ισχυρή επίδραση στην απόδοση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων και μάλιστα ο ανατάσης είναι στις περισσότερες περιπτώσεις η επιθυμητή κρυσταλλική δομή, αφού παρουσιάζει εξαιρετικές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις (Wood et al., 2020). Έδω και αρκετές δεκαετίες, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στην ανάπτυξη διαφόρων ακινητοποιημένων δομών TiO_2 , με απώτερο σκοπό την αποτελεσματική αξιοποίησή τους στον τομέα της αέριας ρύπανσης. Το ενδιαφέρον για τα υλικά αυτά οφείλεται στις εξαιρετικές καταλυτικές, μηχανικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που φαίνεται να αναπτύσσουν, χάρη στα ιδιαίτερα δομικά και μορφολογικά τους χαρακτηριστικά, αλλά και στη θετική επίδραση των χαρακτηριστικών αυτών στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, εκλεκτικότητα και απόδοση του καταλύτη έναντι των αέριων ρύπων (Feliczak-Guzik, 2023). Τα χαρακτηριστικά αυτά εξασφαλίζουν λιγότερη φθορά από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (όπως ροή αέρα και μηχανική τριβή) στη διάρκεια του χρόνου, προσφέροντας πολύ καλές μακροχρόνιες αποδόσεις (Wood et al., 2020).

Κατά συνέπεια, τα νανοκρυσταλλικά υμένια TiO_2 με μέγεθος κόκκων $<10\text{nm}$ εξακολουθούν να μονοπωλούν το ενδιαφέρον των ερευνητών και χρησιμοποιούνται ευρέως την τελευταία δεκαετία, εξαιτίας των μοναδικών τους φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, της ευκολίας παρασκευής τους, του χαμηλού κόστους τους αλλά και της ευκολίας απομάκρυνσης και καθαρισμού τους (Tsang et al., 2019; Kumar et al., 2021).

Στα νανοσωματίδια, το ηλεκτρόνιο και η οπή βρίσκονται πιο κοντά το ένα στο άλλο απ' ό,τι στους ημιαγωγούς μεγάλου όγκου, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των αλληλεπιδράσεων, επηρεάζοντας, επίσης, το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος. Η αύξηση του ενεργειακού χάσματος επιτρέπει τη μετατόπιση της απορρόφησης προς μικρότερα μήκη κύματος, καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων. Αυτό οδηγεί σε αύξηση του μοριακού συντελεστή απορρόφησης, που έχει άμεση σχέση με την επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων των φορέων φορτίου. Αυτό αποτέλεσε τη βάση για τη χρήση των νανοϋλικών (νανοημιαγωγών) στη φωτοκάθλυση (Feliczak-Gusik, 2023).

Οι Dong et al. (2015) επισημαίνουν ότι οι μελέτες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη τεχνικών με σκοπό την ακινητοποίηση του καταλύτη, την αύξηση της ειδικής επιφάνειάς του που φωτίζεται και την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας, ιδιότητες οι οποίες με τη σειρά τους επηρεάζουν την εκλεκτικότητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων έχει παρατηρηθεί ότι η επιφάνεια των καταλυτών αυξάνει, παράγοντας που είναι πολύ σημαντικός στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης (Kumar et al., 2021). Το τελευταίο μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων οδηγεί στην αύξηση της επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο, καθώς και στην αύξηση της πυκνότητας των επιφανειακά ενεργών θέσεων ενεργοποίησης της φωτοκάθλυσης. Επιπλέον, οι αποστάσεις διάχυσης των φωτοπαραγόμενων φορέων μειώνονται, μειώνοντας επίσης την πιθανότητα να συμβεί επανασυνδιασμός στις επιφάνειες των κόκκων, αυξάνοντας κατά συνέπεια τη φωτοκαταλυτική απόδοση (Ren et al., 2017). Τουτέστιν, η αύξηση του μεγέθους της ενεργού επιφάνειας του φωτοκαταλύτη σχετίζεται με πιο αποτελεσματική απορρόφηση φωτονίων από τα μόρια του φωτοκαταλύτη, περισσότερα προσβάσιμα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια και κατ' επέκτασιν υψηλότερα ποσοστά αντιδράσεων που οδηγούν σε

υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση (Zhao et al., 2022).

Κατά τους Bui et al. (2021), τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά όπως η επιφάνεια του καταλύτη, η κρυσταλλική δομή, το μέγεθος των πόρων, καθώς επίσης και η συγκέντρωση του doping μπορούν να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η εργασία των Khloustova et al. (2020), όπου σε μία σειρά ντοπαρισμένων δειγμάτων TiO_2 η πρόσμιξη με Al^{+3} και Cu^{+2} προκάλεσε αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών, ενώ η πρόσμιξη με W^{+6} και Mo^{+6} οδήγησε σε μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Σε συγκριτικές δοκιμές που πραγματοποιήσαν με καθαρή τιτανία, η αποσύνθεση της ροδαμίνης (RhB) είχε απόδοση 70% στην περίπτωση του Al και του Cu και 96% στην περίπτωση του Mo και του W. Οι συγγραφείς εκτιμούν ότι η υψηλότερη απόδοση έχει να κάνει με το μέγεθος των κόκκων. Πιο συγκεκριμένα, τα μειωμένα μεγέθη έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο, οδηγώντας σε σχετική αύξηση της πυκνότητας των επιφανειακά ενεργών θέσεων που είναι σημαντικές για την προσρόφηση των μορίων H_2O και O_2 , καθώς και για τον σχηματισμό ριζών. Προς επίρρωση του ανωτέρω, οι Zhao et al. (2022) αναφέρουν την εργασία των Alonso-Tellez et al. (2012), όπου η ανωτερότητα του καταλύτη UV100 έναντι του P25 αποδίδεται στο μικρότερο μέγεθος κρυστάλλων, γεγονός που ενισχύει τον ρυθμό της αντίδρασης.

Πολύ κρίσιμος παράγοντας, επίσης, για μία υψηλής απόδοσης φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι η ακινητοποίηση του καταλύτη. Η επιλογή του υποστρώματος, όπως επίσης και η μέθοδος ακινητοποίησης, αποτελούν πολύ σημαντικά κριτήρια (Shayegan et al., 2018). Ένα ιδανικό υπόστρωμα πρέπει αφενός μεν να είναι ανθεκτικό στην αποικοδόμηση που προκαλείται από την τεχνική ακινητοποίησης, αφετέρου η πρόσφυση μεταξύ του υποστρώματος και του καταλύτη πρέπει να παραμένει σταθερή (Ola et al., 2015). Η μεγάλη επιφάνεια επικάλυψης και η ισχυρή συγγένεια απορρόφησης με τους ρύπους αποτελούν, επίσης, πολύ βασικές ιδιότητες (Shayegan et al., 2018). Υμένια TiO_2 έχουν παρασκευαστεί με εναπόθεση ποσότητας καταλύτη σε μία ποικιλία υποστρωμάτων, όπως για παράδειγμα υποστρώματα από γυαλί (Braham et al., 2009; Ćirković et al., 2014) και σφαιρίδια χαλαζία (Shiōga et al., 2003), τα οποία είναι από τα ευρύτερα χρησιμοποιημένα, αλουμίνα (Mehrizadeh et al., 2017), η οποία είναι ένα εύκαμπτο χαμηλού κόστους υπόστρωμα, ενεργό ζεόλιθο (Ikeue et al., 2001; Tawari et al., 2016), χαρτί (Adjimi et al., 2014), γυάλινες ίνες (Yang et al., 2015), πολυμερή (Pham et al., 2017), ανοξειδωτο χάλυβα (Cao et al., 2014), ακόμη και από υφάσματα, λόγω της μεγάλης αντοχής στη διάβρωση και τη θερμοκρασία (Bourgeois et al., 2012; Grčić et al., 2021). Έχουν αναφερθεί, επίσης, συγκριτικές μελέτες που επισημαίνουν τον κρίσιμο ρόλο που παίζουν η φύση του υποστρώματος στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα (Adjimi et al., 2014). Στην εργασία τους οι Binas et al. (2018) επιβεβαίωσαν πως το επιλεγμένο υλικό υποστρώματος επιδρά στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού με βάση το TiO_2 . Πιο συγκεκριμένα, η χρήση γυάλινου υποστρώματος τείνει να ενισχύει τη φωτοκαταλυτική οξειδωση του NO σε σύγκριση με τα άλλα δύο υποστρώματα (γύψος και κόντρα πλακέ). Από την άλλη πλευρά, οι Martinez et al. (2011) παρατήρησαν ότι η χρήση υποστρωμάτων από γυαλί μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της φωτοκαταλυτικότητας των υλικών, λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης που μπορεί να υπάρξει μεταξύ του γυάλινου υποστρώματος και των κρυστάλλων του φωτοκαταλύτη. Στην περίπτωση αυτή και για να μην οδηγούμαστε σε αμφίσημα αποτελέσματα, προτείνεται μία επίστρωση στην επιφάνεια του υποστρώματος, ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα διάχυσης που δύνανται να επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα (Binas et al., 2018). Η επίστρωση πρέπει να είναι ανθεκτική, μη επιλεκτική για διάφορα υποστρώματα, οικονομικά αποδοτική και ρεαλιστική για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας (Shayegan et al., 2018).

Για την επίτευξη της ακινητοποίησης, χρησιμοποιούνται μία σειρά από τεχνικές εναπόθεσης που περιλαμβάνουν είτε την υγρή είτε την αέρια φάση. Μέθοδοι σύνθεσης που περιλαμβάνουν την υγρή φάση είναι η sol-gel μέθοδος (Jiang et al., 2019; Wood et al., 2020) και η ηλεκτροφορητική εναπόθεση - *Electrophoresis*

(Mehrizadeh et al., 2017; Yang et al., 2021), ενώ οι μέθοδοι της αέριας φάσης περιλαμβάνουν μία σειρά από τεχνικές εναπόθεσης, ανάμεσα στις οποίες είναι η χημική εναπόθεση από ατμό - *Chemical Vapor deposition* – *CVD* (Balbuena et al., 2016), η φυσική εναπόθεση ατμών - *Physical Vapor deposition PVD* που κερδίζει ολοένα και περισσότερο την εμπιστοσύνη της ερευνητικής κοινότητας, η τεχνική βομβαρδισμού με σωματίδια ενός στόχου -*Sputtering* (Balbuena et al., 2016), η εναπόθεση με θερμικό ψεκασμό (*SPD*) και πολλές ακόμα.

Το TiO_2 μπορεί να παρασκευαστεί με τη μορφή σκόνης, κρυστάλλου ή φιλμ και με τη χρήση αέριας ή υγρής φάσης. Οι μέθοδοι αέριας φάσης υιοθετούνται γενικά για την παρασκευή των λεπτών υμενίων TiO_2 (Ren et al., 2017). Μεταξύ των πολλών πλεονεκτημάτων που προσφέρουν οι μέθοδοι αέριας φάσης για τη σύνθεση φωτοκαταλυτών είναι το γεγονός ότι επιτυγχάνουν πολύ καλή ανάμιξη, έλεγχο του μεγέθους των κόκκων, της μορφολογίας και του προσανατολισμού και φυσικοχημική ομοιογένεια (Ren et al., 2017). Αν και αυτές οι τεχνικές αέριας φάσης προωθούν τη σύνθεση υψηλής καθαρότητας υλικών σε σύντομο χρονικό διάστημα, οι απαιτήσεις σε ακριβό εξοπλισμό, τα συστήματα κενού και οι υψηλές θερμοκρασίες τις καθιστούν αρκετά ενεργόβρες και ασύμφωρες (Ola et al., 2015; Ren et al., 2017).

Από την άλλη μεριά, οι τεχνικές υγρής φάσης είναι πιο συμφέρουσες και προσφέρουν μία σειρά πλεονεκτημάτων, λόγω της δυνατότητας ελέγχου της στοιχειομετρίας, της παραγωγής ομοιογενών υλικών και της δυνατότητας ευελιξίας στην παραγωγή υλικών διαφορετικής μορφολογίας (Ren et al., 2017). Μεταξύ αυτών των μεθόδων, η τεχνική *sol-gel* είναι η σύνθεση που χρησιμοποιείται συχνότερα για την παρασκευή φωτοκαταλυτών σε μορφή φιλμ, σκόνης και μεμβρανών. Το πλεονέκτημα της μεθόδου *sol-gel* είναι ότι είναι απλή και η ενίσχυση μπορεί να γίνει σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα μία χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας διαδικασία. Επιπλέον, η μέθοδος *sol-gel* μπορεί να ελέγχει τα μορφολογικά χαρακτηριστικά (όπως μέγεθος των σωματιδίων και σχήμα), καθώς και τη χημική σύνθεση του προϊόντος (Shayegan et al., 2018). Επιπλέον, το υπόστρωμα *sol-gel* είναι διαφανές στο ορατό και υπεριώδες φως, ενώ έχει αποδειχθεί η φυσική και χημική σταθεροποίηση των δεσμευμένων φωτοδραστικών ειδών (Priya et al., 2021). Τέλος, προσδίδει στον καταλύτη TiO_2 εξαιρετικές ιδιότητες, όπως υψηλή ειδική επιφάνεια και πορώδες, τα οποία ενισχύουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση (Shayegan et al., 2018).

Εκτός από την επιφάνεια, ένα άλλο δομικό χαρακτηριστικό, ο όγκος των πόρων του φωτοκαταλύτη, έχει, επίσης, σημαντική επίδραση στην απόδοση της καταλυτικής δραστηριότητας. Σύμφωνα με αποτελέσματα μελετών, η αύξηση του πορώδους της επιφάνειας του καταλύτη επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και μάλιστα αποτελεί σημαντικότερο χαρακτηριστικό από την κρυσταλλικότητα. Πιο συγκεκριμένα, η πορώδης επιφάνεια οδηγεί σε σημαντική αύξηση των διαθέσιμων ενεργών θέσεων του καταλύτη και συνεπώς σε μεγαλύτερα ποσοστά απορρόφησης ακτινοβολίας (Zhao et al., 2022). Το πορώδες διευκολύνει, επίσης, τη διάχυση των μορίων του ρύπου στον καταλύτη, ενώ έχει αναφερθεί και η δυνατότητα αναγέννησης των ενεργών φωτοκαταλυτικών κέντρων (Kontos et al., 2011).

Στη μελέτη των Todorova et al. (2015), οι ερευνητές με τη διαδικασία *sol-gel* παρασκεύασαν πορώδη υμένα σε ένα σύνθετο σύστημα ZnO/TiO_2 , με προσθήκη πρόδρομων διαλυμάτων πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) PEG 2000 και Pluronic F127 και διερεύνησαν τη φωτοκαταλυτική απόδοση. Κατάφεραν να δείξουν ότι η αποδόμηση των NO_x ήταν μεγαλύτερη στο πορώδες πλουρονικό φιλμ ZnO/TiO_2 , με έναν από τους λόγους να είναι η πορώδης μορφολογία των υμενίων που προέκυψαν από την τροποποίηση της επιφάνειας. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Çirkonıcı et al. (2014), που παρασκεύασαν νανοδομημένα υμένα TiO_2 σε γυάλινο υπόστρωμα με προσθήκη πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG). Διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη PEG επηρεάζει το πορώδες της επιφάνειας και βελτιώνει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Οι Mehrizadeh et al. (2017), για την αποκοδόμηση τολουολίου, χρησιμοποίησαν νανοσωματίδια ZnFe_2O_4 τα οποία τα εναπόθεσαν σε αλουμίνα με τη μέθοδο της ηλεκτροφόρησης και σύγκριναν την απόδοση του καταλύτη $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Al}$ με τις εμπορικά

διαθέσιμες μορφές ZnO και TiO₂. Τα αποτελέσματα των μελετών έδειξαν την υπεροχή του εν λόγω σύνθετου καταλύτη, αποδίδοντάς την μεταξύ άλλων και στην πορώδη δομή του η οποία επιτρέπει την αποτελεσματικότερη συλλογή φωτός.

Εκτός από τις παραδοσιακές μεθόδους πρόσμιξης, τα τελευταία χρόνια υπάρχουν εναλλακτικές που έχουν δώσει νέα ώθηση στην τεχνολογία των υλικών. Μεταξύ αυτών είναι οι δομές αυτό-οργανωμένων νανοσωλήνων (*nanotubes-NT*), νανοκαλωδίων (*nanowires*), νανοράβδων (*nanorods*) και νανοϊνών (*nanofibers*) TiO₂ που διαθέτουν μοναδικές ιδιότητες και πλεονεκτήματα (Nakata et al., 2012; Shayegan et al., 2018). Οι δομές αυτές φαίνεται να ξεπερνούν το σημαντικό μειονέκτημα της συσσωμάτωσης των σωματιδίων (*agglomeration*) και της περιορισμένης διάχυσης των μορίων του ρύπου που εμφανίζουν τα κλασικά ακινητοποιημένα πορώδη υμένα στο εσωτερικό τους (Kontos et al., 2012). Η αύξηση του μήκους των νανοσωλήνων TiO₂ αυξάνει την ειδική επιφάνεια και κατ' επέκταση την απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων (Nakata et al., 2012). Συνεπώς, οι νανοδομές αυτές προσφέρουν φωτοκαταλύτες με σχετικά υψηλή επιφάνεια και μικρές αποστάσεις διάχυσης, εμποδίζοντας τον επανασυνδιασμό και ενισχύοντας με αυτόν τον τρόπο τη φωτοκαταλυτική απόδοση. Επιπλέον, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά που έχουν τα νανοπλέγματα και οι νανοσωλήνες σε διάταξη επιτρέπουν τη δυνατότητα κατασκευής φίλτρων, γεγονός που ενισχύει την αποτελεσματικότητα του καθαρισμού του αέρα (Ren et al., 2017).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μίας σειράς μελετών, οι δομές νανοσωλήνων TiO₂ χαρακτηρίζονται από υψηλή οργάνωση, ελεγχόμενα και αναπαραγωγίσιμα μορφολογικά χαρακτηριστικά, με ανοικτές και κάθετα προσανατολισμένες στο υπόστρωμα συστοιχίες σωλήνων και μέγεθος σωματιδίων μερικών εκατοντάδων νανομέτρων. Πιο συγκεκριμένα, η ανοικτή δομή των υλικών αυτών μπορεί να προωθήσει τη μαζική διάχυση υποστρωμάτων στα ενεργά κέντρα των φωτοκαταλυτών, οδηγώντας σε υψηλή ανθεκτικοποίηση του καταλύτη έναντι της απενεργοποίησης (Bui et al., 2021). Στο πλαίσιο της ερευνητικής εργασίας των Mamaghani et al. (2020), πραγματοποιήθηκαν μία σειρά από δοκιμές με διαφορετικές μεθόδους πρόσμιξης στον φωτοκαταλύτη τιτανία, για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση κετόνης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μορφολογία που έδωσε τη μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης (περίπου 71%) ήταν τα νανόφυλλα τιτανίας και μάλιστα δύο φορές μεγαλύτερη από την εμπορική Degussa P25. Οι συγγραφείς το αποδίδουν αυτό στο υψηλό ποσοστό των εκτεθειμένων όψεων της τιτανίας το οποίο με τη σειρά του διευκολύνει τη φωτοκαταλυτική διεργασία. Οι Kontos et al. (2010) αναφέρουν ότι, αν και υπάρχει έντονο ενδιαφέρον περιβαλλοντικής αποκατάστασης έναντι των υγρών ρύπων, η εφαρμογή τους στον τομέα της αέριας ρύπανσης παραμένει ένα πεδίο το οποίο δεν έχει ερευνηθεί αρκετά και ιδιαίτερα στο ηλιακό φως.

Τα δισδιάστατα συστήματα καταλυτών έχουν, επίσης, αποδειχθεί πολλά υποσχόμενοι φωτοκαταλύτες (Schneider et al., 2014), αφού έχουν λείες επιφάνειες, ενώ παρουσιάζουν υψηλή πρόσφυση (Nakata et al., 2012).

3.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΟΥ TiO₂ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Εκτός από τη βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των συστημάτων TiO₂ στο υπεριώδες φως, η αποτελεσματική χρήση της ορατής ακτινοβολίας αποτελεί κρίσιμη πρόκληση τα τελευταία χρόνια για την εφαρμογή αυτών των συστημάτων στον τομέα της περιβαλλοντικής αποκατάστασης.

Κατά τους Mathew et al. (2018), αν και το TiO₂ θεωρείται αποτελεσματικός και περιβαλλοντικά συμβατός φωτοκαταλύτης ημιαγωγών, εμφανίζει ένα σημαντικό μειονέκτημα που έχει σχέση με τις φάσεις του TiO₂. Μεταξύ των τριών φάσεων του TiO₂, ο ανατάσης αναφέρεται ως η πλέον φωτοκαταλυτικά ενεργή φάση, πού όμως έχει την τάση σε υψηλές θερμοκρασίες να περνά στη φάση του ρουτυλίου. Εκτός από αυτό, το TiO₂ διαθέτει ευρύ χάσμα ζώνης (3,2eV) και δεν μπορεί να απορροφήσει ολόκληρο το προσπίπτον φως, λόγω

διάθλασης, ενώ ο σημαντικός ρυθμός επανασύνδεσης περιορίζει την εφαρμογή του στο ορατό φως. Εξαιτίας των ανωτέρων περιορισμών, μειώνεται η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας (Ahmad et al., 2016; Ali et al., 2018; Tsang et al., 2019; Padmanabhan et al., 2021; Zhao et al., 2022).

Το γεγονός ότι μία χημική τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος μπορεί να οδηγήσει σε διεύρυνση της φωτοευαισθητοποίησης του καταλύτη και μετατόπιση της απορρόφησης του στο ορατό έχει εντείνει τα τελευταία χρόνια τις προσπάθειες για ανάπτυξη νέων φωτοκαταλυτικών υλικών TiO_2 . Καθώς πραγματοποιείται η ευαισθητοποίηση στο ορατό φως του ντοπαρισμένου TiO_2 , το επίπεδο της ενεργειακής ζώνης σθένους μετατοπίζεται σε υψηλότερη θέση, η ζώνη αγωγιμότητας μεταβάλλεται σε χαμηλότερη τιμή, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζεται μία μέση ενεργειακή κατάσταση όπου γίνεται αλληλεπίδραση των εξιτονίων με τις προσμίξεις (Acharya et al., 2022).

Στα πλαίσια των προσπαθειών βελτίωσης της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μεθοδολογίες τροποποίησης του κρυσταλλικού πλέγματος του ημιαγωγού, όπως η εισαγωγή σε αυτόν μεταλλικών και μη μεταλλικών ιόντων (*doping*), η σύζευξη (*heterojunction*) και η εναπόθεση ευγενών μετάλλων (*depositing*) (Ali et al., 2018; Tsang et al., 2019). Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται όχι μόνο η μετατόπιση του φάσματος στο ορατό, ώστε να είναι δυνατή η εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας, βελτιώνοντας έτσι τη φωτοδραστικότητα του ημιαγωγού, αλλά και η διάρκεια ζωής των φωτοδιεγερμένων ζευγών φορέων αυξάνεται (Zhao et al., 2022).

3.2.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Me/TiO_2 ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

Στα πλαίσια της προσπάθειας για αξιοποίηση ολόκληρου του φάσματος της ορατής ακτινοβολίας, την τελευταία δεκαετία ένας αριθμός θεωρητικών και εμπειρικών μελετών παρουσιάζει τη δυνατότητα πιθανής χρωματικής μετατόπισης (*Batho-chromatic*) της ζώνης απορρόφησης του TiO_2 προς την ορατή περιοχή, με διαφορετικά επίπεδα αποτελεσματικότητας, μέσω της εισαγωγής στο πλέγμα ιόντων μετάλλων μετάπτωσης (*transition metal ions*) (V , Cr^{6+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni , Mn^{2+} , Cu), ιόντων αλκαλικών γαιών (Ca^{2+} , Sr^{2+} και Ba^{2+}) και ιόντων σπάνιων γαιών (λανθανίδες/ακτινίδες: La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}) (Acharya et al., 2022). Υλικά τέτοιας σύστασης, ενισχυμένα με μέταλλα μετάπτωσης (Me-TiO_2), έχουν παρασκευαστεί με μία ποικιλία χημικών αντιδράσεων, όπως για παράδειγμα με υδροθερμική αντίδραση (Xu et al., 2017), με χημική αναγωγή (Kolinko & Kozlov, 2009), με υψηλή θερμοκρασία σε περιβάλλον αδρανούς αερίου (Zhu et al., 2020), με σύνθεση λεπτών υμενίων (Shakiret al., 2018), με άμεση ανάμιξη με θέρμανση (Shu et al., 2018; Rodriguez et al., 2017), καθώς και με άμεση ανάμιξη με πύρωση (Moradi et al., 2018). Χαμηλού κόστους και ιδιαίτερα αποτελεσματικές μέθοδοι είναι η χημική εναπόθεση από ατμό (CVD) (Chaki et al., 2014), η μέθοδος sol-gel (Ansari et al., 2018), η φωτοαπόθεση (Rodriguez et al., 2017) και η φωτοαναγωγή με ανάδευση (Kolinko & Kozlov, 2009; Erjavec et al., 2017). Ορισμένοι φωτοκαταλύτες τύπου Me-TiO_2 συντέθηκαν με ανάμιξη με υπερήχους μεταξύ TiO_2 και πρόδρομου μετάλλου (Stucchi et al., 2016) ή ηλεκτροκλώση (Wang et al., 2017).

Σύμφωνα με έναν σημαντικό αριθμό μελετών, ο εμπλουτισμός (*dopping*) με μέταλλα τροποποιεί τις χημικές, φυσικές και οπτικές ιδιότητες της πρώτης ύλης, με αποτέλεσμα τη βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του καταλύτη. Ωστόσο, η επίδραση των προσμίξεων ιόντων μετάλλων στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 είναι ένα πολύπλοκο πρόβλημα. Πιο συγκεκριμένα, είναι ένα άθροισμα των συνεισφορών που είναι εγγενείς σε αυτή την τροποποίηση, όπως η απόδοση της φωτονικής τεχνολογίας, η μεταβολή της ικανότητας προσρόφησης του υποστρώματος στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και ο ρυθμός της διεπιφανειακής μεταφοράς φορτίου. Κρίσιμοι παράγοντες για τη βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης αποτελούν η σωστή επιλογή του μετάλλου αλλά και της συγκέντρωσης που θα προστεθεί (Beura et al., 2018; Khan et al., 2018; Laciste et al., 2017; Seyama et al., 2017).

Κατά τους Schneider et al. (2014), για να έχουμε ικανοποιητική φωτοκαταλυτική απόδοση στο ορατό φως, θα πρέπει να βρεθεί τρόπος, ώστε να παραχθούν περισσότερα φωτοδιαμορφωμένα ηλεκτρόνια και οπές, αλλά να έχουμε, επίσης, ικανοποιητικό διαχωρισμό των ηλεκτρονίων και των οπών. Ο μηχανισμός που ακολουθείται μπορεί να συνοψιστεί ως εξής: Καθώς το μέταλλο (εμπλουτιστής) εισέρχεται στο κρυσταλλικό πλέγμα της τιτανίας, το χάσμα μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους είναι μικρό, οδηγώντας σε επιβράδυνση της διαδικασίας ανασυνδυασμού των φορτίων, ενώ διευκολύνει και την ταχύτερη μεταφορά τους στην επιφάνειά του. Συνεπώς, η ενέργεια που χρειάζεται το ηλεκτρόνιο, για να απορροφηθεί, να διεγερθεί και να παραχθεί στη συνέχεια η δραστική ρίζα είναι μικρότερη (Moradi et al., 2018).

Έτσι, η πρόσμιξη με μεταλλικά ιόντα αναγνωρίζεται ως μία αποτελεσματική μέθοδος τροποποίησης για τη βελτίωση της αντιδραστικότητας του TiO_2 που ανταποκρίνεται στο ορατό φως. Πιστεύεται πως τα επίπεδα τροχιακών του Ti (3d) αλληλοεπιδρούν με τα επίπεδα d τροχιακού του μετάλλου μετάπτωσης, με αποτέλεσμα την επικάλυψη της ζώνης αγωγιμότητας, προκαλώντας την ερυθρή μετατόπιση του χάσματος ζώνης (2,67-3,33 eV έναντι 3,05-3,45 eV της καθαρής τιτανίας) ή της ακμής της ζώνης του TiO_2 , ήτοι μεγαλύτερα μήκη κύματος (Moradi et al., 2018; Tsang et al., 2019). Έτσι, η απορρόφηση φωτός επεκτείνεται στην ορατή περιοχή σε διάφορα επίπεδα που εξαρτώνται από τον τύπο της πρόσμιξης και τη συγκέντρωσή, δύο πολύ κρίσιμους παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως (Zhao et al., 2022; Archarya et al., 2022). Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι, όταν η ποσότητα της πρόσμιξης είναι στη βέλτιστη τιμή, ευνοείται ο διαχωρισμός του φορτίου του ζεύγους ηλεκτρονίων/οπών, διατηρώντας τον φωτοκαταλύτη σε διεγερμένη κατάσταση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (Moradi et al., 2018; Dong et al., 2015). Ωστόσο, όταν το επίπεδο δοσολογίας ξεπεράσει τη βέλτιστη τιμή, τα ιόντα μπορούν να προκαλέσουν μειωμένη θερμοσταθερότητα του TiO_2 , εισάγοντας πρόσθετα κέντρα ανασυνδυασμού και υποβαθμίζοντας τη φωτοκαταλυτική διαδικασία (Schneider et al., 2014; Dong et al., 2015; Archarya et al., 2022).

Παρόλο που η εισαγωγή ιόντων μετάλλων στο πλέγμα έχει βρει μεγάλη απήχηση στους ερευνητικούς κύκλους, με σημαντική πρόοδο και νέες εφαρμογές, έχουν αναδυθεί διάφορα προβλήματα. Για παράδειγμα, οι Moradi et al. (2018) αναφέρουν παλαιότερες μελέτες όπου παρατηρήθηκε μείωση της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 κατόπιν εισαγωγής ιόντων Fe^{+3} στο πλέγμα του TiO_2 . Το φαινόμενο αυτό το απέδωσαν στην εναπόθεση ενός στρώματος οξειδίου του σιδήρου στην επιφάνεια των σωματιδίων Fe-TiO_2 το οποίο ρυπαίνει την επιφάνειά του, μειώνοντας έτσι τις προσβάσιμες ενεργές θέσεις για την πραγματοποίηση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Εντοπίζοντας το παραπάνω πρόβλημα, οι Moradi et al. (2018) προχώρησαν στην απομάκρυνση του επιφανειακού στρώματος με επεξεργασία με HCl, με μεγάλη επιτυχία (απόδοση >95%).

Τη σχέση της αύξησης των κέντρων επανασύνδεσης με τη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης υποστήριξαν και οι Lin et al. (2014) και Abidon et al. (2013) σε αντίστοιχες εργασίες τους, ενώ σε άλλες περιπτώσεις εξετάστηκε ο συσχετισμός του τρόπου εισαγωγής των μεταλλοκατιόντων με τυχόν μεταβολές στην κρυσταλλική δομή με τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του ημιαγωγού. Οι Ola et al. (2015) αναφέρουν την εργασία των Umebayashi et al. (2002) οι οποίοι εξέτασαν την αποτελεσματικότητα της πρόσμιξης των μετάλλων μετάπτωσης (Cr, Fe, Co, V, Ni και Mn) στο TiO_2 . Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι η πρόσμιξη μπορεί να είναι αποτελεσματική, εάν τα μεταλλικά ιόντα τοποθετούνται κοντά στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, μειώνοντας έτσι την πιθανότητα επανασύνδεσης, λόγω της αποτελεσματικής μεταφοράς φορτίου των παγιδευμένων ηλεκτρονίων και οπών.

3.2.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Me/TiO_2 ΜΕ ΕΥΓΕΝΗ ΜΕΤΑΛΛΑ

Οι φωτοκαταλύτες που είναι ενισχυμένοι με προσθήκη ευγενών μετάλλων (Pt, Ru, Pd, Rh, Au, Ag, Ru, Ir), παρόλο που εμφανίζουν υψηλή τιμή και σπανιότητα, έχουν προταθεί λόγω της εξαιρετικής ικανότητας που

παρουσιάζουν στην απομάκρυνση των VOCs σε χαμηλές θερμοκρασίες (Zhao et al., 2022). Κατά τους Xu et al. (2017), ένα γνωστό σοβαρό μειονέκτημα του TiO_2 είναι η ευκολία επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, οδηγώντας έτσι σε χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Η ενίσχυση με ευγενή μέταλλα μειώνει το φαινόμενο του ανασυνδυασμού, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η φωτοενεργότητα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη (Zhao et al., 2022). Ειδικότερα, το ενισχυμένο με πλατίνα (Pt) TiO_2 αναγνωρίζεται ως ένας ικανοποιητικός καταλύτης που οδηγεί σε υψηλές αποδόσεις οξείδωσης των VOCs. Η ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-στήριξης σε Pt/ TiO_2 προκαλεί άφθονο δραστικό οξυγόνο (O^*) στην επιφάνεια, που χρησιμοποιείται για την αποτελεσματική οξείδωση διαφόρων VOCs (Lee et al., 2021). Οι Zhang et al. (2012) έδειξαν ότι το φωτοκαταλυτικό σύστημα Pt/ TiO_2 παρουσίασε καλύτερη απόδοση από το TiO_2 κατά τη διάσπαση της φορμαλδεΐδης και μάλιστα σε θερμοκρασία δωματίου. Πολύ ικανοποιητικές αποδόσεις έδωσαν επίσης οι Lee et al. (2021) οι οποίοι εξέτασαν τη θερμοκαταλυτική οξείδωση των φορμαλδεΐδης, ακεταλδεΐδης και τολουόλιου, τόσο μεμονωμένα όσο και μαζί, με προσθήκη 1% Pt/ TiO_2 σε χαμηλή θερμοκρασία.

Οι Zhang et al. (2022), από την άλλη, προχώρησαν σε μία σειρά δοκιμών, συμβάλλοντας έτσι και αυτοί στην απόκτηση σφαιρικότερης γνώσης αναφορικά με τους παράγοντες και τους μηχανισμούς που διέπουν τη φωτοκαταλυτική διάσπαση των αρωματικών VOCs. Πιο συγκεκριμένα, η εισαγωγή Pt στο πλέγμα του TiO_2 είχε θετικό αποτέλεσμα στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, αφού παρατηρήθηκε ότι η απόδοση αυξήθηκε με την αύξηση του αριθμού των μεθυλικών ομάδων στον δακτύλιο του βενζολίου. Κατα τους ερευνητές, αυτό συμβαίνει, γιατί η προσρόφηση και η ενεργοποίηση του μορίου του VOC στον φωτοκαταλύτη προάγεται από την αυξημένη κατανομή των ηλεκτρονίων στον δακτύλιο του βενζολίου. Το τελευταίο επιβεβαιώθηκε από μία σειρά μελετών που αναφέρουν ότι η παρουσία αλλά και ο αριθμός των μεθυλικών ομάδων στον δακτύλιο του βενζολίου παίζει καθοριστικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική αποδοτικότητα (Mamaghani et al., 2017; Chen et al., 2020). Ανάλογα αποτελέσματα έδωσαν οι θερμοκαταλυτικές συνεργιστικές αντιδράσεις που στηρίχθηκαν σε καταλύτες ενισχυμένους με ευγενή μέταλλα. Στην εργασία των Ren et al. (2012), ο καταλύτης $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ με Pt παρουσίασε εξαιρετική φωτοθερμοκαταλυτική απόδοση, με πλήρη αποδόμηση του υψηλής συγκέντρωσης βενζολίου (1000 mg m^{-3}) σε CO_2 και H_2O εντός 960 λεπτών.

Σύμφωνα με τους Huang & Leung (2011), η εισαγωγή παλλαδίου και βοριοϋδριδίου του νατρίου (NaBH_4) στο πλέγμα τιτανίας είχε θετικό αποτέλεσμα στη διάρκεια ζωής των περισσότερων Pd/ TiO_2 καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση φορμαλδεΐδης (HCHO) σε θερμοκρασία δωματίου. Περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων αποκάλυψε ότι η υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα οφειλόταν στην ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-υποστρώματος, στα μεταλλικά νανοσωματίδια Pd και στην ισχυρή ικανότητα χημειοπροσροφησης του οξυγόνου (Huang & Leung, 2011). Στην εργασία των Wu et al. (2009), βρέθηκε ότι τα ιόντα Pd^{+2} συμβάλλουν στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας της τιτανίας, μέσω της αυξημένης προσροφούμενης ποσότητας NO στην επιφάνεια του καταλύτη και της μείωσης του ρυθμού επανασύνδεσης του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών.

Οι Blount και Falconer (2001), κατά τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του τολουόλιου, εντόπισαν ενδιάμεσα προϊόντα, πολύ λιγότερο δραστικά από το τολουόλιο, με άθικτους δακτυλίους, τα οποία τελικά θα μολύνουν την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Οι Biver et al. (2003) παρατήρησαν ότι, όταν η τιτανία ενισχυθεί με παλλάδιο, η παραγωγή βενζαλδεΐδης μειώνεται ελαφρώς, βελτιώνοντας τη φωτοκαταλυτική απόδοση.

Ο άργυρος (Ag), ο χρυσός (Au) και η πλατίνα (Pt) είναι τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα μέταλλα για ετεροζεύξεις με TiO_2 που παρουσιάζουν ενισχυμένη φωτοκαταλυτική απόδοση λόγω της χημικής σταθερότητάς τους (Ren et al., 2017). Μεταξύ των ευγενών μετάλλων, ο άργυρος προτιμάται, λόγω της εξαιρετικής καταλυτικής του δραστηριότητας, του μεγέθους του και των πολύ καλών οπτικών ιδιοτήτων του (Saali et al., 2017). Κατά την προσθήκη αργύρου (Ag) σε νανοδομημένα υμένα TiO_2 , η πρόσμιξη του αργύρου ενίσχυσε τη

φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, μέσω δέσμευσης των διεγερμένων ηλεκτρονίων, με επακόλουθο τη μείωση του ρυθμού ανασυνδυασμού των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου (e^-_{CD} και h^+_{VD}). Η απόδοση ήταν 96%, ενώ ο καταλύτης διατήρησε τη δραστικότητά του στο 89% μετά από πέντε διαδοχικές εκτελέσεις (Ali et al., 2018). Ομοίως, οι Xue et al. (2021) μελέτησαν εμπλουτισμένο με Ag και Ag_2O καταλύτη τιτανίας όπου η απόδοση του τολουολίου βρέθηκε να είναι περίπου δέκα φορές υψηλότερη από την απόδοση της καθαρής τιτανίας. Τέλος, ενίσχυση με 1 wt% Ag σε καταλύτη τιτανίας κατάφερε να βελτιώσει τη φωτοαποικοδόμηση των NO_x αλλά και των παραπροϊόντων σε N_2 και O_2 , αφού με χρήση απλής τιτανίας το NO που είχε σχηματιστεί δεν μπόρεσε να αποδομηθεί (Xu et al., 2017). Κατά τους ερευνητές, η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας αποδόθηκε στην ταυτόχρονη παρουσία Ag^0 και Ag^+ στην επιφάνεια του TiO_2 . Επιπρόσθετα, υψηλές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις (>80%) παρουσίασαν τα ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2/Au σε σύγκριση με νανოსύνθετα καθαρού TiO_2 (απόδοση 55%) και του εμπορικού Degussa P25 (απόδοση 45%) και μάλιστα με το δείγμα Au/TiO_2 συγκέντρωσης 1% κ.β. να είναι το πιο ενεργό (Schneider et al., 2014). Οι Tongon et al. (2014) ανέδειξαν τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του νανოსύνθετου υλικού $Ag/TiO_2/MCM-41$ για την εξυγίανση του αέρα εσωτερικών χώρων, δεικνύοντας αυξημένη αποτελεσματικότητα σε σχέση με την απλή τιτανία. Πιο συγκεκριμένα, η φωτοκαταλυτική απόδοση του αέριου βενζολίου αυξήθηκε 2,7 φορές, καθιστώντας το ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για τον καθαρισμό εσωτερικών χώρων.

3.2.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ TiO_2 ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΜΕ ΜΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

Αν και η προσθήκη ιόντων μετάλλου για την ενεργοποίηση του TiO_2 στο ορατό έχει δώσει επιθυμητά αποτελέσματα, λόγω των περιορισμών που περιγράφηκαν παραπάνω, το ντοπάρισμα του ημιαγωγού με ιόντα αμετάλλων είναι μία εναλλακτική τεχνολογία που αναπτύχθηκε τα τελευταία χρόνια. Οι ερευνητές Wang et al. (2007) πιστεύουν ότι το ντοπάρισμα του ημιαγωγού με ανιόντα, όπως N^{3-} , C^{4-} , S^{4-} ή αλογονίδια F^- , Cl^- , Br^- και I^- αποτελεί μία νέα πρόταση βελτίωσης των ιδιοτήτων του TiO_2 στο ορατό. Τα παραπάνω αμέταλλα, εν αντιθέση με την εισαγωγή των μεταλλικών ιόντων, φαίνεται να αντικαθιστούν τα άτομα οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα της τιτανίας, οδηγώντας σε στένωση του ενεργειακού χάσματος ζώνης και επέκταση της δραστικότητας του καταλύτη προς την ορατή περιοχή του φάσματος (Chen et al., 2013; Dong et al., 2015; Tryba et al., 2018; Zhao et al., 2022). Παράλληλα, υποστηρίζεται ότι οι ενεργειακές καταστάσεις των προσμίξεων (*impurity states*) των ανιονικών ειδών βρίσκονται κοντά στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, ελαχιστοποιώντας με αυτόν τον τρόπο τον ρόλο τους ως κέντρα επανασύνδεσης των φορέων φορτίου. Συνεπώς, χωρίς να δρουν ως φορείς φορτίου, διατηρούν για ακόμη μεγαλύτερο χρονικό διάστημα τη δράση τους ως οξειδοαναγωγικοί παράγοντες (Dong et al., 2015).

Η τεχνική της χημικής τροποποίησης με ιόντα αμετάλλων για τη βελτίωση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας κερδίζει ολοένα και περισσότερο έδαφος, αφού υπάρχουν πολλές έρευνες ενίσχυσης της δραστικότητας της τιτανίας με αμέταλλα, κυρίως όμως με την προσθήκη αζώτου. Η μεγάλη συχνότητα χρήσης του αζώτου οφείλεται στο γεγονός ότι το άζωτο μπορεί και τροποποιεί χαρακτηριστικές ιδιότητες, όπως τη σκληρότητα, τον δείκτη διάθλασης, το μέτρο ελαστικότητας και την ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενώ μετατοπίζει την απορρόφηση προς την περιοχή του ορατού φωτός (Shayegan et al., 2018; Ikram et al., 2021). Επιπρόσθετα, η ευκολία εισαγωγής του στο πλέγμα της τιτανίας οφείλεται στο γεγονός ότι η ατομική του ακτίνα είναι συγκρίσιμη με αυτή του οξυγόνου (Shayegan et al., 2018). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ενσωμάτωση των μη μεταλλικών προσθετικών ουσιών με χαμηλότερη ηλεκτραρνητικότητα από το οξυγόνο οφείλεται στον συνδυασμό των καταστάσεων $O2p$ με $N2p$, που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του χάσματος της ζώνης ενέργειας και μετατόπιση προς την περιοχή του ορατού (Tsang et al., 2019; Acharya et al., 2022). Οι Wang et al. (2007) και Schneider et al. (2014) αναφέρουν προγενέστερες έρευνες όπου TiO_2 ενισχυμένο με άζωτο

βρέθηκε να παρουσιάζει ενισχυμένη φωτοκαταλυτική διάσπαση των VOCs, όπως ακεταλδεΐδη, 2-προπανόλη και ακετόνη στο ορατό φως. Οι Ferrari-Lima et al. (2015), στη μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης τολουολίου, βενζολίου και ξυλενίου υπό ορατό φως, προχώρησαν στην ενίσχυση με άζωτο σε μικτό σύστημα καταλυτών TiO_2/ZnO , επιτυγχάνοντας μετατόπιση στην ορατή περιοχή απορρόφησης, φωτοενίσχυση του ZnO και μείωση του φαινομένου της επανασύνδεσης.

Εκτός από το άζωτο, η ενίσχυση με άλλα στοιχεία, όπως ο άνθρακας, έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα αποτελεσματικό εργαλείο για τη μετατόπιση στην περιοχή του ορατού φωτός απορρόφησης (Ikram et al., 2021). Σύμφωνα με τους Acharya et al. (2022), τα τροχιακά C 2p συνεισφέρουν στη μείωση του χάσματος ζώνης, μέσω του συνδυασμού τους με τα τροχιακά O 2p. Υπό την αλληλεπίδραση του ορατού φωτός, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στη ζώνη αγωγιμότητας και στη συνέχεια, αφού μειώσουν τα προσροφημένα μόρια οξυγόνου, δημιουργούν ελεύθερες ρίζες O_2^\bullet και OH^\bullet οι οποίες αποδομούν τους ρύπους που υπάρχουν στην επιφάνεια του καταλύτη.

Παρόλο που η πρόσμιξη TiO_2 με S μπορεί να ενισχύσει τη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα και την ορατή απορρόφηση, παρουσιάζονται κάποιες δυσκολίες ενσωμάτωσης στον κρύσταλλο TiO_2 , λόγω του μεγάλου μεγέθους του S (Tsang et al., 2019). Αυτό με τη σειρά του οδηγεί στην ανάγκη εφαρμογής ειδικών μεθόδων κατασκευής αυτού του είδους των καταλυτών. Οι Acharya et al. (2022) αναφέρουν την εργασία των Zhang et al. (2013) όπου διαπιστώθηκε ότι ο ενισχυμένος με S καταλύτης είναι ευεργετικός για τη φωτοδιάσπαση που προκαλείται από το ορατό φως, δίνοντας εξαιρετικά αποτελέσματα. Σημειώνεται ότι ο φωτοκαταλύτης είχε κατασκευαστεί με υδροθερμική τεχνική, μετά από καταβύθιση μέσω της μεθόδου λύματος-πηκτής (sol-gel).

Το TiO_2 με πρόσμιξη φθορίου (F) (Khalilzadeh & Fatemi, 2016) και χλωρίου (Cl) (Sun et al., 2010) απασχόλησε, επίσης, τους ερευνητές κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Κατά τους Ikram et al. (2021), το TiO_2 με πρόσμιξη F (F-doped TiO_2) παρουσιάζει βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, λόγω της ανάπτυξης κέντρων F⁻ τα οποία καταλαμβάνουν τις θέσεις οξυγόνου στον κρύσταλλο της τιτανίας, δημιουργώντας έτσι χρωματική μετατόπιση στο ορατό. Επιπλέον, δείγματα νανοσωματιδίων TiO_2 με ενίσχυση N-F συντέθηκαν για την αποικοδόμηση της ακεταλδεΐδης υπό λυχνία Hg, με αποτελέσματα πολύ ικανοποιητικά (απόδοση 98,2% συγκέντρωσης 1000 ppm, με ρυθμό ροής 1000 ml/min). Οι ερευνητές αποδίδουν την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας στην αντικατάσταση των θέσεων οξυγόνου από το N και το F στην αύξηση των ενεργών κέντρων και τη μετατόπιση της ζώνης απορρόφησης στο ορατό φως (Khalilzadeh & Fatemi, 2016).

Παρά τα οφέλη που προσφέρει ο εμπλουτισμός του TiO_2 με αμέταλλα, οι Dong et al. (2015) εντοπίζουν ορισμένους περιορισμούς κατά την εφαρμογή. Κατ'αρχάς, η ενίσχυση με αμέταλλα στο πλέγμα του TiO_2 συνήθως έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου. Αυτές οι κενές θέσεις μπορούν να λειτουργήσουν ως μαζικά κέντρα επανασύνδεσης των ζευγών ηλεκτρονίου-οπής, περιορίζοντας σε σημαντικό βαθμό την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Η σταθερότητα σε βάθος χρόνου του ενισχυμένου με αμέταλλα TiO_2 αποτελεί, επίσης, πρόβλημα, ενώ ένας άλλος κρίσιμος παράγοντας είναι η μέθοδος παρασκευής του ενισχυμένου φωτοκαταλύτη. Οι χρησιμοποιούμενες διαδικασίες, η χρήση υψηλών θερμοκρασιών που μπορεί να φτάσει ακόμη και τους 850 °C καθώς και το παρατεταμένο διάστημα της υδροθερμικής επεξεργασίας, είναι συνήθως υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων (Dong et al., 2015). Επιπλέον, συχνά χρησιμοποιούνται πρόδρομες ουσίες οι οποίες είναι ακριβές, τοξικές ή ασταθείς, ενώ κατά τη διαδικασία της παρασκευής παρατηρείται η παραγωγή ανεπιθύμητων αέριων ως παραπροϊόντα, γεγονός που καθιστά τη διαδικασία δαπανηρή και δύσκολα εφαρμόσιμη σε μεγάλη κλίμακα (Shayegan et al., 2018).

3.2.4. ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Μία άλλη στρατηγική που έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή, λόγω της αποτελεσματικότητάς της στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας, είναι η κατασκευή μίας ετεροεπαφής καταλυτών. Συνολικά, υπάρχουν τέσσερις τυπικές κατηγορίες ετεροεπαφής φωτοκαταλυτών, συμπεριλαμβανομένης της ετεροεπαφής ημιαγωγού-ημιαγωγού (S-S), της σύζευξης ημιαγωγού-μετάλλου (S-M), της ετεροεπαφής ημιαγωγού-ομάδας άνθρακα (S-C) και της πολλαπλής ετεροεπαφής (Wang et al., 2014).

Οι φωτοκαταλύτες μπορούν να συνδεθούν με άλλους ημιαγωγούς με παρόμοια χαρακτηριστικά, προκειμένου να ενισχυθεί η συνολική ευαισθησία στην ακτινοβολία (Ren et al., 2017). Κατά την επαφή, σχηματίζεται ηλεκτρικό πεδίο το οποίο παρέχει την κινητήρια δύναμη για την κατευθυνόμενη μετανάστευση ζευγών ηλεκτρονίων-οπών μεταξύ διαφορετικών ημιαγωγών, η οποία μπορεί να προωθήσει τον αποτελεσματικό διαχωρισμό (Ola et al., 2015). Πιο συγκεκριμένα, η σύζευξη αυτών των ημιαγωγών έχει ως αποτέλεσμα τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια να μεταναστεύουν από τον ημιαγωγό με το υψηλότερο επίπεδο Fermi προς αυτόν με το χαμηλότερο, μετατόπιση δηλαδή σε ένα πιο θετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής, ενώ οι φωτοπαραγόμενες οπές μετατοπίζονται σε πιο αρνητικό δυναμικό (Ren et al., 2017).

Οι απαιτήσεις για την επιτυχή σύζευξη των ημιαγωγών είναι η αποτελεσματική και γρήγορη έγχυση ηλεκτρονίων, η ικανότητα του ημιαγωγού με μικρό χάσμα ζώνης να διεγείρεται από ορατό φως, η κατάλληλη τοποθέτηση του ενεργειακού επιπέδου Fermi και η μη ευαισθησία των ημιαγωγών στη φωτοδιάβρωση (Ola et al., 2015).

Μία σειρά μελετών έδειξε ότι στις περιπτώσεις μικτών φωτοκαταλυτών μετάλλων, όπου το ενεργειακό επίπεδο του μετάλλου βρίσκεται ανάμεσα στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας, ο διαχωρισμός των φορτίων γίνεται ευκολότερος, ενώ η ύπαρξη του μεταλλοκατιόντος μειώνει τον ρυθμό επανασυνδυασμού των φωτοεπαγόμενων φορέων, αυξάνοντας τη διάρκεια ζωής του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών, ενισχύοντας τελικά την εμφάνιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (Ferrari-Lima et al., 2013). Προκειμένου να καταστεί το TiO_2 αποτελεσματικό στο ορατό φως, έχει προταθεί η προσθήκη μετάλλων όπως V, Cr, Mn, Fe και Ni, τα οποία προκαλούν μεγάλη μετατόπιση στη ζώνη απορρόφησης του καταλύτη προς την περιοχή του ορατού φωτός. Ωστόσο, οι συγγραφείς αναφέρουν και άλλες έρευνες όπως των Charuis et al. (2002) όπου η προσθήκη ορισμένων οξειδίων μετάλλων όπως Ag_2O , CuO , NiO , CoO και Cr_2O_3 μειώνει τη δραστηριότητα του TiO_2 (Wang et al., 2007).

Κατά τους Mathew et al. (2019), η κατασκευή σύνθετων υλικών όπως το γραφένιο (C_3N_4) και η μορφολογική προσαρμογή με τη μορφή νανοσωλήνων και ινών είναι άλλος ένας τρόπος επέκτασης του ημιαγωγού στο ορατό φως. Κατιονικές προσμίξεις Cu έδωσαν, επίσης, ενδιαφέροντα αποτελέσματα, επεκτείνοντας αφενός την απορρόφηση στο ορατό φως, ενισχύοντας αφετέρου τη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ παρουσίασαν παράλληλα και μεγάλη αποτελεσματικότητα στην αποδόμηση οργανικών ουσιών.

3.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Στα πλαίσια ανάπτυξης φωτοκαταλυτικών συστημάτων, σημαντικό ρόλο για τους ερευνητές παίζει η ολοκληρωμένη γνώση της κινητικής της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, με έμφαση στους παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα, στον ρυθμό της αντίδρασης (*reaction rate*) και στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των αέριων ρύπων (Zhong & Haghigat, 2015). Ως εκ τούτου, καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν τη διεργασία της φωτοκατάλυσης και ειδικότερα των βασικών μεταβλητών που εμπλέκονται σε αυτήν (όπως η ένταση της ακτινοβολίας, η συγκέντρωση του ρύπου, η θερμοκρασία, τα επίπεδα υγρασίας) είναι καθοριστικής σημασίας για τον σχεδιασμό κινητικών μοντέλων φωτοκαταλυτικών συστημάτων σε πιλοτικές ή πραγματικές μονάδες (Zhong & Haghigat, 2015).

3.3.1. ΕΙΔΟΣ ΚΑΙ ΕΝΤΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Σύμφωνα με πολλούς ερευνητές, η επίδραση της ακτινοβολίας στην απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων οφείλεται κυρίως στην επίδραση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ακολουθούμενη από τη συνολική ένταση που φτάνει στην επιφάνεια του καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα και όπως ήδη έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας σχετίζεται με το E_g και την ενέργεια του φωτονίου του χάσματος ζώνης. Πρέπει, συνεπώς, να είναι τέτοιο, ώστε να παρέχει στα ηλεκτρόνια σθένους του ημιαγωγού ενέργεια μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του ενεργειακού χάσματος, προκειμένου αυτά να μπορέσουν να ξεπεράσουν το ενεργειακό φράγμα και να διεγερθούν από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού στη ζώνη αγωγιμότητας, οδηγώντας στον σχηματισμό ζευγών ηλεκτρονίων-οπών υψηλής δραστηριότητας. Στην περίπτωση που το E_g είναι χαμηλό, η παραπάνω διαδικασία δεν πραγματοποιείται, με συνέπεια να μην συντελείται οξειδωση των ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη (Zhao et al., 2022).

Στην περίπτωση του TiO_2 , η διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους επιτυγχάνεται με την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας, προκειμένου τα ηλεκτρόνια να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα ζώνης των 3.2 eV, που σημαίνει ότι ενεργοποιούνται με μήκος κύματος μικρότερο από 380 nm (Malayeri et al., 2019; Jaison et al., 2023).

Η χρήση διαφόρων πηγών υπεριώδους ακτινοβολίας για τη διέγερση του TiO_2 και την αποδόμηση μιας σειράς αέριων ρύπων, αποτέλεσε το επίκεντρο του ενδιαφέροντος σημαντικού αριθμού μελετών (Jaison et al., 2023). Ανάμεσα στις διάφορες πηγές ακτινοβολίας των φωτοκαταλυτικών συστημάτων TiO_2 που χρησιμοποιούνται κατά καιρούς, περιλαμβάνονται οι λάμπες μαύρου φωτός (*Black-light*) στα 300-400 nm (Hajagharedeh et al., 2014), η μικροβιοκτόνος λάμπα (*germicidal lamp*) στα 254 nm (Farhanian et al., 2013), οι λάμπες αλογόνου (*Xe lamps*) (Yang et al., 2021), οι λάμπες υδραργύρου (*Hg lamps*) (Khalilzadeh & Fatemi, 2016) και οι λάμπες *Hg-Xe* (Peral et al., 1992).

Οι Jaison et al. (2023) παραθέτουν μία σειρά από πειραματικές μελέτες όπου αποδεικνύεται ότι τα φωτοκαταλυτικά συστήματα δεν συμπεριφέρονται το ίδιο σε όλες τις περιπτώσεις, καθώς επηρεάζονται από τα διάφορα μήκη κύματος της ακτινοβολίας που εκπέμπει η κάθε πηγή. Η εξάρτηση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος από το μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας είναι πολύ σημαντική, καθώς ελέγχει το αρχικό στάδιο της παραγωγής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους e^-_{CB} και h^+_{VB} στους φωτοκαταλύτες (Bojsoo et al., 2017).

Στην εργασία τους οι Jeong et al. (2004), με στόχο τη μελέτη της επίδρασης του μήκους κύματος της ακτινοβολίας στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης αέριου τολουολίου, συνέκριναν τις αποδόσεις τριών διαφορετικών λαμπτήρων υπεριώδους ακτινοβολίας, έναν με μέγιστο ακτινοβολίας στα 254 nm (περιοχή σκληρού υπεριώδους - *germicidal lamp*), έναν με μέγιστο στα 352 nm (μαλακού υπεριώδους - *Black-light lamp*) και έναν μικρού μήκους κύματος των 254 + 185 nm. Διαπιστώθηκε ότι η ταχύτητα των αντιδράσεων στα 254 + 185 nm ήταν σημαντικά υψηλότερη, γεγονός το οποίο αποδόθηκε στη συνδυαστική επίδραση της φωτοχημικής οξείδωσης στην αέρια φάση και της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης παρουσία TiO_2 .

Την επίδραση του μήκους κύματος στον σχηματισμό και την αναγέννηση των φωτοοξειδοαναγωγικών ριζών και κατ' επέκταση στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας του τριχλωροαιθυλενίου μελέτησε ο Jacoby, ο οποίος χρησιμοποίησε μία λάμπα σκληρού (*germicidal lamp*: 254 nm) και μαλακού (*blacklight lamp*: 356nm) UV. Τα αποτελέσματα της έρευνάς του αποκάλυψαν ότι κάτω από την επίδραση ακτινοβολίας σκληρού υπεριώδους παρατηρήθηκε ο σχηματισμός περισσότερων ενδιάμεσων προϊόντων, κάποια από τα οποία ανιχνεύτηκαν και στα τελικά προϊόντα της αντίδρασης (Zhao et al., 2003).

Από την άλλη πλευρά, ο παράγοντας «ακτινοβολία» αποτελεί ίσως τον καθοριστικότερο παράγοντα για την

πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, καθώς, ως μοναδική πηγή φωτός, παράγει φωτόνια, ενεργοποιώντας τον καταλύτη, ο οποίος με τη σειρά του τα απορροφά, παράγοντας τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη που θα οδηγήσουν στην αποδόμηση χημικών ενώσεων που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Αναμένεται, λοιπόν, ότι όσο υψηλότερη είναι η ένταση του φωτός, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η παραγωγή των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, γεγονός που οδηγεί σε υψηλότερη παραγωγή οξειδωτικών ειδών, ήτοι αύξηση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης (Motamedi, 2022; Jaison et al., 2023).

Περαιτέρω μελέτη, ωστόσο, της επίδρασης της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στον ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων σε διάφορα καταλυτικά συστήματα δείχνει ότι η σχέση ανάμεσα στις δυο αυτές παραμέτρους δεν είναι η ίδια σε όλο το εύρος της τιμής της ακτινοβολίας και για όλες τις χημικές ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα, για χαμηλές εντάσεις υπάρχει γραμμική μεταβολή του ρυθμού φωτοκατάλυσης ως προς τη ροή των φωτονίων (Malayeri et al., 2019). Σε χαμηλό εύρος έντασης της ακτινοβολίας (0-20 mW/cm²) η χημική αντίδραση υπερτερεί του ρυθμού επανασύνδεσης των ζευγών e⁻_{CB} και h⁺_{VB}, καθιστώντας την τελευταία, σε αυτό το επίπεδο, αμελητέα. Για εντάσεις περίπου 25 mW/cm² και λόγω του γεγονότος ότι η επανασύνδεση ανταγωνίζεται του διαχωρισμού του φωτοεπαγωγικού ζεύγους, ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης του φωτός. Τέλος, για μεγαλύτερες τιμές έντασης ακτινοβολίας, ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης παραμένει αμετάβλητος, καθώς ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται μόνο από τη μεταφορά μάζας και την παρουσία πλήρως κορεσμένων στερεών στην επιφάνεια του καταλύτη (Ahmad et al., 2016; Huang et al., 2016b; Malayeri et al., 2019).

Οι Tsoukleris et al. (2007) πραγματοποίησαν μία σειρά από πειράματα, για να μελετήσουν την επίδραση της έντασης της υπεριώδους ακτινοβολίας στη φωτοκαταλυτική απόδοση, τα αποτελέσματα των οποίων αποδεικνύουν με σαφή τρόπο ότι η χαμηλότερη απόδοση οφείλεται στη σημαντικά χαμηλότερη ένταση του φωτός που παρέχεται από τον λαμπτήρα. Ο Khan (2021), από την άλλη πλευρά, αναφέρει ότι η υπερβολική ένταση του φωτός έχει ως αποτέλεσμα τον επανασυνδυασμό του επαγωγικού ζεύγους e⁻h⁺, με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Οι Salgado et al. (2019) επιβεβαιώνουν το παραπάνω εύρημα, αναφέροντας την εργασία των Ching et al. (2004), όπου αξιολογήθηκε η επίδραση της ακτινοβολίας έντασης 0-1,56 mW/cm² στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φορμαλδεΐδης. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν αύξηση του ρυθμού αποδόμησης, καθώς η ακτινοβολία αυξανόταν μέχρι την τιμή 1,0 mW/cm², αλλά δεν παρατηρήθηκε καμία περαιτέρω αύξηση από την τιμή αυτή μέχρι τα 1,56 mW/cm². Οι Motamedi et al. (2022) αναφέρουν μελέτες περιπτώσεων όπου παρατηρείται αύξηση του ρυθμού φωτοκατάλυσης με αύξηση της έντασης του φωτός, όπως η αποικοδόμηση της ισοπροπανόλης από νανοσωλήνα TiO₂ που αυξήθηκε και έφτασε το 56%, όταν η ένταση του φωτός αυξήθηκε από 0 έως 3 mW/cm². Οι Silva et al. (2007) χρησιμοποίησαν δύο λαμπτήρες 400 W και 250 W όπου η αποδόμηση των πολυφαινολών βρέθηκε 96% έναντι 94% αλλά σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα (60 αντί 90 λεπτών). Στην εργασία τους οι Lee et al. (2016) αποδεικνύουν την πλήρη αποικοδόμηση της φαινόλης με αύξηση της έντασης του φωτός κατά 1,5 φορές.

Οι Mamaghani et al. (2018) ανέδειξαν και τον παράγοντα «φύση του ρύπου», όπου κατά τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης δύο οργανικών ρύπων, του τολουολίου και της βουτανόνης, σε συνθήκες ακτινοβολίας 1,25-5 W/m², βρέθηκε ότι η εξάρτηση του ρυθμού φωτοοξείδωσης των οργανικών ρύπων από την ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας μειώνεται με τη μείωση έντασης του φωτός, ωστόσο σε διαφορετικό βαθμό ανάλογα με τον ρύπο. Κατά τη μείωση της έντασης του φωτός, το τολουόλιο παρουσίασε μικρότερες αποδόσεις, γεγονός που αποδίδεται στην απαίτηση περισσότερου οξυγόνου ή ριζών OH[·] για την πλήρη ανοργανοποίηση.

3.3.2. ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΡΥΠΟΥ

Σύμφωνα με την εξίσωση του Arrhenius, η φωτοκαταλυτική αντίδραση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, που σημαίνει ότι η απόδοσή της εξαρτάται από τη συγκέντρωση των χημικών μέσων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση, αναδεικνύοντας με αυτόν τον τρόπο τη συγκέντρωση ως έναν πολύ σημαντικό παράγοντα (Malayeri et al., 2019). Αναμένεται, λοιπόν, αύξηση της απόδοσης με την αύξηση της συγκέντρωσης των ρύπων, όπως στην εργασία των Rodriguez et al. (2016) όπου η ποσότητα του NO που οξειδώνεται αυξήθηκε γραμμικά με την αρχική συγκέντρωση NO. Ωστόσο, η εργασία των Ahmad et al. (2016) έδειξε ότι υψηλές συγκεντρώσεις, πέρα από το βέλτιστο εύρος, επιδρούν αντιστρόφως ανάλογα στη φωτοκαταλυτική απόδοση. Γενικά, σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου παρατηρείται ότι τα ποσοστά προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη είναι χαμηλά και η κάλυψη της επιφάνειας ελλιπής. Σε αυτή την περίπτωση, η απομάκρυνση των ρύπων πραγματοποιείται πιο εύκολα, οδηγώντας σε καλύτερες φωτοκαταλυτικές αποδόσεις. Καθώς η συγκέντρωση των ρύπων αυξάνεται σταδιακά, τα μόρια του ρύπου καλύπτουν ολοένα και περισσότερο την επιφάνεια του καταλύτη και ο ρυθμός φωτοκατάλυσης καθίσταται μεγαλύτερος, με αποτέλεσμα υψηλότερες τιμές φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Ωστόσο, καθώς η αρχική συγκέντρωση συνεχίζει να αυξάνεται, ο αυξημένος αριθμός μορίων του ρύπου στο σύστημα μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερο αριθμό προσροφούμενων μορίων στην επιφάνεια του καταλύτη, αυξάνοντας και τις θέσεις που καταλαμβάνουν τα ενδιάμεσα προϊόντα και παραπροϊόντα. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα την έξοδο από τον αντιδραστήρα περισσότερων μη αντιδρώντων μορίων του αέριου ρύπου, οδηγώντας έτσι στη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης (Ahmad et al. 2016; Shayegan et al., 2018; Malayeri et al., 2019). Ομοίως, οι Sleiman et al. (2009) παρατήρησαν ότι, σε ένα εύρος συγκέντρωσης τολουολίου της τάξης των ppm, η φωτοκαταλυτική αντίδραση δεν περιορίζεται από τον ανταγωνισμό της προσρόφησης μεταξύ των μορίων του τολουολίου και των παραπροϊόντων. Από την άλλη πλευρά, όταν η συγκέντρωση του ρύπου βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις, της τάξης των ppm, εμφανίζονται φαινόμενα ανταγωνισμού της προσρόφησης και του κορεσμού στην επιφάνεια του καταλύτη, που οδηγούν σε επιβράδυνση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Στην εργασία τους οι Mo et al. (2009) υποστηρίζουν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του τολουολίου ήταν αντιστρόφως ανάλογη της απόδοσης απομάκρυνσης. Απέδωσαν αυτή τη μείωση στον μικρότερο διαθέσιμο αριθμό προσροφούμενων ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι Demeestere et al. (2007) εκτιμούν ότι αυτό συμβαίνει, επειδή ο καταλύτης απενεργοποιείται, αφού παρεμποδίζεται από τις ισχυρά συνδεδεμένες, λιγότερο δραστικές, μερικές οξειδωμένες θέσεις.

Σε γενικές γραμμές, οι μελέτες υπογραμμίζουν ότι σημαντικό ρόλο παίζει το είδος του ρύπου και οι συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ενώ ταυτόχρονα υποστηρίζεται και η ύπαρξη μίας βέλτιστης τιμής της συγκέντρωσης του ρύπου στην οποία ο ρυθμός της αντίδρασης λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του, όταν οι υπόλοιπες συνθήκες παραμένουν σταθερές. Ο υψηλότερος ρυθμός φωτοκατάλυσης του τολουολίου σε σχέση με αυτόν που παρατηρείται για τη μεθυλαιθυλοκετόνη (MEK) σε χαμηλές τιμές συγκέντρωσης των δυο ρύπων οφείλεται στην καλύτερη αλληλεπίδραση του πρώτου με τις ενδιάμεσες ρίζες OH[·], η οποία οδηγεί σε υψηλότερη απόδοση απομάκρυνσης (Mamaghani et al., 2018). Γραμμική εξάρτηση του ρυθμού ροής από την αρχική συγκέντρωση του ρύπου παρατήρησαν οι Strini et al. (2005) κατά την αποικοδόμηση μίγματος βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου και ο-ξυλολίου (BTEX) σε συγκεντρώσεις ρύπων μεταξύ 20-400 mg m⁻³ και σε συνθήκες εργαστηρίου (θερμοκρασία 23 °C και σχετική υγρασία 50%).

Επισημαίνεται ότι η συγκέντρωση του ρύπου που βρίσκεται στην επιφάνεια του καταλύτη διαφέρει από τη συγκέντρωση εισόδου. Η δυσκολία, όμως, της παρακολούθησης της επιφανειακής συγκέντρωσης οδήγησε τους ερευνητές να χρησιμοποιούν τη συγκέντρωση του ρύπου στην είσοδο, αναγνωρίζοντας τα δυνητικά σφάλματα που θα προκύψουν κατά τους υπολογισμούς των κινητικών παραμέτρων (Huang et al., 2016b).

3.3.3 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΙ ΥΓΡΑΣΙΑ

Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τον ρυθμό φωτοαποικοδόμησης, με βάση έναν σημαντικό αριθμό μελετών, είναι η θερμοκρασία, αφού η χαμηλή θερμοκρασία ευνοεί τις διαδικασίες προσρόφησης, μειώνοντας τον ρυθμό διάχυσης των μορίων και συνεπώς τον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης. Σύμφωνα με τους Huang et al. (2017) οι οποίοι μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική οξειδωσης της φορμαλδεΐδης σε εύρος θερμοκρασιών 30 °C - 60 °C, ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι υψηλότερος στους 60 °C από ό,τι στους 30 °C (Zhao et al., 2022). Στα ίδια συμπεράσματα οδηγήθηκαν και οι Lettieri et al. (2019) που έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική ικανότητα περιορίζεται στους 0 °C, ενώ αυξάνεται στους 40 °C (Lettieri et al., 2019). Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι με υψηλότερη θερμοκρασία παρέχεται ικανοποιητική ενέργεια ενεργοποίησης για αποτελεσματικές μοριακές συγκρούσεις (Malayeri et al., 2019). Ωστόσο, κατά τους Mamaghani et al. (2017), όταν η θερμοκρασία υπερβεί τους 80 °C, παρατηρείται επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, με συνέπεια τη μειωμένη προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη και άρα τη μειωμένη απόδοση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Σε παρόμοια συμπεράσματα οδηγήθηκαν και οι Belver et al. (2003) οι οποίοι μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική οξειδωση του τολουολίου σε εύρος θερμοκρασιών 70 °C - 139 °C και η οποία ήταν ελαφρά επιζήμια για τον φωτοκαταλύτη Pd/TiO₂ κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι ερευνητές απέδωσαν τα παραπάνω στη μείωση της φωτοδραστικότητας του καταλύτη Pd/TiO₂ και στον μικρότερο αριθμό ριζών υδροξυλίου που ανιχνεύτηκαν στην επιφάνεια, φαινόμενο το οποίο οφείλεται στη σημαντική απώλεια των προσροφημένων μορίων νερού λόγω αύξησης της θερμοκρασίας.

Πέραν της θερμοκρασίας, η υγρασία είναι, επίσης, μία από τις σημαντικότερες μεταβλητές κατά τη μελέτη των φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Διαδραματίζει έναν αμφίδρομο ρόλο, έχοντας πολύπλοκη επίδραση στην πορεία της διεργασίας και στη φωτοκαταλυτική απόδοση. Η μεγάλη σημασία της επίδρασής της στα φωτοκαταλυτικά συστήματα αποδίδεται στο γεγονός ότι, ως πολικό μόριο, παρέχει ρίζες υδροξυλίου οι οποίες, μέσω δεσμών υδρογόνου, ευνοούν την προσρόφηση πιο υδρόφιλων μορίων των ρύπων που βρίσκονται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, μέσω δεσμών υδρογόνου. Αυτές οι διαδικασίες είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, καθώς, επίσης, και για την αναγέννηση και διατήρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του καταλύτη για μεγάλο χρονικό διάστημα (Zhao et al., 2022).

Σε γενικές γραμμές και για ορισμένους ρύπους, η επίδραση της υγρασίας στον ρυθμό της αντίδρασης αποικοδόμησης και στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας φαίνεται να εξαρτάται από τη συνολική περιεκτικότητα νερού στο σύστημα. Πιο συγκεκριμένα, ενώ η παρουσία υγρασίας μπορεί να οδηγήσει στην ανοργανοποίηση των ρύπων, με αύξηση της υγρασίας τα μόρια του νερού αρχίζουν να καταλαμβάνουν όλο και περισσότερες ενεργές θέσεις του καταλύτη, επιφέροντας τελικά μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας (Malayeri et al., 2019; Zhao et al., 2022). Ως εκ τούτου, η εύρεση της κατάλληλης τιμής σχετικής υγρασίας που θα λειτουργήσει το φωτοκαταλυτικό σύστημα είναι ένα κρίσιμο βήμα για την επιτυχημένη πορεία της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης (Jaisson et al., 2023). Τα τελευταία χρόνια, έχει δοθεί έμφαση στη μελέτη του τρόπου με τον οποίο η υγρασία επηρεάζει την απομάκρυνση ρύπων με διάφορους φωτοκαταλύτες. Στην εργασία τους οι Rodriguez et al. (2016), μελετώντας τη φωτοκαταλυτική οξειδωση των NO_x σε μία σειρά πειραμάτων που πραγματοποίησαν με διαφορετικά ποσοστά υγρασίας (25%, 40% και 65%), παρατήρησαν μία μικρή τάση μείωσης του ποσοστού αποικοδόμησης με την αύξηση της υγρασίας. Κατά τους συγγραφείς, η μείωση αυτή οφείλεται στην ανταγωνιστική σχέση που αναπτύσσεται μεταξύ του νερού και του ρύπου για τα κέντρα προσρόφησης του καταλύτη. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του νερού, τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα να καταλάβει αυτά τα κέντρα, με αποτέλεσμα τη μη ικανοποιητική οξειδωση του ρύπου. Όσον αφορά στην υγρασία του αέρα, η τροποποίηση του ναοκαταλύτη μπορεί να μειώσει τον βαθμό ανταγωνισμού μεταξύ των μορίων του νερού και των VOCs. Για παράδειγμα, το ντοπαρισμένο TiO₂ έχει υψηλότερη καταλυτική

απόδοση από το μη ντοπαρισμένο, λόγω της ύπαρξης περισσότερων οξειδωτικών (Zhao et al., 2022). Φαινόμενα αναστολής της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης σε υψηλή υγρασία παρατήρησαν, επίσης, οι Demeestere et al. (2008) και οι Sleiman et al. (2009), που απέδωσαν την απομάκρυνση του τολουολίου εν μέρει στα φαινόμενα ανταγωνισμού προσρόφησης μεταξύ των μορίων του νερού και της συγκέντρωσης του ρύπου για τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι συγγραφείς συμπερασματικά αναφέρουν ότι η υψηλή υδροφιλία του καταλύτη οδηγεί σε μεγαλύτερη κάλυψη της επιφάνειας από μόρια νερού και χαμηλότερο ρυθμό προσρόφησης μορίων ρύπων, φαινόμενο που με τη σειρά του οδηγεί σε χαμηλότερο ρυθμό αντίδρασης και συνεπώς χαμηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση. Τέλος, οι Martinez et al. (2011), σε μία σειρά δοκιμών που διεξήχθησαν για τη διερεύνηση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO με υπόστρωμα από κόνιαμα, παρατήρησαν ότι για συγκεντρώσεις ρύπων μεταξύ 400 και 1000 ppb η υγρασία δεν είχε σημαντική επίδραση, ενώ για υψηλότερα επίπεδα ρύπων (συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1500 ppb) ο ρυθμός αποικοδόμησης ελαττώθηκε με τη μείωση της υγρασίας. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι για χαμηλά επίπεδα υγρασίας η απουσία ριζών οξυγόνου δεν επέτρεπε τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας των Mamaghani et al. (2018), η απουσία υγρασίας από το σύστημα οδήγησε στην αναστολή της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του τολουολίου, λόγω της οξείδωσης των προσροφημένων μορίων νερού με τις φωτοπαραγόμενες θετικές οπές και της μη - αναγέννησης των ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια του καταλύτη.

Υπάρχουν, επίσης, και άλλες μελέτες που υποστηρίζουν ότι ο ρυθμός μετατροπής εξαρτάται τόσο από την υγρασία όσο και από τον τύπο του ρύπου. Οι Korologos et al. (2011) διερεύνησαν τις επιδράσεις του επιπέδου των υδρατμών στη φωτοοξείδωση του βενζολίου, του τολουολίου, του αιθυλοβενζολίου και του m-ξυλενίου (BTEX). Η επίδραση της προσθήκης νερού στη φωτοκαταλυτική διεργασία έδειξε ισχυρή εξάρτηση από τον τύπο του BTEX και την περιεκτικότητα σε υδρατμούς. Η αύξηση του χρόνου παραμονής είχε ως αποτέλεσμα σημαντική αύξηση της μετατροπής για κάθε ουσία. Επιπρόσθετα, η επιλογή του εύρους της σχετικής υγρασίας μπορεί να οδηγήσει σε επιλεκτική απορρόφηση των VOCs. Σύμφωνα με εργασία των Yu et al. (2006), η υδροφιλία του τολουολίου έναντι της φορμαλδεΐδης ήταν η αιτία ενίσχυσης της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του τολουολίου έναντι της φορμαλδεΐδης με αύξηση της RH (30-70%) (Jaison et al., 2023). Σχετικά με την επίδραση της σχετικής υγρασίας στον σχηματισμό παραπροϊόντων, δεν μπορεί να βγει κάποιο ασφαλές συμπέρασμα, λόγω της πολυπλοκότητας των παραπροϊόντων (Zhong & Haghghat, 2018). Σύμφωνα με τους ερευνητές, αν και θα ανέμενε κάποιος τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική απόδοση και των δύο ρύπων (ακεταλδεΐδης και φορμαλδεΐδης), τα ενδιάμεσα προϊόντα παρεμποδίζουν την περαιτέρω οξείδωση της ακεταλδεΐδης.

Συμπερασματικά και με βάση τις παραπάνω μελέτες, μπορεί να ειπωθεί ότι οι αλλαγές στη σχετική υγρασία μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας (Shayegan et al., 2018). Παρατηρήθηκε πως σε χαμηλές συγκεντρώσεις νερού, οι διεργασίες της προσρόφησης, εκρόφησης και κατανάλωσης μορίων νερού βρίσκονται σε ισορροπία, γεγονός που οδηγεί σε υψηλές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις (Mamaghani et al., 2018). Καθώς, όμως, περισσότερα μόρια νερού απορροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη, η ισορροπία διαταράσσεται, ενώ παρεμποδίζεται και η προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη, με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος. Αξίζει, επίσης, να σημειωθεί ότι οι παλαιότερες μελέτες είχαν επικεντρωθεί στο αποτέλεσμα της επίδρασης της σχετικής υγρασίας στον μηχανισμό αντίδρασης διαφόρων ρύπων, χωρίς να υπάρχει ενδελεχής έρευνα της επίδρασης της φύσης του καταλύτη (λ.χ. τιτανία ενισχυμένη με μέταλλα) επί της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας σε διάφορες τιμές σχετικής υγρασίας (Shayegan et al., 2018). Τέλος, διατάραξη στην ισορροπία προσρόφησης-κατανάλωσης φαίνεται να επιφέρει και η έκθεση του καταλύτη σε ξηρή ατμόσφαιρα, καθώς σε αυτή την περίπτωση ο σχηματισμός και η αναγέννηση των υδροξυλομάδων μειώνεται σημαντικά, εξαιτίας της δραματικής μείωσης των

προσροφημένων στην επιφάνεια μορίων νερού, φαινόμενο το οποίο πιθανώς να είναι και η αιτία της σταδιακής απενεργοποίησης του καταλύτη (Korologos et al., 2011).

3.4. ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Η απενεργοποίηση των φωτοκαταλυτών οδηγεί σε χαμηλές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις, γεγονός που μειώνει την αξία της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας (Chen et al., 2020). Η μικρή διάρκεια ζωής του φωτοκαταλύτη οδηγεί στη συχνή αλλαγή του, αυξάνοντας έτσι το κόστος, καθιστώντας δε την τεχνολογία αντικοινομική.

Σε γενικές γραμμές και σύμφωνα πάντα με τα αποτελέσματα σειράς μελετών, έχει παρατηρηθεί ότι η απόδοση του φωτοκαταλύτη μειώνεται με τον χρόνο, απαιτώντας συχνά την εφαρμογή ενεργειών για την απομάκρυνση των ενώσεων που συσσωρεύονται στην επιφάνειά του και την πλήρη ανάκτησή του (He et al., 2020). Η προσρόφηση ενδιάμεσων προϊόντων της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης στην επιφάνεια του καταλύτη, ο σχηματισμός παραπροϊόντων και η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων υποδεικνύονται από πολλές μελέτες ως οι συνηθέστερες αιτίες μερικής ή πλήρους αδρανοποίησης του καταλύτη (He et al., 2020). Στην πραγματικότητα, η απενεργοποίηση μπορεί να προκληθεί από την προσρόφηση των αντιδρώντων και τη συσσώρευση ισχυρά δεσμευμένων παραπροϊόντων της αντίδρασης στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, τα οποία μπλοκάρουν τα ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη, καθιστώντας αδύνατη έτσι την προσρόφηση νέων μορίων του ρύπου (Chen et al., 2020). Τα παραπροϊόντα αυτά φαίνεται να σχηματίζονται στην επιφάνεια των καταλυτών κατά την οξείδωση των ρύπων, με πολλά από αυτά να αλληλοεπιδρούν ισχυρότερα με τον καταλύτη από ό,τι με τα αρχικά μόρια του αντιδρώντος. Η εναπόθεση αυτών των ενδιάμεσων προϊόντων στην επιφάνεια του καταλύτη εμποδίζει τα φωτόνια και αποτρέπει την ενεργό μεταφορά του O_2 και άλλων αντιδραστικών ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη (Jaison et al., 2023). Οι Thevenet et al. (2014), κατά την φωτοκαταλυτική οξείδωση του ακετυλενίου, χρησιμοποίησαν μία υγρής φάσης τεχνική όξινης εκχύλισης και εντόπισαν ότι η φορμαλδεΐδη, το μυρμηκικό οξύ και το οξαλικό οξύ συσσωρεύθηκαν στην επιφάνεια του καταλύτη TiO_2 . Η μείωση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας αποδόθηκε στη συσσώρευση των καρβοξυλικών οξέων στην επιφάνεια του καταλύτη, αφού κατέλαβαν τις ενεργές θέσεις, οδηγώντας τελικά στην απενεργοποίηση του καταλύτη.

Παράγοντες που επιδρούν στη μείωση της δραστηριότητας του καταλύτη είναι οι ιδιότητες του καταλύτη, το είδος και ο αριθμός των ρύπων, καθώς και οι παράμετροι λειτουργίας, όπως το μήκος κύματος, η ένταση της ακτινοβολίας και τα επίπεδα σχετικής υγρασίας (Zhong & Haghghat, 2015; He et al., 2020). Οι Einaga et al. (2002) έδειξαν ότι η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των VOCs μειώνεται μετά από 2 ώρες ακτινοβολίας στο 9%, 9%, 57% και 28% για το τολουόλιο, το βενζόλιο, το κυκλοεξένιο και το κυκλοεξάνιο, αντίστοιχα. Ένα παρόμοιο φαινόμενο παρατηρήθηκε κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της NH_3 , όπου η φωτοκαταλυτική απόδοση ελαττώθηκε λόγω της συσσώρευσης νιτρικών αλάτων στην επιφάνεια του καταλύτη (Kolinko & Kozlov, 2009). Σύμφωνα με τους Taranto et al. (2009), ο ρυθμός απομάκρυνσης της μεθανόλης μειώθηκε σε μεγάλο βαθμό πάνω σε καταλύτη P25 ακινητοποιημένο σε ίνες κυτταρίνης σε υψηλή ακτινοβολία (108 Wm^{-2}). Η λύση που πρότειναν οι ερευνητές ήταν να μειωθεί η ακτινοβολία, ώστε να μην προκαλέσει απενεργοποίηση της τιτανίας, με δεδομένο ότι η κυτταρίνη περιορίζει τη φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα σε υψηλή ακτινοβολία.

Οι πτητικές αρωματικές ενώσεις θεωρούνται οι πιο συνηθισμένοι ρύποι που οδηγούν στην απενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη και ειδικότερα όταν συνυπάρχει σημαντικός αριθμός ποικίλων VOCs. Ο τρόπος που προσροφάται ο δακτύλιος στην επιφάνεια του καταλύτη θεωρείται η κύρια αιτία που οδηγεί στην απενεργοποίηση του καταλύτη (Thevenet et al., 2014). Οι μοριακές και στερεοχημικές δομές των ενώσεων

παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και μάλιστα όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ατόμων C στην ανθρακική αλυσίδα τόσο καλύτερη είναι, που σημαίνει ότι το είδος των λειτουργικών μονάδων στα VOCs πιθανώς να επηρεάζει το φαινόμενο της απενεργοποίησης του καταλύτη (Boulamanti & Philipporoulos, 2009).

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την πιθανή απενεργοποίηση του καταλύτη είναι η παρουσία και το είδος ετεροατόμων, όπως το Si, το N και το S (Peral & Ollis, 1997). Κατά τη διερεύνηση της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς και απενεργοποίησης του καταλύτη TiO₂ έναντι των VOCs n-προπυλαλδεΐδη, n-προπανόλη, n-προπυλαμίνη, n-προπανοθειόλη και n-χλωροπροπάνιο, βρέθηκε ότι, αν και οι ενώσεις έχουν τον ίδιο αριθμό άνθρακα, αυτές που περιείχαν ετεροάτομα παρουσίασαν τη μικρότερη απενεργοποίηση του καταλύτη TiO₂. Ωστόσο, η εναπόθεση ανθρακούχων υπολειμμάτων, αμμωνίας και θεικών αλάτων που προέρχονταν από τις ετερομάδες προκάλεσαν σημαντική αδρανοποίηση του καταλύτη (He et al., 2020).

Η φύση και τα χαρακτηριστικά ενός απενεργοποιημένου φωτοκαταλύτη συχνά διαφέρουν από αυτά ενός «φρέσκου» καταλύτη (Jaison et al., 2023). Για παράδειγμα, όταν ένας καταλύτης TiO₂ αδρανοποιείται κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, η κύρια αλλαγή είναι ότι το χρώμα του μετατρέπεται από λευκό σε ανοιχτόχρωμο κίτρινο ή καφέ (Einaga et al., 2002). Οι Cao et al. (2000), μελετώντας τη φωτοκαταλυτική οξειδωση του τολουολίου σε διάφορες συγκεντρώσεις ρύπου, παρατήρησαν τη σταδιακή χρωματική μετατροπή των καταλυτών από λευκό σε ωχροκίτρινο, ενώ ταυτόχρονα με την αλλαγή χρώματος συνέβαινε και απενεργοποίηση του καταλύτη.

Η μελέτη των Chen et al. (2020) εξέτασε τα αίτια της συσσώρευσης ενδιάμεσων προϊόντων στην επιφάνεια του καταλύτη TiO₂ (P25) κατά τη φωτοκαταλυτική οξειδωση VOCs. Παράλληλα, οι ερευνητές χρησιμοποίησαν τον καταλύτη β-Ga₂O₃, ο οποίος χαρακτηρίζεται από ισχυρή ικανότητα προσρόφησης αντιδρώντων και διάνωσης του αρωματικού δακτυλίου των ενδιάμεσων προϊόντων, με σκοπό την αποτροπή της απενεργοποίησης του καταλύτη και την πλήρη οξειδωση των VOCs. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η βενζαλδεΐδη που παράγεται στα ενδιάμεσα στάδια και η μετατροπή της σε βενζοϊκό οξύ καταλαμβάνει τα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του καταλύτη, μειώνοντας έτσι την προσρόφηση του τολουολίου. Από την άλλη πλευρά, ο β-Ga₂O₃ κατάφερε και ενεργοποίησε τα ενδιάμεσα προϊόντα, ενισχύοντας το άνοιγμα του δακτυλίου μέσω των ριζών υδροξυλίου, οδηγώντας στον σχηματισμό CO₂ και H₂O (Chen et al., 2020). Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξε και η εργασία των Sun et al. (2012) κατά τη φωτοκαταλυτική οξειδωση του αέριου τολουολίου με καταλύτη τιτανίας ενισχυμένο με Fe. Πιο συγκεκριμένα, η συσσώρευση των ενδιάμεσων προϊόντων (βενζαλδεΐδη και βενζοϊκό οξύ) οδήγησε στην απενεργοποίηση του Fe/TiO₂ εξαιτίας της κατάληψης των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη, καθιστώντας έτσι δύσκολη την προσρόφηση του αέριου τολουολίου (Sun et al., 2012).

Πέραν του σχηματισμού και της εναπόθεσης προϊόντων της αντίδρασης στην επιφάνεια του καταλύτη, ο φωτο-πολυμερισμός των χημικών ενώσεων αποτελεί άλλη μία αιτία απενεργοποίησής του. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αδρανοποίησης λόγω φωτο-πολυμερισμού αποτελεί η περίπτωση των BTEX (Korologos et al., 2011).

Για την εξεύρεση λύσεων σε αυτό το πολύ σημαντικό ζήτημα, απαιτείται διερεύνηση των αιτιών της απενεργοποίησης του καταλύτη. Αυτό πιθανώς να είναι το κλειδί, ώστε να αναπτυχθούν αποτελεσματικές στρατηγικές που θα οδηγήσουν στον σχεδιασμό σταθερών φωτοκαταλυτικών συστημάτων (Chen et al., 2020).

Για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων προϊόντων που έχουν προσροφηθεί στις ενεργές θέσεις του καταλύτη έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές, με κύριο σκοπό την ανάκτηση της δραστηρότητάς του. Ανάμεσα στις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές αναγέννησης του καταλύτη είναι η θερμική κατεργασία του σε υψηλές θερμοκρασίες (Cao et al., 2000; Sun et al., 2012), η ακτινοβολήσή του (Korologos et al., 2011), η έκθεσή του σε ξηρό ή υγροποιημένο ρεύμα αέρα (Thevenet et al., 2014) και τέλος η κατεργασία της επιφάνειάς του με χρήση υγροποιημένου ρεύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου σε συνδυασμό με υπεριώδη ακτινοβολία

(Miranda-Garcia et al., 2014). Η επιλογή της μεθόδου και το χρονικό διάστημα που θα εφαρμοστεί εξαρτώνται από τη φύση του ενεργού ρύπου και την επιλογή του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Συχνά, αυτές οι τεχνικές είναι σε θέση να αποκαταστήσουν πλήρως τη δραστηριότητα του καταλύτη. Υπάρχουν, όμως, και περιπτώσεις που παρατηρείται περαιτέρω μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του υλικού, παρά τη χρήση συνδυασμού των παραπάνω μεθόδων. Μία τέτοια περίπτωση είναι η πλήρωση (*Fouling*) των πόρων του καταλύτη από σωματιδιακά υλικά (*particle materials*) που οδηγεί σε απενεργοποίηση του καταλύτη (Zhong & Haghghat, 2015). Σε αυτή την περίπτωση, η αναγέννηση του καταλύτη αποδεικνύεται σχεδόν αδύνατη, οδηγώντας σε μόνιμη δηλητηρίαση και απώλεια της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητάς του.

Σε πολλές περιπτώσεις όπου ο καταλύτης δεν είναι δυνατό να αναγεννηθεί, η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί στη σύνθεση νέων φωτοκαταλυτικών υλικών. Οι συζευγμένοι φωτοκαταλύτες αποτελούν μία καλή εναλλακτική, αφού αποτελούν συστήματα υψηλής φωτοκαταλυτικής απόδοσης, γεγονός που αποδίδεται στη χαμηλή συσσώρευση των προσροφημένων ενδιάμεσων προϊόντων. Επιπλέον, οι, λόγω της ανοικτής δομής τους, οι νανοσωλήνες TiO_2 (TNT) συνιστούν ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την κατασκευή φωτοκαταλύτη ανθεκτικού στην απενεργοποίηση (Tsang et al., 2019; Jaison et al., 2023).

3.5. ΝΕΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΕΥΡΕΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

Όπως ήδη αναφέρθηκε και στις παραπάνω ενότητες, οι ερευνητές εστιάζουν στους παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των φωτοκαταλυτών, συμπεριλαμβανομένων των επιφανειακών και μορφολογικών τους χαρακτηριστικών, ώστε να βελτιώσουν τη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Συνεπώς, η βελτίωση της απόδοσης με την προσαρμογή αυτών των παραγόντων παραμένει στο επίκεντρο της έρευνας για τη φωτοκατάλυση, ενώ, στο πλαίσιο της ανάπτυξης νέων υλικών, μελετώνται και άλλοι ημιαγωγοί πλην του TiO_2 αλλά και τροποποιήσεις στη δομική διαστασιολόγηση (μηδενικές, μονοδιάστατες, δισδιάστατες και τρισδιάστατες δομές) (Nakata et al., 2012).

Παρακάτω περιγράφονται κάποιες κατηγορίες καινοτόμων φωτοκαταλυτικών υλικών που αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη λύση για τη φωτοκαταλυτική τεχνολογία. Ωστόσο, εξακολουθεί να είναι απαραίτητος ο σχεδιασμός νέων και αποτελεσματικών φωτοκαταλυτικών συστημάτων για τις απαιτήσεις των μελλοντικών περιβαλλοντικών και ενεργειακών τεχνολογιών (Wang et al., 2014).

3.5.1. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟ

Ένας από τους πολλά υποσχόμενους καταλύτες με δυναμική ικανότητα στο ορατό φως είναι το οξειδίο του βολφραμίου (WO_3), λόγω του σχετικά μικρού ενεργειακού χάσματος (2,7-3,0 eV), των μη τοξικών ιδιοτήτων, της φυσικής/χημικής αντοχής του και της θερμικής του σταθερότητας (Ikram et al., 2021). Ωστόσο, κατά τους Balayeva et al. (2018), η μικρή επιφάνεια, η φωτοδιάβρωση, το υψηλό κόστος και η παρουσία ακατάλληλης δομής ζωνών για την αναγωγή του μοριακού οξυγόνου σε ρίζες οξυγόνου αποτελούν μειονεκτήματα καθόλου ευκαταφρόνητα. Με σκοπό να ξεπεραστούν αυτοί οι περιορισμοί και να ενισχυθεί η φωτοκαταλυτική ικανότητα του βολφραμίου, οι ερευνητές προχώρησαν στην παρασκευή νέων σύνθετων φωτοκαταλυτικών υλικών (Ikram et al., 2021). Η έρευνα έχει δείξει ότι η πρόσμιξη του WO_3 με μέταλλα, μη μέταλλα και σύνθετα υλικά προσδίδει μικρότερο ενεργειακό χάσμα, διευκολύνοντας έτσι τον διαχωρισμό των φορτίων, ενώ ο ρυθμός επανασύνδεσης μειώνεται, λόγω της παγίδευσης ηλεκτρονίων από κρυσταλλικές ατέλειες, ενισχύοντας τελικά τη φωτοκαταλυτική απόδοση (Ikram et al., 2021). Οι Arai et al. (2008) διερεύνησαν τη φωτοαποδόμηση της ακεταλδεΐδης σε καταλύτες WO_3 με διάφορες προσμίξεις (Cu , Ru , Rh , Pd , Ag , Ir , Pt , Au , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO , ZnO , PdO , Ag_2O και RuO_2) (2% κ.β) υπό ορατή ακτινοβολία. Σχεδόν πλήρης αποικοδόμηση (~99%) παρατηρήθηκε, όταν ο καταλύτης βολφραμίου περιείχε προσμίξεις Pt , Pd ή Cu (Arai et al., 2008). Οι De Puccio et

al. (2016) ανέφεραν ότι, υπό ορατό φως, η προσθήκη Au ενίσχυσε τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του WO_3 για την αποδόμηση της μεθανόλης. Εξαιρετικές επιδόσεις έδειξαν και τα νανόφυλλα βολφραμίου κατά τη φωτοκαταλυτική ανοργανοποίηση της φαινόλης υπό ορατό φως. Μορφολογικά χαρακτηριστικά όπως η μονοκρυσταλλική δομή τους διευκόλυνε τη μεταφορά των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου από τον όγκο στην επιφάνεια των νανοφύλλων WO_3 μέσω των εσωτερικών διαύλων (Yu et al., 2022).

Τέλος, έχουν χρησιμοποιηθεί και πιο σύνθετα συστήματα, όπως τα νανοσυσσωματώματα $Fe(III)$ (*nanoclusters*) στο WO_3/TiO_2 για τη διάσπαση NO και ακεταλδεΐδης υπό υπεριώδες και ορατό φως (Balayeva et al., 2018). Σε αυτό το νέο φωτοκαταλυτικό σύστημα, το WO_3 λειτούργησε ως μία δεξαμενή ηλεκτρονίων, μεταφέροντας τα διεγερμένα ηλεκτρόνια στα νανοσυσσωματώματα $Fe(III)$ που έχουν εμβολιαστεί στην επιφάνεια του καταλύτη, με τα τελευταία να ενδέχεται να καταστέλλουν σημαντικά τον επανασυνδυασμό. Συμπερασματικά, το νέο υλικό οδήγησε σε βελτίωση των αποδόσεων τόσο στο υπεριώδες όσο και στο ορατό φως. Πιο συγκεκριμένα, με ακτινοβολία στο υπεριώδες, ο εμβολιασμός νανοσυσσωματωμάτων $Fe(III)$ με συγκεντρώσεις 0,1 wt% και 0,3 wt% στην επιφάνεια του WO_3/TiO_2 έδωσε αποδόσεις 47% και μεγαλύτερες του 85% στη διάσπαση του NO και της ακεταλδεΐδης, αντίστοιχα. Υπό ακτινοβολία με ορατό φως, η μετατροπή της ακεταλδεΐδης (> 45%) ήταν υψηλότερη, όταν νανοσυσσωματώματα Fe 0,05 wt% εμβολιάστηκαν στην επιφάνεια 2,5 % WO_3/TiO_2 . Η φωτοχημική δραστηριότητα παρέμεινε σταθερή και μετά από τέσσερις κύκλους εμποτισμού με νανοσυσσωματώματα $Fe(III)$ (Balayeva et al., 2018).

Παρόμοια εξήγηση έδωσαν και οι Luévano-Hipólito et al. (2014) για την ενισχυμένη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του NO σε δείγματα σκυροδέματος, γυαλιού και υλικού τοιχοστρωσίας. Το θετικότερο δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του βολφραμίου επιτρέπει στα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια να μετακινηθούν στη ζώνη του, οδηγώντας σε αύξηση του χρόνου ζωής των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και των οπών και, κατά συνέπεια, σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης υπό το υπεριώδες. Από την άλλη πλευρά, η ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ορατό φως μπορεί να αποδοθεί στο μικρότερο μέγεθος των σωματιδίων του βολφραμίου, το οποίο επιτρέπει τη μεταφορά του φωτοεπαγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίων/οπών στην επιφάνεια της τιτανίας, όπου αντιδρά με το NO το οποίο είναι προσροφημένο στην επιφάνεια του TiO_2 (Luévano-Hipólito et al., 2014). Εκμεταλλευόμενοι τη μορφολογία του ZnO (υψηλό πορώδες) και την αποτελεσματική διασπορά των νανοσωματιδίων WO_3 μέσω μίας υβριδικής παρασκευής (CVD/RF), το σύστημα ZnO/WO_3 μπόρεσε να επιτύχει απομάκρυνση αερίου NO κατά 15% περισσότερο από το ZnO (Gasparotto et al., 2018).

3.5.2. Το ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ TCM-1

Για την αντιμετώπιση της ρύπανσης του αέρα των εσωτερικών χώρων, ο όμιλος TCM έχει εστιάσει τις μακροχρόνιες ερευνητικές του δραστηριότητες στην ανάπτυξη και τον σχεδιασμό καινοτόμων φωτοκαταλυτικών υλικών που ενεργοποιούνται παρουσία ορατής ακτινοβολίας. Τα τελευταία χρόνια, ο όμιλος TCM πραγματοποίησε με επιτυχία τη σύνθεση ενός καινοτόμου φωτοκαταλυτικού υλικού με την ονομασία TCM-1 που ενεργοποιείται με τη χρήση ορατού φωτός, κατάλληλου να ενσωματωθεί είτε σε επιφάνειες σκυροδέματος είτε ως επίστρωση (τοίχοι, δάπεδα) για εσωτερικές εφαρμογές ή/και για εξωτερικές χρήσεις (πεζοδρόμια, χώροι στάθμευσης κ.λπ.), συμβάλλοντας στη βελτίωση της ποιότητας του αέρα σε εσωτερικούς χώρους και αστικά περιβάλλοντα. Το φωτοκαταλυτικό υλικό, όταν αναμιγνύεται με ασβεστολιθικά ή τσιμεντοειδή υλικά, είναι κατάλληλο για την αποδόμηση ρύπων όπως φορμαλδεΐδη, ακεταλδεΐδη, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο και NO_x σε συνθήκες φωτισμού που μοιάζουν με αυτή των εσωτερικών χώρων.

Στην μελέτη των Maggos et al. (2019), το υλικό TCM-1 ενσωματώθηκε στη διαδικασία παραγωγής χρωμάτων, με σκοπό την εφαρμογή του χρώματος σε δομικές επιφάνειες και παρακολούθηση του κατά πόσο μπορεί να

βελτιώσει την αποδόμηση των ρύπων μέσω της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας στο ορατό φως. Τα αποτελέσματα της έρευνας περιγράφονται στο επόμενο κεφάλαιο. Στην παρούσα μελέτη, το TCM-1 συντέθηκε με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης με 0,1% μαγγάνιο. Ειδικότερα, καταβυθίστηκε σε υδατικό διάλυμα τιτανίου (IV) οξυθειικού ένυδρου και μαγγανίου με την προσθήκη αμμωνίας. Με διήθηση και τελική ξήρανση, παραλήφθηκε σκόνη TCM-1 η οποία προστέθηκε στο χρώμα μαζί με την τιτανία.

3.5.3. ΒΑΝΑΔΙΚΟ ΒΙΣΜΟΥΘΙΟ (BiVO_4)

Η πιο πρόσφατη έρευνα έχει αναδείξει το βαναδικό βισμούθιο (BiVO_4) ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές για την εξυγίανση του αέρα. Από τις τρεις κρυσταλλικές δομές που απαντώνται στο βαναδικό βισμούθιο (τετραγωνικό ζιρκόνιο - *tetragonal zircon*, τετραγωνικός σκελίτης - *tetragonal scheelite* και μονοκλινής σκελίτης - *monoclinic scheelite*, *m-BiVO}_4) η μονοκλινής φάση έχει τη μεγαλύτερη απόδοση, λόγω του μικρού ενεργειακού χάσματος ζώνης (2,34 eV), του χαμηλού κόστους και της υψηλής σταθερότητας (Hernández et al., 2016; Ren et al., 2017).*

Ωστόσο, ο χαμηλός ρυθμός κινητικότητας των φορέων φορτίου οδηγεί σε υψηλούς ρυθμούς επανασυνδυασμού ηλεκτρονίων-οπών, με αποτέλεσμα η ισχύς φωτοοξειδωσης να μην είναι αρκετή για την οξείδωση των ενδιάμεσων προϊόντων προς σχηματισμό των τελικών μορίων (Hernández et al., 2016; Guan et al., 2021). Στην προσπάθεια να υπερνικήσουν αυτά τα μειονεκτήματα, οι Song et al. (2021) προχώρησαν στον σχεδιασμό φωτοκαταλυτικών συστημάτων $\text{Bi/BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ για την αποικοδόμηση της φορμαλδεΐδης. Πράγματι, παρατηρήθηκε αποτελεσματικός διαχωρισμός του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών, αφού μέσω αυτού του διπλού συστήματος τα διεγερμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του BiVO_4 εξουδετερώθηκαν από τις οπές της ζώνης σθένους του C_3N_4 . Με αυτόν τον τρόπο, σημειώθηκαν εξαιρετικές αποδόσεις απομάκρυνσης φορμαλδεΐδης (περίπου 97% σε υπεριώδη φωτισμό και 49% στο ορατό).

Μία νέα μέθοδος συναρμολόγησης-συσσωμάτωσης για τη σύνθεση κβαντικών σωληνών μεσοδομής *m-BiVO}_4 με εξαιρετικά στενή διάμετρο 5 nm και πάχος εξαιρετικά λεπτού τοιχώματος έως 1 nm αναδεικνύει τη σημασία του μεγέθους των κόκκων στη φωτοκαταλυτική απόδοση. Οι μονοκλινικοί νανοσωλήνες BiVO_4 που προκύπτουν παρουσιάζουν εξαιρετικές διπλές αποκρίσεις στο ορατό φως και τη θερμοκρασία, αφού το εξαιρετικά μικρό μέγεθος των νανοσωληνών αυξάνει την επιφάνεια του BiVO_4 κατά έναν παράγοντα εξήντα φορές μεγαλύτερο από αυτόν του απλού BiVO_4 (Sun et al., 2010). Η βελτιωμένη απόδοση πιστεύεται ότι οφείλεται στον συνδυασμό χαμηλότερου ρυθμού επανασύνδεσης του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών, λόγω των μικρών αποστάσεων διάχυσης και της υψηλής πυκνότητας επιφανειακών ενεργών θέσεων, για να προσροφηθούν και να σχηματίσουν ελεύθερες ρίζες (Ren et al., 2017).*

Τη χρήση του φωτοκαταλύτη $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ και μάλιστα σε ένα ευρύ φάσμα (υπεριώδες - ορατό) για την απομάκρυνση του βενζολίου εξέτασαν οι Hu et al. (2011). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ενισχυμένος με BiVO_4 καταλύτης επιτάχυνε τον ρυθμό αποδόμησης του βενζολίου με εξαιρετικά υψηλά ποσοστά ανοργανοποίησης, περίπου 80% και 84%, στο ορατό και στο υπεριώδες, αντίστοιχα. Αν και ο μηχανισμός της αποδόμησης δεν είναι πλήρως γνωστός, εικάζεται ότι κατά την ακτινοβολήση πραγματοποιείται μετατόπιση του ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του BiVO_4 , αφήνοντας πίσω του μία οπή (h^+). Τα ηλεκτρόνια με τη σειρά τους δεσμεύουν το προσροφημένο οξυγόνο στην επιφάνεια του καταλύτη και το ανάγουν σε $\text{O}_2^{\cdot-}$, το οποίο οδηγεί στον σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου. Οι τελευταίες είναι υπεύθυνες για την αποδόμηση του βενζολίου (Hu et al., 2011).

Σε μία άλλη μελέτη, η αποτελεσματική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του συστήματος $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$ αποδόθηκε στη μειωμένη πιθανότητα επανασυνδυασμού του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών. Πιο συγκεκριμένα, η

φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της ακεταλδεΐδης με τον καταλύτη $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$ ήταν 8 φορές υψηλότερη από εκείνη του καταλύτη Bi_2WO_6 (Wang et al., 2014).

3.5.4 ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη τρισδιάστατα δομημένων νανοπορωδών υλικών ως ενίσχυση του TiO_2 και πιο συγκεκριμένα των περοβσκιτικών υλικών αποτελεί μία νέα εναλλακτική λύση. Οι περοβσκίτες έχουν τον γενικό τύπο ABO_3 , όπου τα A και B είναι δύο διαφορετικά κατιόντα και το O είναι ένα ανιόν (Yang et al., 2021). Στη δομή του περοβσκίτη, τα κατιόντα της θέσης B καθώς και τα ανιόντα είναι παρόμοια σε μέγεθος, ενώ τα κατιόντα της θέσης A είναι σχετικά μεγάλα σε σύγκριση με τα προηγούμενα ιόντα (Culbertson et al., 2020). Ο πιο γνωστός περοβσκίτης είναι το CaTiO_3 (CTO), ενώ άλλα υλικά που ανήκουν σε αυτή την ομάδα με πολλά υποσχόμενες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες είναι τα BaTiO_3 , LaFeO_3 και LaNiO_3 , με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον να συγκεντρώνει ο SrTiO_3 (STO) που βρίσκει εφαρμογή στην εξυγίανση του αέρα. Συγκρινόμενα, με την τιτανία τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μεγάλη φωτοκαταλυτική σταθερότητα και υψηλή απόδοση (Yang et al., 2021). Ειδικότερα, τα δείγματα STO παρουσιάζουν ακόμη καλύτερες επιδόσεις σε σχέση με δείγματα CTO. Στην εργασία των Yang et al. (2021), το ποσοστό απομάκρυνσης του αέριου τολουολίου στο STO βρέθηκε να είναι τετραπλάσιο σε σχέση με του CTO (20.0%). Κατά τους συγγραφείς, η υπεροχή του STO μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική δομή των CTO και STO (ορθορομβική και κυβική αντίστοιχα) η οποία συμβάλλει στον αποτελεσματικό διαχωρισμό των φορέων φορτίου και στην ενεργοποίηση των μορίων O_2 και H_2O , συμβάλλοντας στον σχηματισμό του βενζοϊκού οξέος, που βοηθά στη διάνοιξη του δακτυλίου (Yang et al., 2021). Τη φωτοκαταλυτική υπεροχή του SrTiO_3 (STO) επιβεβαιώνουν, επίσης, οι Jin et al. (2018) κατά την απομάκρυνση του NO , ενώ η προσθήκη του SrCO_3 βελτίωσε όχι μόνο τις ιδιότητες του καταλύτη, διευκολύνοντας έτσι την οξείδωση του NO , αλλά παράτεινε, επίσης, τον χρόνο ζωής του. Στη σταθερή δομή του $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ αποδίδεται η ενισχυμένη καταλυτική δραστηριότητα που παρατηρήθηκε κατά την απομάκρυνση του NO (Hailili et al., 2017).

3.5.5. ΓΡΑΦΕΝΙΟ/ΓΡΑΦΙΤΙΚΟ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΝΙΤΡΙΔΙΟ

Από το 2004 που ανακαλύφθηκε το γραφένιο μέχρι σήμερα, αυτό το δισδιάστατο υλικό έχει δώσει ελπιδοφόρα αποτελέσματα, αφού συνδυασμένο με διάφορους ημιαγωγούς (TiO_2 , ZnO , CdS) έχει επιδείξει εξαιρετική φωτοκαταλυτική απόδοση. Η υψηλή αγωγιμότητα και μηχανική αντοχή του, σε συνδυασμό με τη διεπιφάνεια που σχηματίζεται μεταξύ των φύλλων του γραφενίου και των νανοσωματιδίων του ημιαγωγού, η οποία πρακτικά ευνοεί την αποτελεσματική μεταφορά των ηλεκτρονίων, καθώς, επίσης, και η παροχή περισσότερων θέσεων για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, όπως και ο μειωμένος ρυθμός επανασύνδεσης του φωτοεπαγωγικού ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών, αποδίδουν στον καταλύτη αξιολύεστα χαρακτηριστικά (Wang et al., 2014; Trgalis et al., 2016; Padmanabhan et al., 2021). Επιπλέον, το υβριδικό αυτό σύστημα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργειακού χάσματος και τη μετατόπιση της απορρόφησης στην περιοχή του ορατού φωτός, επιτρέποντας τελικά την αξιοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων στο ορατό (Faraldos et al., 2017; Padmanabhan et al., 2021).

Ένα τέτοιου είδους σύστημα χρησιμοποίησαν οι Trgalis et al. (2016) για τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των ρύπων NO_x από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν δύο τύπους νανοςύνθετων φωτοκαταλυτών, ήτοι TiO_2/GO (καθαρό γράφενιο) και TiO_2/rGO , το καθένα με φορτίο γραφενίου 0,01-1%. Χρησιμοποιήθηκε η υδρόφιλη μη ιοντική επιφανειοδραστική ουσία Pluronic F127, προκειμένου να σταθεροποιηθεί το γραφένιο στο νερό και να επιτευχθεί ομοιογενής διασπορά με την πρόδρομη ουσία TiO_2 . Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ήταν 31-43% και 16-24% υψηλότερη σε σχέση με την καθαρή τιτανία, ενώ η μεταξύ τους διαφορά αποδόθηκε στον τύπο και τη φόρτιση του

γραφενίου. Διαπιστώθηκε, επίσης, χαμηλή παραγωγή NO_2 , γεγονός που καθιστά τα συγκεκριμένα φωτοκαταλυτικά συστήματα μία πολλά υποσχόμενη λύση για τη βελτίωση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα (Traralis et al., 2016). Η έρευνα των Nerrolian et al. (2015) κατάφερε να απομακρύνει τους ρύπους NO_x μέσα σε 50 λεπτά, χάρις στις εξαιρετικές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του TiO_2/GO (Fardalos et al., 2017). Πολύ ικανοποιητικές αποδόσεις έδωσε και η εργασία των Tobaldi et al. (2021), όπου η χρήση νανοφύλλων γραφενίου σε TiO_2 κατάφερε να διπλασιάσει τα ποσοστά απομάκρυνσης NO_x και βενζολίου. Κατά τους συγγραφείς, η ανάπτυξη τέτοιων φωτοκαταλυτικών συστημάτων αποτελεί πεδίο προς ανάπτυξη, αφού δεν υπάρχουν ακόμη πολλές έρευνες σχετικά με την εφαρμογή τους στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση αερίων ρύπων, σε αντίθεση με την εκτεταμένη μελέτη τους σε υδάτινα συστήματα (Tobaldi et al., 2021).

Από την άλλη πλευρά, εκτός των παραδοσιακών μεθόδων τροποποίησης των φωτοκαταλυτών, πρόσφατες μελέτες (Katsumata et al., 2013; Parailias et al., 2017; Sun et al., 2018; Wu et al., 2019) έχουν καταδείξει τη χρήση του γραφιτικού ανθρακικού νιτρίδιου ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) ως φωτοκαταλύτη ναοκλίμακας για τον καθαρισμό του αέρα. Είναι ένα μη μεταλλικό και πολυμερικό υλικό το οποίο χαρακτηρίζεται από μικρή τιμή ενεργειακού χάσματος (2,65eV) και αρνητική τιμή δυναμικού αναγωγής. Εξαιτίας αυτών των δύο χαρακτηριστικών του, παρουσιάζει υψηλή αναγωγική ισχύ και ικανότητα απορρόφησης στην ορατή περιοχή του φάσματος (έως 460 nm). Επιπρόσθετα, συγκεντρώνει όλα τα χαρακτηριστικά ενός ικανοποιητικού φωτοκαταλύτη, όπως χαμηλό κόστος, χημική σταθερότητα, μη τοξικότητα και αντίσταση στη φωτοδιάβρωση (Ikram et al., 2021). Ωστόσο, στο $g\text{-C}_3\text{N}_4$ η φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα είναι περιορισμένη, λόγω της μικρής επιφάνειας και της γρήγορης δυνατότητας επανασύνδεσης του ζεύγους φορτίων (Wu et al., 2019; Ikram et al., 2021; Rhimi et al., 2022), ενώ το χαμηλό δυναμικό της ζώνης σθένους δεν είναι ικανό για παραγωγή ενεργών υδροξυλικών ριζών (Jaison et al., 2023).

Για να μπορέσουν να υπερνικηθούν τα παραπάνω εμπόδια, διάφορες τεχνικές όπως τροποποίηση με ενίσχυση, αλλαγή στο σχήμα και το μέγεθος και ετεροσύνδεση εφαρμόστηκαν (Ikram et al., 2021). Οι Wu et al. (2019), με την τεχνική της πύρωσης, κατάφεραν να αυξήσουν την επιφάνεια του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ κατά 6,6 φορές (από 9,1 σε $60,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), επιβραδύνοντας τον ανασυνδυασμό του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών, βελτιώνοντας εν τέλει τη φωτοκαταλυτική οξειδωση του NO . Για να μπορέσουν να περιορίσουν τον υψηλό ρυθμό ανασυνδυασμού των φορέων φορτίου στη φωτοκαταλυτική οξειδωση των NO_x , οι Zhou et al. (2019) ενίσχυσαν το $g\text{-C}_3\text{N}_4$ με Sr σε πολλαπλές θέσεις, με ταυτόχρονη αντικατάσταση ατόμων N . Με αυτόν τον τρόπο, οι ερευνητές κατάφεραν να μειωθεί η δευτερογενής ρύπανση από NO_2 , αφού το ποσοστό μετατροπής ανήλθε στο 15,8% από 62,5% που ήταν αρχικά (Zhou et al., 2019).

Στο πλαίσιο διερεύνησης της εφαρμογής των φωτοκαταλυτικών συστημάτων στο ορατό φως, οι Katsumata et al. (2013) παρασκεύασαν τον σύνθετο καταλύτη $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ για την αξιολόγηση της φωτοαποικοδόμησης της ακεταλδεΐδης. Το ορατό φως διεγείρει τόσο το γραφιτικό ανθρακικό νιτρίδιο όσο και το WO_3 . Στη συνέχεια, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια του WO_3 με τις οπές του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ανασυνδυάζονται αποτελεσματικά. Οι ερευνητές επικεντρώθηκαν, επίσης, στο πόσο καθοριστική είναι η χρήση του WO_3 , αφού λόγω της καλής διασποράς του στην επιφάνεια του $g\text{-C}_3\text{N}_4$, το WO_3 διευκόλυνε την καλή μεταφορά και διαχωρισμό των φορέων φορτίου, ενισχύοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της CH_3CHO (Katsumata et al., 2013). Υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση του τολουολίου υπό ορατό φως επιτεύχθηκε παρουσία του συστήματος $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και BiVO_4 . Η εισαγωγή του BiVO_4 , μάλιστα, φάνηκε να ενισχύει σε σημαντικό βαθμό τη φωτοκαταλυτική απόδοση, αφού ο ρυθμός μετατροπής του τολουολίου ήταν 4,5 φορές μεγαλύτερος από εκείνον του καθαρού $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Sun et al., 2017).

3.5.6. ΥΒΡΙΔΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ-ADSORBENT HYBRID PHOTOCATALYSTS

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, στο πλαίσιο βελτίωσης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων, η ανάπτυξη μίας οικογένειας υβριδικών υλικών προσροφητικού-φωτοκαταλύτη, γνωστών με το ακρωνύμιο APHs (*Adsorbent Photocatalyst Hybrids*), προσφέρει μεγάλες δυνατότητες για την επεξεργασία των ρύπων (Jansson et al., 2021). Οι μελέτες των Jansson et al. (2021), Suarez et al. (2011) και Jansson et al. (2015); (2016); (2017) έχουν δείξει ότι τα υβριδικά φωτοκαταλυτικά υλικά είναι σε θέση να οδηγήσουν σε σημαντικές βελτιώσεις της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Οι ζεόλιθοι προτιμώνται, λόγω των εξαιρετικών δομικών χαρακτηριστικών τους, αφού είναι κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά άλατα με υψηλή επιφάνεια, υψηλό μικροπορώδες, υψηλή ικανότητα προσρόφησης, οξύτητα και εκλεκτικότητα σχήματος. Οι Jansson et al. (2015) επισημαίνουν ότι κατά τον σχεδιασμό του καταλύτη θα πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή στον τρόπο προετοιμασίας του, αφού ο αυτός έχει ισχυρή επίδραση στην κατανομή του ημιαγωγού στο προσροφητικό υλικό, που είναι παράγοντας πολύ κρίσιμος για τη μετέπειτα απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι για την ενσωμάτωση του TiO_2 , με τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες να είναι ο αρχικός υγρός εμποτισμός, η μηχανική ανάμιξη, η φυσική και χημική εναπόθεση, η ανταλλαγή ιόντων και η υδροθερμική ή διαλυτοθερμική τεχνική ή η μέθοδος πηκτής-λύματος (Hashimoto et al., 2001; Jansson et al., 2021).

Σε τέτοια υβριδικά συστήματα, τα προσροφημένα είδη μπορούν να αποικοδομηθούν από τον φωτοκαταλύτη είτε στη διεπιφάνεια είτε στον φωτοκαταλύτη, ενώ ο συνδυασμός των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του ημιαγωγού με τις ιδιότητες του προσροφητικού υλικού επιτρέπει σημαντικές βελτιώσεις στον ρυθμό αντίδρασης, στη σταθερότητα και στην αποτροπή σχηματισμού ανεπιθύμητων παραπροϊόντων, ευνοώντας έτσι την πλήρη ανοργανοποίηση των ρύπων (Suarez et al., 2011; Jansson et al., 2015; Wang et al., 2022). Επιπρόσθετα, η μεγάλη προσβάσιμη επιφάνεια του προσροφητικού υλικού θα μπορούσε να αποτελέσει το κατάλληλο υπόστρωμα για την ομοιόμορφη διασπορά του φωτοκαταλύτη και την αποτροπή δημιουργίας συσσωματωμάτων (Wang et al., 2022).

Στην εργασία τους οι Mo et al. (2009) παρασκεύασαν 12 υβριδικούς καταλύτες και διερεύνησαν το πώς επιδρούν αυτά τα συστήματα στην καταλυτική οξειδωση του τολουολίου. Το σύστημα που αποτελούνταν από SiO_2 /μορδενίτη/ TiO_2 είχε την καλύτερη απόδοση και μάλιστα βρέθηκε 1,33 φορές καλύτερο από την καθαρή τιτανία (Mo et al., 2009).

Άλλα προσροφητικά υλικά που μπορούν να αποτελέσουν ενδιαφέρουσα εναλλακτική για τους ζεόλιθους και τα πυριτικά αποτελούν οι ενεργοί άνθρακες. Όπως και οι ζεόλιθοι, ο ενεργός άνθρακας είναι από τα πιο διαδεδομένα προσροφητικά υλικά, λόγω της μεγάλης επιφάνειας, του υψηλού μικροπορώδους, της υψηλής ικανότητας προσρόφησης, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της επιλεκτικότητας σχήματος (Ania et al., 2020). Επιπλέον, οι οπτικές του ιδιότητες μπορούν να ευνοήσουν την απορρόφηση του φωτός σε ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος (Bandosz et al., 2020). Οι γραφίτιωμένοι μεσοπορώδεις άνθρακες (GMC) είναι πολλά υποσχόμενα υλικά για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών (Jansson et al., 2021).

Μία νέα οικογένεια ανθρακούχων υλικών με την ονομασία Starbons (ST), τα οποία παρουσιάζουν υψηλή επιφάνεια και υψηλό κλάσμα μεσοπόρων, έχει αναπτυχθεί πρόσφατα. Αυτά χρησιμοποιήσαν οι Jansson et al. (2021) για την απομάκρυνση της φορμαλδεΐδης. Με χρήση του υβριδικού συστήματος ST-800/ TiO_2 , οι ερευνητές κατάφεραν να απομακρύνουν πλήρως τη φορμαλδεΐδη, ενώ ο ρυθμός αποικοδόμησης βελτιώθηκε κατά 15% σε σχέση με τον ημιαγωγό αναφοράς (Jansson et al., 2021).

Τέλος, αυτό που πρέπει να τονιστεί για τις μελέτες που πραγματοποιούνται με αυτού του είδους τα σύνθετα υλικά είναι ότι είναι αναγκαία η μελέτη της σταθερότητας των συστημάτων σε βάθος χρόνου, εστιάζοντας και

στην επίτευξη της ισορροπίας υδροφοβίας/υδροφιλίας αναφορικά με την ικανότητα προσρόφησης (Tawari et al., 2016). Το τελευταίο μάλιστα, έχει να κάνει περισσότερο με την υδρόφοβη φύση των ζεόλιθων. Η ισορροπία μεταξύ της επιφάνειας και της ικανότητας προσρόφησης των σύνθετων υλικών είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης (Jansson et al., 2015). Οι ίδιοι ερευνητές ανέφεραν τη συνεργική επίδραση μεταξύ ζεόλιθου TiO_2 και ZSM-5, όταν και οι δύο φάσεις βρίσκονται σε στενή επαφή, και τη σημασία της στην απομάκρυνση της φορμαλδεΐδης ή του τριχλωροαιθυλενίου στην αέρια φάση (Jansson et al., 2017). Τέλος, ο τύπος του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα (ασυνεχούς ή συνεχούς ροής) που θα χρησιμοποιηθεί παίζει σημαντικό ρόλο στα αποτελέσματα που λαμβάνονται (Jansson et al., 2016).

4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

4.1. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ-(XRD)

Κατά τους Brundle et al. (1992), η περίθλαση των ακτίνων-Χ (XRD) είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων που υπάρχουν στα υλικά και για τον χαρακτηρισμό των δομικών ιδιοτήτων (τάσεις, κατάσταση, μέγεθος κόκκων, επιτάχυνση, σύνθεση φάσεων, προτιμώμενος προσανατολισμός και δομή ατελειών). Στην τεχνική αυτή, μία δέσμη ακτίνων Χ γνωστού μήκους κύματος προσπίπτει στο δείγμα με τέτοιο τρόπο, ώστε οι κρύσταλλοι του δείγματος να αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους. Αυτά τα επίπεδα των κρυσταλλικών υλικών διαθλούν τις ακτίνες Χ σε ακτίνες Χ πρώτης τάξης, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg:

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

όπου:

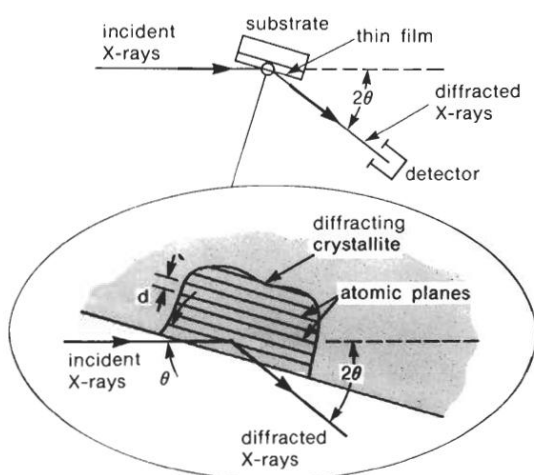
λ : το μήκος κύματος των ακτίνων Χ,

d : η ενδοεπιφανειακή απόσταση και

θ : η γωνία όπου συμβαίνει η παρεμβολή των διαθλωμένων ακτίνων.

Με αυτόν τον τρόπο, προσδιορίζονται τα εσωτερικά διαστήματα d των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος που είναι μοναδικά για κάθε προσδιοριζόμενο ορυκτό.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται συνήθως σε αυτή την τεχνική είναι η διάταξη Bragg-Brentano, όπου η δέσμη προσπίπτει υπό γωνία θ σε σχέση με τη διεύθυνση του επιπέδου που είναι κάθετο στο δείγμα και ο ανιχνευτής βρίσκεται σε γωνία 2θ ως προς το εν λόγω επίπεδο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.1.



ΕΙΚΟΝΑ 4.1.: Τύπικη διάταξη ενός διαθλασιόμετρου XRD (πηγή: Brundle et al., 1992)

Από το πλάτος των κορυφών των διαγραμμάτων και της σχέσης του Scherrer υπολογίζεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών του στερεού (Mathew et al., 2018), σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\Phi = \kappa\lambda/\beta\cos\theta \quad (4.2)$$

όπου:

Φ : είναι το μέγεθος των κρυσταλλιτών,

k : η σταθερά σχήματος, με τιμή κοντά στη μονάδα,

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ,

β : το πλάτος του ημιμέγιστου της κύριας κορυφής έντασης και

θ : η γωνία Bragg.

Προκειμένου να αναγνωριστεί μία ουσία, καταγράφεται το διάγραμμα περίθλασης με τη βοήθεια ενός διαθλασιομέτρου, ενώ δημιουργείται μία λίστα με τις τιμές d και τις σχετικές εντάσεις των γραμμών περίθλασης. Αυτά τα δεδομένα συγκρίνονται με τυπικά διαγράμματα που είναι διαθέσιμα για κάθε ουσία σε βάσεις δεδομένων. Στην πράξη, για ένα άγνωστο δείγμα, η εμφάνιση των τριών βασικών γραμμών του προτύπου είναι απόδειξη ότι υπάρχει αυτή η κρυσταλλική φάση, είτε σε καθαρή κατάσταση είτε μέσα σε μίγμα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι δυνατό να γίνει διάκριση μεταξύ δύο ή περισσότερων πιθανών φάσεων με σύγκριση και των υπολοίπων χαρακτηριστικών γραμμών. Επιπλέον, είναι σημαντικό να υπάρχει πρότερη γνώση της κατηγορίας του υπό διερεύνηση υλικού, καθώς και ύπαρξη δεδομένων χημικής ανάλυσης (Καρτσιώτης, 2009).

4.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι παρόμοιο με το κλασικό οπτικό μικροσκόπιο και αναπτύχθηκε, για να εκμεταλλευτεί την κυματική φύση των ηλεκτρονίων σε μικρότερα μήκη κύματος. Σε αντίθεση με το οπτικό μικροσκόπιο, στο ηλεκτρονικό χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων αντί για ορατό φως, ενώ οι οπτικοί φακοί αντικαθίστανται από ηλεκτρομαγνητικούς (Kwiecinska et al., 2019). Κατά τους Kwiecinska et al. (2019), η ηλεκτρονική μικροσκοπία πετυχαίνει αναλύσεις της τάξης των 0,05 nm και μεγεθύνσεις μέχρι περίπου 10.000.000x, αφού το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων είναι περίπου 100.000 φορές μικρότερο από το ορατό φως.

Ανάλογα με τους τρόπους που μία δέσμη φωτός αντιδρά με το δείγμα, προκύπτουν δύο κύριοι τύποι ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, η μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και η μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στον τρόπο που τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν επί της ύλης. Στα SEM, η δέσμη σαρώνει την επιφάνεια και συλλέγει την απόκριση των δευτερογενών ηλεκτρονίων και φωτονίων για τη δημιουργία μίας εικόνας, ενώ τα TEM βασίζονται κυρίως στη συλλογή των διαδιδόμενων ηλεκτρονίων μέσω του δείγματος (Kwiecinska et al., 2019).

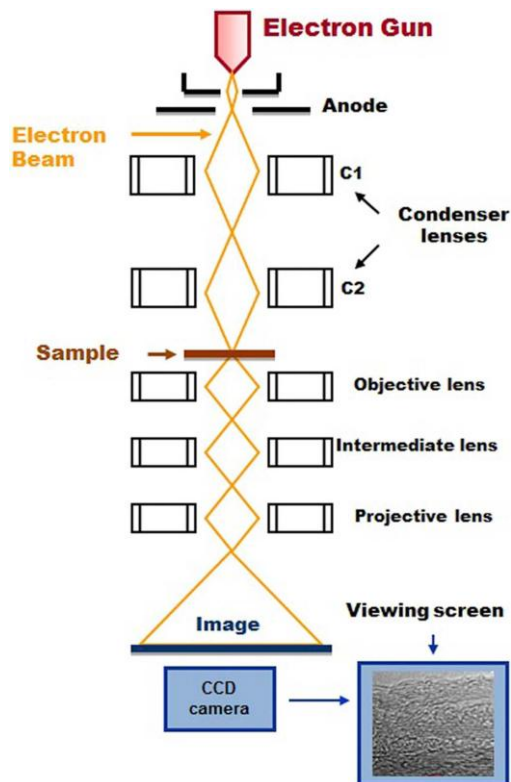
Γενικά, οι τεχνικές SEM και TEM χρησιμοποιούνται ως συμπληρωματικές σε άλλες τεχνικές, με σκοπό την όσο το δυνατόν καλύτερη κατανόηση της δομής των νανοϋλικών.

4.2.1. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (TEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διελεύσεως (Transmission Electron Microscopy – TEM) χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό δειγμάτων τα οποία είναι αρκετά λεπτά, ώστε ένα σημαντικό ποσοστό (50-90%) της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων να διαπερνά το δείγμα. Σε ένα TEM, ένα λεπτό δείγμα ακτινοβολείται από δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος. Το δυναμικό επιτάχυνσης σε ένα τυπικό TEM είναι 80-200 kV. Τα μικροσκόπια υψηλότερης διακριτικής ικανότητας λειτουργούν με δυναμικά 200-500 kV, ενώ τα μικροσκόπια υψηλής τάσης φτάνουν μέχρι τα 5 MeV (Κυριακίδης και Μπίνας, 2014).

Στην Εικόνα 4.2 φαίνεται η μορφή ενός TEM στο οποίο διακρίνονται τα βασικά στοιχεία, η σχηματική πορεία

των ηλεκτρονίων και το σύστημα των διαδοχικών μαγνητικών φακών.



ΕΙΚΟΝΑ 4.2.: Σχηματική πορεία των ηλεκτρονίων και το σύστημα των διαδοχικών φακών στο μικροσκόπιο διέλευσης (πηγή: Kwiecinska et al., 2019)

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.2, στο πάνω μέρος της στήλης κενού υπάρχει πηγή ηλεκτρονίων (electron gun) που είναι είτε νήμα βολφραμίου (θερμαινόμενη εκπομπή), είτε λεπτή μεταλλική ακίδα παρουσία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (εκπομπή πεδίου). Επίσης, υπάρχουν οι συγκεντρωτικοί φακοί (C1, C2) με τη βοήθεια των οποίων εστιάζεται η δέσμη ηλεκτρονίων σε μία περιοχή ελάχιστων τετραγωνικών μικρομέτρων (μm^2) στο επίπεδο του αντικειμένου. Η δέσμη προσκρούει στο παρασκευασμένο δείγμα (απαιτούμενο πάχος από περίπου 500 έως λιγότερο από 100 nm) και μέρος της δέσμης ηλεκτρονίων μεταδίδεται. Το μεταδιδόμενο τμήμα εστιάζεται από τον αντικειμενικό φακό, δημιουργώντας εικόνα που μεγενθύνεται, καθώς διέρχεται από τους ενδιάμεσους φακούς. Το ενδιάμεσο αυτό είδωλο, μέσω ενός ζεύγους προβολικών φακών, μετά από μία ακόμη μεγέθυνση, προβάλλεται σε φθορίζουσα οθόνη, για φωτογράφιση μέσω πλακών απεικόνισης ή πιο συχνά μέσω καμερών αργής σάρωσης για περαιτέρω παρατήρηση. Τα σύγχρονα ηλεκτρονικά μικροσκόπια χρησιμοποιούν γρήγορους και ισχυρούς υπολογιστές για τον έλεγχο και την καταγραφή των λειτουργικών συνθηκών και την υποστήριξη εκτεταμένης συλλογής δεδομένων για αναλυτικές εφαρμογές (Kwiecinska et al., 2019).

4.2.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) είναι μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές στον χώρο της επιστήμης υλικών. Αν και οι μεγεθύνσεις που επιτυγχάνονται με άλλα μικροσκόπια είναι πάνω από 400.000x, στην πράξη υστερούν συγκρινόμενες με την τεχνική SEM (Kwiecinska et al., 2019).

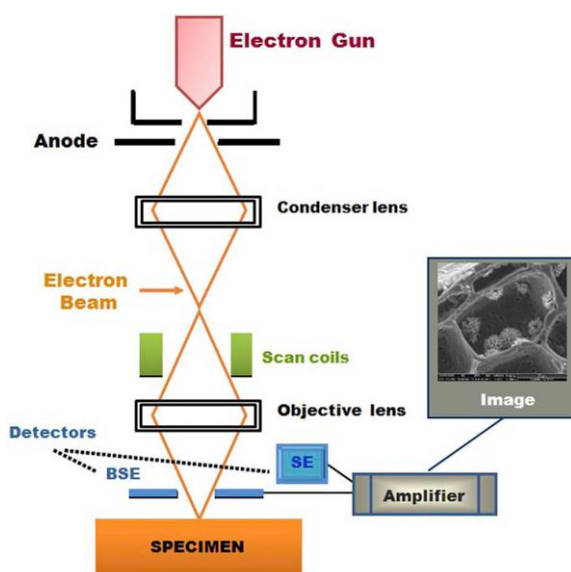
Σε ένα SEM, τα άτομα του δείγματος αλληλοεπιδρούν με μία δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, με αποτέλεσμα οι παρεχόμενες πληροφορίες να μην αφορούν μόνο στην τοπογραφία της επιφάνειας αλλά και στις κρυσταλλικές ιδιότητες, τη χημική σύσταση, τη μαγνητική δομή και το ηλεκτρικό δυναμικό του δείγματος (Καρτσιώτης, 2009).

Κατά τους Κυριακίδη και Μπίνα (2014), η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στην πολύπλοκη αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με την επιφάνεια του δείγματος. Πιο συγκεκριμένα, όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης του φωτός προσπίπτουν στην επιφάνεια στερεών σωμάτων στο κενό, από την επιφάνεια του σώματος «ανακλώνται» πρωτογενή ή «εκπέμπονται» δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα ανακλώμενα ηλεκτρόνια είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα πρωτογενή ηλεκτρόνια (*back-scattered electrons*) που δημιουργούνται, όταν ένα ηλεκτρόνιο της δέσμης συγκρούεται μετωπικά με τον πυρήνα ενός ατόμου στο δείγμα και απωθείται προς την αντίθετη κατεύθυνση, έξω από το δείγμα. Τα εκπεμπόμενα ή δευτερογενή ηλεκτρόνια (*secondary electrons*) παράγονται, όταν ηλεκτρόνια της δέσμης περνούν πολύ κοντά στον πυρήνα του ατόμου του δείγματος, δίνοντας αρκετή ενέργεια σε ένα ή περισσότερα από τα εσωτερικά ηλεκτρόνια, για να μεταπηδήσουν έξω από το δείγμα (Κυριακίδη και Μπίνας, 2014). Αυτά τα ηλεκτρόνια είναι, δηλαδή, αποτέλεσμα της ανελαστικής διασποράς της δέσμης ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα και έχουν πολύ χαμηλή ενέργεια (Καρτσιώτης, 2009). Μπορούν έτσι να συλληθθούν από τον κατάλληλο ανιχνευτή, να ενισχυθεί το σήμα τους και να ληφθεί μία εικόνα της επιφάνειας του δείγματος (Κυριακίδη και Μπίνας, 2014).

Το μικροσκόπιο SEM απαρτίζεται:

- μία στήλη όπου τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από τη διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται στο ηλεκτρικό πεδίο,
- ένας θάλαμος δείγματος όπου πραγματοποιείται η αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα,
- ανιχνευτές για την παρακολούθηση ποικιλίας σημάτων και
- σύστημα προβολής για τη μετατροπή του σήματος σε εικόνα.

Στην Εικόνα 4.3 φαίνεται η μορφή ενός SEM στο οποίο διακρίνονται τα βασικά στοιχεία, η σχηματική πορεία των ηλεκτρονίων και το σύστημα των διαδοχικών μαγνητικών φακών.



ΕΙΚΟΝΑ 4.3.: Σχηματική αναπαράσταση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (πηγή: Kwiecinska et al., 2019)

Στη στήλη ηλεκτρονίων υπάρχει πηγή ηλεκτρονίων (electron gun) η οποία είναι είτε νήμα βολφραμίου (θερμαινόμενη εκπομπή), είτε λεπτή μεταλλική ακίδα παρουσία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (εκπομπή πεδίου). Τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια εξέρχονται και εστιάζονται από τους συγκεντρωτικούς και αντικειμενικούς φακούς, έτσι ώστε να προσπίπτει στο δείγμα η μικρότερη δυνατή δέσμη ηλεκτρονίων (για να έχουμε καλύτερη ανάλυση). Με τους μαγνητικούς φακούς (που είναι μαγνητικά πηνία) η λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνεται πάνω στο υπό μελέτη δείγμα, σημείο προς σημείο και γραμμή προς γραμμή. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την αλληλεπίδραση της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και του δείγματος συλλέγονται από τους αντίστοιχους ανιχνευτές και παράγουν ένα ηλεκτρικό σήμα. Η περιοχή καλείται περιοχή διέγερσης, ενώ παράγοντες όπως η τάση επιτάχυνσης και η ίδια η σύνθεση του δείγματος καθορίζουν το μέγεθος και το σχήμα του όγκου διέγερσης. Οι ανιχνευτές ενισχύουν τα σήματα και ψηφιοποιούνται κατάλληλα, για να δημιουργήσουν εικόνα που αντανακλά τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του δείγματος και μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλική δομή και τη χημική σύνθεση του δείγματος (Κυριακίδης και Μπίνας, 2014; Kwiecinska et al., 2019).

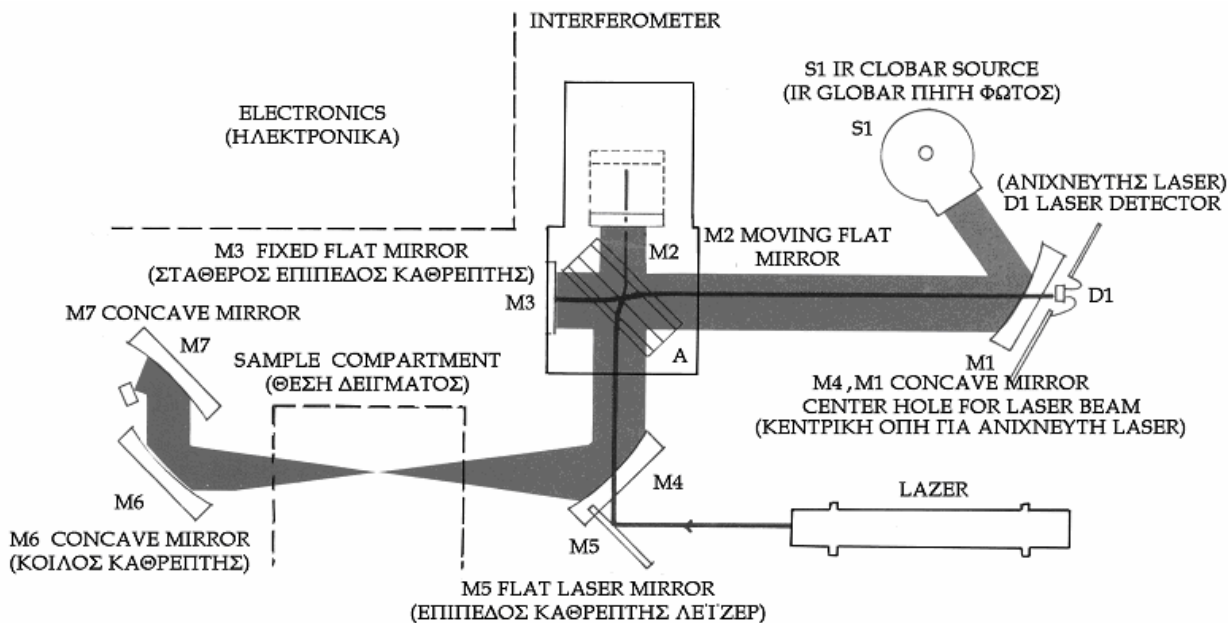
Λόγω της απαίτησης για υψηλό κενό στον θάλαμο, τα SEM, αν και παρουσιάζουν μεγάλα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τη μικροσκοπία του ορατού, περιορίζονται σε υλικά που είναι αγωγίμα και αντέχουν σε συνθήκες υψηλού κενού, ενώ σε πολλά δείγματα απαιτείται και ειδική προεργασία. Πολλά από τα προβλήματα, βέβαια, έχουν επιλυθεί από τη νέα γενιά περιβαλλοντικών SEM. Τα σύγχρονα SEM έχουν εφοδιαστεί με γρήγορο υπολογιστή που επιτρέπει εκτεταμένη αυτοματοποίηση για απεικονιστικές εφαρμογές (Kwiecinska et al., 2019).

4.3. ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ (ATR-FTIR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) είναι μία από τις πλέον σύγχρονες τεχνικές με πολλές εφαρμογές, αφού λαμβάνονται εύκολα πληροφορίες για τη δομή των μορίων των προς εξέταση ουσιών αλλά και του προσανατολισμού τους. Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι έχει υψηλή διακριτική ικανότητα ανάλυσης (από πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ως το επίπεδο ιχνών μίας ένωσης). Η υπέρυθρη φασματοφωτομετρία περιλαμβάνει κινήσεις συστροφής, κάμψης, περιστροφής και δόνησης ενός μορίου (Βαλαβανίδης, 2008)

Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier προέκυψε από την ανάγκη μετατροπής των πληροφοριών της πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης σε μία μορφή πιο επεξεργάσιμη και κατανοητή. Αυτό μπόρεσε να επιτευχθεί μέσω των μαθηματικών εξισώσεων Fourier (Βαλαβανίδης, 2008).

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.4, το φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier αποτελείται από την πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας στην πηγή λέιζερ, το συμβολόμετρο Michelson και τον ανιχνευτή. Η δέσμη της υπέρυθρης ακτινοβολίας δημιουργείται στην πηγή και υπόκειται σε θετική ή αρνητική συμβολή, ανάλογα με τις αποστάσεις από τους καθρέπτες M1 και M2. Εάν οι αποστάσεις είναι ίσες ή διαφέρουν κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της μονοχρωματικής δέσμης, δημιουργείται δέσμη φωτός μεγάλης έντασης (θετική συμβολή). Εάν οι αποστάσεις της πλάκας A από τους M1 και M2 είναι μισοί ολόκληροι αριθμοί ($1/2$, κ.λπ) του μήκους κύματος, τότε οι δέσμες φωτός ανακλώνται στους καθρέπτες, επανέρχονται στην A και εξουδετερώνονται (Βαλαβανίδης, 2008).



ΕΙΚΟΝΑ 4.4.: Σχηματική εικόνα ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FT-IR και διάταξη των πηγών, καθρεπτών και ανιχνευτή (πηγή: Βαλανίδης, 2008)

Στη μονάδα συμβολόμετρου, ο καθρέπτης M2 κινείται αργά προς την πλάκα A ή απομακρύνεται από αυτή. Με τον τρόπο αυτόν, ο ανιχνευτής δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης λόγω φαινομένου συμβολής. Η πηγή μπορεί να εκπέμπει μία σειρά από μονοχρωματικές ακτινοβολίες. Με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier, τα κενά αυτά μετατρέπονται στο κανονικό φάσμα IR. Στη συνέχεια, τοποθετείται ένα συντονιζόμενο κάτοπτρο το οποίο οδηγεί τη δέσμη από το συμβολόμετρο στο δείγμα. Από το διαμέρισμα δείγματος, η δέσμη φτάνει σε έναν ανιχνευτή και μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier σε ελάχιστα sec, παρουσιάζοντας κανονικό φάσμα που έχει αναλυθεί σε 1000 σημεία και είναι έτοιμο για καταγραφή στο βαθμολογημένο φασματογραφικό χαρτί (Βαλαβανίδης, 2008). Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται πολύ γρήγορα (1-2 δευτερόλεπτα), ενώ παρατηρείται μείωση του θορύβου μετά από αρκετές σαρώσεις (20-100), με τις εντάσεις των απορροφήσεων να βελτιώνονται σε σημαντικό βαθμό.

Στα αρνητικά της φασματοσκοπίας υπεριώθρου συγκαταλέγεται η περιορισμένη επιφανειακή ευαισθησία που μπορεί να καταστήσει άκυρη τη λήψη κάποιων φασμάτων αλλά και η αδυναμία της ανάλυσης μετάλλων που αντανακλούν το φως.

4.4. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-VIS)

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού είναι μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές για τον χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων και βασίζεται στην εξασθένηση της δέσμης μονοχρωματικής ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, όταν διέρχεται μέσα από διάλυμα που περιέχει απορροφητικό είδος ή μετά από την αντανάκλαση του φωτός από μία επιφάνεια του υλικού. Η “ποσότητα” της ακτινοβολίας που απορροφάται από το διάλυμα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της ουσίας που περιέχεται στο διάλυμα και περιγράφεται από την εξίσωση του νόμου Lambert-Beer:

$$A = \log I_0 / I = \epsilon c L \quad (4.3)$$

όπου:

A: είναι η μετρούμενη απορρόφηση,

- I_0 : η ένταση του προσπίπτοντος φωτός,
 I : η ένταση του φωτός που έχει περάσει από το δείγμα,
 L : η οπτική διαδρομή του φωτός μέσα στο δείγμα,
 c : η συγκέντρωση της ουσίας που απορροφά και
 ϵ : η σταθερά μοριακής απορροφητικότητας του διαλύτη.

Η θέση και η ένταση των ευρύτερων ταινιών απορρόφησης, λόγω των ηλεκτρονικών μεταβάσεων από τη μία ενεργειακή στάθμη σε κάποια άλλη, είναι χαρακτηριστικές των διαφόρων ομάδων των οργανικών ενώσεων. Κατά συνέπεια, η απεικόνιση της απορρόφησης A ως συνάρτηση του μήκους κύματος λ παρέχει το φάσμα απορρόφησης το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση χαρακτηριστικών ομάδων, για τη διευκρίνιση της δομής της ουσίας που απορροφά και για την ταυτοποίησή της (Χατζηιωάννου και Κουπάρης, 2000).

Τα φασματοφωτόμετρα απορρόφησης στην περιοχή υπεριώδους-ορατού έχουν τρία βασικά στοιχεία, την πηγή ακτινοβολούμενης ενέργειας, έναν μονοχρωμάτορα για την απομόνωση μίας στενής ζώνης ακτινοβόλου ενέργειας και έναν ανιχνευτή για τη μέτρηση της μεταδιδόμενης ακτινοβόλου ενέργειας. Ο ανιχνευτής συνδέεται με ένα σύστημα ανάγνωσης που μεταφράζει την απόκριση.

Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται λάμπες που έχουν τη δυνατότητα να παράγουν ορατό φως και UV. Η πηγή πρέπει να είναι συνεχής σε μία ευρεία περιοχή του φάσματος, να έχει υψηλή ένταση και να μην μεταβάλλεται με το μήκος κύματος. Συνήθως χρησιμοποιούνται λάμπες εκκένωσης βολφραμίου (W). Ο μονοχρωμάτορας είναι συσκευή που έχει τη δυνατότητα να “φιλτράρει” την ακτινοβολία που έρχεται από την πηγή και επιτρέπει τη διέλευση μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Με τον όρο “μονοχρωματική ακτινοβολία” εννοείται ακτινοβολία η οποία έχει μόνο ένα μήκος κύματος. Με τον μονοχρωμάτορα επιλέγεται τι μήκος κύματος ακτινοβολία θα περάσει από το δείγμα προς εξέταση. Ο μονοχρωμάτορας παράγει δέσμη ακτινοβολίας υψηλής φασματικής καθαρότητας (στενό εύρος ζώνης) και επιτρέπει τη μεταβολή του μήκους κύματος. Τα βασικά στοιχεία ενός μονοχρωμάτορα είναι τα εξής:

- (α) σχισμή εισόδου, η οποία καθορίζει την εισερχόμενη δέσμη πολυχρωματικής ακτινοβολίας και
(β) σχισμή εξόδου.

Ανάμεσα στον μονοχρωμάτορα και τον ανιχνευτή υπάρχει θάλαμος όπου τοποθετούνται οι κυψελίδες. Ανάλογα με το αν έχουν μία ή δύο θέσεις για κυψελίδες, τα φασματοφωτόμετρα UV-Vis διακρίνονται σε μονής και διπλής δέσμης, αντίστοιχα.

Το κύριο πλεονέκτημα των φασμαφωτομετρικών μεθόδων είναι η μεγάλη ευαισθησία τους στην ανίχνευση ουσιών με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξης των 10^{-7} - 10^{-6} M και κατά συνέπεια στη λήψη βασικών πληροφοριών που αφορούν στη δομή των μορίων (Χατζηιωάννου και Κουπάρης, 2000).

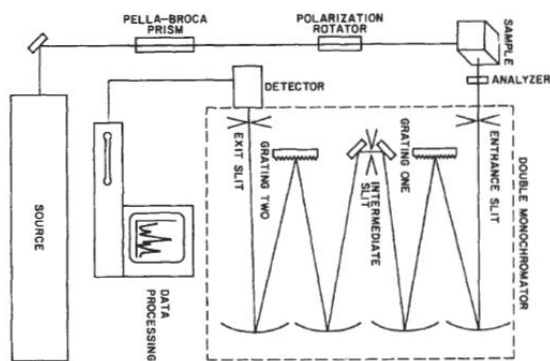
4.5. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία τεχνική υψηλής ανάλυσης που παρέχει σε λίγα δευτερόλεπτα πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή και τη χημική σύνθεση του δείγματος, για σχεδόν οποιοδήποτε οργανικό ή/και ανόργανο υλικό ή ένωση, επιτρέποντας την ταυτοποίησή του (Beura et al., 2018). Πρόκειται για μία μη καταστροφική τεχνική ανάλυσης η οποία πραγματοποιείται απευθείας στο προς ανάλυση υλικό, χωρίς να απαιτείται ειδική προετοιμασία και χωρίς να συνεπάγεται κάποια αλλοίωση της επιφάνειας στην οποία πραγματοποιείται η ανάλυση.

Κατά τον Βαλαβανίδη (2006), η φασματοσκοπία Raman βασίζεται σε εξέταση του φωτός που σκεδάζεται από ένα δείγμα, του οποίου τα μοριακά χαρακτηριστικά πρόκειται να προσδιοριστούν, όταν προσπίπτει σε αυτό μονοχρωματική δέσμη φωτός. Το μεγαλύτερο μέρος του σκεδαζόμενου φωτός έχει την ίδια συχνότητα με το

προσπίπτουν φως (98%), αλλά ένα πολύ μικρό ποσοστό σκεδάζεται ανελαστικά, με μικρές μεταβολές συχνότητας ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φωτός με την ύλη. Το φως που διατηρεί την ίδια συχνότητα με την προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι γνωστό ως διάχυση Rayleigh και δεν παρέχει καμία πληροφορία σχετικά με τη σύνθεση του υπό ανάλυση δείγματος. Το σκεδαζόμενο φως έχει διαφορετικές συχνότητες (πάνω και κάτω από την προσπίπτουσα ακτινοβολία), παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη μοριακή σύσταση του δείγματος και είναι γνωστό ως διάχυση Raman.

Σήμερα στη φασματοσκοπία Raman οι χρησιμοποιούμενες ακτίνες laser βρίσκονται σε μία πολύ στενή περιοχή συχνοτήτων. Η φασματοσκοπία Raman είναι κυρίως φασματοσκοπία εκπομπής και το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται είναι σχεδόν ίδιο με το φασματοφωτόμετρο ορατού, με τη βασική διαφορά να είναι η πηγή ακτινοβολίας. Στην Εικόνα 4.5 παρουσιάζεται σχηματικά ο τρόπος λειτουργίας του εξοπλισμού.



ΕΙΚΟΝΑ 4.5.: Σχηματική εικόνα ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου Raman (πηγή: Brundle et al., 1992)

Ιδανικά, ο εξοπλισμός διαθέτει τρεις εναλλάξιμες πηγές μονοχρωματικού φωτός, διαφορετικού μήκους κύματος, ώστε να είναι δυνατή η λήψη διαφορετικών φασμάτων. Αυτές συνδέονται με οπτικά συστήματα διέγερσης που οδηγούν το φως στην οπτική κεφαλή, η οποία το εστιάζει στο προς ανάλυση δείγμα. Το φως που σκεδάζεται από το δείγμα συλλέγεται από την ίδια οπτική κεφαλή και οδηγείται μέσω της οπτικής ίνας συλλογής στον μονοχρωμάτορα, ο οποίος το διαχωρίζει χωρικά και φασματικά, ώστε να μπορεί να ανιχνευτεί ταυτόχρονα. Τέλος, τα φωτόνια του σκεδαζόμενου φωτός μετατρέπονται σε ψηφιακό ηλεκτρικό σήμα και το φάσμα αποστέλλεται στον υπολογιστή (Βαλαβάνιδης, 2006).

4.6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΑΝΩ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της επιφάνειας, του μεγέθους και της δομής των πόρων, τα χημικά στοιχεία, η μορφολογία και η κρυσταλλική δομή ενός φωτοκαταλύτη θεωρείται ότι είναι παράμετροι υπεύθυνες για την απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος (Zhong & Haghghat, 2015). Προκειμένου η επιστημονική κοινότητα να οδηγηθεί σε ασφαλή συμπεράσματα, χρησιμοποιεί μία σειρά από τεχνικές που περιγράφηκαν παραπάνω, τις πιο πολλές φορές συνδυαστικά. Για παράδειγμα, οι διάφορες τεχνικές TEM έχουν επικεντρωθεί στον ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό των μικρο- και νανοδομών του υλικού, καθώς επίσης και στη χημική τους σύνθεση (Kwiecinska et al., 2019). Από την άλλη πλευρά, η μικροσκοπία SEM χρησιμοποιείται κυρίως για την ταυτοποίηση της δομής των διαφόρων υλικών (Καρτσιώτης, 2009). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η φασματοσκοπία Raman είναι μία τεχνική που εκτελείται απευθείας στο προς ανάλυση υλικό και έχει το πλεονέκτημα έναντι άλλων τεχνικών χαρακτηρισμού ενώσεων ότι δεν απαιτεί κανενός είδους προετοιμασία. Άλλες αναλυτικές τεχνικές είναι πιο περιοριστικές, όπως για παράδειγμα, η φασματοσκοπία υπερύθρου που επιτρέπει την ανάλυση της χημικής σύνθεσης οργανικών και ανόργανων

στερεών, αλλά απαιτεί την προετοιμασία πολύ λεπτών δειγμάτων, ώστε να είναι διαφανή στην υπέρυθρη ακτινοβολία.

Στη συνέχεια, αναφέρονται διάφορες ερευνητικές εργασίες και περιγράφονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν με τη χρήση των τεχνικών που περιγράφηκαν παραπάνω. Στην εργασία των Zhang et al. (2022), που αφορούσε στην επίδραση της παρουσίας και του αριθμού των μεθυλενομάδων στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των VOCs με χρήση Pt/TiO₂, η κρυσταλλική δομή των υλικών δοκιμής αξιολογήθηκε με διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X, ενώ με χρήση τελευταίας τεχνολογίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) απεικονίστηκαν το μέγεθος και οι μορφολογίες των σωματιδίων Pt/TiO₂, μαζί με την κατανομή των στοιχείων στις επιφάνειές τους. Επιπρόσθετα, μέσω της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier έγινε ποιοτική ανάλυση των ομάδων που υπήρχαν στις επιφάνειες των υλικών δοκιμής. Οι ομοιότητες που εντοπίστηκαν στα φάσματά τους υποδεικνύει την εισαγωγή πλατίνας στο πλέγμα του TiO₂.

Η εργασία των Mathew et al. (2018) επικεντρώνεται στη δράση των φωτοκαταλυτικών υλικών ως απολυμαντικά, επιτυγχάνοντας μάλιστα πολύ σημαντικά αποτελέσματα (βακτηριακή αδρανοποίηση >99,99%). Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε τιτανία με ντοπάρισμα κλάσματος Cu (0,5 mol %) με τη μέθοδο λύματος-πηκτής (sol-gel) και αξιολογήθηκε έναντι της *Escherichia coli* (αρνητικό κατά Gram) και του *Staphylococcus aureus* (θετικό κατά Gram) υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Ο χαρακτηρισμός των φυσικοχημικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε μέσω περίθλασης ακτίνων X (XRD), φασματοσκοπίας Raman, φωτοηλεκτρονικής ανάλυσης ακτίνων X, φασματοσκοπίας (XPS) και φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού. Η XRD χρησιμοποιήθηκε, για να μελετηθεί η επίδραση της πρόσμιξης Cu στη μετάβαση φάσης από ανατάση σε ρουτίλιο σε διάφορες θερμοκρασίες πύρωσης. Τα αποτελέσματα της XRD αποκάλυψαν ότι ο ανατάσης διατηρήθηκε μέχρι τους 650 °C, με την προσθήκη Cu, ενώ το δείγμα στους 700 °C παρουσίασε 100% μορφή ρουτίλιου. Μέσω της φασματοσκοπίας Raman, εξετάστηκε διεξοδικά η μετάβαση από ανατάση σε ρουτίλιο του Cu-TiO₂. Τα αποτελέσματα UV-vis υποδεικνύουν ότι η ιδιότητα απορρόφησης ορατού φωτός του Cu-TiO₂ ενισχύθηκε και η τιμή του χάσματος ζώνης του ντοπαρισμένου δείγματος μειώθηκε έως τα 2,8 eV.

Οι Schneider et al. (2014) κατάφεραν με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) να δείξουν πως η μέθοδος παρασκευής επηρεάζει σημαντικά τη μορφολογία του καταλύτη και κατ'επέκταση τη φωτοκαταλυτική απόδοση. Με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας TEM, οι Hay et al. (2010) μπόρεσαν να επιβεβαιώσουν την έκταση της απενεργοποίησης του φωτοκαταλύτη λόγω σχηματισμού πυριτίας στην επιφάνειά του, κατά τη διάρκεια μία σειράς δοκιμών που πραγματοποίησαν πιλοτικά. Οι Augugliaro et al. (1999) εφάρμοσαν υπέρυθρη ακτινοβολία (FT-IR), για να διερευνήσουν τον μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του τολουολίου και να ανιχνεύσουν τα προϊόντα οξειδωσης, καθώς επίσης και τα ενδιάμεσα προϊόντα (Wang et al., 2007).

Οι Lee et al. (2021), για τη θερμοκαταλυτική οξείδωση τριών πολύ συνηθισμένων VOCs με 1% και 2% Pt/TiO₂ και την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της απομάκρυνσής τους, χρησιμοποίησαν ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM και XRD. Οι εικόνες SEM των καταλυτών Pt/TiO₂ που αναλύθηκαν αποκαλύπτουν την ύπαρξη σφαιρικών σωματιδίων, χωρίς να γίνεται διάκριση της ποσότητας της πλατίνας με την οποία ενισχύθηκε ο ημιαγωγός. Από την ανάλυση XRD επιβεβαιώθηκε ότι η κρυσταλλική δομή δεν μεταβλήθηκε από την ενίσχυση του ημιαγωγού με Pt.

Κατά τη μελέτη των φωτοκαταλυτικών και αντιμικροβιακών ιδιοτήτων νανοσωματιδίων με προσθήκη Ag/TiO₂, οι Ali et al. (2018) χρησιμοποίησαν περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και ανάλυση Raman, για να επιβεβαιώσουν τη μονοφασική δομή ανατάση για όλα τα υποκατεστημένα δείγματα, αποκλείοντας την παρουσία οποιασδήποτε δευτερογενούς φάσης. Η μορφολογία της επιφάνειας και το μέγεθος των σωματιδίων (καθαρών και με προσθήκη Ag φωτοκαταλύτη TiO₂) διερευνήθηκαν περαιτέρω με TEM, επιβεβαιώνοντας ότι τα σχήματα

των νανοσωματιδίων είναι μη σφαιρικά. Το φάσμα υπεριώδους-ορατού δείχνει ότι μία ακμή απορρόφησης μετατοπίζεται προς την ορατή περιοχή. Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) επιβεβαιώνει την παρουσία δεσμών οξυγόνου μετάλλων.

Οι Rodriguez et al. (2016), κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση NOx με μία σειρά διαφορετικών φωτοκαταλυτών μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), μπόρεσαν να εντοπίσουν τις διαφορές στον μηχανισμό οξειδωσης του NO, τα προϊόντα που προσροφώνται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και τη διαφορετική φωτοκαταλυτική δραστικότητα, ως αποτέλεσμα της παρουσίας ή της απουσίας υγρασίας. Ομοίως, οι Yamamoto et al. (2016), σε εργασία που αφορούσε στην επιλεκτική καταλυτική αναγωγή των NOx με αμμωνία πάνω σε ετερογενείς φωτοκαταλύτες (photo-SCR), πέτυχαν μέσω φασματοσκοπίας FT-IR την ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης και την κατανόηση του μηχανισμού.

Στην εργασία τους οι Tsoukleris et al. (2007) χρησιμοποίησαν τη φασματοσκοπία Raman για την εύρεση της δομικής τροποποίησης των νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO₂ με πολύ καλά αποτελέσματα, αφού τα φάσματα έδειξαν ότι τα υλικά ήταν καλά κρυσταλλωμένα, χωρίς επικαλυπτόμενες κορυφές και χαμηλό αριθμό ατελών θέσεων. Επιπρόσθετα, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης προέκυψε ολοκληρωμένη εικόνα για όλα τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφανείας των υμενίων της τιτανίας, τα οποία και την καθιστούσαν ιδανική επιφάνεια για την πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών διαδικασιών.

Οι Moradi et al. (2018), για να ξεπεράσουν το πρόβλημα της εναπόθεσης οξειδίου του σιδήρου και της μείωσης της φωτοκαταλυτικής ικανότητας του καταλύτη Fe-TiO₂, πραγματοποίησαν μία σειρά από συγκριτικές δοκιμές των Fe-TiO₂ και απλής τιτανίας, ενώ προχώρησαν σε χημική επεξεργασία για την απομάκρυνση του οξειδίου. Για τον προσδιορισμό της δομής και του μεγέθους των κρυστάλλων, έγινε διεύρυνση των κορυφών με XRD και παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη Fe⁺³ στο κρυσταλλικό πλέγμα μείωσε την κρυσταλλικότητα. Οι εικόνες TEM των μη επεξεργασμένων και των επεξεργασμένων με οξύ σωματιδίων έδειξαν ότι τα σωματίδια έχουν ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους, περίπου 10 nm. Επίσης, εντοπίστηκε άμορφη στιβάδα σε ορισμένα από τα σωματίδια που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με οξύ, η οποία ήταν αμελητέα σε σύγκριση με τα μη επεξεργασμένα.

Στην ερευνητική τους εργασία οι Parailias et al. (2018) κατάφεραν να μειώσουν τις εκπομπές NO₂ σε ποσοστό σχεδόν 80% με χρήση τροποποιημένων με αλκαλικές γαίες καταλυτών (g-C₃N₄). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της XRD, τα είδη των αλκαλικών γαίων παρεμβαίνουν στη δομή, επηρεάζοντας την κρυσταλλικότητα του g-C₃N₄. Μέσω των TEM και SEM αποκαλύφθηκε πλήρης ενσωμάτωση των αλκαλικών γαίων, καθώς και ομοιότητα στη μορφολογία των σύνθετων υλικών, με τα Ca και Ba να είναι πιο ομοιογενώς κατανεμημένα στην επιφάνεια των σύνθετων υλικών σε σύγκριση με το Mg. Για τον λόγο αυτόν, εκτιμήθηκε ότι το Ca και το Ba παρέχουν αυξημένη συνέργεια με το g-C₃N₄ και αυξημένη φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα, γεγονός που επιβεβαιώθηκε από τα αποτελέσματα της ανάλυσης FT-IR.

Οι Mehrizadeh et al. (2017), για την αποικοδόμηση του αέριου τολουολίου, χρησιμοποίησαν ως καταλύτη νανοσωματίδια ZnFe₂O₄ τα οποία εναπόθεσαν σε αλουμίνα. Για να δείξουν την υπεροχή του εν λόγω καταλύτη, πραγματοποίησαν μία σειρά από συγκριτικές δοκιμές με τις εμπορικά διαθέσιμες μορφές ZnO και TiO₂. Μέσω της χρήσης SEM, που επιτρέπει τη μορφολογική ταυτοποίηση της επιφανείας του υλικού, οι συγγραφείς μπόρεσαν να αναδείξουν την υπεροχή του καταλύτη ZnFe₂O₄/Al. Στην πράξη, η πορώδης μορφή του ήταν το χαρακτηριστικό εκείνο που επέτρεψε την αποτελεσματικότερη συλλογή φωτονίων. Η φασματοσκοπία UV-VIS έδειξε ότι ο παρασκευασμένος καταλύτης είχε σημαντική απορρόφηση και στην ορατή περιοχή, αφού η απορρόφηση ήταν περίπου στα 665 nm και η ενέργεια του χάσματος ζώνης προσδιορίστηκε σε 1,87 eV, που σημαίνει ότι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αποικοδόμηση ρύπων στο ορατό.

Από την άλλη πλευρά, οι Tawari et al. (2016), για την αποτελεσματική αποδόμηση των NOx και περιορισμό της παραγωγής NO₂, χρησιμοποίησαν για την ακινητοποίηση της τιτανίας ως υπόστρωμα ζεόλιθο και πιο συγκεκριμένα το ZSM-5. Μέσω της σύνθετης αυτής δομής, σημειώθηκαν ικανοποιητικά αποτελέσματα τα οποία αποδίδονται κατά κύριο λόγο στις προσροφητικές ικανότητες του ζεόλιθου. Χαρακτηρισμός των σύνθετων υλικών με περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και φασματοσκοπία UV-Vis έδειξαν ότι η μηχανική ανάμιξη και η διασπορά στερεάς κατάστασης οδηγούν σε συγκρίσιμες ιδιότητες υφής των σύνθετων υλικών σε σύγκριση με την τιτανία.

Η εργασία των Binas et al. (2019) μελέτησε τη διάσπαση και τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των βενζολίου, τολουολίου και ξυλένιου πάνω σε νέα συντιθέμενα νανοσωματίδια TiO₂ εμπλουτισμένα με 0,1 και 1 wt% Mn υπό υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν συγκριτικές δοκιμές με την καθαρή τιτανία και το Degussa TiO₂. Με χρήση φασματοσκοπίας FTIR, προσδιορίστηκε τόσο η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας των κύριων VOCs όσο και οι εναποθέσεις των ενδιάμεσων προϊόντων. Μέσω της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων X (XRD), οι ερευνητές επιβεβαίωσαν τις κρυσταλλικές μορφές των χρησιμοποιούμενων καταλυτών όπου η καθαρή τιτανία και ο ενισχυμένος με 0,1 και 1% Mn καταλύτης παρουσίασαν τα χαρακτηριστικά της φάσης του ανατάση, ενώ ο Degussa την αναμενόμενη δομή ρουτιλίου και ανατάση. Η μορφολογία της επιφάνειας όλων των δειγμάτων εξετάστηκε με τη χρήση σάρωσης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) και οδήγησε στον εντοπισμό συσσωματωμένων σωματιδίων. Τέλος, από τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis, σε συνδυασμό με την εγγενή αύξηση της συγκέντρωσης των κρυσταλλικών ατελειών, αιτιολογήθηκε η χαμηλή φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος Mn/TiO₂ με υψηλή πρόσμιξη (>0,5%).

Δείγματα νανοσωματιδίων TiO₂ με ενίσχυση N-F συντέθηκαν για την αποτελεσματική φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ακεταλδεΐδης. Για την εξαγωγή συμπερασμάτων και τον χαρακτηρισμό των κόνεων, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X (XRD), του μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) και της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης UV-vis. Η ανάλυση FTIR επιβεβαίωσε την αντικατάσταση των ενεργών θέσεων οξυγόνου από το N και το F, ενώ μέσω της UV-vis επιβεβαιώθηκε η μετατόπιση των φασμάτων του F-N-TiO₂ στην περιοχή του ορατού φωτός (Khalilzadeh & Fatemi, 2016).

Η φασματοσκοπία FTIR χρησιμοποιήθηκε από τους Chen et al. (2020), για να εξηγήσουν την απενεργοποίηση του καταλύτη Degussa 25 κατά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του τολουολίου. Όπως φάνηκε και από τα φάσματα, η συσσώρευση των ενδιάμεσων προϊόντων (βενζαλδεΐδη, βενζοϊκό οξύ) στην επιφάνεια του καταλύτη και η κατάληψη των ενεργών κέντρων ήταν και η αιτία της απενεργοποίησής του.

Οι Daniyal et al. (2019) χρησιμοποίησαν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και την περίθλαση ακτίνων X (XRD), για να επιβεβαιώσουν ότι η αυξημένη ποσότητα τιτανίας στο τσιμέντο βελτιώνει τις χημικές και μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Χρησιμοποιώντας ανάλυση μικρογραφίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), τεκμηριώθηκε η βελτιωμένη μικροδομή, αφού το τσιμεντοειδές παρουσίασε λιγότερους πόρους σε σχέση με το δείγμα ελέγχου χωρίς την τιτανία, ενώ η περίθλαση ακτίνων X (XRD) επιβεβαίωσε ότι η προσθήκη TiO₂ αυξάνει την ποσότητα της γέλης C-S-H, η οποία έχει τη δυνατότητα να αυξήσει τις ιδιότητες της μικροδομής των τσιμεντοειδών υλικών και κατά συνέπεια την ανθεκτικότητά τους (Daniyal et al., 2019).

5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ – ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΕ ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ

Ο κατασκευαστικός τομέας αποτελεί σημαντική συνιστώσα της οικονομίας κάθε χώρας και κάθε μέρα αντιμετωπίζει νέες προκλήσεις που απαιτούν τη συνεχή αναδιαμόρφωσή του, όσον αφορά στα υλικά, στις τεχνικές κατασκευής και/ή στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Τα τελευταία χρόνια, η χρήση φωτοκαταλυτικών υλικών σε δομικά υλικά έχει αναδειχθεί ως μία πολλά υποσχόμενη, περιβαλλοντικά φιλική τεχνολογία, για την ανάπτυξη βιώσιμων υποδομών και κτιρίων (Lettieri et al., 2019).

Στον τομέα των κατασκευών, τα αποτελέσματα των ερευνών και των δοκιμών που έχουν διεξαχθεί τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα όσο και στο ύπαιθρο οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα φωτοκαταλυτικά υλικά αυξάνουν την αποτελεσματικότητα αποδόμησης οργανικών και ανόργανων ουσιών με τις οποίες έρχονται σε επαφή (Geng et al., 2022). Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει η δυνατότητα εξάλειψης των περισσότερων ρύπων που υπάρχουν στις αστικές περιοχές, όπως NO_x, SO_x, VOCs, CO, μεθυλομερκαπτάνη, φορμαλδεΐδη, χλωριωμένες οργανικές ενώσεις και πολυαρωματικές ενώσεις (Lettieri et al., 2019).

Οι πρακτικές εφαρμογές τόσο σε εξωτερικούς όσο και σε εσωτερικούς χώρους επικεντρώνονται στη χρήση δομικών στοιχείων, όπως οδοστρώματα, σήραγγες, γέφυρες, χώροι στάθμευσης αυτοκινήτων, εξωτερικές προσόψεις κτιρίων, γκαράζ, έπιπλα εξωτερικού χώρου καθώς και εσωτερικοί χώροι σε δημόσια κτίρια (Geng et al., 2022). Υπάρχουν υλικά με βάση το TiO₂ που εφαρμόζονται σε διάφορα δομικά υλικά, όπως το τσιμέντο, τα κεραμικά, η ασφαλτος, τα πεζοδρόμια, τα χρώματα, τα επιχρίσματα κ.λπ. (Angelo et al., 2014; Zhong & Haghghat, 2015). Ειδικότερα, το TiO₂, ως αυτοκαθαριζόμενο υλικό, βρίσκει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε παράθυρα, υαλοπίνακες, τσιμέντα και χρώματα, αλλά και σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, καθρέπτες αυτοκινήτων, οπτικά όργανα και ιατρικά βοηθήματα (Padmanabhan et al., 2021). Εκτός από τις παραπάνω κατηγορίες δομικών υλικών, τα κεραμικά πλακίδια αποτελούν άλλη μία κατηγορία στην οποία έχουν βρει εφαρμογή τα φωτοκαταλυτικά υλικά (Franzoni et al., 2021).

Το βασικό πλεονέκτημα της χρήσης φωτοκαταλυτικών τσιμεντοειδών υλικών στις προσόψεις των κατασκευών και στο ασφαλτικό οδόστρωμα είναι το γεγονός ότι χρησιμοποιείται ηλιακό φως για την ενεργοποίηση του καταλύτη, δεδομένου ότι το ηλιακό φως είναι μία φυσική πηγή που παρέχει φωτονική ενέργεια ως κινητήρια δύναμη για την έναρξη των χημικών αντιδράσεων (Zhong & Haghghat, 2015; Hamdany et al., 2022). Επίσης, ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα της εφαρμογής της φωτοκατάλυσης στα δομικά υλικά είναι η αναγέννηση του καταλύτη με το νερό της βροχής, γεγονός που μειώνει σημαντικά το κόστος συντήρησης (Zhong & Haghghat, 2015). Ωστόσο, η απορρόφηση του φωτός μόνο στην υπεριώδη περιοχή και ο υψηλός ανασυνδυασμός είναι τα σημαντικότερα μειονεκτήματα στην εύρεση εμπορικών εφαρμογών με υψηλή απόδοση, ιδιαίτερα για εφαρμογές σε εσωτερικούς χώρους. Μία λύση, για να αμβλυνθούν οι περιορισμοί, είναι η χρήση νέων φωτοκαταλυτικών υλικών, ώστε να επεκταθεί η απορρόφηση του φωτός στην ορατή περιοχή και να μειωθεί ο επανασυνδυασμός του επαγωγικού φορτίου (Padmanabhan et al., 2021).

5.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΟΝ ΤΟΜΕΑ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στον τομέα των δομικών υλικών η χρήση φωτοενεργών υλικών με βάση το TiO₂ είναι μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την κατασκευή αντιρρυπαντικών, αυτοκαθαριζόμενων και αντιμικροβιακών επιφανειών σε κτίρια, έργα κατασκευών και έργα οδοποιίας.

Οι Weon et al. (2018) αναφέρουν ότι η ανάπτυξη ενός αποτελεσματικού φωτοκαταλυτικού συστήματος για τον καθαρισμό του αέρα απαιτεί ολιστική προσέγγιση που θα λαμβάνει υπόψη τον συνδυασμό οικονομικών υλικών, αποτελεσματικό σχεδιασμό αντιδραστήρα, υβριδισμό με άλλες τεχνολογίες και αντοχή στον χρόνο. Συνεπώς, αποτελεί πρόκληση η διασφάλιση μακροχρόνιας ζωής των φωτοκαταλυτών σε πραγματικές συνθήκες,

πέραν των εργαστηριακών. Η αυστηρότητα και η αντικειμενικότητα είναι καθοριστικοί παράγοντες για την πρόοδο αυτής της τεχνολογίας (Weon et al., 2018).

Οι φωτοκαταλύτες μπορούν να ενεργοποιηθούν σε τσιμεντοειδή υλικά, μιας και τα υλικά αυτά διαθέτουν μεγάλη αναλογία θέσεων, για να σταθεροποιηθούν οι καταλύτες (Pérez-Nicolás et al., 2017). Το μέγεθος των σωματιδίων παίζει βασικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, δεδομένου ότι σχηματίζουν μεγαλύτερη επιφάνεια (Cárdenas et al., 2012). Η εναπόθεση στην επιφάνεια μικρών και άλλων παρόμοιων αερομεταφερόμενων σωματιδίων μπορεί να έχει καταστροφική επίδραση στη δομική ακεραιότητα.

Η υπερυδροφιλικότητα είναι μία πρόσθετη ιδιότητα του TiO_2 που προέρχεται από τις χημικές αλλαγές της διαμόρφωσης της επιφάνειάς του (Nakata et al., 2012). Όταν η επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού φιλμ TiO_2 εκτίθεται σε υπεριώδες φως, η γωνία επαφής της σταγόνας του νερού με την επιφάνεια μειώνεται (κατά 5° ή και περισσότερο), καθιστώντας την επιφάνεια υπερυδρόφιλη (Nakata et al., 2012; Padmanabhan et al., 2021). Στην περίπτωση αυτή και κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης, τα ηλεκτρόνια ανάγουν τα ιόντα Ti^{4+} σε Ti^{3+} , ενώ οι οπές τείνουν να οξειδώσουν το O_2^{-2} , για να σχηματίσουν μοριακό οξυγόνο, με αποτέλεσμα την αποδυνάμωση των δεσμών Ti-O και τη δημιουργία χώρων οξυγόνου (da Silva et al., 2018). Ένα άλλο προσροφημένο μόριο νερού σπάει αυτόν τον δεσμό, σχηματίζοντας στρώμα προσροφημένων ομάδων OH , οι οποίες τείνουν να καταστήσουν την επιφάνεια υπερυδρόφιλη, εμποδίζοντας την εναπόθεση σκόνης και διευκολύνοντας την πλύση με νερό της βροχής (Padmanabhan et al., 2021).

Η χρήση του TiO_2 βελτιώνει, συνεπώς, την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα, ενώ επιτρέπει, μεταξύ άλλων, τη διατήρηση της αισθητικής των κτιρίων στα οποία, λόγω της παρατεταμένης έκθεσής τους σε διάφορους ατμοσφαιρικούς ρύπους, παρατηρούνται φαινόμενα αποχρωματισμού (Hamdany et al., 2022). Ο συνδυασμός αυτών των δύο μηχανισμών οδηγεί στον αυτοκαθαρισμό, όπου ο πρώτος συμβάλλει στην αποικοδόμηση των λειτουργικών ομάδων με τις οποίες οι ρύποι επικάθονται σε μία επιφάνεια, ενώ ο δεύτερος εξαπλώνει το νερό ομοιογενώς στην επιφάνεια, παρασύροντας τα σωματίδια σκόνης και τους ρύπους που έχουν αποδομηθεί (Diamanti et al., 2015).

5.2. ΣΥΝΗΘΗ ΕΙΔΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Το παρόν κεφάλαιο αναπτύχθηκε με σκοπό τη συγκέντρωση των κυριότερων υλικών με βάση το TiO_2 και των δομικών υλικών που έχουν ήδη σχεδιαστεί από αυτό το υλικό και κυκλοφορούν σήμερα στην αγορά.

5.2.1. ΤΣΙΜΕΝΤΟ/ΤΣΙΜΕΝΤΟΕΙΔΗ ΥΛΙΚΑ

Το σκυρόδεμα χρησιμοποιείται κυρίως για δομικές εφαρμογές (κτίρια, γέφυρες, σήραγγες, υποδομές κ.λπ.), με τα τσιμεντοειδή κονιάματα να χρησιμοποιούνται γενικά για επιχρίσματα κατακόρυφων επιφανειών και για αρμούς τοιχοποιίας. Μπλοκ και στοιχεία πλακόστρωσης αποτελούν μία ακόμη εφαρμογή των σύνθετων υλικών με βάση το τσιμέντο, αποτελούμενα από σκυρόδεμα και/ή κονίαμα, ανάλογα με τον τύπο του όγκου/στοιχείου (Franzoni et al., 2021).

Οι επιστήμονες προσπαθούν όλα αυτά τα χρόνια να αντικαταστήσουν μέρος των συστατικών του σκυροδέματος με άλλα υλικά με χαμηλότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Σκοπός είναι να παραχθεί ένα σκυρόδεμα ανθεκτικό στον χρόνο, ώστε να εξασφαλίζεται και η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής της κατασκευής (Franzoni et al., 2021). Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος όσον αφορά στην προσθήκη νανοϋλικών (νανο- Fe_2O_3 , νάνο-τιτανία, νανοαλουμίνα, νάνο- MgO) στη μήτρα του τσιμέντου, προκειμένου να αναπτυχθούν τσιμεντοειδή υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες, τόσο φυσικοχημικές όσο και ανθεκτικότητας (Franzoni et al., 2021). Αυτό οφείλεται στην ικανότητα των νανοσωματιδίων να τροποποιούν και να βελτιώνουν την απόδοση των σύνθετων υλικών σε νανο-μικροδομικό επίπεδο (Ng et al., 2020). Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο ο ιταλικός όμιλος Italcementi, βασιζόμενος στο ερευνητικό έργο του L. Cassar και των

συνεργατών του, κατοχύρωσε πριν από μερικά χρόνια τη χρήση φωτοκαταλυτικών προσθέτων σε τσιμεντοειδή προϊόντα, προκειμένου να αξιοποιήσει όλα τα πλεονεκτήματα και τις ιδιότητες αυτών των υλικών (Itacementi, 2009). Ωστόσο, κάποια τεχνικά θέματα εξακολουθούν να περιορίζουν την εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα, όπως για παράδειγμα ο τρόπος ενσωμάτωσης του φωτοκαταλύτη (Maugy-Ramirez et al., 2012). Έχει παρατηρηθεί ότι, όταν χρησιμοποιούνται φωτοκαταλυτικά πρόσθετα σε μίγματα, υπάρχει ο κίνδυνος να μην ενσωματωθεί η ελάχιστη ποσότητα που απαιτείται, για να λάβει χώρα το επιθυμητό φωτοκαταλυτικό αποτέλεσμα.

Οι Martinez et al. (2011) και οι Boonen et al. (2014) αναφέρουν μία σειρά από πιλοτικές εφαρμογές σε φωτοκαταλυτικά υλικά, σχετικά με το ποιος είναι ο δόκιμος τρόπος προσθήκης του φωτοκαταλυτικού υλικού, δηλαδή ανάμιξη στη μάζα (π.χ. TiO_2 σε τσιμέντο) και/ή ψεκασμού στην επιφάνεια (εναιώρημα TiO_2). Συμπερασματικά μπορεί να ειπωθεί ότι η πρώτη μέθοδος έχει το πλεονέκτημα της πιο ανθεκτικής δράσης, δεδομένου ότι το TiO_2 είναι συνεχώς παρών, ακόμη και μετά τη φθορά της ανώτερης στρώσης. Από την άλλη πλευρά, το αρχικό κόστος είναι υψηλότερο (υψηλότερη περιεκτικότητα σε TiO_2 , ανάγκη για σκυρόδεμα διπλής στρώσης) και μόνο το TiO_2 στην επιφάνεια είναι ενεργό. Εναλλακτικά, η διασπορά στην επιφάνεια ενός διαλύματος TiO_2 παρέχει πιο άμεση δράση και χαμηλότερο αρχικό κόστος (π.χ. χρήση "συνηθισμένου" τσιμέντου ή σε υφιστάμενη κατασκευή). Στην περίπτωση αυτή, ωστόσο, η μακροβιότητα της φωτοκαταλυτικής δράσης τελεί υπό αμφισβήτηση, λόγω της απώλειας πρόσφυσης στην επιφάνεια με την πάροδο του χρόνου (Boonen et al., 2014). Ο τελευταίος προβληματισμός επισημάνθηκε και στην ερευνητική εργασία των Lettieri et al. (2019).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, επί του παρόντος, η πιο σημαντική λειτουργία που αποδίδεται στα υλικά αυτά είναι η απολύμανση του αέρα από τα κύρια τοξικά αέρια που εκπέμπονται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης στις αστικές περιοχές. Πρόκειται για τα NO_x και το κλάσμα BTEX (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθανόλη και ξυλένιο) των VOCs. Άλλες λειτουργίες που βρίσκει εφαρμογή είναι για τον αυτοκαθαρισμό επιφανειών και την ανάπτυξη αντιμικροβιακών ιδιοτήτων σε κτίρια (Franzoni et al., 2021).

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενα κεφάλαια, το TiO_2 , λόγω των ήδη γνωστών χαρακτηριστικών του, όπως η υψηλή σταθερότητα, η ευκολία παρασκευής του, η χαμηλή τοξικότητα, η συμβατότητα με τα παραδοσιακά δομικά υλικά, καθώς και η υψηλή φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα σε σύγκριση με άλλα οξειδία μετάλλων, είναι ο καταλληλότερος φωτοκαταλύτης και αυτός που επιλέγεται ως πρόσθετο για την ενίσχυση των φωτοκαταλυτικών δομικών υλικών (Franzoni et al., 2021; Castro-Hoyos et al., 2022).

Έρευνες δείχνουν ότι το TiO_2 δεν δρα μόνο ως πληρωτικό υλικό, ώστε να γεμίζει τους πόρους των τσιμεντοειδών υλικών, αλλά επιταχύνει τις διαδικασίες ενυδάτωσης του τσιμέντου, οδηγώντας τελικά σε ένα μη συρρικνούμενο, χαμηλής διαπερατότητας και βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων σκυρόδεμα (Castro-Hoyos et al., 2022). Οι Daniyal et al. (2019) εξέτασαν τον τρόπο που η διαφορετική περιεκτικότητα σε τιτανία έχει επίδραση τόσο στις νωπές όσο και στις σκληρημένες ιδιότητες των τσιμεντοειδών υλικών. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα (5% κ.β τσιμέντου) μειώνει τον χρόνο πήξης του τσιμεντοκονιάματος, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει καλύτερες μηχανικές αντοχές σε σχέση με δοκίμια χωρίς τιτανία. Κατά τους ερευνητές, αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια των σωματιδίων αυξάνει την απορρόφηση του νερού σε αυτά, το οποίο με τη σειρά του οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους και ταχύτερη σκλήρυνση της τσιμεντόπαστας (Daniyal et al., 2019). Παλαιότερες έρευνες κατέληξαν ότι με προσθήκη 5% τιτανίας στο τσιμέντο μπορεί να επιτευχθεί μείωση της συγκέντρωσης των NO_x έως και 50%, ενώ το υλικό μπορεί να παραμείνει δραστικό για έναν τουλάχιστον χρόνο από την εφαρμογή (Cassar, 2004).

Οι Strini et al. (2005) ανέπτυξαν μία μέθοδο που επιτρέπει τη φωτοκαταλυτική απόδομηση μίγματος αερίων βενζολίου, τολουολίου και ο-ξυλενίου (BTEX) με χρήση λευκού τσιμέντου Portland, εμπλουτισμένου με ποσότητα Degussa P25 με διαφορετικά ποσοστά. Το τσιμεντοειδές φωτοκαταλυτικό υλικό παρουσίασε φωτοκαταλυτική

δραστηριότητα εξαρτώμενη γραμμικά από τη συγκέντρωση του ρύπου στον αέρα και την ένταση της ακτινοβολίας στις μετρούμενες περιοχές. Ωστόσο, διαπιστώθηκε η μη γραμμική σχέση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας με τη μεταβολή της περιεκτικότητας σε TiO_2 (από 0 έως 5,6% ως ξηρή σκόνη) στο τσιμεντοειδές μίγμα, γεγονός που πιθανώς οφείλεται στον σχηματισμό συσσωματωμάτων στην πάστα του τσιμέντου σε υψηλές συγκεντρώσεις ή στο ιώδες της τσιμεντοειδούς πάστας το οποίο επηρεάζει τις διαδικασίες διαχωρισμού. Με προσθήκη 1% τιτανίας στο φωτοκαταλυτικό υλικό, οι αποδόσεις απομάκρυνσης των βενζολίου, τολουολίου και ο-ξυλενίου βρέθηκαν 5%, 23% και 54%, αντίστοιχα (Strini et al., 2005). Κονιάματα με τσιμέντο αργιλικού ασβεστίου, αερική άσβεστο και 2,5% τιτανία παρατηρήθηκε ότι παρουσίαζαν υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης NO_x (79% και 81%) σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland και τσιμέντο χαμηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο των οποίων το ποσοστό ήταν 67,5% και 69,5%, αντίστοιχα. Η αυξημένη φωτοκαταλυτική διεργασία αποδίδεται στη μεγάλη επιφάνεια έκθεσης των φωτοκαταλυτικών κονιαμάτων η οποία ενισχύει τη φωτοχημική οξείδωση υπό διαφορετικές πηγές φωτός (υπεριώδες και ορατό φως), απομακρύνοντας εν τέλει σημαντικές ποσότητες ρύπων. Το γεγονός αυτό σχετίζεται, επίσης, με το συνεργιστικό αποτέλεσμα που προκαλείται από την αυξημένη παρουσία ανθρακικού ασβεστίου που αντιδρά με το νιτρικό οξύ ως τελικό προϊόν της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO (Pérez-Nicolás et al., 2017).

Η εύρεση της βέλτιστης προσθήκης TiO_2 με σκοπό να αντικαταστήσει μέρος της ποσότητας τσιμέντου, το οποίο αποτελεί μία ακριβή πρώτη ύλη, είναι πεδίο που χρήζει περαιτέρω έρευνας. Μικρές ποσότητες τιτανίας που ενσωματώνονται στο κονίαμα βελτιώνουν το μικροπορώδες σε σχέση με ένα συμβατικό κονίαμα. Ωστόσο, σε περίπτωση περιεκτικότητας πέραν της βέλτιστης, παρατηρούνται προβλήματα συσσωμάτωσης, αύξησης του πορώδους και μειωμένων μηχανικών αντοχών, γεγονός που οδηγεί τελικά σε υποβάθμιση της καταλυτικής διαδικασίας (Ng et al., 2020). Στην περίπτωση φωτοκαταλυτικού σκυροδέματος και κονιαμάτος, οι κατασκευαστές υποδεικνύουν ως συνιστώμενη δοσολογία περιεκτικότητες TiO_2 περίπου 5 έως 10 % της περιεκτικότητας σε τσιμέντο ή συνδετικό υλικό κατά βάρος, για την επίτευξη επαρκών καταλυτικών αντιδράσεων (Castro-Hoyos et al., 2022).

Από τα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν σε διάφορες εργαστηριακές δοκιμές, μπορεί να ειπωθεί ότι τα τσιμεντοκονιάματα ή τα σκυροδέματα με την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι αυτά που περιέχουν προσθήκη πυριτικής ιπτάμενης τέφρας. Η ιπτάμενη τέφρα που προστίθεται στο σκυρόδεμα, ενώ του προσδίδει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τις ρεοπλαστικές ιδιότητες του νωπού σκυροδέματος και τις πρώιμες αντοχές του. Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά από συντήρηση 7 ημερών, η ταχύτητα ενυδάτωσης αυξάνει ταχέως, δίνοντας πολύ καλές τελικές αντοχές. Το μειονέκτημα αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα τέτοιου τύπου σκυρόδεμα να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση ειδικών απαιτήσεων, όπως λ.χ. στην περίπτωση γρήγορου ξεκαλουπώματος. Τα νανοσωματίδια φαίνεται να υπερνικούν το πρόβλημα αυτό. Στη μελέτη των Ng et al. (2020), διερευνήθηκαν οι επιδράσεις των νανοσωματιδίων στα φυσικοχημικά και μηχανικά χαρακτηριστικά τσιμέντου και τσιμεντοειδών υλικών που περιέχουν τσιμέντο και ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστό 30%. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι η προσθήκη νανοσωματιδίων προσδίδει στα κονιάματα αυξημένες μηχανικές ιδιότητες.

Όσον αφορά στα φυσικά χαρακτηριστικά των φωτοκαταλυτικών υλικών σε τσιμεντοειδή υλικά και πιο συγκεκριμένα για την τραχύτητα της επιφάνειας, έχει συναχθεί το συμπέρασμα ότι οι τραχιές επιφάνειες έχουν αρχικά μεγαλύτερη δραστηριότητα από τις λείες, αλλά μακροπρόθεσμα συνιστώνται οι λείες, καθώς διατηρούν σταθερή τη δραστηριότητά τους, ενώ στις τραχιές επιφάνειες αυτή ελαττώνεται μόλις μειωθεί η συγκέντρωση των ρύπων. Αυτό έχει αρνητική επίδραση στον αυτοκαθαρισμό, χωρίς ωστόσο να έχει παρατηρηθεί οποιαδήποτε αλλαγή στον καθαρισμό του αέρα (Castro-Hoyos et al., 2022).

Το 1995, βρέθηκε ότι η επικάλυψη TiO_2 με ένα ορισμένο ποσοστό SiO_2 μπορεί να αυξήσει την υπερυδρόφιλη φύση του TiO_2 (Radmanabhan et al., 2021). Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε ότι ενισχύονται τόσο η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα όσο και η θερμική σταθερότητα του ανατάση (Periyat et al., 2012). Κατά συνέπεια, το γυαλί μπορεί να αντικαταστήσει μέρος της άμμου σε τσιμεντοκονιάματα, προσδίδοντας ιδιότητες αυτοκαθαρισμού (Sikora et al., 2015). Το γυαλί επιτρέπει στο φως να διεισδύσει βαθύτερα στο τσιμεντοειδές υλικό, ενεργοποιώντας τα νανοσωματίδια του TiO_2 και διασπώντας με αυτόν τον τρόπο τους ρύπους (Castro-Hoyos et al., 2022).

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που παρουσιάζουν αυτού του είδους οι εφαρμογές είναι η μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης, λόγω της συσσώρευσης ρύπων. Πράγματι, σε πιλοτική μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε μία περιοχή κοντά στο κέντρο του Hong Kong διαπιστώθηκε ότι η δραστηριότητα των φωτοκαταλυτικών κυβόλιθων μειώθηκε δραματικά μετά από 4μηνιαία έκθεση. Λάδι, σκόνη και άλλες ουσίες που είχαν προσκολληθεί στην επιφάνεια των κυβόλιθων βρέθηκε πως ήταν ο κύριος λόγος απενεργοποίησης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Ενώ ο καθαρισμός με νερό ήταν αποτελεσματικός στην επανενεργοποίηση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, όσον αφορά στην εναποτιθέμενη σκόνη, η ανάκτηση της απόδοσης που αφορούσε τα μπλοκ που εκτέθηκαν σε πετρελαιοειδή δεν κατέστη δυνατή (Castro-Hoyos et al., 2022).

Ομοίως, πειράματα για την παρακολούθηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας τσιμεντοειδών υλικών σε σχέση με τον χρόνο, με σκοπό την καλύτερη αξιολόγηση της εφαρμογής, πραγματοποίησαν οι Maury-Ramirez et al. (2012). Πιο συγκεκριμένα, δείγματα αυτόκλειστου πορώδους σκυροδέματος τα οποία είχαν επικαλυφθεί με νανοσωματίδια TiO_2 υποβλήθηκαν σε πρόωρη γήρανση, ώστε να μελετηθεί σε βάθος χρόνου η συμπεριφορά τους έναντι των καιρικών συνθηκών και της απομάκρυνσης του αέριου τολουολίου. Αν και η περιεκτικότητα σε τιτανία που μειώθηκε ήταν μεγαλύτερη του 93%, η φωτοκαταλυτική απόδοση της απομάκρυνσης του τολουολίου, παραδόξως, διατηρήθηκε στο 95% για αρχική συγκέντρωση τολουολίου 15 ppm και χρόνο παραμονής 3 λεπτά. Από την άλλη πλευρά, η απόδοση απομάκρυνσης έπεσε στο 32-41% με αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου (έως 35 ppm) και μείωση του χρόνου παραμονής (Maury-Ramirez et al., 2012).

Διαπιστώνεται ότι το φωτοκαταλυτικό τσιμέντο, ως βάση πολλών φωτοκαταλυτικών υλικών, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μεγάλου αριθμού δομικών στοιχείων, τόσο σε οριζόντιες όσο και σε κάθετες εφαρμογές και σήραγγες, όπως οδόστρωμα από σκυρόδεμα, κυβόλιθοι και πλάκες πεζοδρομίου, συστήματα επικάλυψης για πεζοδρόμια και δρόμους, χώροι στάθμευσης, κεραμίδια με βάση το τσιμέντο, χρώματα εσωτερικών και εξωτερικών χώρων, τελικά επιχρίσματα, σοβάδες, ηχοαπορροφητικά στοιχεία για εφαρμογές σε κτίρια και δρόμους, προσόψεις κτιρίων και πεζοδρόμια από σκυρόδεμα (Guerrini et al., 2011; Franzoni et al., 2021).

Αναφορικά με τη χρήση των φωτοκαταλυτικών κονιαμάτων στις προσόψεις των κτιρίων, παρατηρείται ότι το φωτοκαταλυτικό αποτέλεσμα δεν επηρεάζεται έντονα με τον χρόνο, επειδή δεν υφίσταται συνεχής επιφανειακή φθορά, όπως συμβαίνει στην περίπτωση, για παράδειγμα, των πεζοδρομίων. Επιπλέον, με τη χρήση κατάλληλου πάχους, μειώνεται το κόστος του υλικού, καθώς το κύριο υπόστρωμα μπορεί να είναι κατασκευασμένο από ένα συμβατικό υλικό πάνω στο οποίο να εφαρμόζεται το φωτοκαταλυτικό επίχρισμα.

5.2.2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Τα κεραμικά πλακίδια εξελίχθηκαν σε μεγάλο βαθμό τα τελευταία χρόνια, καθώς η τεχνολογία παραγωγής τους αντιμετώπισε αρκετές αλλαγές, προκειμένου να εισαχθούν στην αγορά προϊόντα με βελτιωμένες αισθητικές, αρχιτεκτονικές, λειτουργικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες (da Silva et al., 2018). Η φωτοκαταλυτική δράση στην επιφάνεια του TiO_2 προσδίδει στο κεραμικό απολυμαντικές, αντιβακτηριακές και

αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες. Υπάρχουν αρκετές μελέτες που δεικνύουν τις εξαιρετικές αποδόσεις των κεραμικών πλακιδίων στην αφαίρεση οργανικών και ανόργανων ρύπων, στην εξάλειψη βακτηριακών στελεχών που προκαλούν ασθένειες, άλλα και στην ανάπτυξη υδρόφιλων ιδιοτήτων που δημιουργούν ένα αόρατο στρώμα νερού, εμποδίζοντας τη σκόνη να προσκολληθεί επάνω τους.

Η γνώση του τρόπου επεξεργασίας και εφαρμογής του καταλύτη στην επιφάνεια των κεραμικών πλακιδίων, η κατάλληλη θερμοκρασία όπτησης και η απόδοση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας, είναι ζωτικής σημασίας παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη για τον σχεδιασμό ενός αποτελεσματικού κεραμικού πλακιδίου (Franzoni et al., 2021). Η έλλειψη ελέγχου σε ένα ή περισσότερα από αυτά μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα το προϊόν να μην λειτουργεί σωστά ή να χάσει τη φωτοκαταλυτική του απόδοση με την πάροδο του χρόνου. Χρήση, για παράδειγμα, μεγαλύτερης από τους 900 °C θερμοκρασίας όπτησης ευνοεί από τη μία πλευρά τη μετάβαση από ανατάση σε ρουτίλιο, από την άλλη, όμως, πραγματοποιούνται μη επιθυμητές αντιδράσεις μεταξύ τιτανίας και οξειδίων του σιδήρου και του ασβεστίου, παράγοντες που μπορεί να είναι υπεύθυνοι για τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας (Tobaldi et al., 2008). Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στην ποσότητα του καταλύτη που προστίθεται, αφού η πυροσυσσωμάτωση των σωματιδίων τιτανίας μειώνει σημαντικά τη διαθέσιμη επιφάνεια για τη φωτοκαταλυτική αντίδραση, με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε σε μειωμένες αποδόσεις (da Silva et al., 2018). Οι Seabra et al. (2011) μελέτησαν την αποικοδόμηση της χρωστικής Orange II σε τέσσερις διαφορετικές σκόνες (P-25 Degussa, Kronos Warwick, CH και Cr-826 Quimialmel) και διαπίστωσαν ότι η σκόνη με την καλύτερη απόδοση στο εναιώρημα δεν αντιστοιχούσε στην πιο αποτελεσματική, όταν εφαρμόστηκε ως τελική επίστρωση σε κεραμικά πλακίδια (Seabra et al., 2011). Αυτές οι διαφορές αποτελούν ένα καλό παράδειγμα των τεχνικών εμποδίων που μπορεί να προκύψουν στη βιομηχανική παραγωγή κεραμικών πλακιδίων.

Το ενδιαφέρον της βιομηχανίας κεραμικών πλακιδίων για τη χρήση του TiO_2 εστιάζει κυρίως στην εκμετάλλευση της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς του για τη δημιουργία αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών, ιδιαίτερα υδρόφιλων και αντιβακτηριδιακών, αν και εκτιμάται ότι οι κεραμικές επιφάνειες, λόγω της ανόργανης φύσης τους και της υαλοποιημένης τους επιφάνειας, δεν είναι επιρρεπείς στην ανάπτυξη μικροοργανισμών όπως μύκητες, μούχλα ή βακτήρια, με την προϋπόθεση ότι καθαρίζονται και απολυμαίνονται τακτικά με τη χρήση απορρυπαντικών (Franzoni et al., 2021). Οι Jiang et al. (2019) παρασκεύασαν κεραμικά πλακίδια για τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του NO σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους υπό ορατό φως. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν TiO_2 ενισχυμένο με N, F και Fe. Πλέον της αποτελεσματικής αποδόμησης των αέριων ρύπων και της βελτίωσης της ποιότητας του αέρα, το νέο κεραμικό υλικό εμφάνισε εξαιρετικές αντιμικροβιακές ιδιότητες (>98% απομάκρυνση του E.coli), καλή ανθεκτικότητα και χαμηλή υδατοαπορροφητικότητα (Jiang et al., 2019).

Η εναπόθεση αλάτων σε πλακάκια εσωτερικού χώρου, λόγω χημικών δεσμών των λιπαρών οξέων από το σαπούνι αλλά και των Ca και Mg που περιέχονται στο νερό, (ιδιαίτερα στο σκληρό νερό), μπορεί εύκολα να λυθεί με τη χρήση φωτοκαταλυτικών υλικών, αφού η τιτανία μπορεί να διασπάσει την απόθεση των αλάτων και την απομάκρυνση αυτών με πλύση (Chen et al., 2009).

Το 2017 ολοκληρώθηκε το έργο κατασκευής κατοικιών «Saphire» στη συνοικία Mitte στο κέντρο του Βερολίνου (Εικόνα 5.1), με χρήση τρισδιάστατων, γεωμετρικού μοτίβου κεραμικών υλικών, με τα πάνελ να είναι κατασκευασμένα με τεχνολογία αυτοκαθαρισμού και καθαρισμού του αέρα (Curcic A., 2018).



ΕΙΚΟΝΑ 5.1.: Κατοικία στο Βερολίνο (Πηγή: <https://urbannext.net/sapphire-berlin/>)

Τα φωτοκαταλυτικά κεραμικά υλικά αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για πρακτική εφαρμογή στη βελτίωση του εσωτερικού και εξωτερικού περιβάλλοντος. Η επένδυση αποτελείται από ένα κεραμικό υλικό πορσελάνης που απολυμαίνει, με τη μορφή πλακών, παρέχοντας στο κτίριο τη δυνατότητα να μειώσει τα ΝΟ_x. Πρόκειται για επένδυση με μόνιμη φωτοκαταλυτική ικανότητα, η οποία συνήθως αποτελείται από προκατασκευασμένες πλάκες.

Οι Demeestere et al. (2008) μελέτησαν τη δυνατότητα ενσωμάτωσης του TiO₂ ως φωτοκαταλύτη σε κεραμίδια στέγης και πλάκες στέγασης κυματοειδούς μορφής, για την απομάκρυνση του τολουολίου από τον αέρα. Αναφέρθηκε ότι επιτεύχθηκε απομάκρυνση του τολουολίου μεταξύ 23% και 63% για συγκεντρώσεις μεταξύ 17 και 35 ppm. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η χαμηλή απόδοση απομάκρυνσης του τολουολίου εμφανιζόταν σε υψηλή σχετική υγρασία και υψηλή συγκέντρωση εισόδου, ενώ καλύτερη απόδοση παρατηρήθηκε με την αύξηση του χρόνου παραμονής. Διαπίστωσαν, επίσης, μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας, όταν τα φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά λειτουργούσαν σε συγκεντρώσεις τολουολίου μεγαλύτερες από 76 ppm. Επίσης, το πλύσιμο των δομικών υλικών με απιονισμένο νερό κατάφερε να αναγεννήσει εν μέρει τη δραστηριότητα του καταλύτη, τονίζοντας την ανάγκη για περαιτέρω έρευνα για τη μελέτη και εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων.

Η εργασία των Kouroutzi et al. (2022) είχε σκοπό την ανάπτυξη ενός νέου κεραμικού στέγης που θα παρουσιάζει ταυτόχρονα φωτοκαταλυτικές και φωτοανακλαστικές ιδιότητες. Το νέο αυτό υλικό, του οποίου τα αποτελέσματα επιδόσεων δεν έχουν ολοκληρωθεί, ευελπιστεί να βελτιώσει την ποιότητα του αέρα μέσω της μείωσης των ατμοσφαιρικών ρύπων, αλλά και να μειώσει τις ενεργειακές απαιτήσεις του κτιρίου, συμβάλλοντας στη μείωση της αστικής θερμικής νησίδας (Kouroutzi et al., 2022). Εκτιμάται ότι η δυναμική της χρήσης τέτοιων φωτοκαταλυτικών υλικών για την τεχνολογία εξοικονόμησης ενέργειας είναι τεράστια (Chen et al., 2009).

Τέλος, θα πρέπει να επισημανθεί ότι, παρόλο που η τεχνολογία των επικαλύψεων με βάση το TiO₂ για τα κεραμικά πλακίδια είναι αρκετά αναπτυγμένη, τα ζητήματα ανθεκτικότητας σπάνια λαμβάνονται υπόψη, αποδεικνύοντας σημαντική έλλειψη γνώσεων για τις επιδόσεις των υλικών αυτών σε βάθος χρόνου.

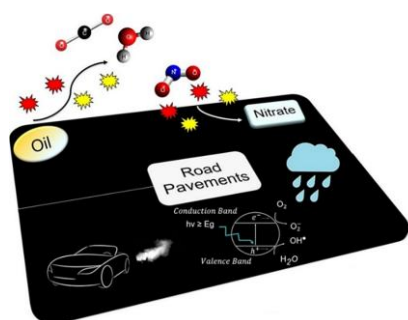
5.2.3. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΕ ΟΔΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

Ένας βασικός λόγος για τον οποίο η τεχνολογία της φωτοκατάλυσης θα μπορούσε θεωρητικά να βρει μεγάλη εφαρμογή στην οδοποιία είναι το γεγονός ότι η υπεριώδης ακτινοβολία που είναι απαραίτητη για τη φωτοκατάλυση είναι άφθονη στο φυσικό φως όπου εκτίθενται συνήθως τα ασφαλτικά οδοστρώματα. Από οικονομικής άποψης, το εκτεταμένο οδικό δίκτυο που υπάρχει ανά τον κόσμο, αλλά και το γεγονός ότι 25 εκατομμύρια χιλιόμετρα δρόμων αναμένεται να ολοκληρωθούν πριν από το 2050 δημιουργεί μία τεράστια αγορά (Li et al., 2023). Επιπλέον, οι έρευνες δείχνουν ότι η παρουσία νανοσωματιδίων TiO₂ σε εφαρμογές σε οδοστρώματα είναι σε θέση να μειώσει τα επίπεδα ρύπων όπως NO_x και VOCs, μιας και είναι κοντά στο σημείο

εξάτμισης των καυσαερίων των οχημάτων (Hassan et al., 2010). Δείγματα ασφάλτου με περιεκτικότητα τιτανίας 6% κ.β. ασφάλτου κατάφεραν να απομακρύνουν οργανικούς ρύπους σε ποσοστό μέχρι και 45% (Carneiro et al., 2013).

Τα φωτοκαταλυτικά ασφαλτικά οδοστρώματα, λόγω των ιδιοτήτων τους να αποικοδομούν και οργανικούς ρύπους όπως λίπη και έλαια, παρουσιάζουν και αυτοκαθαριζόμενα αποτελέσματα (Segundo et al., 2019). Με αυτόν τον τρόπο, αποτρέπεται η ολισθηρότητα των οδοστρωμάτων, μία από τις συχνές αιτίες τροχαίων ατυχημάτων (Carneiro et al., 2013).

Η Εικόνα 5.2 περιγράφει το μηχανισμό λειτουργίας των φωτοκαταλυτικών οδοστρωμάτων, όπου παρουσία ηλιακού φωτός τα NOx οξειδώνονται σε νιτρικά άλατα τα οποία στη συνέχεια απομακρύνονται με το νερό της βροχής.



ΕΙΚΟΝΑ 5.2.: Φωτοκαταλυτικό ασφαλτικό οδόστρωμα (πηγή: Segundo et al., 2019)

Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα οδοστρώματα όπου εφαρμόζεται η φωτοκαταλυτική τεχνολογία είναι:

- Φωτοκαταλυτική τσιμεντοειδής επίστρωση: συνίσταται στην ανάμιξη TiO_2 με τσιμεντοκονίαμα και εφαρμόζεται στο ασφαλτικό οδόστρωμα με τη μορφή μίας εξαιρετικά λεπτής επίστρωσης,
- Φωτοκαταλυτική επεξεργασία για ασφαλτικά οδοστρώματα.

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές, όπως η ανάμιξη με νερό ή στερεό, η χρήση τροποποιημένης ασφάλτου με τιτανία και η χρήση επίστρωσης μεμβράνης. Η τεχνική της ανάμιξης με υγρό, η οποία χρησιμοποιεί και τις μικρότερες ποσότητες του ημιαγωγού, βασίζεται στη φωτοκαταλυτική διασπορά με ψεκασμό γαλακτώματος ή νερού που περιέχει τον καταλύτη πάνω στο ασφαλτικό οδόστρωμα, πετυχαίνοντας απομάκρυνση ρύπων σε ποσοστό 31%- 55% (Sagaldo et al., 2019; Li et al., 2023). Η χρήση τροποποιημένης ασφάλτου πετυχαίνει ενδεχομένως καλύτερα χαρακτηριστικά ακινητοποίησης, απαιτεί όμως μεγαλύτερη ποσότητα φωτοκαταλυτικού υλικού (Salgado et al., 2019).

Στην κατασκευή των οδοστρωμάτων, η χρήση των φωτοκαταλυτικών υλικών εξακολουθεί να είναι περιορισμένη, λόγω διαφόρων τεχνικών προκλήσεων, σε αντίθεση με τις υποδομές των πεζοδρομίων όπου υπάρχει εκτεταμένη εφαρμογή (Li et al., 2023). Οι Shen et al. (2012) εκτιμούν ότι αυτό οφείλεται σε δύο ζητήματα που προκύπτουν κατά την εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας. Από τη μία πλευρά, υπάρχουν τα νανοσωματίδια TiO_2 , τα οποία απορροφούν ένα πολύ μικρό μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας, που πρέπει να σταθεροποιηθούν στη διεπιφάνεια αέρα/ασφαλτικού οδοστρώματος, για να πραγματοποιηθεί η φωτοκαταλυτική αποδόμηση των NOx και από την άλλη ανακύπτει το ζήτημα της ανθεκτικότητας της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας (Shen et al., 2012). Επιπρόσθετα, η τριβή των ελαστικών των αυτοκινήτων στο οδόστρωμα και οι ιδιαίτερα έντονες συνθήκες λειτουργίας (κυκλοφοριακός φόρτος) αποτελούν τους κύριους παράγοντες φθοράς της φωτοκαταλυτικής στρώσης, με συνέπεια τη μείωση της απόδοσης της φωτοκατάλυσης διεργασίας (Hassan et al., 2010).

Υπάρχουν, επίσης, μία σειρά από έρευνες που συνδέουν την ποσότητα της τιτανίας που προστίθεται και της επίδρασής της στα φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά του οδοστρώματος, τα οποία, με τη σειρά τους, σχετίζονται με τον χρόνο ζωής του. Σε σύγκριση με ένα συμβατικό ασφαλτόμιγμα, η υψηλή περιεκτικότητα σε τιτανία (6%) βελτίωσε την παραμένουσα παραμόρφωση, μειώνοντας την πιθανότητα εμφάνισης τροχοαυλάκωσης, αλλά ταυτόχρονα μείωσε και την αντίσταση σε κόπωση του οδοστρώματος, αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα δομικής ρηγμάτωσης. Από την άλλη πλευρά, σε χαμηλότερη περιεκτικότητα τιτανίας (3%), παρατηρήθηκε μικρή αύξηση στη μόνιμη παραμόρφωση άρα και στην πιθανότητα εμφάνισης τροχοαυλακώσεων, η αντοχή μειώθηκε κατά την υποβολή επαναλαμβανόμενων φορτίων κυκλοφορίας και η αντίσταση σε κόπωση παρέμεινε αμετάβλητη σε σχέση με τα συμβατικά ασφαλτομίγματα (Rocha Segundo et al., 2018). Ποσοστό 8% τιτανίας με έναν ρυθμό ψεκασμού 400 g/m^2 βρέθηκαν να είναι οι βέλτιστες συνθήκες, ώστε να μην μειώνεται η αντιολισθηρότητα και υδατοπερατότητα του οδοστρώματος (Wang et al., 2018).

5.2.4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΑΠΟ ΓΥΑΛΙ

Όταν το TiO_2 συνδυάζεται με SiO_2 , δημιουργείται ένα υδρόφιλο αποτέλεσμα που διατηρείται για μεγάλο χρονικό διάστημα (Radmanabhan et al., 2021). Όταν τα γυαλιά αυτά (καθρέπτες, βιτρίνες, παράθυρα) υπόκεινται στη δράση του νερού, είτε από βροχή είτε από σκόπιο πλύσιμο, δημιουργείται στην επιφάνεια ένα λεπτό, επίπεδο φύλλο νερού, χάρη στην υδρόφιλη δράση της επίστρωσης. Το φύλλο αυτό είναι ομοιογενές και χωρίς σταγονίδια, επειδή τα σταγονίδια που προσπίπτουν στο γυαλί έλκονται μεταξύ τους, σχηματίζοντας έτσι ένα λεπτό στρώμα νερού. Η διαδικασία φωτοκατάλυσης που λαμβάνει χώρα σε μία τέτοια επιφάνεια μειώνει την ικανότητα προσκόλλησης ξένων σωματιδίων, σκόνης ή ακαθαρσιών και διασπά τα λίπη, που λειτουργούν ως συγκολλητικό υλικό για τις ακαθαρσίες. Ως εκ τούτου, τα τυχόν σωματίδια ρύπων απομακρύνονται.

Η χρήση αυτοκαθαριζόμενων ιδιοτήτων σε γυάλινες επιφάνειες επιτρέπει την εξοικονόμηση χρημάτων στους προϋπολογισμούς συντήρησης των κτιρίων, αφού οι εργασίες καθαρισμού με συμβατικές μεθόδους αφενός είναι δαπανηρές, αφετέρου είναι μία εργασία επίπονη, ιδίως όταν πρόκειται για πολυώροφα κτίρια (Salgado et al., 2019).

5.2.5. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ TiO_2

Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα που απασχολεί την επιστημονική κοινότητα και σχετίζεται με την επιλογή και παρασκευή κάποιου φωτοκαταλυτικού υλικού είναι το μέγεθος των σωματιδίων. Το μέγεθός τους θα πρέπει να είναι αρκετά μικρό, ώστε να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωματιδίων της τιτανίας στην επιφάνεια του δομικού υλικού, χωρίς όμως να αλλοιώνεται το αισθητικό μέρος, να είναι διαφανή έως ημιδιαφανή, να έχουν μεγάλη επιφάνεια και να παράγουν συνεχή επίστρωση (Faraldos et al., 2015).

Οι εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες αυτών των καινοτόμων υλικών ενδέχεται να έχουν σημαντικές, άγνωστες ακόμη, επικίνδυνες ιδιότητες για την ανθρώπινη υγεία (Iavicoli et al., 2014). Υπάρχουν αρκετές συζητήσεις τα τελευταία χρόνια, ιδιαίτερα για τις επιπτώσεις που μπορεί να έχουν αυτά τα υλικά σε ένα ευρύ φάσμα εργαζομένων που εκτίθενται σε αυτά, τόσο στη φάση της κατασκευής (στις μονάδες παραγωγής) όσο και στη φάση της εφαρμογής (Calia et al., 2016; Sabbir et al., 2021). Κατά τους Dunford et al. (1997), τα μικρότερα σωματίδια στον ανατάση ενισχύουν την τοξικότητα, λόγω μεγαλύτερης επιφάνειας. Καρδιαγγειακές επιδράσεις, κυτταροτοξικότητα και ενδεχομένως καρκινογένεση έχουν αναφερθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες ως πιθανές επιπτώσεις της έκθεσης σε νανοσωματίδια (Broekhuizen et al., 2011b). Έχουν διεξαχθεί εργαστηριακές δοκιμές που συγκρίνουν παρόμοιες δραστηριότητες με και χωρίς τη χρήση νανοσωματιδίων TiO_2 , αναλύοντας το μέγεθος των σωματιδίων που παράγονται και απελευθερώνονται στο περιβάλλον, χωρίς η χρήση τους να

συνδέεται με βλαβερές συνέπειες στην υγεία των εργαζομένων. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η διεργασία απελευθερώνει νανοσωματίδια, εντοπίζεται αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων σε σύγκριση με την ίδια διεργασία που πραγματοποιείται χωρίς νανοσωματίδια κατά την ξηρή ανάμιξη (Brouwer et al., 2009). Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν τεχνικές αποτροπής απελευθέρωσης νανοσωματιδίων, όπως για παράδειγμα η χρήση της μεθόδου της υγρής ανάμιξης (Dylla et al., 2012).

Ορισμένες μελέτες καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η έκθεση κατά την κατασκευή φωτοκαταλυτικών οδοστρωμάτων δεν υπερβαίνει τη μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση νανοσωματιδίων (Broekhuizen et al., 2011a). Η εργασία των Dylla et al. (2012) έδειξε ότι κατά τη διάρκεια επιτόπιου ψεκασμού σε ασφαλτικό οδόστρωμα, η ποσότητα των νανοσωματιδίων ήταν μεγαλύτερη από αυτή που βρέθηκε εργαστηριακά, αν και τα ήδη επικαλυμμένα οδοστρώματα δεν οδήγησαν σε αύξηση του επιπέδου των ατμοσφαιρικών νανοσωματιδίων (Dylla et al., 2012). Ωστόσο, προς το παρόν υπάρχουν πολύ λίγα δεδομένα σχετικά με την τοξικότητα των νανοσωματιδίων τιτανίας, οπότε ο δυνητικός κίνδυνος εξακολουθεί να είναι σε μεγάλο βαθμό αμφίβολος (Sabbir et al., 2021).

Μία άλλη πτυχή που πρέπει να ληφθεί πολύ σοβαρά υπόψη είναι ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος της χρήσης TiO_2 (Franzoni et al., 2021). Αν και η χρήση νανοσωματιδίων βελτιώνει την απόδοση των φωτοκαταλυτικών προϊόντων, οι ενεργειακές απαιτήσεις και τα απόβλητα που σχηματίζονται στο στάδιο της παραγωγής τους ενδεχομένως να αντισταθμίζουν όλα τα οφέλη που παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες ενότητες (Jayaralan et al., 2013). Οι τρέχουσες μελέτες υποδηλώνουν ότι υπάρχει έντονη ανάγκη ανάπτυξης κατευθυντήριων γραμμών για τη χρήση και διάθεσή τους, ώστε να μετριαστούν οι πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον (Lee et al., 2010).

5.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ (AIR –PURIFICATION) /ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Προκειμένου να προσδιοριστεί η αποτελεσματικότητα της δράσης των φωτοκαταλυτικών προϊόντων που εφαρμόζονται σε αστικές υποδομές, εκτός από τις εργαστηριακές δοκιμές, έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι δοκιμών μέτρησης «επί τόπου», οι οποίες μας επιτρέπουν να γνωρίζουμε με πιο ρεαλιστικό τρόπο την απόδοση αυτών των προϊόντων, καθώς και την ανθεκτικότητά τους σε βάθος χρόνου. Από τις εφαρμογές που θα παρουσιαστούν παρακάτω και καλύπτουν ένα χρονικό διάστημα περίπου 20 ετών αποτυπώνεται το χάσμα που υπάρχει μεταξύ της επιστημονικής έρευνας και των εφαρμογών σε πραγματική κλίμακα, που μπορεί να οφείλεται από τη μία πλευρά σε τεχνολογικούς και οικονομικούς περιορισμούς και από την άλλη στην παρεξηγημένη έννοια του τρόπου χρήσης της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας (Djellabi et al., 2021).

Στο Μεσογειακό Κέντρο Περιβαλλοντικών Μελετών (CEAM) στη Βαλένθια αναπτύχθηκε ένας από τους μεγαλύτερους θαλάμους προσομοίωσης ατμοσφαιρικών χημικών διεργασιών στην Ευρώπη, με την ονομασία EUPHORE (European PHOto-Reactor). Τα χαρακτηριστικά του επιτρέπουν την προσομοίωση τέτοιων διεργασιών σε συνθήκες κοντά στην πραγματικότητα, λόγω του μεγάλου μεγέθους του και της χρήσης φυσικού φωτισμού, ενώ είναι εξοπλισμένος με μία ευρεία και εξαιρετική αναλυτική υποδομή. Στο κέντρο αυτό διεξήχθη ένα καινοτόμο τεστ, πρωτοποριακό στον τομέα, σε κλίμακα 1:1 για την αξιολόγηση και παρακολούθηση φωτοκαταλυτικών υλικών. Επί έξι ημέρες, 24 ώρες την ημέρα, δείγματα με φωτοκαταλυτικά χαρακτηριστικά εισάγονταν στον θάλαμο παρακολούθησης. Τα δείγματα αυτά είχαν την ίδια χημική σύνθεση ατμοσφαιρικού αέρα που υπάρχει σε μία αντιπροσωπευτική περιοχή της Βαλένθια. Με τον τρόπο αυτόν, μετρήθηκε η μείωση των συγκεντρώσεων NO_x λόγω της εφαρμογής των φωτοκαταλυτικών προϊόντων.



ΕΙΚΟΝΑ 5.3.: Θάλαμος EUPHORE (πηγή: http://www.ceam.es/GVAceam/ceam_en/servicios/servicios.htm)

5.3.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα φωτοκαταλυτικά υλικά κατά τη διάρκεια των ετών βρίσκουν όλο και περισσότερες εφαρμογές σε ένα μεγάλο φάσμα τιμεντοειδών προϊόντων, από χρώματα έως κονιάματα και προκατασκευασμένα στοιχεία.

Πρέπει να σημειωθεί ότι, όταν το ίδιο φωτοκαταλυτικό υλικό μελετάται σε εξωτερικό περιβάλλον, μικρές αλλαγές στις καιρικές συνθήκες (ταχύτητα ανέμου, διεύθυνση ανέμου, ατμοσφαιρική πίεση, υγρασία κ.λπ.) μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το ρυπαντικό φορτίο. Τα επίπεδα των ρύπων είναι πολύ μεγαλύτερα, επειδή η εξωτερική ατμοσφαιρική ρύπανση προέρχεται από πολλές πηγές (βιομηχανικές, φυτικές και ζωικές πηγές, πυρκαγιές, σκόνη κ.λπ.). Εκτός από τον μεγάλο αριθμό πιθανών μολυσματικών ουσιών, ο προσδιορισμός των σχετικών οδών αποδόμησης είναι πιο περίπλοκος, επειδή τα παραπροϊόντα αραιώνονται εύκολα και εμφανίζονται συνεργατικές ή ανταγωνιστικές αντιδράσεις (Faraldos et al., 2015).

Αρκετά κτίρια σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν από το 2000 και μετά χρησιμοποιώντας ειδικού τύπου σκυρόδεμα, με το πρώτο όλων να είναι η εκκλησία Dives in Misericordia στη Ρώμη, η οποία έγινε ένα από τα κύρια σύμβολα του αυτοκαθαριζόμενου σκυροδέματος (Franzoni et al., 2021). Αυτός είναι και ο λόγος που αναλύεται διεξοδικότερα παρακάτω, ενώ παρουσιάζεται και η υφιστάμενη κατάσταση του κτιρίου, 20 χρόνια μετά. Στη συνέχεια, άλλα δημοφιλή κτίρια χρησιμοποίησαν φωτοκαταλυτικό σκυρόδεμα, όπως είναι το δημαρχείο μουσικής και τεχνών στο Chambéry (Γαλλία), το κεντρικό αστυνομικό τμήμα στο Μπορντό (Γαλλία) και το κτίριο της Air France στο αεροδρόμιο Roissy-Charles de Gaulle στο Παρίσι (Italcementi, 2009; Guerrini et al., 2012; Franzoni et al., 2021). Το 2020, η γερμανική εταιρία Heidelberg Cement, στην οποία ανήκει και ο όμιλος Italcementi, κατασκεύασε τις προσόψεις του κτιρίου της στη Γερμανία, χρησιμοποιώντας φωτοκαταλυτικό τσιμέντο με την ονομασία TioCem (Εικόνα 5.4). Κατά την εταιρία, οι 6.000 m² φωτοκαταλυτικές επιφάνειες θα συμβάλλουν στην απομάκρυνση ατμοσφαιρικών ρύπων όπως NO και εκτιμάται ότι τα 6.000 m² ισοδυναμούν με 480-600 δέντρα αστικού περιβάλλοντος. Η εταιρεία Italcementi εκτιμά, επίσης, ότι, εάν στο 15% των αστικών επιφανειών στην πόλη του Μιλάνου γίνει χρήση σκυροδέματος με τσιμέντο TX Active®, θα υπάρξει μείωση των ατμοσφαιρικών ρύπων κατά ένα ποσοστό της τάξης του 50% (Petronella et al., 2017).



ΕΙΚΟΝΑ 5.4.: Κεντρικά γραφεία της εταιρίας Heidelberg Cement (Πηγή: <https://www.heidelbergmaterials.com/en/heidelbergcement-headquarters-germany>)

5.3.1.1. DIVES IN MISERICORDIA

Μία από τις πρώτες χρήσεις φωτοκαταλυτικών τσιμεντών ήταν στη εκκλησία «Dives in Misericordia» του αρχιτεκτονικού γραφείου Richar Meier & Partners στη Ρώμη (1996-2003), στην κατασκευή της οποίας η Italcementi συμμετείχε ως τεχνικός εταίρος. Το έργο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.5, χαρακτηρίζεται από τη χρήση αιχμηρών γεωμετριών και όγκων, τη σαφήνεια των χώρων του, τη συμβολική χρήση του φωτός και τη χρήση του λευκού χρώματος. Η δομή της εκκλησίας, που αποτελείται από τρεις μεγάλες κατασκευές από προκατασκευασμένα στοιχεία σκυροδέματος που προσομοιάζουν με τρία μεγάλα λευκά πανιά, τονίζει την ικανότητα του φωτοκαταλυτικού τσιμεντού να παραμένει καθαρό και να διασπά τους ρύπους (Lyall, 2004). Η Italcementi, για τις ανάγκες του συγκεκριμένου έργου, ανέπτυξε ένα λευκό φωτοκαταλυτικό σκυρόδεμα (98% του απόλυτου λευκού), το Millennium TX, το οποίο περιέχει τιτανία και λευκά αδρανή, ώστε να συμβάλλει στη διατήρηση της αρχικής αισθητικής και να παραμένει αναλλοίωτο με την πάροδο των ετών, χάρη στην αυτοκαθαριζόμενη δράση του (Cardellicchio, 2019).

Πειραματικές δοκιμές έδειξαν ότι μετά από περίπου 60 ώρες έκθεσης σε λαμπτήρες υπεριώδους φωτός τα δείγματα Millennium TX τα οποία είχαν προηγουμένως λερωθεί με πολυσυμπυκνωμένες αρωματικές ενώσεις από εκχύλισμα τέφρας ανέκτησαν τον βαθμό λευκότητας του αρχικού δείγματος αναφοράς.

Στο τέλος της κατασκευής παρατηρήθηκαν λεπτές αλλαγές στο χρώμα των τριών κλιτών. Ωστόσο, αυτές οι λεπτές χρωματικές αλλαγές ενδεχομένως να ήταν αναμενόμενες, λόγω της λευκότητας των προκατασκευασμένων πάνελ και της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κατασκευής (Guerrini et al., 2007). Μετά από 6 χρόνια παρακολούθησης (χρονικό διάστημα 2003-2009), με πραγματοποίηση χρωματομετρικής μέτρησης σε τρεις παραμέτρους (φωτεινότητα, κίτρινο χρώμα και ερυθρότητα), παρατηρήθηκε μείωση της φωτεινότητας, ενώ πλύση με νερό θα μπορούσε να εξαλείψει αυτές τις μεταβολές στο χρώμα (Cardellicchio, 2018; Chen et al., 2009). Η παρατηρούμενη χρωματική αλλοίωση, αποδόθηκε στην εναπόθεση ερημικής σκόνης η οποία μεταφέρθηκε, μέσω των ανέμων, από την Αφρική (Diamanti et al., 2013). Οι εκθέσεις δείχνουν, επίσης, σταθερή τάση για το κίτρινο χρώμα και την ερυθρότητα (Cardellicchio, 2018).

Ωστόσο, 15 χρόνια μετά την ολοκλήρωση της κατασκευής, οι αρχικές ιδιότητες του αυτοκαθαρισμού και της διατήρησης του χρώματος φαίνεται να έχουν απωλεσθεί, οδηγώντας σε μία αισθητική υποβάθμιση (Εικόνα 5.5 - δεξιά) και αύξηση του κόστους συντήρησης, χωρίς ωστόσο να εγείρονται θέματα στατικότητας του κτιρίου. Από τα αποτελέσματα της έρευνας διαπιστώθηκε ότι η τιτανία εξακολουθεί να είναι ενεργή, εκτιμώντας ότι με πλύση περιοχών των δομικών στοιχείων στα οποία υπάρχει συσσωρευμένη σκόνη μπορεί να επανέλθει η φωτοκαταλυτική δράση του σκυροδέματος (Cardellicchio, 2019). Παρόλ' αυτά, υπάρχουν δύο πολύ σημαντικοί παράγοντες που μπορεί να αυξήσουν τη συχνότητα πλύσης, υποβαθμίζοντας τελικά την αυτοκαθαριστική

δράση. Ο πρώτος σχετίζεται με τη φύση της σκόνης της Ρώμης (ποζολανική) η οποία δεν οξειδώνεται, ενώ, καθώς συνδυάζεται με τα προϊόντα της διάβρωσης, αδρανοποιεί ακόμη περισσότερο την επιφάνεια. Επιπλέον, η πορώδης φύση της ευνοεί τη δέσμευση του νερού και η τραχύτητα μπορεί να αυξήσει την προσκόλληση της σκόνης στο δομικό στοιχείο (Dudek et al. ,2022). Ο δεύτερος παράγοντας έχει να κάνει με τη φθορά του σκυροδέματος από μικροοργανισμούς η οποία εκτιμάται ότι συνέβη λόγω παρουσίας αυξημένης σχετικής υγρασίας, μακρών κύκλων ύγρανσης-ξηράνσης, ψύξης-απόψυξης και υψηλών συγκεντρώσεων CO₂ (Cardellicchio, 2019).



ΕΙΚΟΝΑ 5.5.: Καθολική εκκλησία Dives in Misericordia (κατά την ολοκλήρωση και η υφιστάμενη κατάσταση) (Πηγή: Guerrini, 2007; Cardellicchio, 2019)

5.3.1.2. ΔΙΕΘΝΕΣ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ MAC

Το Διεθνές Πολιτιστικό Κέντρο MAC σχεδιάστηκε από την Beyer Blinder Belle Architects & Planners για τον πρώην πυγμάχο Μοχαμεντ Άλι και ολοκληρώθηκε το 2005. Το κτίριο είναι εντυπωσιακό, λόγω της πρόσοψής του η οποία είναι κατασκευασμένη από υαλοκεραμικά πλακίδια διαφόρων χρωμάτων, τοποθετημένα σε ένα πλέγμα 30 x 60 cm, ακολουθώντας ένα πολύ συγκεκριμένο μοτίβο (εικόνες boxing), όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.6. Προκειμένου να διατηρηθεί η καλή εμφάνιση όσο το δυνατόν περισσότερο και να μειωθεί το κόστος καθαρισμού, η επιφάνεια των πλακιδίων πρόσοψης έχει υποστεί επεξεργασία με φωτοκαταλυτική επίστρωση. Το φωτοκαταλυτικό προϊόν ψήνεται μαζί με το υάλωμα των πλακιδίων και, ως εκ τούτου, έχει απεριόριστη διάρκεια. Η φωτοκαταλυτική επιφάνεια, εκτός από αυτοκαθαριζόμενη, απομακρύνει ορισμένα ρυπογόνα αέρια προερχόμενα από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Τέλος, έρευνες έχουν δείξει ότι 1000 m² φωτοκαταλυτικής πρόσοψης ισοδυναμούν με τον καθαρισμό του αέρα από 70 φυλλοβόλα δέντρα μεσαίου μεγέθους.



ΕΙΚΟΝΑ 5.6.: MUHAMMAD_ALI_CENTER (Πηγή: Wikipedia)

5.3.1.3. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΕΡΓΑ ΟΔΟΠΟΙΑΣ – ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΤΙΚΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

Η αποτελεσματικότητα των δοκιμών σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας παραμένει κρίσιμη, λόγω του μεγάλου αριθμού παραμέτρων που εμπλέκονται στη διαδικασία. Επιπλέον, η ανθεκτικότητα με την πάροδο του χρόνου

παραμένει μία πρόκληση για την εφαρμογή σε έργα οδοποιίας και δομικά στοιχεία από σκυρόδεμα. Από αυτή την άποψη, τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί στην Ευρώπη αρκετά έργα εφαρμογής σε πραγματικές συνθήκες, για την αξιολόγηση της ανθεκτικότητας και της επί τόπου απόδοσης του υλικού. Μία από τις πρώτες εφαρμογές του φωτοκαταλυτικού σκυροδέματος πραγματοποιήθηκε από το Βελγικό Κέντρο Οδικών Ερευνών (BRRC) με την επίστρωση 10.000 τ.μ. κυβόλιθων φωτοκαταλυτικού σκυροδέματος στους παράπλευρους δρόμους μίας κύριας οδού εισόδου στην Αμβέρσα (Franzoni et al., 2021).



ΕΙΚΟΝΑ 5.7.: Λωρίδα στάθμευσης αυτοκινήτων στην Αμβέρσα (Βέλγιο) και φωτοκαταλυτικοί κυβόλιθοι που χρησιμοποιήθηκαν (Dudek et al., 2022)

Σε αυτό το έργο (Εικόνα 5.7), TiO_2 με τη μορφή ανατάση εισήχθη στην ανώτερη στρώση του σκυροδέματος του οδοστρώματος, συγκεκριμένα στη στρώση φθοράς των κυβόλιθων η οποία έχει πάχος περίπου 8 mm, προκειμένου να επιτευχθούν καλύτερα αποτελέσματα. Το TiO_2 είναι παρών σε όλο το πάχος αυτού του στρώματος, έτσι ώστε, καθώς η επιφάνεια φθείρεται, είτε λόγω της κυκλοφορίας είτε λόγω των καιρικών συνθηκών, να εμφανίζεται νέο TiO_2 , για να διατηρεί το φωτοκαταλυτικό αποτέλεσμα ενεργό. Αν και τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση της συγκέντρωσης NO_x , δεν ήταν από στατιστικής άποψης αρκετά, για να οδηγηθούμε σε ασφαλή συμπεράσματα, δεδομένου ότι το χρονικό διάστημα που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις ήταν μικρό. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές, για να διερευνηθεί η φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα των εν λόγω μπλοκ πεζοδρομίου με την πάροδο του χρόνου και τα αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά (Angelo et al., 2014). Οι Boonen et al. (2017) αναφέρουν ότι μετά από 2 χρόνια πραγματοποιήθηκαν δοκιμές όπου διαπιστώθηκε ότι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είχε παραμείνει αμετάβλητη, επιβεβαιώνοντας ότι τα φωτοκαταλυτικά υλικά θα μπορούσαν να συνεισφέρουν στον καθαρισμό του αστικού περιβάλλοντος.

Παρόμοιο έργο ήταν ο δρόμος Borgo Palazzo Street στο Μπέργκαμο της Ιταλίας που καλύφθηκε εν μέρει με φωτοκαταλυτικό υλικό (λίθοι με επικάλυψη TX Active® που παράγονται από την Italcementi) και η συγκέντρωση των NO_x παρακολούθηθηκε επί δύο εβδομάδες. Στη συνέχεια, τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με το τμήμα του δρόμου που είχε κατασκευαστεί συμβατικά με τη χρήση ασφάλτου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι ο αέρας που περιέβαλε το φωτοκαταλυτικό οδόστρωμα παρουσίασε συγκέντρωση NO_x κατά 30-40% περίπου μικρότερη από τις τιμές του συμβατικού τμήματος (Chen et al., 2011; Angelo et al., 2014; Franzoni et al., 2021).

Η αποτελεσματικότητα της χρήσης φωτοκαταλυτικών υλικών δοκιμάστηκε και στη Γαλλία στην περιοχή Guerville. Σε αυτή τη μελέτη περίπτωσης, οι Maggos et al. (2008) διερευνήσαν τη φωτοκαταλυτική απόδοση οδοστρωμάτων τα οποία είχαν καλυφθεί από κονιάματα με επικάλυψη TiO_2 . Για τον σκοπό αυτόν, σχεδιάστηκε ένα πλήρως εξοπλισμένο σύστημα παρακολούθησης σε μία πιλοτική τοποθεσία (τρεις αστικές χαράδρες) και παρακολούθηθηκαν τα επίπεδα συγκέντρωσης NO_x . Παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στο επίπεδο συγκέντρωσης NO_x μεταξύ του πιλοτικού στοιχείου που υποβλήθηκε σε επεξεργασία με TiO_2 και του δρόμου αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές των NO_x στην πιλοτική κατασκευή ήταν χαμηλότερες κατά ένα ποσοστό

που κυμαίνονταν μεταξύ 37-82%, ανάλογα με τη συγκέντρωση των ρύπων, την κατεύθυνση του ανέμου και τον προσανατολισμό του ηλιακού φωτός (Maggos et al., 2008; Chen et al., 2009). Οι ερευνητές υποστηρίζουν ότι παράγοντες όπως η υγρασία, ο τύπος του πρόσθετου χρώματος, το είδος του φωτοκαταλύτη καθώς και ο προσανατολισμός του πεδίου και η κατεύθυνση του ανέμου επιδρούν σημαντικά στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των NOx. Ωστόσο, οι Laufs et al. (2010) εκτιμούν ότι αυτές οι μετρήσεις δεν αντικατοπτρίζουν την αληθινή κατάσταση, λόγω της υψηλής επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο, αλλά και του γεγονότος ότι οι μετρήσεις των NOx έγιναν κοντά στην επιφάνεια που είχε επικαλυφθεί με φωτοκαταλυτικό υλικό.

Λαμβάνοντας υπόψη την ειδική εφαρμογή της αποικοδόμησης του NO, τα φωτοκαταλυτικά χρώματα έχουν δύο βασικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλα είδη δομικών υποστρωμάτων. Οι επιστρώσεις φωτοκαταλυτικής βαφής έχουν πολύ μεγάλο εμβαδό διεπιφάνειας διαθέσιμο για φωτοκατάλυση, το οποίο στη συνέχεια δημιουργεί μία φωτοδραστική επιφάνεια για την υποβάθμιση των ρύπων. Αυτός είναι και ο λόγος που τα φωτοκαταλυτικά χρώματα μπορούν να εφαρμοστούν σε διάφορα αρχιτεκτονικά στοιχεία όπως δρόμοι, κτίρια και δεξαμενές νερού (Angelo et al., 2014). Οι Allen et al. (2008) από την άλλη πλευρά αναφέρουν μία πιλοτική μελέτη μείωσης των NOx που έλαβε χώρα σε σχολείο του Λονδίνου.

Η εταιρία Cristal το 2006, σε συνεργασία με το Imperial College του Λονδίνου και το Camden Council, διεξήγαγε μία σειρά από δοκιμές για τη μελέτη της εξυγίανσης του αέρα στο Southampton Row, Bloomsbury. Για τη συγκεκριμένη δοκιμή, το ειδικά σχεδιασμένο υλικό CristalACTiV™ TiO₂ ενσωματώθηκε στις πλάκες πεζοδρομίου, καλύπτοντας μία επιφάνεια 1.200 m². Η συγκέντρωση NOx παρακολούθηθηκε με χημειοφωταύγεια και προέκυψε το συμπέρασμα ότι η ρύπανση στην περιοχή μειώθηκε έως και 20%. Μία άλλη δοκιμή της εταιρίας Crystal που διεξήχθη από το Camden Council και το King's College πραγματοποιήθηκε στον τοίχο ενός κτιρίου. Για περίοδο ενός έτους πριν από την εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής επίστρωσης, συλλέχθηκαν δεδομένα, ώστε να χρησιμοποιηθούν ως αναφορά. Στη συνέχεια, διαφανής επίστρωση εφαρμόστηκε στην επιφάνεια του τοίχου και δύο ανιχνευτές χημειοφωταύγειας τοποθετήθηκαν σε διαφορετικές αποστάσεις από τον τοίχο, για την ανίχνευση αλλαγών στα επίπεδα ρύπανσης από NO και NO₂. Παράλληλα, οι ίδιοι ρύποι παρακολούθηθηκαν σε γειτονική περιοχή, ώστε να υπάρχουν συγκριτικά αποτελέσματα. Μετεωρολογικά δεδομένα ελήφθησαν ανά 15 λεπτά και η παρακολούθηση της περιοχής συνεχίστηκε για σχεδόν δύο χρόνια μετά την εφαρμογή της καταλυτικής επίστρωσης, με τα αποτελέσματα να δείχνουν μείωση των NOx κατά 35-65%, ανάλογα με την εποχή και τις καιρικές συνθήκες.

Πολύ ενδιαφέροντα έργα που αναπτύχθηκαν σε εξωτερικές συνθήκες, ελεγχόμενες σε κάποιο βαθμό, ήταν οι σήραγγες Umberto I στη Ρώμη και Leopold II στις Βρυξέλλες. Και στα δύο έργα υπήρχε ειδική εγκατάσταση φωτισμού, με στόχο την επίτευξη της καλύτερης δυνατής φωτοκαταλυτικής επίδοσης. Στην πρώτη περίπτωση (Εικόνα 5.8), ο θόλος της σήραγγας επιστρώθηκε με φωτοκαταλυτικό τσιμεντοειδές χρώμα (χρώμα με βάση το τσιμέντο με TX Active®) και εξοπλίστηκε με σύστημα τεχνητού υπεριώδους φωτισμού. Η εν λόγω μελέτη ανέδειξε σημαντική μείωση των NOx κατά 20% στο κέντρο της σήραγγας. Κατά τον Guerrini (2012), το γεγονός ότι η ρύπανση και οι καιρικές συνθήκες είναι λιγότερο μεταβλητές στη σήραγγα από ό,τι στο εξωτερικό περιβάλλον, μας επιτρέπει να οδηγηθούμε σε ασφαλέστερα συμπεράσματα. Αυτό συμβαίνει, γιατί η ερμηνεία των αποτελεσμάτων έχει λιγότερες μεταβλητές, καθιστώντας έτσι την επεξεργασία τους λιγότερο περίπλοκη.



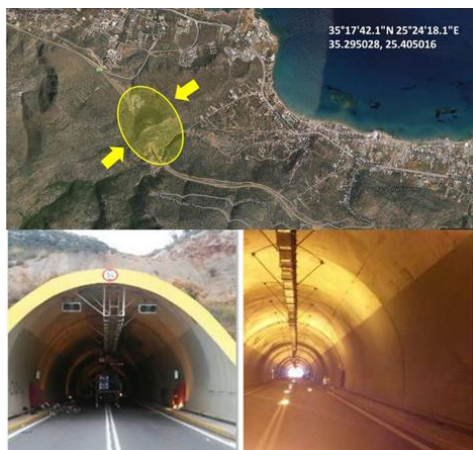
ΕΙΚΟΝΑ 5.8.: Επίστρωση του θόλου της σήραγγας στη Ρώμη (πηγή: Guerrini, 2012)

Στη δεύτερη περίπτωση (Εικόνα 5.9), τα αποτελέσματα της εφαρμογής δεν ήταν και τόσο ελπιδοφόρα, αφού, σε αντίθεση με τις πρώτες εκτιμήσεις που βασίστηκαν σε εργαστηριακές μελέτες, τα αποτελέσματα στο πεδίο δεν έδειξαν σημαντική μείωση των NOx στη σήραγγα, όπως αναφέρουν οι Gallus et al. (2015). Οι εν λόγω ερευνητές θεώρησαν ότι ο κύριος λόγος παθητικοποίησης των φωτοκαταλυτικών υλικών ήταν τα υψηλά επίπεδα σχετικής υγρασίας και η ταχύτητα του ανέμου στο εσωτερικό της σήραγγας, παράγοντες που περιορίσαν περαιτέρω τη φωτοκαταλυτική απορρόφηση των NOx (Boonen et al., 2014; Gallus et al., 2015).



ΕΙΚΟΝΑ 5.9.: Εφαρμογή φωτοκαταλυτικών συστημάτων και λαμπών υπεριώδους ακτινοβολίας στη σήραγγα Leopold II στις Βρυξέλλες (πηγή: Boonen et al., 2014)

Στον ελλαδικό χώρο (Εικόνα 5.10) και πιο συγκεκριμένα στη σήραγγα της Σταλίδας (Χερσόνησος, Νέα εθνική οδός Ηρακλείου - Λασιθίου) έγινε εφαρμογή φωτοκαταλυτικού επιχρίσματος που ενεργοποιείται στο διάχυτο και τεχνητό φως. Η χρήση του καινοτόμου φωτοκαταλυτικού επιχρίσματος είχε στόχο την αποδόμηση των ρύπων και τη διατήρηση της φωτεινότητας του χρώματος κατά μήκος της σήραγγας (Περιοδικό ECOTEC, Σεπτέμβριος 2015).



ΕΙΚΟΝΑ 5.10.: Εφαρμογή φωτοκαταλυτικών συστημάτων στη σήραγγα της Σταλίδας στην Κρήτη (πηγή: <https://www.moneyreview.gr/startup/22797/pcnanomaterials-i-elliniki-kainotomia-poy-skotonei-vaktiria-kai-rypoys/>)

Τα τελευταία χρόνια, τα φωτοκαταλυτικά συστήματα χρησιμοποιούνται και σε δυσμενέστερες συνθήκες, όπως στις χώρες της βόρειας Ευρώπης, όπου η ηλιακή ακτινοβολία καθώς και το ποσοστό της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι περιορισμένα σε σχέση με τις χώρες του Νότου (Folli et al., 2015). Στην εργασία τους οι Witkowski et al. (2020) παρακολούθησαν τη μείωση της συγκέντρωσης των NOx σε φωτοκαταλυτικές πλάκες πεζοδρομίου που τοποθετήθηκαν σε περιοχή διπλά σε κυκλικό κόμβο και κτίρια γραφείων στη Βαρσοβία. Πριν την εφαρμογή σε μεγαλύτερη κλίμακα, είχε προηγηθεί σειρά επιτυχών πειραμάτων στο εργαστήριο. Οι επιτόπιες μετρήσεις διήρκησαν περίπου 3 μήνες (06/2018-09/2018) και έδειξαν μέση ημερήσια μείωση κατά 31%, τιμή πολύ καλύτερη από το 15% που είχε οριστεί ως τιμή-στόχος. Για την επίλυση του ζητήματος της επαρκούς ακτινοβολίας σε αυτά τα γεωγραφικά πλάτη, οι ερευνητές ανέπτυξαν μία καινοτόμο μέθοδο όπου οι επιλεγμένες συνθήκες φωτισμού και η ροή αερίου κατάφεραν να προσομοιάζουν αρκετά με τις συνθήκες πεδίου (Witkowski et al., 2020).

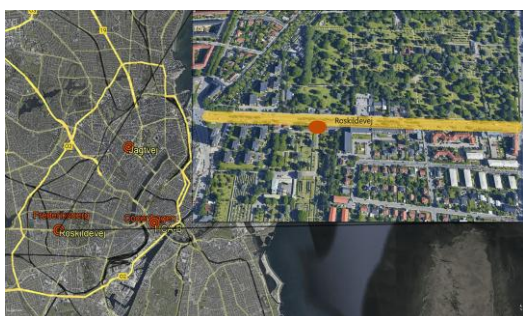
Άλλη μία εφαρμογή παρακολούθησης της δράσης των φωτοκαταλυτικών υλικών πραγματοποιήθηκε σε πεζοδρόμια από σκυρόδεμα στην Κοπεγχάγη, με σκοπό την εξυγίανση του αέρα από τα NOx (Folli et al., 2015; Kleffmann, 2016). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τους καλοκαιρινούς μήνες η μέση συγκέντρωση NO κοντά στη φωτοκαταλυτική περιοχή ήταν σε μηνιαίο επίπεδο περίπου κατά 22% χαμηλότερη από την τιμή αναφοράς (Folli et al., 2015; Franzoni et al., 2021). Η συνεχής καταγραφή από τους σταθμούς παρακολούθησης κατά τη διάρκεια ενός έτους οδήγησε στα εξής συμπεράσματα: Η μέση συγκέντρωση NO που μετρήθηκε διατηρήθηκε σε χαμηλά επίπεδα εξαιτίας του φωτοκαταλύτη, ενώ η συγκέντρωση των NO₂ παρέμεινε ουσιαστικά αμετάβλητη (Folli et al., 2015). Οι συγγραφείς θεωρούν ότι αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η φωτοκαταλυτική οξειδωση του NO σε νιτρικά προχωρεί σε στάδια, με ενδιάμεσα προϊόντα το νιτρώδες οξύ και το NO₂, το οποίο στην πραγματικότητα εξαλείφεται. Οι Franzoni et al. (2021) επισημαίνουν ότι η τοξικότητα του NO₂ είναι τέτοια, ώστε μπορεί να λειτουργήσει ως πρόδρομος παράγοντας ακόμη και για πιο τοξικά ατμοσφαιρικά συστατικά, όπως είναι το O₃ (Franzoni et al., 2021). Από την άλλη πλευρά, μία μεταγενέστερη έρευνα (Kleffman et al., 2016) εκτιμά ότι τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας είναι μη ρεαλιστικά, λόγω της μεγάλης αβεβαιότητας στις παραδοχές που έγιναν. Οι ερευνητές εκτιμούν ότι η αποδόμηση των NOx είναι μικρότερη του 1%.

Από τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτή η ανάγκη για περισσότερη έρευνα φωτοκαταλυτών που είναι πιο επιλεκτικοί, ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα και αστοχίες όπως αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω (Franzoni et al., 2021). Για το μέλλον, συνιστάται η φωτοκαταλυτική έρευνα να συνοδεύεται από λεπτομερείς μελέτες και μοντελοποίηση, λαμβάνοντας υπόψη εξωγενείς παράγοντες όπως η ταχύτητα των ανέμων, για να αποφευχθεί η

υπερεκτίμηση της επίδρασης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων στην αποκατάσταση της ποιότητας αέρα στο αστικό περιβάλλον (Kleffman et al., 2016).

Άλλη μία μελέτη περίπτωσης είναι η κατασκευή νέων φωτοκαταλυτικών πεζοδρομίων σε βιομηχανικές περιοχές στην πόλη Wijnegeem και στο Lier (επαρχία της Αμβέρσας). Στην πόλη Wijnegeem, επιλέχθηκε η χρήση επιφανειακού φινιρίσματος με κόκκους μεγέθους μεταξύ 0 και 6,3 mm, ενώ στην πόλη Lier επιλέχθηκε φινιρίσμα επιφάνειας με βούρτσα, για να υπάρχει περισσότερο ενεργό τσιμέντο στην επιφάνεια. Ο σκοπός της χρήσης διαφορετικού τελικού φινιρίσματος ήταν να διαπιστωθεί εάν αυτό επηρεάζει και την απόδοση των καταλυτικών συστημάτων. Μακροχρόνια τα αποτελέσματα έδειξαν ικανοποιητικές αποδόσεις, αν και υπήρχε κάποια μείωση, λόγω εναπόθεσης στην επιφάνεια ρύπων και σκόνης. Βρέθηκε, επίσης, ότι η χρήση μίας φωτοκαταλυτικής επίστρωσης (διασπορά TiO_2) στην επιφάνεια του σκυροδέματος του οδοστρώματος δεν παράγει προστιθέμενη αξία σε σύγκριση με την ανάμιξη στη μάζα, παρά τα καλά αποτελέσματα στο εργαστήριο. Αυτό πιθανώς έχει να κάνει με την απώλεια της πρόσφυσης με την πάροδο του χρόνου και την παρουσία ακαθαρσιών στην επιφάνεια κατά τη στιγμή της εφαρμογής. Επιπλέον, επιτυγχάνονται καλύτερα αποτελέσματα στο λεπτότερο, διπλής στρώσης σκυρόδεμα (0/6,3) από ό,τι στο χονδρότερο, μονής στρώσης σκυρόδεμα (0/20), γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην καλύτερη πρόσφυση της επικάλυψης στην επιφάνεια. Η διάρκεια της φωτοκαταλυτικής δράσης στον χρόνο (για προϊόντα που αναμειγνύονται στη μάζα ή/και εφαρμόζονται στην επιφάνεια) και η βελτιστοποίηση της πρόσφυσης των φωτοενεργών επιστρώσεων στην επιφάνεια του σκυροδέματος είναι θέματα που πρέπει να διερευνηθούν περαιτέρω (Boonen et al., 2014).

Το 2021 ολοκληρώθηκε μία μελέτη μεγάλης κλίμακας σε αστικό δρόμο δυτικά της Κοπεγχάγης, με χρήση του φωτοκαταλυτικού υλικού με την εμπορική ονομασία NOxOFF™. Τον Ιούλιο του 2020 έγινε εφαρμογή του κατά τη διαδικασία ασφαλτόστρωσης σε αστικό δρόμο, ενώ πραγματοποιήθηκε εξάμηνη παρακολούθηση της συγκέντρωσης των NOx. Χρησιμοποιήθηκαν διάφορες μέθοδοι αξιολόγησης των αποτελεσμάτων, όπως σύγκριση των επιπέδων πριν και μετά καθώς και ανάπτυξη ενός μοντέλου για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δράσης, βασισμένο σε μοντέλα σήραγγων και οδικής κυκλοφορίας. Οι επιστήμονες συμπέραναν ότι δεν υπήρξε στατιστικά σημαντική διαφορά στα NOx μεταξύ των συγκεντρώσεων αναφοράς και της φωτοκαταλυτικά ενεργής περιόδου, ενώ με χρήση του μοντέλου σήραγγας εκτιμήθηκε μείωση των NOx μέχρι 17,5%. Το NO₂ δεν μπόρεσε να εκτιμηθεί, λόγω της μεγάλης αβεβαιότητας του μοντέλου που χρησιμοποιήθηκε (Dahl et al., 2022).



ΕΙΚΟΝΑ 5.11.: Χάρτης του Frederiksberg και της Κοπεγχάγης. Η εφαρμογή του φωτοκαταλυτικού υλικού επισημαίνεται με κίτρινο χρώμα και ο μετεωρολογικός σταθμός με πορτοκαλί (πηγή: Dahl et al., 2022)

Το υλικό NOxOFF™ είχε χρησιμοποιηθεί παλαιότερα (2013-2014) σε έναν χώρο του αεροδρομίου της Κοπεγχάγης (Εικόνα 5.12). Τσιμεντόλιθοι επικαλυμμένοι με το φωτοκαταλυτικό υλικό τοποθετήθηκαν στον χώρο στάθμευσης P8, σε μία επιφάνεια 250 m². Πραγματοποιήθηκε παρακολούθηση των επιπέδων ρύπανσης των NOx, τόσο στον χώρο που είχαν τοποθετηθεί οι φωτοκαταλυτικές πλάκες όσο και σε έναν συμβατικό χώρο

που θεωρήθηκε χώρος αναφοράς. Από τα αποτελέσματα, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης των NOx κατά 12%, ποσοστό το οποίο ήταν πολύ κοντά στο 14,5% που υπολογίστηκε θεωρητικά (Jensen & Pedersen, 2021).



ΕΙΚΟΝΑ 5.12.: Τοποθεσία του χώρου δοκιμών στο αεροδρόμιο της Κοπεγχάγης (πηγή: Jensen & Pedersen, 2021)

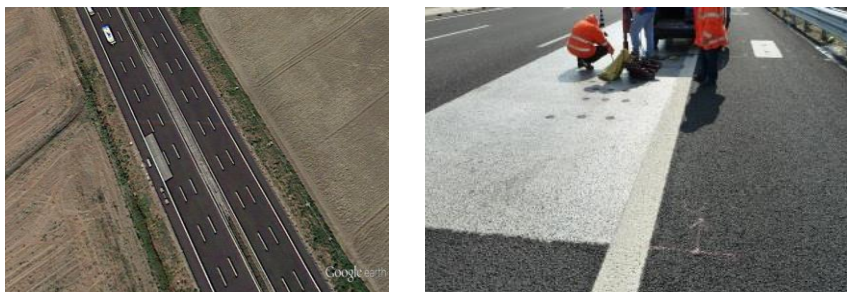
Από το 2008 έως το 2011 διερευνήθηκε το ποσοστό απομάκρυνσης NOx σε ένα τσιμεντένιο οδόστρωμα που είχε επικαλυφθεί με φωτοκαταλυτικό υλικό σε μήκος 150 m στην πόλη Hengelo στην Ολλανδία. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από ένα άλλο τμήμα του δρόμου όπου η επίστρωση έγινε με συμβατικούς κυβόλιθους. Η συγκέντρωση των NOx ήταν κατά μέσο όρο 19% μειωμένη στο οδόστρωμα που είχε επικαλυφθεί με τα φωτοκαταλυτικά υλικά (Ballari & Brouwers, 2013).

Οι Chen et al. (2011) διεξήγαγαν μία σειρά από δοκιμές σε ένα τμήμα του οδοστρώματος από σκυρόδεμα στον σταθμό διοδίων Zhonghe του εθνικού οδικού δικτύου της Κίνας, με σκοπό την παρακολούθηση της απομάκρυνσης NOx. Πιο συγκεκριμένα, η περιοχή χωρίστηκε σε δύο τμήματα όπου η μία ψεκάστηκε με διάλυμα TiO₂/ενεργού άνθρακα, δημιουργώντας έτσι ένα φιλμ επικάλυψης, ενώ η άλλη θεωρήθηκε μάρτυρας. Παράλληλα, τοποθετήθηκαν δειγματολήπτες και στις δύο περιοχές (με και χωρίς επικάλυψη), με καταγραφή μετρήσεων για ένα χρονικό διάστημα 3 μηνών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φωτοαποικοδόμηση των NOx σχετίζεται με την ένταση του φωτός και τη θερμοκρασία. Καθώς η ένταση του φωτός αυξάνεται, ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης αυξάνεται, ενώ το αντίστροφο συμβαίνει, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, γεγονός που συνοδεύεται από μείωση του ρυθμού αντίδρασης. Εξαιτίας των παραπάνω φαινομένων παρατηρήθηκε αποικοδόμηση των NOx σε ποσοστό μεταξύ 12%-24% (Chen et al., 2011).

Την επίδραση των κλιματικών συνθηκών και ιδιαίτερα της θαλάσσιας αύρας αναγνώρισαν οι Lettieri et al. (2019) ως μία από τις αιτίες αναστολής της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας, κατά την μελέτη της ικανότητας αυτοκαθαρισμού σε δείγματα λίθων που τοποθετήθηκαν σε αστικό περιβάλλον για 8 μήνες (Bari, Ιταλία). Επισημαίνουν δε, ότι η σταθερότητα της επικάλυψης είναι κρίσιμος παράγοντας για τη διατήρηση της φωτοκαταλυτικής σταθερότητας (Lettieri et al., 2019).

Το 2016, κοντά στην Ανκόνα της Ιταλίας και κατά τη διάρκεια των εργασιών διαπλάτυνσης του αυτοκινητοδρόμου A14, πραγματοποιήθηκε μία δοκιμή σε ένα μικρό τμήμα του έργου (Εικόνα 5.13). Στόχος ήταν η εύρεση του βέλτιστου φωτοκαταλυτικού υλικού από άποψη αποδόμησης των NOx, με σκοπό τη μετέπειτα χρήση του σε σήραγγα. Συγκεκριμένα, τρία διαφορετικά φωτοκαταλυτικά προϊόντα εφαρμόστηκαν, δύο ασφαλτούχα γαλακτώματα και ένα τσιμεντοκονίαμα, στη δεξιά λωρίδα κυκλοφορίας και στη Λ.Ε.Α όπου παρακολούθηθηκε το επίπεδο αποικοδόμησης των NOx για 527 ημέρες. Η έρευνα έδειξε γρήγορη απομείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας (80% σε 100 ημέρες), ιδιαίτερα κατά το χρονικό διάστημα που σημειώθηκε βροχόπτωση και χαμηλές θερμοκρασίες για τα γαλακτώματα και μεγάλος κυκλοφοριακός φόρτος για το τσιμεντοκονίαμα. Οι ερευνητές κατέληξαν στην επιλογή των γαλακτωμάτων τα οποία παρουσίασαν

καλύτερη επίδοση στις συνθήκες κυκλοφοριακού φόρτου, ενώ οι απλές εργασίες αποκατάστασης και η χαμηλή τμή αποτέλεσαν επίσης άλλο ένα κριτήριο για την επιλογή τους (Bocci et al., 2016).



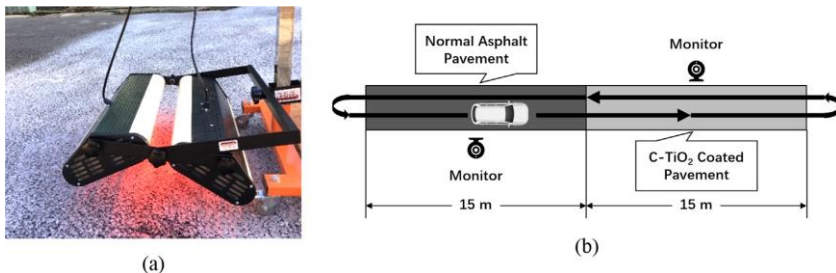
ΕΙΚΟΝΑ 5.13.: Τμήμα του αυτοκινητόδρομου όπου πραγματοποιήθηκε η δοκιμή και εργασίες διάστρωσης (πηγή: Bocci et al., 2016)

Μία νέα μέθοδος διασποράς του φωτοκαταλυτικού υλικού, με σκοπό την κατασκευή φωτοκαταλυτικών ασφαλτικών οδοστρωμάτων για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα, αναπτύχθηκε από τους Wang et al. (2017). Η πιλοτική μελέτη πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Μηχανικών Αυτοκινητοδρόμων στο Άαχεν της Γερμανίας, όπου μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική απόδοση μίας εποξειδικής ρητίνης που περιείχε τροποποιημένο με TiO_2 αδρανές (Εικόνα 5.14). Ο καινοτόμος τρόπος διασποράς του υλικού βοήθησε να διατηρηθούν τα φωτοκαταλυτικά χαρακτηριστικά του οδοστρώματος, ακόμη και μετά από δοκιμές πρόωρης γήρανσης στη συσκευή στίλβωσης. Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε ότι αρχικά ο ρυθμός αποδόμησης ήταν περίπου 40%, ενώ μετά από 300 λεπτά λειτουργίας της μηχανής στίλβωσης (που ισοδυναμεί με κυκλοφοριακό φόρτο 8-15 ετών), τα δείγματα παρουσίασαν φωτοκαταλυτική απόδοση περίπου 10% (Wang et al., 2017).



ΕΙΚΟΝΑ 5.14.: Διάστρωση τμήματος δοκιμής με ασφαλτόμιγμα: τμήμα δοκιμής πριν από την ασφαλτόστρωση - διάστρωση ασφαλτομίγματος - συμπύκνωση ασφαλτομίγματος - εφαρμογή υλικών διάστρωσης και απομάκρυνση της περίσσειας αδρανών υλικών - τελική ασφαλτόστρωση - επιφάνεια οδοστρώματος επεξεργασμένη με υλικό διασποράς (πηγή: Wang et al., 2017)

Ένας ακόμη καινοτόμος τρόπος επεξεργασίας αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης ρύπων NO_x . Αναλυτικότερα, διενεργήθηκε επιτόπια διάστρωση με το φωτοκαταλυτικό υλικό $C-TiO_2$ σε ένα τμήμα ασφαλτοστρωμένου δρόμου (μήκους 30 m, πλάτους 3 m) στην περιοχή Sheung Shui στο Χονγκ Κονγκ. Πραγματοποιήθηκε θερμική επεξεργασία με τη χρήση υπέρυθρης θερμαντικής λυχνίας, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.15, προκειμένου να ακινητοποιηθούν τα νανοσωματίδια $C-TiO_2$. Τα αποτελέσματα της δοκιμής έδειξαν ότι η απομάκρυνση των NO_x ανήλθε στο 50%, ενώ η θερμική επεξεργασία φάνηκε να ενισχύει αποτελεσματικά την πρόσφυση του φωτοκαταλύτη. Τα αποτελέσματα απότριψης στα οποία υποβλήθηκαν τα δείγματα του οδοστρώματος, με και χωρίς θερμική επεξεργασία, έδειξαν ότι η θερμική επεξεργασία δεν επηρέασε την ανθεκτικότητα του οδοστρώματος (Fan et al., 2018).



ΕΙΚΟΝΑ 5.15.: Δοκιμή πεδίου της φωτοκαταλυτικής ασφάλτου. Θερμική επεξεργασία με χρήση λαμπτήρα βαφής (α), σχηματική απεικόνιση της δοκιμής πεδίου (β) (πηγή: Fan et al., 2018)

Τέλος, μία μεγάλης κλίμακας μελέτη πεδίου παρακολούθησης των επιπέδων NO_2 πραγματοποιήθηκε το έτος 2019 στη Στουτγάρδη της Γερμανίας, όπου 6.300 m^2 φωτοκαταλυτικής ασφάλτου τοποθετήθηκαν σε αστικό οδόστρωμα. Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, οι ερευνητές έπρεπε να λάβουν υπόψη τους και άλλες δράσεις που είχαν αναληφθεί εκείνη την εποχή για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα, όπως η απαγόρευση κυκλοφορίας οχημάτων με κινητήρες ντίζελ. Αν και τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση των NO_2 κατά 21%, λόγω της έλλειψης παρακολούθησης μετεωρολογικών και κυκλοφοριακών δεδομένων, το ποσοστό αυτό χρησιμεύει μόνο ως μία πολύ χονδρική εκτίμηση του ανώτατου ορίου της επίδρασης του φωτοκαταλυτικού υλικού (Jensen & Pedersen, 2021).

Με βάση τις ανωτέρω εφαρμογές, γίνεται αντιληπτό ότι καλύτερα και πιο αξιόπιστα αποτελέσματα μπορούν να επιτευχθούν με μοντελοποίηση και επικύρωση με μετρήσεις σε πραγματική κλίμακα. Πρέπει, επίσης, να ληφθεί υπόψη ότι οι φωτοκαταλυτικές εφαρμογές δεν είναι αποτελεσματικές παντού, καθώς η «καλή» επαφή μεταξύ ατμοσφαιρικών ρύπων και ενεργών επιφανειών είναι ζωτικής σημασίας, ενώ παράγοντες όπως η ταχύτητα και η κατεύθυνση του ανέμου και οι πηγές ρύπανσης παίζουν καθοριστικό ρόλο (Boonen et al., 2014).

5.3.1.4. ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΟΙΚΙΕΣ/ΠΕΡΙΟΧΕΣ

Η έννοια της φωτοκαταλυτικής νησίδας συνίσταται στην εφαρμογή φωτοκαταλυτικών προϊόντων σε μία πολύ εντοπισμένη περιοχή, όπως ένας δρόμος ή μία γειτονιά, δημιουργώντας ένα είδος οικολογικής γειτονιάς, όπου οι προσόψεις των κτιρίων, οι επιφάνειες των δρόμων και τα πεζοδρόμια θα είναι κατασκευασμένα με φωτοκαταλυτικά υλικά. Η ιδέα αυτή είναι στενά συνδεδεμένη με την ιδέα δημιουργίας χώρων όπου η φωτοκαταλυτική τεχνολογία θα δρα συνεργικά με άλλες δράσεις και τεχνολογίες, με τελικό στόχο τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης του αστικού περιβάλλοντος.

Σε υφιστάμενες υποδομές, πριν από την εφαρμογή της νέας τεχνολογίας, χρειάζεται να υπάρχει ένα ιστορικό των επιπέδων ρύπανσης, ώστε να προκύψουν συγκρίσιμα αποτελέσματα που θα αναδείξουν τη φωτοκαταλυτική υπεροχή. Στην περίπτωση υφιστάμενων οδοστρωμάτων, οι ψεκασμοί μπορούν να εφαρμοστούν στο οδόστρωμα ή πεζοδρόμιο, υπό την προϋπόθεση ότι βρίσκονται σε καλή κατάσταση και δεν συντρέχει ανάγκη κατασκευής νέων οδοστρωμάτων. Για την αποκατάσταση και τη μετατροπή συμβατικών στοιχείων σε φωτοκαταλυτικά, προτείνονται δράσεις όπως η χρήση φωτοκαταλυτικών χρωμάτων και η επαναβαφή (στο πλαίσιο συντήρησης), η αποκατάσταση υφιστάμενων προσόψεων με φωτοκαταλυτικά τσιμεντοειδή υλικά ή η στεγανοποίηση υφιστάμενων στεγών. Με τον τρόπο αυτόν, μία γειτονιά ή δρόμος μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε φωτοκαταλυτική νησίδα. Στην περίπτωση νέων πολεοδομικών σχεδίων ή δημιουργίας νέων δρόμων ή οικισμών μικρότερης κλίμακας, θα ήταν πιο λογικό να ενσωματωθούν αυτού του είδους τα φωτοκαταλυτικά υλικά απευθείας στα κατασκευαστικά έργα, με κύριο στόχο την καλύτερη ποιότητα αέρα.

Η Ιβηρική Ένωση Φωτοκατάλυσης αναφέρει την περίπτωση της Μαδρίτης, όπου το 2012, στο πλαίσιο ενός πιλοτικού προγράμματος για βιώσιμες περιοχές, προγραμματίστηκε να εφαρμοστεί η τεχνολογία των φωτοκαταλυτικών υλικών στη συνοικία La Rosilla. Η πρωτοβουλία αυτή αφορούσε στη μετατροπή μίας έκτασης 98.000 m² σε 400 κατοικίες, σηματοδοτώντας μία νέα εποχή για τη δημιουργία βιώσιμης αστικής κοινότητας. Στην πρώτη φάση του έργου, εγκαταστάθηκαν φωτοκαταλυτικά πλακίδια για την πλακόστρωση πεζοδρομίων, φωτοκαταλυτικά πλακόστρωτα στους χώρους στάθμευσης και φωτοκαταλυτικά πλακίδια για την οδική κυκλοφορία. Δυστυχώς, λόγω της σοβαρής δημοσιονομικής και χρηματοπιστωτικής κρίσης που έπληξε όλη την Ευρώπη, η δεύτερη φάση του έργου δεν πραγματοποιήθηκε. Ωστόσο, το έργο αυτό αποσκοπούσε στην εδραίωση της αντίληψης μίας αυτόνομης μικρο-πόλης, ενεργειακά αυτόρκους, βασισμένης σε μία στενή σχέση με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται, στην ευρεία χρήση προηγμένων τεχνολογιών και στην καθιέρωση ενός διαφορετικού πλαισίου αστικών σχέσεων που θα ευνοούσε την κατοικησιμότητά της.

Το έτος 2014 ανατέθηκε η πρώτη, μεγάλης κλίμακας, εφαρμογή φωτοκαταλυτικών προϊόντων (οδοστρώματα, πεζοδρόμια, παγκάκια) σε υφιστάμενη περιοχή στο Villaverde της Μαδρίτης, συνολικής έκτασης 21.000m². Γενικά, τα αποτελέσματα, αν και δεν έχουν δημοσιευθεί παρά μόνο παρουσιαστεί σε συνέδρια, δείχνουν ότι τελικά δεν οδήγησαν σε βελτίωση της ποιότητας του αέρα. Η κακή ποιότητα των οδοστρωμάτων, καθώς και οι δυσμενείς καιρικές συνθήκες κατά την εφαρμογή των υλικών ήταν, κατά τους ανάδοχους του έργου, οι λόγοι της αποτυχίας.

Το 2020 στο Hong Kong ξεκίνησε μία μελέτη με την ονομασία Green Deck (Εικόνα 5.16) όπου μεταξύ άλλων προγραμματίστηκε χρήση φωτοκαταλυτικών υλικών με τιτανία σε αρχιτεκτονικά στοιχεία. Στόχος της μελέτης, η οποία αναμένεται να ολοκληρωθεί το 2023, είναι ο εντοπισμός και η επίλυση κρίσιμων τεχνικών θεμάτων, ώστε να δημιουργηθεί μία πραγματική νησίδα βελτίωσης της ποιότητας του αέρα. Εκτιμάται ότι η εφαρμογή των «φωτοκαταλυτικών νησίδων» θα θέσει τις βάσεις και για επόμενες μελλοντικές φωτοκαταλυτικές δράσεις.



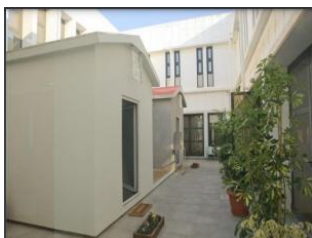
ΕΙΚΟΝΑ 5.16.: Green Deck Project - Στάδιο Μελέτης (Πηγή: <https://www.greendeck.hk>)

5.3.2. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ

Οι He et al. (2021) διατείνονται ότι η βέλτιστη εφαρμογή των φωτοκαταλυτικών υλικών για τον καθαρισμό του αέρα επιτυγχάνεται στους εσωτερικούς χώρους, όπου αφενώς οι ρύποι βρίσκονται σε επίπεδο λίγων ppm, αφετέρου ουσίες όπως η σκόνη και τα αερολύματα που πιθανώς δρουν παρεμποδιστικά είναι, επίσης, σε χαμηλά επίπεδα. Επιπλέον, η εφαρμογή μπορεί να πραγματοποιηθεί υπό άμεσο και διάχυτο ορατό φως.

Οι Maggos et al. (2019), χρησιμοποιώντας ένα καινοτόμο φωτοκαταλυτικό χρώμα, προχώρησαν σε μία σειρά συγκριτικών δοκιμών, τόσο εργαστηριακά όσο και σε πραγματική κλίμακα. Η δοκιμή σε πραγματική κλίμακα πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις ενός στρατιωτικού κτιρίου, στον χώρο του ιατρείου (Εικόνα 5.17). Πιο συγκεκριμένα, ο χώρος του ιατρείου περάστηκε με το φωτοκαταλυτικό χρώμα, με σκοπό την παρακολούθηση των συγκεντρώσεων NO και τολουολίου στους χώρους με (πράσινο δωμάτιο) και χωρίς (αναφοράς) τη φωτοκαταλυτική βαφή. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα της έρευνας, επιτεύχθηκε μείωση των συγκεντρώσεων

NO και τολουολίου κατά 60% και 16% στις συνθήκες εργαστηρίου και βελτίωση της ποιότητας του αέρα έως 19% και 5% σε πραγματικές συνθήκες. Η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και η ένταση του φωτός συνθέτουν ένα πολυπαραγοντικό περιβάλλον που, σύμφωνα με τους ερευνητές, είναι υπεύθυνο για τη διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων σε εργαστηριακή και πραγματική κλίμακα.



ΕΙΚΟΝΑ 5.17.: Χώρος ιατρείου όπου έγινε η εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής βαφής (Πηγή: https://lifevisions.gr/wp-content/uploads/2021/08/FORTH_LIFE-VISIONS-OPEN-DAY_VBinas.pdf)

Το 2007 διεξήχθη δοκιμή απορρύπανσης σε έναν κλειστό χώρο στάθμευσης αυτοκινήτων στο Παρίσι που ανήκε σε μεγάλη κατασκευαστική εταιρεία. Λόγω των πολύ χαμηλών επιπέδων φωτισμού στην περιοχή, χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδικές βαφές οι οποίες περιείχαν έναν πολύ ενεργό φωτοκαταλύτη μέσα στη βάση του επιχρίσματος. Η δοκιμή διεξήχθη για περίπου 12 μήνες και η συσσώρευση νιτρικών ήταν ένδειξη της απόδοσης της επίστρωσης, ως προς τη μείωση των NOx. Κάθε μήνα, συλλέγονταν δείγματα από την περιοχή και αναλύονταν για νιτρικά, συγκρινόμενα με δείγματα νιτρικών από την ίδια περιοχή (χωρίς βαφή). Η ανάλυση έδειξε ότι τα επίπεδα των NOx στην περιοχή μειώθηκαν μεταξύ 53% και 99%, ανάλογα με τον τύπο του χρώματος και τα επίπεδα φωτισμού (Angelo et al., 2014).

Στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Προγράμματος PICADA (*Photocatalytic Innovative Coverings Application for Depollution Assessment*), ένας χώρος στάθμευσης αυτοκινήτων επιλέχθηκε, για να αξιολογηθεί η μείωση της ρύπανσης σε εσωτερικούς χώρους με χρήση φωτοκαταλυτικού χρώματος το οποίο ενεργοποιήθηκε με λάμπες UV. Τα αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν απομάκρυνση των NO και NO₂ κατά περίπου 19% και 20%, αντίστοιχα (Maggos et al., 2007).

Προκειμένου να αναδειχθεί η εξυγιαντική και βακτηριοκτόνος δράση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων, εξετάστηκε η αποικοδόμηση μίγματος VOCs και E.coli με προσομοίωση πραγματικού αέρα εσωτερικών χώρων στη Γαλλία. Ο στόχος αυτής της πειραματικής μελέτης ήταν να επιβεβαιωθεί η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας σε έναν πιλοτικό χώρο που προσομοίαζε στις πραγματικές συνθήκες του αέρα εσωτερικών χώρων, όπου οι διάφοροι ρύποι και βακτήρια στην πραγματικότητα συνυπάρχουν και πρέπει να εξαλειφθούν ταυτόχρονα. Τα αποτελέσματα της μελέτης είναι αισιόδοξα και δείχνουν ότι η απομάκρυνση των VOCs μπορεί να φτάσει μέχρι και 52%, όταν VOCs και βακτήρια αναμειγνύονται. Το φωτοκαταλυτικό σύστημα που συνδυάζει UVA-LED, TiO₂-Cu, VOCs και ενδιάμεσα υποπροϊόντα φαίνεται να λειτούργησε ως ένα ισχυρό βακτηριοκτόνο (Abou Saoud et al., 2021).

Σε δύο τοποθεσίες γραφείων στις ΗΠΑ, οι Hay et al. (2010) παρακολούθησαν για έναν χρόνο την απόδοση των φωτοκαταλυτικών καθαριστών αέρα (P25 της Degussa και P25 με επικάλυψη 3% WO₃) στην αποδόμηση πτητικών και ημι-πτητικών ενώσεων που περιέχουν πυρίτιο. Η ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα παρακολουθήθηκε με αισθητήρες ολικών πτητικών οργανικών, ενώ καταγράφηκαν η σχετική υγρασία και η θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα δείχνουν ταχεία απενεργοποίηση του καταλύτη, λόγω σχηματισμού άμορφου πυριτίου στην επιφάνειά του (Hay et al., 2010). Οι ερευνητές τονίζουν ότι απαιτείται περισσότερη μελέτη για τον σχεδιασμό καθαριστών αέρα, λαμβάνοντας υπόψη, εκτός από την απενεργοποίηση του καταλύτη, τον σχηματισμό επικίνδυνων παραπροϊόντων (Hay et al., 2010; Hay et al., 2015).

5.4. ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Κατά την επιστημονική κοινότητα, ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που πρέπει να εξεταστεί, εκτός από την αποδοτικότητα, είναι η σταθερότητα και η ανθεκτικότητα των φωτοκαταλυτικών συστημάτων σε δομικά υποστρώματα (He et al., 2021). Στον τομέα των κατασκευών, η έννοια της ανθεκτικότητας αποτελεί σημαντική παράμετρο που λαμβάνεται υπόψη κατά τον σχεδιασμό, αφού, γνωρίζοντας τη συμπεριφορά των υλικών κατά τη διάρκεια του χρόνου ζωής τους, μπορεί να προβλεφθεί ο κύκλος ζωής της κατασκευής. Με αυτόν τον τρόπο, η ανθεκτικότητα συμπληρώνει την έννοια της προληπτικής συντήρησης και του αποτελεσματικού ελέγχου του κόστους (Diamanti et al., 2021). Για παράδειγμα, τα οδοστρώματα είναι σχεδιασμένα να εξυπηρετούν την κυκλοφορία των οχημάτων για 10-15 έτη κατά τη διάρκεια των οποίων τα φωτοκαταλυτικά υλικά μέσω της έκπλυσης μπορεί να χάσουν τις ιδιότητές τους. Η κατανόηση του μηχανισμού και η μοντελοποίηση της απόδοσης σε βάθος ετών θα βοηθήσει στη λήψη αποφάσεων σχετικά με την ανθεκτικότητα των φωτοκαταλυτικών συστημάτων (Chouhan et al., 2023).

Ένα συνηθισμένο πρόβλημα το οποίο αναλύθηκε εκτενώς σε προηγούμενο κεφάλαιο είναι η σταδιακή απενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη που μπορεί να οφείλεται είτε στην εγγενή αστάθεια του υλικού, είτε στην επιφανειακή ρύπανση. Το τελευταίο είναι συχνότερο, λόγω της συσσώρευσης ενδιάμεσων προϊόντων τα οποία επικαθόνται στην επιφάνεια του υλικού και σταδιακά το απενεργοποιούν. Το φαινόμενο αυτό είναι λιγότερο έντονο, όταν η τεχνική εφαρμόζεται στην υδατική φάση, αφού το νερό ως διαλύτης εμποδίζει τη συσσώρευση των ενδιάμεσων προϊόντων, διαλυτοποιώντας τα. Επιπρόσθετα, σκόνη και αερολύματα ρυπαίνουν γρήγορα τον καταλύτη, γεγονός που δυσκολεύει την πρακτική εφαρμογή σε εξωτερικές συνθήκες, όπως περιγράφηκε αναλυτικότερα στη μελέτη περίπτωσης τοποθέτησης τσιμεντολίθων στο Hong Kong (He et al., 2021). Η απώλεια της φωτοδραστικότητας του TiO_2 σχετίζεται με τη φυσική γήρανση κατά την εξωτερική έκθεση, ιδίως στην περίπτωση επικαλύψεων που υπόκεινται σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Η καταπόνηση από το περιβάλλον μπορεί να προκαλέσει αποκόλληση των σωματιδίων και μείωση του πάχους της επικάλυψης, με αποτέλεσμα την πιθανή μερική απενεργοποίηση λόγω προσρόφησης ρύπων ή προϊόντων αντίδρασης των φωτοκαταλυτικών διεργασιών (Diamanti et al., 2015). Οι ερευνητές εκτιμούν ότι το βάθος ενανθράκωσης του σκυροδέματος δεν επηρεάζει δυσμενώς μόνο την ανθεκτικότητα της κατασκευής αλλά και τη φωτοκαταλυτική διαδικασία (Dudek et al., 2022). Αυτό συμβαίνει, διότι η ενανθράκωση αρχίζει να εμφανίζεται στην επιφάνεια του σκυροδέματος, απομειώνοντας σταδιακά την ποιότητά του. Τέλος, τα ευρήματα στην εκκλησία Misericordioso αναδεικνύουν τον τρόπο με τον οποίο η υφιστάμενη κατάσταση του κτιρίου συνδέεται άμεσα με τη γεωμετρία του κτιρίου, αφού η απουσία πρόβλεψης της τοπικής γήρανσης κατά το στάδιο του σχεδιασμού οδήγησε σε αυξημένο κόστος συντήρησης και μείωση της ανθεκτικότητάς στα καμπύλα δομικά στοιχεία (Cardellicchio, 2019).

Στη βιβλιογραφία έχουν παρουσιαστεί αρκετές μελέτες σχετικά με την αξιολόγηση των φωτοκαταλυτικών και αυτοκαθαριστικών ιδιοτήτων αυτών των υλικών, τόσο σε εργαστηριακό επίπεδο όσο και σε εφαρμογές πραγματικής κλίμακας. Ωστόσο, η παρακολούθηση της συμπεριφοράς τους σε βάθος χρόνου αποτελεί ένα θέμα που δεν έχει διερευνηθεί επαρκώς μέχρι σήμερα, με ορισμένες από τις εργασίες να αμφισβητούν τη διάρκεια ζωής των υλικών που παρουσιάζουν φωτοκαταλυτικές και αυτοκαθαριστικές ιδιότητες (He et al., 2021; Diamanti et al., 2021).

Προκειμένου να αξιολογηθεί η φωτοκαταλυτική και αυτοκαθαριστική δραστηριότητα, τα τελευταία χρόνια πραγματοποιούνται δοκιμές ανθεκτικότητας επί των υλικών, όπως δοκιμές επιταχυνόμενης διάβρωσης και γήρανσης, ενώ οι ερευνητές εκτιμούν ότι τροποποιήσεις στον τρόπο ενεργοποίησης και αναγέννησης του καταλύτη, προσεκτικός σχεδιασμός/μέθοδος παρασκευής υλικών με ποικίλες συνθέσεις, δομές και μορφολογία

θα οδηγήσουν σε επιτυχή αποτελέσματα διατήρησης των φωτοκαταλυτικών και αυτοκαθαριστικών ιδιοτήτων των υλικών σε βάθος χρόνου (Boonen et al., 2017; He et al., 2021).

Στην προσπάθεια να ενισχυθούν οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες της τιτανίας, ώστε να έχει μακροχρόνια συμπεριφορά ως αυτοκαθαριστικό υλικό, δοκιμάστηκαν νέα υλικά. Έρευνες έχουν δείξει ότι η προσθήκη διοξειδίου του πυριτίου στο TiO_2 βελτιώνει την ανθεκτικότητα, χωρίς να επηρεάζεται η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε αξιολόγηση της ανθεκτικότητας αυτοκαθαριζόμενων επικαλύψεων σε πραγματικές συνθήκες, με έκθεση δειγμάτων που περιείχαν καταλύτη TiO_2/SiO_2 στο κέντρο της πόλης της Σεβίλλης για 4 μήνες. Τα συμπεράσματα της έρευνας έδειξαν ότι τα δείγματα διατήρησαν τις αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητές τους, ανεξάρτητα από τις εξωτερικές συνθήκες στις οποίες εκτέθηκαν (Khannhgra et al., 2022). Σε άλλη εργασία, με ενίσχυση 5% Cu στο φωτοκαταλυτικό σύστημα TiO_2/SiO_2 και 12μηνη έκθεση σε πραγματικές συνθήκες, δεν παρατηρήθηκε χρωματική αλλοίωση, ένδειξη, επίσης, της διατήρησης των αυτοκαθαριστικών ιδιοτήτων (Khannhgra et al., 2021).

Μία ανάλυση της εξέλιξης της φωτοδραστικότητας κατά τη μακρά (2 έτη) περιβαλλοντική έκθεση φωτοενεργών και μη κονιαμάτων ενισχυμένων με ίνες πραγματοποιήθηκε σε αστικό περιβάλλον του Μιλάνου. Μετά τη γήρανση, τα φωτοενεργά δείγματα παρουσίασαν μικρή απόδοξη, ενώ με εναλλασσόμενους κύκλους ακτινοβολίας UV-Vis και έκπλυσης, σχεδόν το 70% της αρχικής φωτοκαταλυτικής απόδοξης ανακτήθηκε (Diamanti et al., 2015). Δύο τρόποι αναγέννησης του φωτοκαταλυτικού οδοστρώματος αποτελούν το πλύσιμο με αραιό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος και η εφαρμογή ψεκασμού των αιωρούμενων σωματιδίων TiO_2 στο νερό, χωρίς όμως να υπάρχουν μελέτες απόδοξης σε βάθος χρόνου (Chouhan et al., 2023). Η επίδραση του νερού και η πιθανή ζημία που προκαλεί σε έναν αυτοκινητόδρομο αποτελεί, επίσης, σημαντικό παράγοντα αξιολόγησης της ανθεκτικότητας, αν και η κατεύθυνση για τη διατήρηση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας θα πρέπει να είναι προσανατολισμένη στη βελτιστοποίηση τόσο της συνεχούς λειτουργίας και των υδραυλικών ιδιοτήτων όσο και της αντίστασης στην τριβή (Li et al., 2023). Ένα ακόμη πείραμα για τη μέτρηση και τη σύγκριση των περιβαλλοντικών επιδόσεων της επίστρωσης TiO_2 , πριν και μετά από εργαστηριακή προσομοίωση τριβής και φθοράς, πραγματοποιήθηκε με ικανοποιητικά αποτελέσματα (Hassan et al., 2010). Άλλοι ερευνητές επισημαίνουν σημαντικές διαφορές στην απόδοξη της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των NO_x και στην ανθεκτικότητα, ανάλογα με το αν η επίστρωση είναι φωτοκαταλυτικό κονίαμα ή φωτοκαταλυτικό τσιμέντο (Shen et al., 2012).

Οι Bionelli & Crispino (2013) εξέτασαν την επίδραση που έχουν οι περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία, υγρασία, ένταση ακτινοβολίας) στην απώλεια της αντιολισθηρότητας του οδοστρώματος συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας του, μέσω μίας ειδικής πειραματικής συσκευής που προσομοίωσε το σύνθετο περιβάλλον έκθεσης. Για αυτόν τον σκοπό, το φωτοκαταλυτικό οδόστρωμα υποβλήθηκε σε δοκιμές επιταχυνόμενης φόρτισης και αντίστασης στην ολισθηρότητα, ώστε να παρακολουθηθεί η συμπεριφορά του. Τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντική μείωση κατά τη διάρκεια προοδευτικών κύκλων φόρτισης (10.000 κύκλοι), ιδιαίτερα στους πρώτους κύκλους (μέχρι 2.500 κύκλους), ενώ η δοκιμή τεχνικής γήρανσης με χρήση αντιπαγωτικού άλατος είχε ακόμη μεγαλύτερη αρνητική επίδραση, εξαρτώμενη σε μεγάλο βαθμό από τον αριθμό των κύκλων και τον τύπο του ρύπου. Ωστόσο, σε σύγκριση με ένα συμβατικό οδόστρωμα, το αντίστοιχο φωτοκαταλυτικό παρουσίασε καλύτερη απόδοξη (Bionelli & Crispino, 2013). Για την αξιολόγηση της ανθεκτικότητας και με δεδομένη την αδυναμία των δοκιμών επιταχυνόμενης γήρανσης να αναπαραγάγουν με ακρίβεια τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, συνιστάται να διεξάγονται παράλληλα και δοκιμές φυσικής γήρανσης στο εξωτερικό περιβάλλον και τα αποτελέσματα να συσχετίζονται (Carmona-Quiroga et al., 2018).

Από δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν υπό πραγματικές συνθήκες λειτουργίας οδικών αξόνων, προτείνεται ότι ο χρόνος ζωής των φωτοκαταλυτικών οδοστρωμάτων σε οδοστρώματα από σκυρόδεμα είναι μεταξύ 6 και 11 μηνών και 10-16 μηνών σε ασφαλτικά οδοστρώματα (Osborn et al., 2014).

Αναφορικά με τη συμπεριφορά αυτοκαθαρισμού τσιμεντοειδών υλικών, αν και ορισμένα αποτελέσματα που προέκυψαν από επιτόπια παρακολούθηση επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα των δομικών υλικών, πρέπει να σημειωθεί ότι εξακολουθεί να υπάρχει κενό μεταξύ της εργαστηριακής έρευνας και της εφαρμογής πεδίου. Στην πραγματικότητα, η ικανότητα αυτοκαθαρισμού στο εργαστήριο αξιολογείται κυρίως με τη δοκιμή αποχρωματισμού χρωστικών υπό υπεριώδες φως, αλλά αυτή η μέθοδος απέχει πολύ από το να αξιολογήσει το πραγματικό αποτέλεσμα αυτοκαθαρισμού, που στην πράξη είναι ένας πολύπλοκος μηχανισμός που περιλαμβάνει τόσο τη φωτοοξείδωση της οργανικής ύλης όσο και την υδρόφιλη απομάκρυνση της σκόνης. Αυτός είναι και ο λόγος που υπάρχει ανάγκη για περισσότερη έρευνα, ώστε να ποσοτικοποιηθεί το αποτέλεσμα αυτοκαθαρισμού το οποίο σχετίζεται τόσο με τις ιδιότητες του υλικού όσο και τις τοπικές κλιματικές παραμέτρους όπως η συχνότητα βροχοπτώσεων, η σχετική υγρασία, η ένταση βροχόπτωσης και η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας (da Silva et al., 2018).

Εν κατακλείδι, η διασφάλιση μεγάλης διάρκειας ζωής των φωτοκαταλυτικών συστημάτων στο περιβάλλον έκθεσης αποτελεί τη μεγαλύτερη πρόκληση για την εμπορική ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας και έχει λάβει περιορισμένη προσοχή μέχρι στιγμής.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι ολοένα περισσότερες και αυστηρότερες περιβαλλοντικές απαιτήσεις, σε συνδυασμό με την αναζήτηση νέων, ευέλικτων και οικονομικών διαδικασιών, καθιστούν την ετερογενή φωτοκατάλυση μία εναλλακτική με τις μεγαλύτερες δυνατότητες να συμπληρώσει ή να αντικαταστήσει τις παραδοσιακές τεχνικές.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας έγκεινται στην έλλειψη επιλεκτικότητας, αφού δρα αδιακρίτως σε πολύ διαφορετικούς τύπους ρύπων (οργανικούς ή ανόργανους), ακόμη και σε αυτούς που είναι ανθεκτικοί σε άλλες επεξεργασίες, καθώς και στη δυνατότητα χρήσης του ηλιακού φωτός ως ενεργειακή πηγή για την ενεργοποίηση των αντιδράσεων αποικοδόμησης. Αυτός ο παράγοντας επιφέρει σημαντική μείωση του λειτουργικού κόστους σε σύγκριση με άλλους τύπους επεξεργασίας, καθιστώντας τη φωτοκατάλυση μία βιώσιμη τεχνολογία.

Σε σύγκριση με άλλους τύπους ρύπανσης, η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει πολλές πηγές, εξαπλώνεται γρήγορα και στην πραγματικότητα είναι δύσκολο να ελεγχθεί. Επομένως, αναδύονται πολλά προβλήματα στον έλεγχο και την πρόληψή της, ιδιαίτερα σε εσωτερικούς χώρους, αναδεικνύοντας τη φωτοκατάλυση ως πιθανή μέθοδο εξυγίανσης του αέρα. Είναι δε ιδιαίτερα κατάλληλη για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα, καθώς διασπά τους επιβλαβείς ρύπους και τους μετατρέπει σε CO₂ και H₂O υπό περιβαλλοντικές παραμέτρους λειτουργίας. Αυτό που αξίζει να τονιστεί είναι ότι η φωτοκατάλυση είναι μια διεργασία οξειδωσης που όταν αφορά σε οργανικούς ρύπους οδηγεί αναπόφευκτα σε σχηματισμό CO₂. Ωστόσο, οι εκπομπές του CO₂ που εκλύονται από αυτές τις αντιδράσεις είναι σε τέτοια επίπεδα που δεν επιφέρουν ουσιαστική επιβάρυνση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα συγκριτικά με τους οργανικούς ρύπους που αποδομούνται οι οποίοι είναι πιο επιβαρυντικοί ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Η παρούσα εργασία συνοψίζει τις πρόσφατες εξελίξεις στη φωτοκαταλυτική τεχνολογία για την απομάκρυνση των ατμοσφαιρικών ρύπων, εστιάζοντας σε ορισμένα σημαντικά και βασικά χαρακτηριστικά των φωτοκαταλυτικών συστημάτων TiO₂, καθώς και σε νέα φωτοκαταλυτικά συστήματα. Ωστόσο, όπως φαίνεται σε αυτή την ανασκόπηση, αρκετές από τις θεμελιώδεις αρχές της φωτοκατάλυσης και συγκεκριμένα η ακριβής γνώση του μηχανισμού αποδόμησης των ρύπων απέχουν ακόμη πολύ από το να γίνουν πλήρως κατανοητές, γεγονός που αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για τον σχεδιασμό αποδοτικών φωτοκαταλυτικών συστημάτων.

Άλλα σημεία που έχουν, επίσης, εντοπιστεί και χρήζουν βελτίωσης είναι:

- ο σχηματισμός επιβλαβών παραπροϊόντων κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση
- η ανάπτυξη ανθεκτικών στην απενεργοποίηση φωτοκαταλυτικών συστημάτων
- η ανάπτυξη φωτοκαταλυτών που να είναι ενεργοί στο ορατό φως, ούτως ώστε να είναι αποτελεσματικοί στη βελτίωση της ποιότητας του αέρα των εσωτερικών χώρων.

Αναφορικά με την απενεργοποίηση των καταλυτών και κατ' επέκταση την ανθεκτικότητα των φωτοκαταλυτικών συστημάτων, παρατηρήθηκε ότι τα αίτια του φαινομένου αυτού είτε

- δεν έχουν διερευνηθεί επαρκώς
- δεν έχουν βρεθεί ακόμη οι μηχανισμοί που οδηγούν στην απενεργοποίηση του καταλύτη.

Υπάρχουν ορισμένες αναφορές που δείχνουν ότι η συσσωρευση παραπροϊόντων και ενδιάμεσων προϊόντων φωτοκαταλυτικής οξειδωσης στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη μπορεί να προκαλέσει την απενεργοποίησή του. Πολύ σημαντική είναι, επίσης, η γνώση των διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων (όπως το μήκος κύματος, η ένταση του φωτός, η υγρασία και η θερμοκρασία) που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση και πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τον σχεδιασμό, ώστε να είναι οι βέλτιστες.

Το TiO₂ έχει γνωρίσει τεράστια δημοφιλία τα τελευταία χρόνια, είναι πλέον διαθέσιμο στο εμπόριο και χρησιμοποιείται σε δομικά υλικά ή χρώματα για περιβαλλοντικούς σκοπούς. Αν και είναι ο πιο διερευνημένος φωτοκαταλύτης για τον καθαρισμό του αέρα, δεν απορροφά το ορατό φως και η απόδοσή του εξαρτάται από

διάφορες εξωτερικές παραμέτρους λειτουργίας. Η εκτεταμένη αναζήτηση νέων και καινοτόμων υλικών για την αντικατάσταση των βασισμένων στο TiO_2 καταλυτών, καθώς και η πρακτική τους εφαρμογή, δείχνουν ότι η έρευνα είναι ακόμη σε αρχικό στάδιο.

Αν και τα φωτοκαταλυτικά προϊόντα με βάση το TiO_2 χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια σε πολλές πτυχές της καθημερινής ζωής, εδώ και μερικά χρόνια υπάρχει ανησυχία σχετικά με τις επιπτώσεις που μπορεί να έχουν στο περιβάλλον ή στην ανθρώπινη υγεία, τόσο στη φάση της κατασκευής (στις μονάδες παραγωγής) όσο και στη φάση της λειτουργίας, δηλαδή όταν το προϊόν έχει εφαρμοστεί στο δομικό στοιχείο της αστικής υποδομής. Η σημαντικότερη πρόκληση είναι η απουσία ενός ειδικού κανονισμού με τον οποίο θα καθορίζονται τα πρωτόκολλα ασφαλείας που πρέπει να ακολουθούνται κατά τον χειρισμό του προϊόντος.

Τα τελευταία χρόνια, η χρήση φωτοκαταλυτικών υλικών σε δομικά υλικά έχει αναδειχθεί ως μία πολλά υποσχόμενη και περιβαλλοντικά φιλική τεχνολογία για την ανάπτυξη βιώσιμων υποδομών και κτιρίων. Αν και ορισμένα αποτελέσματα που προέκυψαν από επιτόπια παρακολούθηση επιβεβαίωσαν την αποτελεσματικότητα των φωτοκαταλυτικών δομικών υλικών όσον αφορά στη συμπεριφορά αυτοκαθαρισμού και αποδόμησης ατμοσφαιρικών ρύπων, αξίζει να σημειωθεί ότι εξακολουθεί να υπάρχει κενό μεταξύ της εργαστηριακής έρευνας και της εφαρμογής πεδίου, ιδιαίτερα σε εφαρμογές εσωτερικού χώρου.

Καταλήγοντας, η φωτοκαταλυτική τεχνολογία και η αποτελεσματικότητά της υπό πραγματικές συνθήκες θα πρέπει να αποτελέσουν το επίκεντρο περαιτέρω επιστημονικής έρευνας στο εγγύς μέλλον. Αυτό που αναδεικνύεται από την παρούσα εργασία είναι η ανάγκη μακροχρόνιων μελετών που θα επιβεβαιώνουν τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες, αφού είναι γνωστό πως η απόδοσή τους είναι ιδιαίτερα ευάλωτη σε διάφορους εξωτερικούς παράγοντες. Περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως η σκόνη, η ταχύτητα του ανέμου, η υψηλή υγρασία και η βροχή εξακολουθούν να αποτελούν μείζονες προβληματισμούς, αφού αναστέλλουν τη φωτοκαταλυτική δράση των υλικών. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, απαιτούνται πιο ρεαλιστικές εργαστηριακές δοκιμές, μοντελοποίηση πριν από την πραγματική εφαρμογή, επικύρωση με μετρήσεις σε πραγματική κλίμακα και εκτιμήσεις του κύκλου ζωής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

1. Βαλαβανίδης Αθ., 2008. Βασικές αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας και Εφαρμογή στην Οργανική Χημεία. Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα.
2. Βερούκιος Ξ., 2003. Διαχείριση αέριων ρύπων, Τόμος Α', Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα.
3. Κατσιώτης Μ., 2009. Μελέτη του πορώδους ναοκρυσταλλικών υλικών και της ενυδάτωσης φωτοκαταλυτικών κονιαμάτων που περιέχουν Τιτανία με Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού και Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
4. Κυριακίδης, Γ., Μπίνας, Β., 2014. Εισαγωγή στην ηλεκτρονική μικροσκοπία. Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Ηράκλειο.
5. Χατζηιωάννου, Π.Θ., Κούππαρης, Α.Μ, 1990. Ενόργανη Ανάλυση, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
6. Cooper, C.D., Alley, F.C., 2004. Έλεγχος Αέριας Ρύπανσης, 3^η έκδοση, Εκδόσεις Τζόλα.
7. Περιοδικό ECOTEC, Τεύχος 110, Σεπτέμβριος 2015.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

1. The Hong Kong Polytechnique University.Green Deck- A Dream of Turning Grey to Green <https://www.Greendeck.hk/> (πρόσβαση στις 26.04.2023)
2. <https://archpaper.com/2017/08/daniel-libeskinds-latest-residence-clad-self-cleaning-air-purifying-tiles/#gallery-0-slide-0/> (πρόσβαση στις 26.04.2023)
3. <https://urbannext.net/sapphire-berlin/> (πρόσβαση στις 30.04.2023)
4. <https://www.moneyreview.gr/startup/22797/pcnanomaterials-i-elliniki-kainotomia-poy-skotonei-vaktiria-kai-rypouy> (πρόσβαση στις 11.05.2023)
5. https://lifevisions.gr/wp-content/uploads/2021/08/FORTH_LIFE-VISIONS-OPEN-DAY_VBinas.pdf(πρόσβαση στις 11.05.2023)

6. AIF (2023): Asociación Ibérica de Fotocatálisis, www.fotocatalisis.org. (πρόσβαση στις 24.04.2023)
7. Heidelberg Cement. Photocatalysis communication kit 2020
https://www.italcementi.it/sites/default/files/assets/document/68/ba/photocatalysis_communication_kit.pdf (Πρόσβαση στις 01.04.2023)
8. Cristalactiv <https://www.cristalactiv.com/wp-content/uploads/2021/02/Tronox-case-study-London-Camden-Trial.pdf> (πρόσβαση στις 21.03.2023)
9. T.X. Italcementi, Active the photocatalytic active principle, Tecnical Report, Bergamo, Italy, 2009.
<https://p2infohouse.org/ref/41/40516.pdf> (πρόσβαση στις 21.03.2023)

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

A

- Abidov, A., Allabergenov, B., Lee, J., Jeon, H.W., Jeong, S.W., Kim, S., 2013. X-ray photoelectron spectroscopy characterization of Fe doped TiO₂ photocatalyst. *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing*, Vol. 1, No. 3, August 2013.
- Abou Saoud, W., Kane, A., Le Cann, P., Gerard, A., Lamaa, L., Peruchon, L., Brochier, C., Bouzaza, A., Wolbert, D., Amine Assadi, A., 2021. Innovative photocatalytic reactor for the degradation of VOCs and microorganism under simulated indoor air conditions: Cu-Ag/TiO₂-based optical fibers at a pilot scale. *Chemical Engineering Journal* 411 (2021) 128622.
- Acharya, R., Pani, P., 2022. Visible light susceptible doped TiO₂ photocatalytic systems: An overview. *Materials Today: Proceedings* 67 (2022) 1276–1282.
- Adjimi, S., Sergent, N., Roux, J., C., Delpéch, F., Pera-Titus, M., Chhor, K., Kanaev, A., Thivel, P.X., 2014. Photocatalytic paper based on sol-gel titania nanoparticles immobilized on porous silica for VOC abatement. *Applied Catalysis B: Environmental* 154–155 (2014) 123–133.
- Ahmad, R., Ahmad, Z., Khan, A.U., Mastoi, N.R., Aslam, M., Kim, J., 2016. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 4143–4164.
- Ajmal, Z., Haq, M., Naciri, Y., Djellabi, R., Hassan, N., Zaman, S., Murtaza, A., Kumar, A., Al-Sehemi, A.G., Algarni, H., Al-Hartomy, O.A., Dong, R., Hayat, A., Qadeer, A., 2022. Recent advancement in conjugated polymers based photocatalytic technology for air pollutants abatement: Cases of CO₂, NO_x, and VOCs. *Chemosphere* 308 (2022) 136358.
- Ali, T., Ahmed, A., Alam, U., Uddin, I., Tripathi, P., Muneer, M., 2018. Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped TiO₂ nanoparticles under visible light. *Materials Chemistry and Physics* 212 (2018) 325–335.
- Allen, N.S., Edge, M., Verran, J., Stratton, J., Maltby, J., Bygott, C., 2008. Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits. *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 1632–1646.
- Angelo, J., Andrade, L., Mendes, A., 2014. Highly active photocatalytic paint for NO_x abatement under real-outdoor conditions. *Applied Catalysis A: General* 484 (2014) 17–25.
- Ania, C.O., Armstrong, P.A., Bandosz, T.J., Beguin, F., Carvalho, A.P., Celzard, A., Frackowiak, E., Gilarranz, M.A., Laslo, K., Matos, J., Pereira, M.F.R., 2020. Engaging nanoporous carbons in “beyond adsorption” applications: Characterization, challenges and performance. *Carbon* 164 (2020) 69–84.
- Ansari, F., Sobhani, A., Salavati-Niasari, M., 2018. Simple sol-gel synthesis and characterization of new CoTiO₃/CoFe₂O₄ nanocomposite by using liquid glucose, maltose and starch as fuel, capping and reducing agents. *Journal of Colloid and Interface Science* 514 (2018) 723–732.
- Arai, T., Horiguchi, M., Yanagida, M., Gunji, T., Sugihara, H., Sayama, K., 2008. Complete oxidation of acetaldehyde and toluene over a Pd/WO₃ photocatalyst under fluorescent- or visible-light irradiation. *Chem. Commun.* 2008, 43, 5565–5567.
- Ardizzone, S., Bianchi, C.L., Cappelletti, G., Naldoni, A., Pirola, C., 2008. Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: relationship between surface species and catalyst features. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 6671–6676.
- Balayeva, N.O., Fleisch, M., Bahnemann, D.W., 2018. Surface-grafted WO₃/TiO₂ photocatalysts: Enhanced visible-light activity towards indoor air purification. *Catalysis Today* 313 (2018) 63–71.
- Balbuena, J., Carraro, G., Cruz, M., Gasparotto, A., Maccato, C., Pastor, A., Sada, C., Barreca, D., Sánchez, L., 2016. Advances in photocatalytic NO_x abatement through the use of Fe₂O₃/TiO₂ nanocomposites. (2016) *RSC Advances*, 6 (78), pp. 74878-74885.
- Ballari, M.M., Brouwers, H.J.H., 2013. Full scale demonstration of air-purifying pavement, *J. Hazard. Mater.* 254–255 (2013) 406–414.
- Bandosz, T.J., Policicchio, A., Florent, M., Li, W., Poon, P.S., Matos, J., 2020. Solar light-driven photocatalytic degradation of phenol on S-doped nanoporous carbons: The role of functional groups in governing activity and selectivity. *Carbon* 156 (2020) 10–23.
- Belver, C., Lopez-Munoz, M.J., Coronado, J.M., Soria, J., 2003. Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors. *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 497–509.

B

- Beura, R., Pachaiappan, R., Thangadurai, P., 2018. A detailed study on Sn⁴⁺ doped ZnO for enhanced photocatalytic degradation. *Applied Surface Science* 433 (2018) 887–898.
- Binas, V., Stefanopoulos, V., Kiriakidis, G., Papagiannakopoulos, P., 2019. Photocatalytic oxidation of gaseous benzene, toluene and xylene under UV and visible irradiation over Mn-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Materiomics* 5 (2019) 56-65.
- Binas, V., Papadaki, D., Maggos, Th., Katsanaki, A., Kiriakidis, G., 2018. Study of innovative photocatalytic cement based coatings: The effect of supporting materials. *Construction and Building Materials* 168 (2018) 923–930.
- Binas, V.D., Sambani, K., Maggos, T., Katsanaki, A., Kiriakidis, G., 2012. Synthesis and photocatalytic activity of Mn-doped TiO₂ nanostructured powders under UV and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* 113– 114 (2012) 79– 86.
- Blount, M.C., Falconer, J.L., 2001. Characterization of adsorbed species on TiO₂ after photocatalytic oxidation of toluene. *Journal of Catalysis* 200, 21–33 (2001).
- Bocci, E., Riderelli, L., Fava, G., Bocci, M., 2016. Durability of NO oxidation effectiveness of pavement surfaces treated with photocatalytic titanium dioxide. *Arabian Journal for Science and Engineering* volume 41, pages 4827–4833 (2016).
- Boonen, E., Beeldens, A., Dirk, I., Bams, V., 2017. Durability of Cementitious Photocatalytic Building Materials. *Catalysis Today* 287 (2017) 196–202.
- Boonen, E., Beeldens, A., 2014. Recent Photocatalytic Applications for Air Purification in Belgium. *Coatings* 2014, 4, 553-573.
- Boulamanti, A.K., Philippopoulos, C.J., 2009. Photocatalytic degradation of C₅-C₇ alkanes in the gas-phase. *Atmospheric Environment* 43 (2009) 3168–3174.
- Bourgeois, P.A., Puzenata, E., Peruchon, L., Simonet, F., Chevalier, D., Delfin, E., Brochier, C., Guillard, C., 2012. Characterization of a new photocatalytic textile for formaldehyde removal from indoor air. *Applied Catalysis B: Environmental* 128 (2012) 171– 178.
- Boyjo, Y., Sun, H., Liu, J., Pareek, V.K., Wang, S., 2017. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. *Chemical Engineering Journal* 310 (2017) 537–559.
- Braham, R.J., Harris, A.T., 2009. Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 8890–8905.
- Broekhuizen, P., Broekhuizen, F., Cornelissen, R., Reijnders, L., 2011a. Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects there of. *J. Nanopart. Res.* (2011) 13:447–462.
- Broekhuizen, P., Reijnders, L., 2011b. Building Blocks for a Precautionary Approach to the Use of Nanomaterials: Positions Taken by Trade Unions and Environmental NGOs in the European Nanotechnologies Debate. *Risk Analysis*, Vol. 31, No.10, 2011.
- Brouwer, D., van Duuren-Stuurman, B., Berges, M., Jankowska, E., Bard, D., Mark, D., 2009. From workplace air measurement results toward estimates of exposure? Development of a strategy to assess exposure to manufactured nano-objects. *J Nanopart Res* (2009) 11:1867–1881.
- Brovelli, C., Crispino, M., 2013. Photocatalytic suspension for road pavements: investigation on wearing and contaminant effects. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(4), pp. 548–554.
- Brundle, C.R., Evans, C.A., Wilson, S., 1992. *Encyclopedia of materials Characterization*, 1992 Manning publications.
- Bui, V.K.H., Nguyen, T.N., Tran, V.V., Hur, J., Kim, I.T., Park, D., Lee, Y.C., 2021. Photocatalytic materials for indoor air purification systems: An updated mini-review. *Environmental Technology & Innovation* 22 (2021) 101471.
- Calia, A., Lettieri, M., Masieri, M., 2016. Durability assessment of nanostructured TiO₂ coatings applied on limestones to enhance building surface with self-cleaning ability. *Building and Environment* 110 (2016) 1-10.
- Cao, L., X., Gao, Z., Suib, S.L., Obee, T.N, Hay, S.O., Freithaut, J.D., 2000. Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO₂ catalysts: studies of deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis* 196, 253–261 (2000).
- Cao, S., Liu, B., Fan, L., Yue, Z., Liu, B., Cao, B., 2014. Highly antibacterial activity of N-doped TiO₂ thin films coated on stainless steel brackets under visible light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 309 (2014) 119–127.
- Cardellicchio, L., 2019. Self-cleaning and colour-preserving efficiency of photocatalytic concrete: case study of the Jubilee Church in Rome. *Building Research & Information* 2020, Vol. 48, No. 2, 160–179.
- Cardellicchio, L., 2018. Our Future Heritage. Ageing Patterns of contemporary concrete: The case study of the Jubille Church by Richard Meier in Rome. *International Conference on construction research-EDUARDO TORROJA. Architecture, Engineering, Concrete /AEC2018.*
- Cárdenas, C., Tobón, J.I., García, C., Vila, J., 2012. Functionalized building materials: Phocatalytic abatement of NOx by cement pastes blended with TiO₂ nanoparticles. *Construction and Building Materials*, 36, 820-825.
- Carmona-Quiroga, P.M., Martínez-Ramírez, S., Viles, H.A., 2018. Efficiency and durability of a self-cleaning coating on concrete and stones under both natural and artificial ageing trials. *Applied Surface Science* 433 (2018) 312–320.
- Carneiro, J.O.O., Azevedo, S., Teixeira, V., Fernandes, F., Freitas, E., Silva, H., Oliveira, J., 2013. Development of photocatalytic asphalt mixtures by the deposition and volumetric incorporation of TiO₂ nanoparticles. *Construction and Building Materials* 38 (2013) 594–601.

- Cassar, L., 2004. Photocatalysis of cementitious materials: clean buildings and clean air. *MRS Bulletin* 29, 328-331.
- Castro-Hoyos, A.M., Rojas Manzano, M.A., Maury-Ramírez, A., 2022. Challenges and Opportunities of Using Titanium Dioxide Photocatalysis on Cement-Based Materials. *Coatings* 2022, 12, 968.
- Chaisiwamongkhol, K., Manoyen, N., Suttiponparnit, M., Nacapricha, D., Smith, S.M., Uraisin, K., 2017. Development of gas flow reactor with on-line monitoring system for nitrogen dioxide removal. *Microchemical Journal* 135 (2017) 199–206.
- Chaki, S.H., Tailor, J.P., Deshpande, M.P., 2014. Covellite CuS–Single crystal growth by chemical vapour transport (CVT) technique and characterization. *Materials Science in Semiconductor Processing* 27 (2014) 577–585.
- Chaloulakou, A., Mavroidis, I., Gavriil, I., 2008. Compliance with the annual NO₂ air quality standard in Athens. Required NO_x levels an expected health implications. *Atmospheric. Environment. Volume 42, Issue 3, Pages 454 – 465, January 2008.*
- Chen, J., Poon, Ch., 2009. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Building and Environment* 44 (2009) 1899–1906.
- Chen, K.Y., Zhu, L.Z., Yang, K., 2015. Acid-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline TiO₂ from titanate nanotubes: influence of acids on the photodegradation of gaseous toluene. *J. Environ. Sci.* 27, 232–240.
- Chen, M., Chu, J.W., 2011. NO_x photocatalytic degradation on active concrete road surface from experiment to real-scale application. *Journal of Cleaner Production* 19 (2011) 1266-1272.
- Chen, P., Cui, W., Wang, H., Dong, X., Li, J., Sun, Y., Zhou, Y., Zhang, Y., Dong, F., 2020. The importance of intermediates ring-opening in preventing photocatalyst deactivation during toluene decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 272, art. no. 118977.
- Chen, Y., Cao, X., Gao, B., Lin, B., 2013. A facile approach to synthesize N-doped and oxygen-deficient TiO₂ with high visible-light activity for benzene decomposition. *Materials Letters* 94 (2013) 154–157.
- Choi, Y.I., Lee, S., Kim, S.K., Kim, Y.I., Cho, D.W., Khan, M.M., Sohn, Y., 2016. Fabrication of ZnO, ZnS, Ag-ZnS, and Au-ZnS microspheres for photocatalytic activities, CO oxidation and 2-hydroxyterephthalic acid synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 675, 46_56.
- Chouhan, J., Chandrappa, A.K., 2023. A systematic review on photocatalytic concrete for pavement applications: an innovative solution to reduce air pollution. *Innovative Infrastructure Solutions* (2023) 8:90.
- Costarramone, N., Kartheuser, B., Pecheyran, C., Pigot, T., Lacombe, S., 2015. Efficiency and harmfulness of air-purifying photocatalytic commercial devices: from standardized chamber tests to nanoparticles release. *Catalysis Today* 252 (2015) 35–40.
- Culbertson, C.M., Flak, A.T., Yatskin, M., Cheong, P.H., Cann, D.P., Dolgos, M.R., 2020. Neutron Total Scattering Studies of Group II Titanates (ATiO₃, A₂+ = Mg, Ca, Sr, Ba). *Scientific Reports* (2020) 10:3729.
- Curcic, A., 2018. Photocatalytic self-cleaning facades in architectural design *FACTA UNIVERSITATIS Series: Architecture and Civil Engineering Vol. 16, No 3, 2018, pp. 425-436.*
- Ćurković, L., Ljubas, D., Šegota, S., Bačić, I., 2014. Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol-gel TiO₂ films. *Journal of Alloys and Compounds* 604 (2014) 309–316.
- Dahl, L., Jensen, H., Bigi, A., Ghermandi, G., 2022. Photocatalytic-treated asphalt road in Copenhagen for urban NO_x removal. *Clean Technologies and Environmental Policy. Springer magazine.*
- Daniyal, M., Akhtar, S., Azam, A., 2019. Effect of nano-TiO₂ on the properties of cementitious composites under different exposure environments. *J. Mater. Res. Technol.* 2019, 8(6):6158–6172.
- Debono, O., Thevenet, F., Gravejat, P., Hequet, V., Raillard, C., Lecoq, L., 2011. Toluene photocatalytic oxidation at ppbv levels: kinetic investigation and carbon balance determination. *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 600–608.
- Demeestere, K., Dewulf, J., Van Langenhove, H., 2007. Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in Air: State of the Art. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37:489–538, 2007.
- Dhada, I., Nagar, P.K., Sharma, M., 2016. Photo-catalytic oxidation of individual and mixture of benzene, toluene and p-xylene. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(1), pp. 39–46.
- Diamanti, M.V., Luongo, N., Massari, S., Spagnolo, L., Daniotti, B., Pedferri, M.P., 2021. Durability of self-cleaning cement-based materials. *Construction and Building Materials* 280 (2021) 122442.
- Diamanti, M.V., Paolini, R., Rossini, M., Basak Aslan, A., Zinzi, M., Poli, T., Pedferri, M.P., 2015. Long term self-cleaning and photocatalytic performance of anatase added mortars exposed to the urban environment. *Construction and Building Materials* 96 (2015) 270–278.
- Diamanti, M.V., Pedferri, M.P., 2013. Concrete, mortar and plaster using titanium dioxide nanoparticles: Applications in pollution control, self-cleaning and photo sterilization. *Nanotechnology in Eco-Efficient Construction-Materials, Processes and Applications*, (pp299-326). Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering.
- Djellabi, R., Giannantonio, R., Falletta, E., Letizia-Bianchi, C., 2021. SWOT analysis of photocatalytic materials towards large

scale environmental remediation. *Current Opinion in Chemical Engineering* 2021, 33:100696.

Dong, H., Guangming Zeng, G., Lin Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., Yan, H., 2015. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research* Volume 79, 1 August 2015, Pages128-146.

Dudek, D., Janus, M., 2022. Photoactive Cements: A Review. *Materials* 2022, 15, 5407.

Dunford, R., Salinaro, A., Cai, L., Serpone, N., Horikoshi, S., Hidaka, H., Knowland, J., 1997. Chemical oxidation and DNA damage catalyzed by inorganic sunscreen ingredients. *FEBS Letters*, 418(1-2), 87–90.

Dylla, H., Hassan, M.H., 2012. Characterization of nanoparticles released during construction of photocatalytic pavements using engineered nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 14, 825-84.

E

Ebrahimi, A., Fatemi, S., 2017. Titania-reduced graphene oxide nanocomposite as a promising visible light-active photocatalyst for continuous degradation of VVOC in air purification process. *Clean Technologies and Environmental Policy* volume 19, pages2089–2098 (2017).

Einaga, H., Futamura, S., Ibusuki, T., 2002. Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 38 (2002) 215–225.

Erjavec, B., Tisler, T., Tchernychova, E., Plahuta, M., Pintar, A., 2017. Self-doped Cu-deposited titania nanotubes as efficient visible light photocatalyst. *Catalysis Letters*, 147(7), pp. 1686–1695.

F

Fan, W., Chan, K.Y., Zhang, C., Zhang, K., Ning, Z., Leung, M.K.H., 2018. Solar photocatalytic asphalt for removal of vehicular NOx: A feasibility study. *Applied Energy* 225 (2018) 535–541.

Faraldos, M., Bahamonde, A., 2017. Environmental applications of titania-graphene photocatalysts. *Catalysis Today* 285 (2017) 13–28.

Faraldos, M., Kropp, R., Anderson, M.A., Sobolev, K., 2015. Photocatalytic Hydrophobic Concrete Coatings to Combat Air Pollution. *Catalysis Today* Volume 259, Part 1, 1 January 2015, Pages 228-236.

Farhanian, D., Haghighat, H., 2014. Photocatalytic oxidation air cleaner: identification and quantification of by-products, *Building and Environment* 72 (2014) 34–43.

Farhanian, D., Haghighat, H., Lee, C.S., Lakdawala, N., 2013. Impact of design parameters on the performance of ultraviolet photocatalytic oxidation air cleaner. *Building and Environment* 66 (2013) 148-157.

Feliczak-Guzik, A., 2023. Nanomaterials as Photocatalysts—Synthesis and Their Potential Applications. *Materials* 2023, 16, 193.

Fenger, J., 2009. Air pollution in the last 50 years – From local to global. *Atmospheric Environment* Volume 43, Issue 1, January 2009, Pages 13-22.

Ferrari-Lima, A.M., de Souza, R.P., Mendes, S.S., Marques, R.G., Gimenes, M.L., Fernandes-Machado, N.R.C., 2015. Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts. *Catalysis Today* 241 (2015) 40–46.

Ferrari-Lima, A.M., Marques, R.G., Fernandes-Machado, N.R.C., Gimenes, M.L., 2013. Photodegradation of petrol station wastewater after coagulation/flocculation with tannin-based coagulant. *Catalysis Today* Volume 209, 15 June 2013, Pages 79-83.

Fischer, K., Gawel, A., Rosen, D., Krause, M., Latif, A.A., Griebel, J., Prager, A., Schulze, A., 2017. Low temperature synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanoparticles on a polymer membrane for photocatalysis. *Catalysts* 7, 209.

Folli, A., Strøm, M., Madsen, T., P., Henriksen, T., Lang, J., Emenius, J., Klevebrant, T., Nilsson, A., 2015. Field study of air purifying paving elements containing TiO₂. *Atmospheric Environment* 107 (2015) 44-51.

Folli, A., Pade, C., Hansen, T.B., De Marco, T., MacPhee, D.E., 2012. TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: insights into self-cleaning and depollution chemistry. *Cement and Concrete Research* 42 (2012) 539–548.

Franzoni, E., Bignozzi, M.C., Rambaldi, E., 2021. TiO₂ in the building sector. *Titanium Dioxide (TiO₂) and its Applications, Metal Oxides*, 2021, Pages 449-479.

Fu, P.F., Zhang, P.Y., Li, J., 2012. Simultaneous elimination of formaldehyde and ozone byproduct using noble metal modified TiO₂ films in the gaseous VUV photocatalysis. *International Journal of Photoenergy* Volume 2012, Article ID 174862.

Fujishima, A., Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrolysis. *Nature*, 238:37-8

G

Gallus, M., Akylas, V., Barmpas, F., Beeldens, A., Boonen, E., Boreave, A., Cazaunau, M., Chen, H., Dafele, V., Doussin, J.F., Dupart, Y., Gaimoz, C., George, C., Grosselin, B., Herrmann, H., Ifang, S., Kurtenbach, R., Maille, M., Mellouki, A., Miet, K., Mothes, F., Moussiopoulos, N., Poulain, L., Rabe, R., Zapf, P., Kleffmann, J., 2015. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NOx abatement results. *Building and Environment* 84 (2015) 125-133.

Gasparotto, A., Carraro, G., Maccato, C., Sada, C., Balbuena, J., Cruz-Yusta, M., Sánchez, L., Vodišek, N., Lavrencic Štangar, U., Barreca, D., 2018. WO₃-decorated ZnO nanostructures for light-activated applications. *Cryst. Eng. Comm.* 20 (2018)1282–1290.

H

I

- Geng, Q., Wang, H., Chen, R., Chen, L., Li, K., Dong, F., 2022. Advances and challenges of photocatalytic technology for air Purification. *National Science Open* Vol.1: 20220025, 2022.
- Giannakas, A.E., Antonopoulou, M., Daikopoulos, C., Deligiannakis, Y., Konstantinou, I., 2016. Characterization and catalytic performance of B-doped, B-N co-doped and B-N-F tri-doped TiO₂ towards simultaneous Cr(VI) reduction and benzoic acid oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 184 (2016) 44–54.
- Grčić, I., Marčec, J., Radetić, L., Radovan, A.M., Melnjak, I., Jajčinović, I., Brnardić, I., 2021. Ammonia and methane oxidation on TiO₂ supported on glass fiber mesh under artificial solar irradiation. *Environmental Science and Pollution Research* (2021) 28:18354–18367.
- Guan, S.H., Zhao, K.F., Tong, Q., Rao, Q.X., Cheng, L., Song, W., Zhang, Q.C., Wang, X.L., Song, W.G., 2021. A review of photocatalytic materials application on nonylphenol degradation. *Environmental Challenges* 4 (2021) 100172.
- Guerrini, G.L., 2012. Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome: NOx monitoring results. *Construction and Building Materials* 27 (2012) 165–175.
- Guerrini, G.L., Plassais, A., Pepe, C., Cassar, L., 2007. Use of photocatalytic cementitious materials for self-cleaning Applications (pp. 219–226). Dresden: RILEM.
- Gunschera, J., Markewitz, D., Bansen, B., Salthammer, T., Ding, H., 2016. Portable photocatalytic air cleaners: efficiencies and by-product generation. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(8), pp. 7482–7493, 2016.
- Hailili, R., Dong, G., Ma, Y., Jin, S., 2017. Layered perovskite Pb₂Bi₄Ti₅O₁₈ for excellent visible light-driven photocatalytic NO removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (11) (2017) 2908–2916.
- Hajaghazadeh, M., Vaiano, V., Sannino, D., Kakoei, H., Gharebagh, R.S., Ciambelli, P., 2014. Heterogeneous photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone under UV-A light in an LED-fluidizedbed reactor. *Catalysis Today* 230 (2014) 79–84.
- Hamdany, A.H., Satyanaga, A., Zhang, D., Kim, Y., Kim, J.R., 2022. Photocatalytic Cementitious Material for Eco-Efficient Construction—A Systematic Literature Review. *Appl. Sci.* 2022, 12, 8741.
- Hashimoto, K., Wasada, K., Osaki, M., Shono, E., 2001. Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide over Titania-Zeolite composite catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere. *Applied Catalysis B: Environmental* 30(3-4):429-436.
- Hassan, M.M., Dylla, H., Mohammad, L.N., Rupnow, T., 2010. Evaluation of the durability of titanium dioxide photocatalyst coating for concrete pavement. *Construction and Building Materials* 24 (2010) 1456–1461.
- Hay, S.O., Obee, T., Luo, Z., Jiang, T., Meng, Y., He, J., Murphy, S.C., Suib, S., 2015. The viability of photocatalysis for air purification. *Molecules* 2015, 20, 1319–1356.
- Hay, S.O., Obee, T., Thibaud-Erkey, K., 2010. The deactivation of photocatalytic based air purifiers by ambient siloxanes. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 435–441.
- He, F., Jeon, W., Choi, W., 2021. Photocatalytic air purification mimicking the self-cleaning process of the atmosphere. *NATURE COMMUNICATIONS* | (2021) 12:2528.
- He, F., Muliane, U., Weon, S., Choi, W., 2020. Substrate-specific mineralization and deactivation behaviors of TiO₂ as an air-cleaning photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 275, 15 October 2020, 119145.
- Hernández, S., Gerardi, G., Bejtka, K., Fina, A., Russo, N., 2016. Evaluation of the charge transfer kinetics of spin-coated BiVO₄ thin films for sun-driven water photoelectrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 190 (2016) 66–74.
- Hu, Y., Li, D., Zheng, Y., Chen, W., He, Y., Shao, Y., Fu, X., Xiao, G., 2011. BiVO₄/TiO₂ nanocrystalline heterostructure: a wide spectrum responsive photocatalyst towards the highly efficient decomposition of gaseous benzene. April 2011, *Applied Catalysis B: Environmental* 104(1):30-36.
- Huang, H.B., Lu, H.X., Zhan, Y.J., Liu, G.Y., Feng, Q.Y., Huang, H.L., 2017. VUV-photo-oxidation of gaseous benzene combined with ozone-assisted catalytic oxidation: effect on transition metal catalyst. *Applied Surface Science* 391 (2017) 662–667.
- Huang, H., Huang, H., Zhan, Y., Liu, G., Wang, X., Lu, H., Xiao, L., Feng, Q., Leung, D.Y.C., 2016. Efficient degradation of gaseous benzene by VUV photolysis combined with ozone-assisted catalytic oxidation: performance and mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental* 186 (2016) 62–68.
- Huang, H., Leung, D.Y.C., 2011. Complete Oxidation of Formaldehyde at Room Temperature Using TiO₂ Supported Metallic Pd Nanoparticles. March 2011, *ACS Catalysis* 1(4):348–354.
- Huang, Y., Ho, S.S.H., Lu, Y., Niu, R., Xu, L., Cao, J., Lee, S., 2016b. Removal of Indoor Volatile Organic Compounds via Photocatalytic Oxidation: A Short Review and Prospect. *Molecules* 2016, 21, 56.
- Iavicoli, I., Leso, V., Ricciardi, W., Hodson, L.L., Hoover, M.D., 2014. Opportunities and challenges of nanotechnology in the green economy. *Environmental Health* 2014, 13:78.
- Ikeue, K., Yamashita, H., Anpo, M., Takewaki, T., 2001. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-beta zeolite photocatalysts: Effect of the hydrophobic and hydrophilic properties. *Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105, 35, 8350–8355.
- Ikram, M., Rashid, M., Haider, A., Naz, S., Haider, J., Raza, A., Ansar, M.T., Uddin, M.K., Nageh, M., Ali, N.M., Ahmed, S.S., Imran, M., Dilpazir, S., Khan, Q., Maqbool, M., 2021. A review of photocatalytic characterization, and environmental cleaning, of metal oxide nanostructured materials. *Sustainable Materials and Technologies* 30 (2021) e00343.

J

- Jaison, A., Mohan, A., Lee, Y.C., 2023. Recent Developments in Photocatalytic Nanotechnology for Purifying Air Polluted with Volatile Organic Compounds: Effect of Operating Parameters and Catalyst Deactivation. *Catalysts* 2023, 13, 407
- Jansson, I., García-García, F.J., Sanchez, B., Suárez, S., 2021. Key factors to develop hybrid photoactive materials based on mesoporous carbon/TiO₂ for removal of volatile organic compounds in air streams. *Applied Catalysis A, General* 623 (2021) 118281.
- Jansson, I., Suárez, S., García-García, F.J., Sánchez, B., 2017. ZSM5/TiO₂ Hybrid photocatalysts: Influence of the preparation method and synergistic effect. *Topics in Catalysis* 2017, 60, 1171–1182.
- Jansson, I., Yoshiiri, K., Hori, H., García-García, F.J., Rojas, S., Sánchez, B., Ohtani, B., Suárez, S., 2016. Visible light responsive Zeolite/WO₃-Pt hybrid photocatalysts for degradation of pollutants in air. *Applied Catalysis A: General* 521 (2016) 208–219.
- Jansson, I., Suárez, S., García-García, F.J., Sanchez, B., 2015. Zeolite-TiO₂ hybrid composites for pollutant degradation in gas phase. *Applied Catalysis B* 178 (2015) 100–107.
- Jayapalan, A.R., Lee, B.Y., Kurtis, K.E., 2013. Can nanotechnology be ‘green’? Comparing efficacy of nano and microparticles in cementitious materials. *Cement & Concrete Composites* 36 (2013) 16–24.
- Jensen, H., Pedersen, P.D., 2021. Real-life Field Studies of the Nox Removing Properties of Photocatalytic Surfaces in Roskilde and Copenhagen Airport, Denmark. *Journal of Photocatalysis*, 2021, 2, 71-81
- Jeong, J., Sekiguchi, K., Sakamoto, K., 2004. Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: comparison of three UV sources. *Chemosphere* 57 (2004) 663–671.
- Jiang, Q., Qi, T., Yang, T., Liu, Y., 2019. Ceramic tiles for photocatalytic removal of NO in indoor and outdoor air under visible light. *Building and Environment* 158 (2019) 94–103.
- Jin, S., Dong, G., Luo, J., Ma, F., Wang, C., 2018. Improved photocatalytic NO removal activity of SrTiO₃ by using SrCO₃ as a new co-catalyst. *Applied Catalysis B Environ.* 227 (2018) 24–34.
- Juranić, I., 2014. Effect of light on the aging, corrosion and degradation of materials, in relation to the enhanced removal of organic pollutants. *Journal of Engineering & Processing Management* 2014 Volume 6, No. 1, 15-48.

K

- Kabir, E., Kim, K.H., 2012. A review of some representative techniques for controlling the indoor volatile organic compounds. *Asian Journal of Atmospheric Environment* Vol. 6-3, pp.137-146, September 2012.
- Katsumata, K., Motoyoshi, R., Matsushita, N., Okada, K., 2013. Preparation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)/WO₃ composites and enhanced visible-light-driven photodegradation of acetaldehyde gas. *Journal of Hazardous Materials* 260 (2013) 475–482.
- Khalilzadeh, A., Fatemi, S., 2016. Spouted bed reactor for VOC removal by modified nano-TiO₂ photocatalytic particles. *Chemical Engineering Research and Design* 115 (Part A) (2016) 241–250.
- Khan, F.I., Ghoshal, A.K., 2000. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 13 (2000) 527–545.
- Khan, H., Jiang, Z., Berk, D., 2018. Molybdenum doped graphene/TiO₂ hybrid photocatalyst for UV/visible photocatalytic applications. *Solar Energy* 162 (2018) 420–430.
- Khan, M.M., 2021. *Photocatalytic Systems by Design: Materials, Mechanisms and Applications, Principles and mechanisms of photocatalysis* pages 1-22. 2021 Elsevier.
- Khannyra, S., Luna, M., Gil, M.L.A., Addou, M., Mosquera, M.J., 2022. Self-cleaning durability assessment of TiO₂/SiO₂ photocatalysts coated concrete: Effect of indoor and outdoor conditions on the photocatalytic activity. *Building and Environment* 211 (2022) 108743.
- Khannyra, S., Mosquera, M.J., Addou, M., Gil, M.L.A., 2021. Cu-TiO₂/SiO₂ photocatalysts for concrete-based building materials: Self-cleaning and air de-pollution performance. *Construction and Building Materials* 313 (2021) 125419.
- Kleffmann, J., 2016. Discussion on “field study of air purification paving elements containing TiO₂” by Folli et al. (2015). *Atmospheric Environment* 129 (2016) 95-97.
- Kolinko, P.A., Kozlov, D.V., 2009. Products distribution during the gas phase photocatalytic oxidation of ammonia over the various titania based photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 126–131.
- Kontos, A.G., Katsanaki, A., Likodimos, V., Maggos T., Kim, D., Vasilakos, C., Dionysiou, D.D., Schmuki, P., Falaras, P., 2012. Continuous flow photocatalytic oxidation of nitrogen oxides over anodized nanotubular titania films. *Chemical Engineering Journal*, 179, 151-157.
- Kontos, A.G., Pelaez, M., Likodimos, V., Vaenas, N., Dionysiou, D.D., Falaras, P., 2011. Visible light induced wetting of nanostructured N-F co-doped titania films. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 10(3), pp. 350–354.
- Kontos, A.G., Katsanaki, A., Maggos, T., Likodimos, V., Ghicov, A., Kim, D., Kunze, J., Vasilakos, C., Schmuki, P., Falaras, P., 2010. Photocatalytic Degradation of Gas Pollutants on Self- assembled Titania Nanotubes. *Chemical Physics Letters* 490 (2010) 58–62.
- Korologos, C.A., Philippopoulos, C.J., Pouloupoulos, S.G., 2011. The Effect of Water Presence on the Photocatalytic Oxidation of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and m-Xylene in the Gas-Phase. *Atmospheric Environment* 45 (2011) 7089-7095.

L

- Kouroutzi, M., Stratidakis, A., Kermenidou, M., Karakitsios, S., Sarigiannis, D., 2022. Application of TiO₂ Nanoparticles in Clay Roofing Tiles as a Photocatalytic Active Material. *Mater. Proc.* 2021, 5, 90.
- Kumar, S., Rashmi, M., 2021. Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science: Green Inorganic Synthesis Chapter 6 – Fundamentals for material and nanomaterial synthesis, Pages 137-169, Elsevier BV, 2021.
- Kwiecińska, B., Pusz, S., Valentine, B., J., 2019. Application of electron microscopy TEM and SEM for analysis of coals, organic-rich shales and carbonaceous matter. *International Journal of Coal Geology* 211 (2019) 103203.
- Laciste, M.T., Daniel, M., De Luna, G., Tolosa, N.C., Lu, M., 2017. Degradation of gaseous formaldehyde via visible light photocatalysis using multi-element doped titania nanoparticles. *Chemosphere* 182, 174_182.
- Laufs, S., Burgeth, G., Duttlinger, W., Kurtenbach, R., Maban, M., Thomas, C., Wiesen, P., Kleffmann, J., 2010. Conversion of nitrogen oxides on commercial photocatalytic dispersion paints. *Atmospheric Environment* 44 (2010) 2341-2349.
- Lee, J., Mahendra, S., Alvarez, P.J.J., 2010. Nanomaterials in the construction industry: a review of their applications and environmental health and safety considerations. *ACS Nano* 4 (7) (2010) 3580-3590.
- Lee, K.M., Lai, C.W., Ngai, K.S., Juan, J.C., 2016. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water Research* 88 (2016) 428-448.
- Lee, Y.J., Vikrant, K., Szulejko, J.E., Kim, K.H., Dong, F., 2021. Thermocatalytic oxidation of a three-component mixture of volatile organic compounds by a titanium dioxide-supported platinum catalyst. *Journal of Cleaner Production* 325 (2021) 129279.
- Lettieri, M., Colangiuli, D., Masieri, M., Calia, A., 2019. Field performances of nanosized TiO₂ coated limestone for a self-cleaning building surface in an urban environment. *Building and Environment* 147 (2019) 506–516.
- Li, A., Zhang, Q., Zhao, S., Chong, Y., Wu, P., Li, Y., Jin, X., Chen, G., Qiu, Y., Yang, S., Ye, D., 2022. A dual plasmonic core—shell Pt/[TiN@TiO₂] catalyst for enhanced photothermal synergistic catalytic activity of VOCs abatement. *Nano Research* volume 15, pages7071–7080.
- Li, X., Wang, F., You, L., Wu, S., Yang, C., Zhang, L., Barbieri, D.M., 2023. A review on photocatalytic asphalt pavement designed for degradation of vehicle exhausts. *Transportation Research Part D* 115 (2023) 103605.
- Li, Y., Huang, J., Peng, T., Xu, J., Zhao, X., 2010. Photothermocatalytic Synergetic Effect Leads to High Efficient Detoxification of Benzene on TiO₂ and Pt/TiO₂ Nanocomposite. *ChemCatChem*, Volume 2, Issue 9, Pages: 1017-1175, September 17, 2010, Wiley Online Library.
- Lin, M., Chen, H., Chen, W., Nakaruk, A., Koshy, P., Sorrell, C., 2014. Effect of single-cation doping and codoping with Mn and Fe on the photocatalytic performance of TiO₂ thin films. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 21500–21511.
- Luévano-Hipólito, E., Martínez-De La Cruz, A., López-Cuellar, E., Yu, Q., Brouwers, H., 2014. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ for NO removal under UV and visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics* 148 (2014) 208-213.
- Lyall, S., 2004. Using the power of divine prefabrication. *Concrete Quarterly*, 207, 4–6.
- Lyu, J., Gao, J., Zhang, M., Fu, Q., Sun, L., Hu, S., Zhong, J., Wang, S., 2017. Construction of homojunction-adsorption layer on anatase TiO₂ to improve photocatalytic mineralization of volatile organic compounds. *Applied Catalysis B Environ.* 2017, 202, 664-670.
- Maggos, Th., Binas, V., Siaperas, V., Terzopoulos, A., Panagopoulos, P., Kiriakidis, G., 2019. A Promising Technological Approach to Improve Indoor Air Quality. *Appl. Sci.* 2019, 9, 4837.
- Maggos, Th., Plassais, A., Bartzis, J.G., Vasilakos, Ch., Moussiopoulos, M., Bonafous, L., 2008. Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels. *Environ Monit Assess* (2008) 136:35–44.
- Maggos, Th., 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* 146 (2007) 668–673.
- Malayeri, M., Haghghat, F., Lee, C.S., 2019. Modeling of volatile organic compounds degradation by photocatalytic oxidation reactor in indoor air: A review. *Building and Environment* 154 (2019) 309–323.
- Mamaghani, A.H., Haghghat, F., Lee, C.S., 2020. Role of titanium dioxide (TiO₂) structural design/morphology in photocatalytic air purification. *Applied Catalysis B: Environmental* 269 (2020) 118735.
- Mamaghani, A.H., Haghghat, F., Lee, C.S., 2018. Photocatalytic degradation of VOCs on various commercial titanium dioxides: impact of operating parameters on removal efficiency and by-products generation. *Building and Environment* 138 (2018) 275–282.
- Mamaghani, A.H., Haghghat, F., Lee, C.S., 2017. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Applied Catalysis B: Environmental* 203 (2017) 247–269.
- Mao, M.Y., Li, Y.Z., Lv, H.Q., Hou, J.T., Zeng, M., Ren, L., Huang, H., Zhao, X.J., 2017. Efficient UV-vis-IR light-driven thermocatalytic purification of benzene on a Pt/CeO₂ nanocomposite significantly promoted by hot electron-induced photoactivation. *Environ. Sci.: Nano*, 2017, 4, 373–384.
- Martinez, T., Bertron, A., Ringot, E., Escadeillas, G., 2011. Degradation of NO using photocatalytic coatings applied to

M

- different substrates. *Building and Environment* 46 (2011) 1808-1816.
- Mathew, S., Ganguly, P., Rhatigan, S., Kumaravel, V., Byrne, C., Hinder, S.J., Bartlett, J., Nolan, M., Pillai, S.C., 2018. Cu-Doped TiO₂: Visible Light Assisted Photocatalytic Antimicrobial Activity. *Appl. Sci.* 2018, 8, 2067.
- Maurry-Ramirez, A., Demeestere, K., De Belie, N., 2012. Photocatalytic activity of titanium dioxide nanoparticle coatings applied on autoclaved aerated concrete: Effect of weathering on coating physical characteristics and gaseous toluene removal. *Journal of Hazardous Materials* 211–212 (2012) 218–225.
- Mehrizadeh, H., Niaei, A., Tseng, H.H., Salari, D., Khataee, A., 2017. Synthesis of ZnFe₂O₄ nanoparticles for photocatalytic removal of toluene from gas phase in the annular reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 332:188-195.
- Mihucz, V.G., Zaray, G., 2016. Indoor air pollution. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 73, pp. 45–71.
- Miranda-García, N., Suárez, S., Maldonado, M.I., Malato, S., Sánchez, B., 2014. Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water. *Catalysis Today* 230 (2014) 27–34.
- Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J.J., Zhao, R., 2009. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environment*, 43, 2229-2246.
- Moradi, V., Jun, M.B.G., Blackburn, A., Herring, R.A., 2018. Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO₂ using an acid treatment process. *Applied Surface Science* 427 (2018) 791–799.
- Motamedi, M., Yerushalmi, L., Haghghat, F., Chen, Z., 2022. Recent developments in photocatalysis of industrial effluents : A review and example of phenolic compounds degradation. *Chemosphere* 296 (2022) 133688.
- Muhammad Ali Center MAC. In: *Nano Materials*. Birkhäuser Basel. *Nano Materials* pp 78–79.
- N** Nakahara, K., Yamaguchi, T., Lim, E., Ito, K., 2017. Computational fluid dynamics modeling and parameterization of the visible light photocatalytic oxidation process of toluene for indoor building material. *Sustainable Cities and Society* 35 (2017) 298–308.
- Nakata, K., Fujishima, A., 2012. TiO₂ photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) 169–189.
- Ng, D.S., Paul, S.C., Anggraini, V., Kong, S.Y., Qureshi, T.S., Rodriguez, C.R., Liu, Q.F., Šavija, B., 2020. Influence of SiO₂, TiO₂ and Fe₂O₃ nanoparticles on the properties of fly ash blended cement mortars. *Construction and Building Materials* 258 (2020) 119627.
- O** Ola, O., Maroto-Valer, M., 2015. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 24 (2015) 16–42.
- Osborn, D., Hassan, M., Asadi, S., White, J.R., 2014. Durability Quantification of TiO₂ surface coating on concrete and asphalt pavements. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 26(2), pp. 331–337.
- P** Padmanabhan, N.T., Thomas, N., Louis, J., Mathew, D.T., Ganguly, P., John, H., Pillai, S.C., 2021. Graphene coupled TiO₂ photocatalysts for environmental applications: A review. *Chemosphere* 271 (2021) 129506.
- Papailias, I., Todorova, N., Giannakopoulou, T., Karapati, S., Boukos, N., Dimotikali, D., Trapalis, C., 2018. Enhanced NO₂ abatement by alkaline-earth modified g-C₃N₄ nanocomposites for efficient air purification. *Applied Surface Science* 430 (2018) 225–233.
- Papailias, I., Todorova, N., Giannakopoulou, T., Yu, J., Dimotikali, D., Trapalis, C., 2017. Photocatalytic activity of modified g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites for NO_x removal. *Catalysis Today* 280 (2017) 37–44.
- Park, S.J., Yang, J.H., Joo, M.H., Sohn, Y., 2022. Current status, research gaps, and future scope for nanomaterials toward visible light (Chapter 21). *Nanostructured photocatalyzed Materials for Visible Light Photocatalysis Micro and Nano Technologies*, 2022, Pages 569-608, Elsevier BV, 2022.
- Peral, J., Ollis, D.F., 1997. TiO₂ photocatalyst deactivation by gas-phase oxidation of heteroatom organics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 115 (1997) 347-354.
- Peral, J., Ollis, D.F., 1992. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for air purification Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde and m-Xylene Oxidation. *Journal of catalysis*, 1992, 136, 554-565.
- Pérez-Nicolás, M., Navarro-Blasco, I., Fernández, J.M., Alvarez, J.I., 2017. Atmospheric NO_x removal: Study of cement mortars with iron- and vanadium-doped TiO₂ as visible light-sensitive photocatalysts. *Construction and Building Materials* 149 (2017) 257–271.
- Periyat, P., Divya, A.S., Warriar, K.G.K., 2012. Photocatalytic Cement by TiO₂ addition. *Materials Science Forum* Vol. 712 (2012) pp 65-72.
- Petronella, F., Truppi, A., Ingrosso, C., Placido, T., Striccoli, M., Curri, M., Agostiano, A., Comparelli, R., 2017. Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants. *Catalysis Today* 2017, 281, 85–100.
- Pham, T.D., Lee, B.K., 2017. Selective removal of polar VOCs by novel photocatalytic activity of metals co-doped TiO₂ /PU under visible light. *Chemical Engineering Journal* 307 (2017) 63–73.
- Priya, A.K., Suresh, R., Kumar, P.S., Rajendran, S., Vo, D.V.N., Soto-Moscoso, M., 2021. A review on recent advancements in photocatalytic remediation for harmful inorganic and organic gases. *Chemosphere* 284 (2021) 131344.

R

DePuccio, D.P., Landry, C.C., 2016. Photocatalytic oxidation of methanol using porous Au/WO₃ and visible light. *Catalysis Science & Technology* 2016, 6, 7512–7520.

Ren, C.J., Liu, X.J., Wang, G., P., Miao, S., Chen, Y.Q., 2012. Thermo-photocatalytic degradation of benzene on Pt-loaded TiO₂/ZrO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 358, June 2012, Pages 31-37.

Ren, H., Koshy, P., Chen, W.F., Qi, S., Sorrell, C.C., 2017. Photocatalytic materials and technologies for air purification. *Journal of Hazardous Materials* 325 (2017) 340–366.

Ren, L., Yuanzhi Li, Y., Hou, J., Bai, J., Mao, M., Zeng, M., Zhao, X., Li, N., 2016. The pivotal effect of the interaction between reactant and anatase TiO₂ nanosheets with exposed {0 0 1} facets on photocatalysis for the photocatalytic purification of VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016) 625–634.

Rhimi, B., Padervand, M., Jouini, H., Ghasemi, S., Bahnemann, D.W., Wang, C., 2022. Recent progress in NO_x photocatalytic removal: Surface/interface engineering and mechanistic understanding. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (2022) 108566.

Rocha Segundo, I.G., Landi, S., Oliveira, S.M.B., Freitas, E., F., Carneiro, J.A.O., 2018. Photocatalytic asphalt mixtures: Mechanical performance and impacts of traffic and weathering abrasion on photocatalytic efficiency. *Catalysis Today* 2018, 326, 94–100.

Rodríguez, M.J.H., Melia, E.P., Díaz, O.G., Araña, J., Macías, M., Orive, A.G., Doña Rodríguez, J.M., 2016. Comparison of supported TiO₂ catalysts in the photocatalytic degradation of NO_x. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 413 (2016) 56–66.

S

Saeli, M., Tobaldi, D., M., Rozman, N., Sever-Škapin, A., Labrincha, J.A., Pullar, R.C., 2017. Photocatalytic nano-composite architectural lime mortar for degradation of urban pollutants under solar and visible (interior) light. *Construction and Building Materials* 152 (2017) 206–213.

Salgado, B.C.B., Cardeal, R.A., Valentini, A., 2019. Nanomaterials Applications for Environmental Matrices. Chapter 15 - Photocatalysis and Photodegradation of Pollutants Water, Soil and Air. *Advanced Nanomaterials*, 2019, Pages 449-488, Elsevier BV, 2019.

Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, Z., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D.W., 2014. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *ACS, Chemical Reviews* 2014 Oct 8, 114(19):9919-86.

Seabra, M.P., Pires, R.R., Labrincha, J.A., 2011. Ceramic tiles for photodegradation of Orange II solutions. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 692–702.

Segundo, I.R., Freitas, E., Landi, S., Costa, M.F.M., Carneiro, J.O., 2019. Smart, Photocatalytic and Self-Cleaning Asphalt Mixtures: A Literature Review. *Coatings* 2019, 9, 696.

Seyama, T., Tanimura, T., Tashiro, K., Yamazaki, S., 2017. Photocatalytic degradation of trichloroethylene on platinum ion-doped TiO₂ under visible light. *Research on Chemical Intermediates* 43, 5025_5039.

Shabbir, S., Kulyar, M.F., Bhutta, Z.A., Boruah, P., Asif, M., 2021. Toxicological Consequences of Titanium Dioxide Nanoparticles (TiO₂ NPs) and Their Jeopardy to Human Population. *BioNanoScience* (2021) 11:621–632.

Shayegan, Z., Lee, C.S., Haghighat, F., 2018. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review. *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 2408–2439.

Shen, S., Burton, M., Jobson, B., Haselbach, L., 2012. Pervious concrete with titanium dioxide as a photocatalyst compound for a greener urban road environment. *Construction and Building Materials* 35 (2012) 874–883.

Shioya, Y., Ikeue, K., Ogawa, M., Anpo, M., 2003. Synthesis of transparent Ti-containing mesoporous silica thin film materials and their unique photocatalytic activity for the reduction of CO₂ with H₂O. *Applied Catalysis A: General* 254 (2003) 251–259.

Shu, Y.J., Ji, J., Xu, Y., Deng, J.G., Huang, H.B., He, M., Leung, D.Y.C., Wu, M., Liu, S., Liu, S., Liu, G., Xie, R., Feng, Q., Zhan, Y., Fang, R., Ye, X., 2018. Promotional role of Mn doping on catalytic oxidation of VOCs over mesoporous TiO₂ under vacuum ultraviolet (VUV) irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 220 (2018) 78–87.

Sikora, P., Horszczaruk, E., Rucinska, T., 2015. The Effect of nanosilica and titanium dioxide on the mechanical and self-cleaning properties of waste-glass cement mortar. *Procedia Engineering* 108 (2015) 146 – 153.

da Silva, A.L., Dondi, M., Raimondo, M., Hotza, D., 2018. Photocatalytic ceramic tiles: Challenges and technological solutions. *Journal of the European Ceramic Society* 38 (2018) 1002–1017.

Silva, A.M.T., Nouli, E., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., 2007. Effect of key operating parameters on phenols degradation during H₂O₂-assisted TiO₂ photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* 73, 11–22.

Skalska, K., Jacek, S., Miller, J., Ledakowicz, S., 2010. Trends in NO_x abatement: A review. *Science of The Total Environment*, Volume 408, Issue 19, 1 September 2010, Pages 3976-3989.

Sleiman, M., Conchon, P., Ferronato, C., Chovelon, J.M., 2009. Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (2009) 159–165

- Song, M., Wu, Y., Du, C., Su, Y., 2021. S-scheme bismuth vanadate and carbon nitride integrating with dual-functional bismuth nanoparticles toward co-efficiently removal formaldehyde under full spectrum light. *Journal of Colloid and Interface Science* 588 (2021) 357–368.
- Strini, A., Cassese, S., Schiavi, L., 2005. Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o- xylene gas-phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor. *Applied Catalysis B: Environ*, 61, 90-97.
- Stucchi, M., Federico Galli, F., Bianchi, C.L., Pirola, C., Boffito, D.C., Biasioli, F., Capucci, V., 2018. Simultaneous photodegradation of VOC mixture by TiO₂ powders. *Chemosphere* 193 (2018) 198-206.
- Suárez, S., Jansson, I., Ohtani, B., Sánchez, B., 2019. From titania nanoparticles to decahedral anatase particles: Photocatalytic activity of TiO₂/zeolite hybrids for VOCs oxidation. *Catalysis Today* 326 (2019) 2–7.
- Suárez, S., Hewer, T.L.R., Portela, R., Hernandez-Alonso, M.D., Freire, R.S., Sanchez, B., 2011. Behaviour of TiO₂-SiMgOx hybrid composites on the solar photocatalytic degradation of polluted air. *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 176–182.
- Sun, R., Shi, Q., Zhang, M., Xie, L., Chen, J., Yang, X., Chen, M., Zhao, W., 2017. Enhanced Photocatalytic Oxidation of Toluene with a Coral-like Direct Z-Scheme BiVO₄/g-C₃N₄. *Journal of Alloys and Compounds* 714 (2017) 619-626.
- Sun, S., Ding, J.J., Bao, J., Gao, C., Qi, Z., Yang, X.Y., He, B., Li, C., 2012. Photocatalytic degradation of gaseous toluene on Fe-TiO₂ under visible light irradiation: a study on the structure, activity and deactivation mechanism. *Applied Surface Science* 258 (2012) 5031– 5037.
- Sun, Y., Xie, Y., Wu, C., Zhang, S., Jiang, S., 2010. Aqueous synthesis of mesostructured BiVO₄ quantum tubes with excellent dual response to visible light and temperature. *Nano Research* 3 (2010) 620–631.
- Szczotko, M., Orych, I., Maka, L., Solecka, J., 2022. A Review of Selected Types of Indoor Air Purifiers in Terms of Microbial Air Contamination Reduction. *Contamination Reduction Atmosphere* 2022, 13, 800.
- Talaiekhosani, A., Rezaia, S., Kim, K.H., Sanaye, R., Amani, A.M., 2021. Recent advances in photocatalytic removal of organic and inorganic pollutants in air. *Journal of Cleaner Production* 278 (2021) 123895.
- Taranto, J., Frochot, D., Pichat, P., 2009. Photocatalytic Air Purification: Comparative Efficacy and Pressure Drop of a TiO₂-Coated Thin Mesh and a Honeycomb Monolith at High Air Velocities Using a 0.4m³ Close-Loop Reactor. *Separation and Purification Technology* 67 (2009) 187–193.
- Tasbihi, M., Calin, I., Šuligoj, A., Fanetti, M., Štangar, U.L., 2017. Photocatalytic degradation of gaseous toluene by using TiO₂ nanoparticles immobilized on fiberglass cloth. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 336 (2017) 89–97.
- Tawari, A., Einicke, W.D., Gläser, R., 2016. Photocatalytic Oxidation of NO over Composites of Titanium Dioxide and Zeolite ZSM-5. *Catalysts* 6 (2016) 31.
- Thevenet, F., Guillard, C., Rousseau, A., 2014. Acetylene photocatalytic oxidation using continuous flow reactor: gas phase and adsorbed phase investigation, assessment of the photocatalyst deactivation. *Chemical Engineering Journal* 244 (2014) 50–58.
- Theodore, L., 2008. *Air Pollution Control Equipment Calculations*, Copyright ©2008 John Wiley & Sons, Inc. Publication.
- Tobaldi, D.M., Dvoranova, D., Lajaunie, L., Rozman, N., Figueiredo, B., Seabra, M.P., Skapin, A.S., Calvino, J.J., Brezova, V., Labrincha, J.A., 2021. Graphene-TiO₂ hybrids for photocatalytic aided removal of VOCs and nitrogen oxides from outdoor environment. *Chemical Engineering Journal* 405 (2021) 126651.
- Tobaldi, D.M., Tucci, A., Camera-Roda, G., Baldi, G., Esposito, L., 2008. Photocatalytic activity for exposed building materials. *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 2645–2652.
- Todorova, N., Giannakopoulou, T., Pomoni, K., Yu, J., Vaimakis, V., Trapalis, C., 2015. Photocatalytic NOx oxidation over modified ZnO/TiO₂ thin films. *Catalysis Today* 252(2015) 41–46.
- Tongon, W., Chawengkijwanich, C., Chiarakorn, S., 2014. Multifunctional Ag/TiO₂/MCM-41 nanocomposite film applied for indoor air treatment. *Building and Environment* 82 (2014) 481-489.
- Trapalis, A., Todorova, N., Giannakopoulou, T., Boukos, N., Speliotis, T., Dimotikali, D., Jiaguo, V., 2016. TiO₂/graphene composite photocatalysts for NOx removal: a comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 180 (2016) 637–647.
- Tryba, B., Wozniak, M., Zolnierkiewicz, G., Guskos, N., Morawski, A., Colbeau-Justin, C., 2018. Influence of an electronic structure of N-TiO₂ on its photocatalytic activity towards decomposition of acetaldehyde under UV and fluorescent lamps irradiation. *Catalysts* 8, 85.
- Tsang, C.H.A., Li, K., Zeng, Y., Zhao, W., Zhang, T., Zhan, Y., Xie, R., Leung, D.Y.C., Huang, H., 2019. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: overview and forecast. *Environment International* 125 (2019) 200–228.
- Tsoukleris, D.S., Maggos, T., Vassilakos, C., Falaras, P., 2007. Photocatalytic degradation of volatile organics on TiO₂ embedded glass spherules. *Catalysis Today* 129 (2007) 96–101.

V

Verbruggen, S.W., 2015. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 24 (2015) 64–82.

W

Wang, D., Leng, Z., Yu, H., Hüben, M., Kollmann, J., Oeser, M., 2017. Durability of epoxy-bonded TiO₂-modified aggregate as a photocatalytic coating layer for asphalt pavement under vehicle tire polishing. *Wear* 2017, 382, 1–7.

Wang, H., Jin, K., Dong, X., Zhan, S., Liu, C., 2018. Preparation technique and properties of nano-TiO₂ photocatalytic coatings for asphalt pavement. *Appl. Sci.* 2018, 8, 2049.

Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Liu, J., Wang, X., 2014. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43, 5234.

Wang, H., Wu, Z., Zhao, W., Guan, B., 2007b. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO₂ loading on woven glass fabric. *Chemosphere* 66 (1) (2007) 185–190.

Wang, S., Ang, H.M., Tade, M.O., 2007. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. *Environment International* 33 (2007) 694–705.

Wang, T., Tian, B., Han, B., Ma, D., Sun, M., Hanif, A., Xia, D., Shang, J., 2022. Recent Advances on Porous Materials for Synergetic Adsorption and Photocatalysis. *Energy Environ. Mater.* 2022, 5, 711–730.

Wei, L., Yu, Ch., Yang, K., Fan, Q., Ji, H., 2021. Recent advances in VOCs and CO removal via photothermal synergistic catalysis. *Chinese Journal of Catalysis* 42 (2021) 1078–1095.

Weon, S., Choi, E., Kim, H., Kim, J.Y., Park, H.J., Kim, S., M., Kim, W., Choi, W., 2018. Active {001} facet exposed TiO₂ nanotubes photocatalyst filter for volatile organic compounds removal: from material development to commercial indoor air cleaner application. *Environ. Sci. Technol.* 52, 9330–9340 (2018).

Witkowski, H., Jarosławski, J., Tryfon-Bojarska, A., 2020. Application of Photocatalytic Concrete Paving Blocks in Poland—Verification of Effectiveness of Nitric Oxides Reduction and Novel Test Method. *Materials* 2020, 13, 5183.

Wood, D., Shaw, S., Cawte, T., Shanen, E., Heyst, V.B., 2020. An overview of photocatalyst immobilization methods for air pollution remediation. *Chemical Engineering Journal* 391 (2020) 123490.

Wu, X., Cheng, J., Li, X., Li, Y., Lv, K., 2019. Enhanced visible photocatalytic oxidation of NO by repeated calcination of g-C₃N₄. *Applied Surface Science* 465 (2019) 1037–1046.

Wu, Z., Sheng, Z., Wang, H., Liu, Y., 2009. Relationship between Pd oxidation states on TiO₂ and the photocatalytic oxidation behaviors of nitric oxide. *Chemosphere* 77 (2) (2009) 264–268.

X

Xie, H., Liu, B.S., Zhao, X.J., 2016. Facile process to greatly improve the photocatalytic activity of the TiO₂ thin film on window glass for the photodegradation of acetone and benzene. *Chemical Engineering Journal* 284, 1156–1164.

Xu, M.X., Wang, Y.H., Geng, J.F., Jing, D.W., 2017. Photodecomposition of NO_x on Ag/TiO₂ composite catalysts in a gas phase reactor. *Chemical Engineering Journal* 307 (2017) 181–188.

Xue, X.L., Chen, X.Y., Gong, X., W., 2021. Fast electron transfer and enhanced visible light photocatalytic activity of silver and Ag₂O co-doped titanium dioxide with the doping of electron mediator for removing gaseous toluene. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021.

Y

Yamamoto, A., Teramura, K., Tanaka, T., 2016. Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over photocatalysts (photo-SCR): mechanistic investigations and developments. *Chem. Rec.* 16, 2268–2277, 2016 The Chemical Society of Japan & Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim Wiley Online Library.

Yang, L., Guo, J., Yang, T., Guo, C., Zhang, S., Luo, S., Dai, W., Li, B., Luo, X., Li, Y., 2021. Self-assembly Cu₂O nanowire arrays on Cu mesh: a solid-state, highly-efficient, and stable photocatalyst for toluene degradation under sunlight. *Journal of Hazardous Materials* 402, 123741.

Yang, L., Hakki, A., Wang, F., Macphee, D.E., 2018. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: the effect of photocatalyst placement. *Applied Catalysis B* 222 (2018) 200–208.

Yang, S.B., Chun, H.H., Tayade, R.J., Jo, W.K., 2015. Iron-functionalized titanium dioxide on flexible glass fibers for photocatalysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene (BTEX) under visible- or ultraviolet-light irradiation. *Journal of the Air & Waste Management Association* 65 (3) (2015) 365–373.

Yang, W., Cui, W., Yang, L., Zhang, G., Li, X., Shen, Y., Dong, F., Sun, Y., 2021. The structural differences of perovskite ATiO₃ (A = Ca, Sr) dictate the photocatalytic VOCs mineralization efficiency. *Chemical Engineering Journal* 425 (2021) 130613.

Yu, H., Wang, M., Yan, J., Dang, H., Zhu, H., Liu, Y., Wen, M., Li, G., Wu, L., 2022. Complete mineralization of phenolic compounds in visible-light-driven photocatalytic ozonation with single-crystal WO₃ nanosheets: Performance and mechanism investigation. *Journal of Hazardous Materials* 433 (2022) 128811.

Z

Zhang, J., Vikrant, K., Kim, K.H., Dong, F., 2022. Photocatalytic destruction of volatile aromatic compounds by platinumized titanium dioxide in relation to the relative effect of the number of methyl groups on the benzene ring. *Science of the Total Environment* 822 (2022) 153605.

Zhao, W., Adeel, M., Zhang, P., Zhou, P., Huang, L., Zhao, Y., Ahmad, M.A., Shakoor, N., Lou, B., Jiang, Y., Lynch, I., Rui, Y., 2022. A critical review on surface-modified nano-catalyst application for the photocatalytic degradation of volatile organic compounds. *Environmental Science: Nano*, vol. 9, no. 1, pp. 61–80.

- Zhao, J., Yang, X., 2003. Photocatalytic Oxidation for indoor air purification: A literature review. *Building and Environment* 38 (2003) 645 – 654.
- Zhong, L., Haghghat, F., 2018. Modeling of By-Products from Photocatalytic Oxidation (PCO) Indoor Air Purifiers: A Case Study of Ethanol. *Building and Environment* 144 (2018) 427–436.
- Zhong, L., Brancho, J.J., Batterman, S., Bartlett, B.M., Godwin, C., 2017. Experimental and modeling study of visible light responsive photocatalytic oxidation (PCO) materials for toluene degradation. *Applied Catalysis B: Environmental* 216 (2017) 122–132.
- Zhong, L., Haghghat, F., 2015. Photocatalytic air cleaners and materials technologies-Abilities and limitations. *Building and Environment* Volume 91, September 2015, Pages 191-203.
- Zhou, M., Dong, G., Yu, F., Huang, Y., 2019. The deep oxidation of NO was realized by Sr multi-site doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ via photocatalytic method. *Applied Catalysis B: Environmental* 256 (2019) 117825.
- Zhu, X., Brink, G.H., Graaf, S., Kooi, B.J., Palasantzas, G., 2020. Gas-phase synthesis of tunable size germanium nanocrystals by inert gas condensation. *Chem. Mater.* 2020, 32, 1627–1635.
- Zou, L., Luo, Y., Hooper, M., Hu, E., 2006. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst. *Chemical Engineering and Processing* 45 (2006) 959–964.

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.