

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ
ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ ΚΑΙ ΣΥΓΧΡΟΝΗΣ
ΔΟΜΗΣΗΣ
ΣΧΟΛΗΣ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ

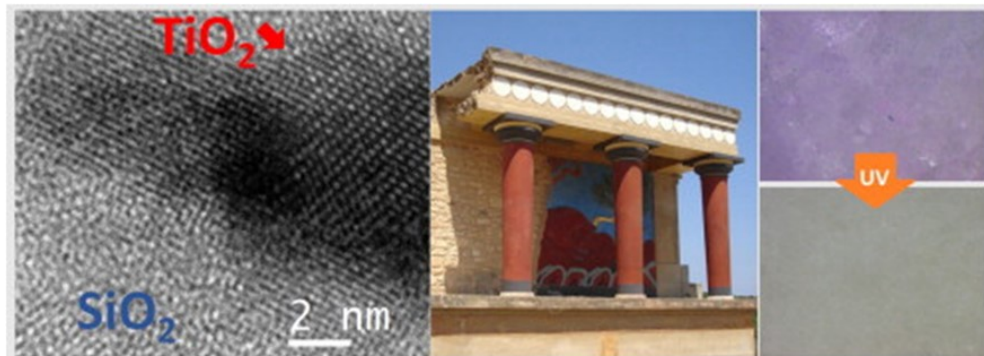
Silica Titania
PDMS
STP
Νανοσύνθετα

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ
ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΛΕΓΧΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΣΤΕΡΕΩΤΙΚΩΝ ΛΙΘΟΥ ΜΕ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΧΡΥΣΗ Μ. ΚΑΠΡΙΔΑΚΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ, MSc

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:
ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΝΟΝΗ ΜΑΡΑΒΕΛΑΚΗ



XANIA 2015

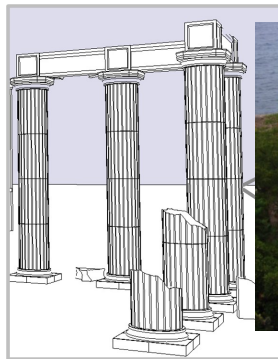
«ΕΛΕΓΧΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΣΤΕΡΕΩΤΙΚΩΝ ΛΙΘΟΥ ΜΕ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ»

Περιεχόμενα τεύχους

Βασική Ιδέα	1
Εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής	2
Περιγραφή Διατριβής	3
Στόχοι Διδακτορικής Διατριβής	4
Μεθοδολογία και πειραματικές συνθέσεις	5
Αποτελέσματα χαρακτηρισμού νανοϋλικών	11
Εφαρμογές νανοϋλικών	30
Στοιχεία καινοτομίας	39
Συμπεράσματα	40
Δημοσιεύσεις	42
Διακρίσεις	45

Βασική ιδέα...

Η ολοένα και αυξανόμενη ατμοσφαιρική ρύπανση σε συνδυασμό με τον κύριο παράγοντα φθοράς το νερό, επιφέρουν σημαντική υποβάθμιση των ιδιοτήτων των δομικών υλικών μνημειακών, σύγχρονων και αρχιτεκτονικών κατασκευών. Τα αποτελέσματα των φθορών γίνονται εμφανή εξωτερικά λόγω της αποσάθρωσης των δομών των δομικών υλικών, τη δημιουργία μαύρων κρουστών αλλά και την ανάπτυξη έντονης βιοφθοράς. Ως επακόλουθο αυτών



αποτελεί η άμεση υποβάθμιση της πολιτιστικής κληρονομιάς, και του κατασκευαστικού τομέα γενικότερα, του εκάστοτε τόπου.

Επομένως,

επεμβάσεις προστασίας και στερέωσης δομικών υλικών κρίνονται απαραίτητες με σκοπό τη διατήρηση της αειφορίας τόσο των μνημειακών, με γνώμονα το σεβασμό στη πολιτιστικής μας κληρονομιάς, όσο και των σύγχρονων κτιριακών κατασκευών. Η αύξηση του χρόνου ζωής και της ανθεκτικότητας των δομικών υλικών απέναντι στους εξωγενείς παράγοντες, αποτελούν τους κύριους στόχους της αποκατάστασης της συνοχής των φυσικών λίθων. Στην αγορά διατίθενται ήδη και εφαρμόζονται υλικά συντήρησης και προστασίας δομικών υλικών, των



Silica Titania PDMS STP Νανοσύνθετα

οποίων τα αποτελέσματα των εφαρμογών τους βρίσκονται υπό συνεχή έλεγχο. Ταυτόχρονα όμως, υπάρχει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον ανάπτυξης βελτιωμένων, έξυπνων, συνδυαστικών και αποτελεσματικών υλικών με σκοπό την αύξηση της ανθεκτικότητας των δομικών υλικών αλλά με μειωμένο κόστος αποκατάστασης αυτών. Η συνεισφορά της νανοτεχνολογίας στον τομέα της δόμησης χαρακτηρίζεται σημαντική λόγω της δυνατότητας να παρέχει υλικά με ενισχυμένες ιδιότητες προστασίας και στερέωσης.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως **στόχο** την ανάπτυξη καινοτόμων οικολογικών νανοσύνθετων υλικών με εφαρμογή ως προστατευτικά, στερεωτικά και αυτό-καθαριζόμενα υλικά δομικών υλικών αρχιτεκτονικών κατασκευών, μνημείων και σύγχρονων κτιρίων. Η επίτευξη του βασικού σκοπού της διατριβής περιελάμβανε την σύνθεση νανοϋλικών με γνώμονα: (α) τη δυνατότητα εφαρμογής τους στο πεδίο της συντήρησης της πολιτιστικής μας κληρονομιάς, ώστε να περιορίζονται στο μέγιστο δυνατό βαθμό οι οποιεσδήποτε ανεπιθύμητες αλλοιώσεις (όπως η αλλοίωση του χρώματος, ο εγκλεισμός των πόρων και ο περιορισμός της διαπερατότητας σε υδρατμούς) και (β) τη χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και τη χρήση οικολογικών συστατικών κατά την σύνθεση τους, δίνοντάς τους έτσι τη δυνατότητα για ανάπτυξη ακόμα και σε βιομηχανική κλίμακα (*scale-up*).

Εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής...



TUC

Η εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής με θέμα: «**Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με νανοτεχνολογία**» ξεκίνησε στο εργαστήριο **Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας** του πρώην Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης και ολοκληρώθηκε στο **Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης της Αρχιτεκτονικής Σχολής του Πολυτεχνείου Κρήτης**. Η διατριβή χρηματοδοτήθηκε στα πλαίσια του Ερευνητικού Χρηματοδοτούμενου Έργου: **Ηράκλειτος II**.



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης (ΕΥΠΚ)

Η προστασία των αρχιτεκτονικών κατασκευών είναι ένα διεπιστημονικό πεδίο όπου το εργαστήριο ΕΥΠΚ της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης με Υπεύθυνη την Επιβλέπουσα της παρούσας διατριβής, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Παγώνα Μαραβελάκη (<http://www.elci.tuc.gr/noni/>). Το Εργαστήριο ΕΥΠΚ επιδεικνύει σημαντικό έργο στην διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς και στην κατεργασία δομικών υλικών για την αύξηση της ανθεκτικότητάς τους στις περιβαλλοντικές φθορές. Συγκεκριμένα, στο Εργαστήριο αναλύονται δομικά υλικά, μελετώνται οι καταστάσεις διάβρωσής τους και αναπτύσσονται προηγμένα υλικά συντήρησης όπως επίσης και εκπονούνται μελέτες για την συντήρηση των δομικών υλικών μνημείων και αρχιτεκτονικών κατασκευών σε υπηρεσίες του Υπουργείου Πολιτισμού και ιδιωτικούς φορείς.

Περιγραφή Διατριβής...

Στα πλαίσια της παρούσας έρευνας αναπτύχθηκαν τρία καινοτόμα νανοϋλικά (STP-1, STP-2 και STP-4) προστασίας και στερέωσης, τα οποία συνδυάζουν ταυτόχρονα αυτό-καθαρισμό, αδιαβροχοποίηση και επανασύνδεση της συνεκτικότητας της δομής των δομικών υλικών. Τα νανοϋλικά STP-1, STP-2 και STP-4 παρουσιάζουν χαμηλό ενεργειακό αποτύπωμα κατά τη σύνθεσή τους, φιλικότητα προς το περιβάλλον και αποτελεσματική εφαρμογή σε υποστρώματα λίθων σύγχρονων κτιρίων και μνημείων. Η πειραματική μελέτη της διατριβής διαχωρίζεται στα επιμέρους τμήματα: (α) τη σύνθεση **διάφανων, υδρόφοβων και φωτοκαταλυτικά δραστικών** νανοςύνθετων υλικών $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PDMS}$, χωρίς την απαίτηση υψηλών ενεργειακών αναγκών, (β) τον ενδεδειγμένο φυσικοχημικό χαρακτηρισμό τους, (γ) την εφαρμογή τους σε πραγματικά υποστρώματα και (δ) αποτίμηση της δραστηριότητάς τους ως

προστατευτικά, στερεωτικά και αυτό-καθαριζόμενα υλικά.

Οι συνθέσεις των νανοϋλικών βασίστηκαν στην διαδικασία λύματος-πηκτής (*sol-gel*) μετά από ανάμειξη των αλκοξειδίων τιτανίου (τετρα-ισοπροποξείδιο του τιτανίου, TTIP) και πυριτίου (τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο, TEOS) και ενός οργανοσιλανίου (πολυ-διμεθυλο-σιλοξάνιο με υδροξυλιωμένα άκρα, PDMS). Οι συνθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό την παρουσία οξαλικού οξέος (Ox), του οποίου η συγκέντρωση αυξάνεται κλιμακωτά στις τρεις συνθέσεις, STP-1, STP-2 και STP-4. Οι αριθμοί που συνοδεύουν τις συνθέσεις 1,2 και 4 αντιπροσωπεύουν τη μικρή, μεσαία και μεγάλη συγκέντρωση Ox αντίστοιχα. Μετά τη σύνθεση τους τα νανοϋλικά μελετήθηκαν διεξοδικά, τόσο ως προς τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά με σκοπό να ελεγχθεί και να τεκμηριωθεί η χημική τους συμβατότητα με τα

δομικά υλικά όσο και ως προς τη φωτοκαταλυτική τους δραστικότητα.

Η μελέτη των νανοδομών των διάφανων καινοτόμων υλικών επιβεβαίωσε τη δραστικότητα του οξαλικού οξέος ως προς τη δημιουργία ομοιογενών πηκτωμάτων και τον σχηματισμό φωτοκαταλυτικά ενεργών κρυσταλλικών δομών **ανατάση TiO_2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος**. Το μέγεθος των ανεξάρτητων νανοσωματιδίων ανατάση TiO_2 υπολογίστηκε από 5 έως και 10 nm και από 2 έως 5 nm στα νανοςύνθετα υλικά STP-2 και STP-4 αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, η **απουσία ρωγμών** και η ύπαρξη πηκτωμάτων με **ενιαία δομή** οφείλεται στη συνεργειακή δράση του Ox και του PDMS. Αξιοσημείωτος είναι και ο υδρόφοβος χαρακτήρας των νανοςύνθετων υλικών ο οποίος βασίζεται στη παρουσία του PDMS, το οποίο αντιστρέφει τον υδρόφιλο χαρακτήρα του συστήματος $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Τέλος, η φωτοκαταλυτική δραστικότητα των τριών νανοϋλικών διαμορφώνεται ως εξής: $\text{STP-2} > \text{STP-4} > \text{STP-1}$. Η αυξημένη δραστικότητα του STP-2 οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό ανεξάρτητων και διακριτών νανοσωματιδίων TiO_2 εντός της πυριτικής μήτρας (5-10 nm). Σημαντική όμως φαίνεται να είναι και η συνεισφορά του οξαλικού οξέος ως *hole-scavenger*, στη φωτοκαταλυτική δραστικότητα των νανοςύνθετων STP-2 και STP-4.

Τέλος, αφού ολοκληρώθηκε η μελέτη του φυσικοχημικού ελέγχου και της φωτοκαταλυτικής δράσης των νανοςύνθετων υλικών, τα τελευταία εφαρμόστηκαν και αποτιμήθηκαν επιτυχώς ως στερεωτικά, αδιαβροχοποιητικά και αυτό-καθαριζόμενα υλικά μαρμάρων και ασβεστόλιθων.

Στόχοι Διδακτορικής Διατριβής...

Οι επιμέρους στόχοι υλοποίησης της διδακτορικής διατριβής μπορούν να συνοψιστούν στα επόμενα:

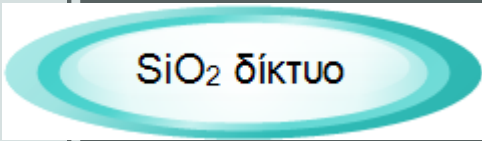
1. Σύνθεση ομοιογενών κολλοειδών διαλυμάτων $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ τα οποία να διατηρούν το χαμηλό τους ιξώδες ώστε να επιτυγχάνεται μεγάλο βάθος διεύδυσης στα δομικά υλικά.
2. Σύνθεση νανοϋλικών χημικά συμβατά με τα λίθινα υποστρώματα
3. Σύνθεση διάφανων νανοϋλικών με αυτό-καθοριζόμενες και αδιαβροχοποιητικές ιδιότητες.
4. Σύνθεση φωτοκαταλυτικά ενεργών νανοϋλικών χωρίς την απαίτηση ιδιαίτερου εργαστηριακού εξοπλισμού.
5. Σύνθεση νανοϋλικών τα οποία να είναι αποτελεσματικά και δραστικά ως προς τον σκοπό για τον οποίο σχεδιάστηκαν (προστατευτικά και αυτό-καθαριζόμενα υλικά).

Μεθοδολογία και πειραματικές συνθέσεις

ΒΑΣΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ

TEOS (Tetra Ethoxy OthoSilicate)

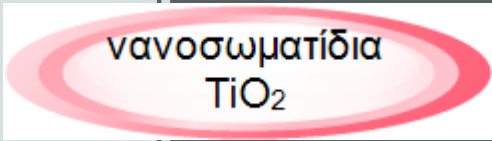
τετρα-αιθοξυ σιλάνιο



SiO_2 δίκτυο

TTIP (Titanium Tetra-IsoPropoxide)

τετρα-ισοπροποξειδίο του τιτανίου



νανοσωματίδια
 TiO_2

PDMS (hydroxyl terminated Poly DiMethyl Siloxane)

πολυ-διμεθυλοσιλοξάνιο με
υδροξυλιωμένα άκα

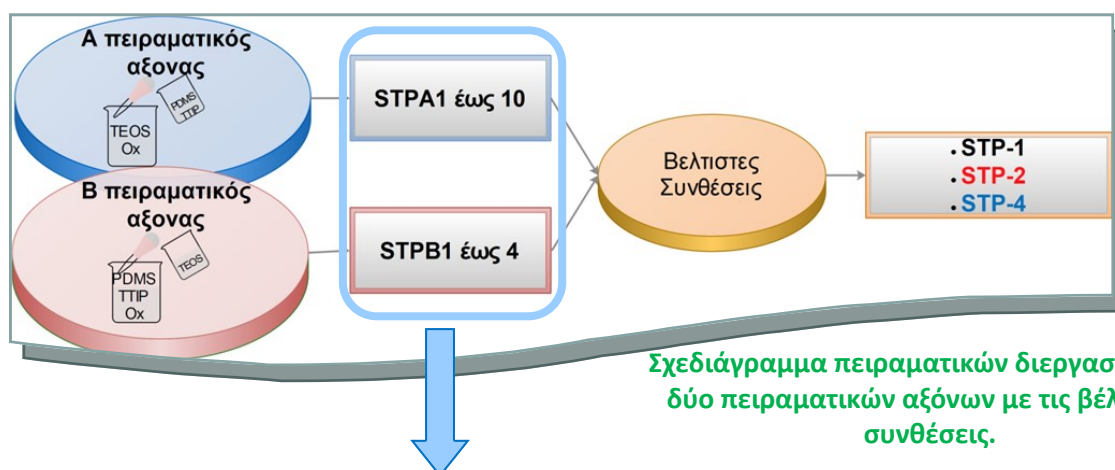
Ox (oxalic acid)

Οξαλικό οξύ

Μεθοδολογία

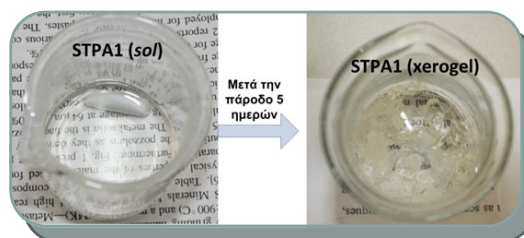
Οι πειραματικές συνθέσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν βασίστηκαν σε δύο πειραματικούς άξονες, οι οποίοι διαφέρουν μεταξύ τους ως προς αλληλουχία πρόσμιξης των πρόδρομων ενώσεων των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου και του πυριτικού δικτύου. Πιο συγκεκριμένα, οι δύο πειραματικοί άξονες, Α και Β, βασίστηκαν στις εξής πειραματικές

διαδικασίες: (Α) αρχική υδρόλυση του TEOS και εν συνεχεία ενσωμάτωση των σωματιδίων TiO_2 και του PDMS στην συντεθειμένη πυριτική μήτρα και (Β) αρχική σύνθεση των νανοσωματιδίων του TiO_2 , παρουσία PDMS και οξαλικού οξέος, και την διαδοχική ενσωμάτωσή τους στο πυριτικό δίκτυο κατά την διαδικασία της υδρόλυσης του TEOS. Η ανάπτυξη των νανოსύνθετων υλικών πυριτικής μήτρας ακολούθησε την χημική διεργασία της μετατροπής κolloειδούς διαλύματος-λύματος σε πήκτωμα, γνωστή ως *sol-gel* διαδικασία, μέσω της οποίας παράγονται οξείδια μετάλλων σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Τα νανοϋλικά ελέγχθηκαν μακροσκοπικά ως προς:

⇒ Παρουσία ρωγμών στο τελικό *xerogels*



⇒ Χρόνο ζελατινοποίησης

⇒ Διαφάνεια κolloειδών διαλυμάτων



ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ

STP-1



Α' Πειραματικός άξονας

STP-2

STP-4



Β' Πειραματικός άξονας

Ονομασία βέλτιστων
νανοϋλικών

Silica
Titania
PDMS

STP.

Συγκέντρωση Οx:

- 1** χαμηλή
- 2** μεσαία
- 4** υψηλή

Μοριακές αναλογίες συστατικών

TEOS/EtOH/H₂O/PDMS/TTIP
1/4/4/0.04/0.017

Νανοϋλικό	H ₂ C ₂ O ₄ moles [*]
STP-1	0.0001
STP-2	0.017
STP-4	0.036

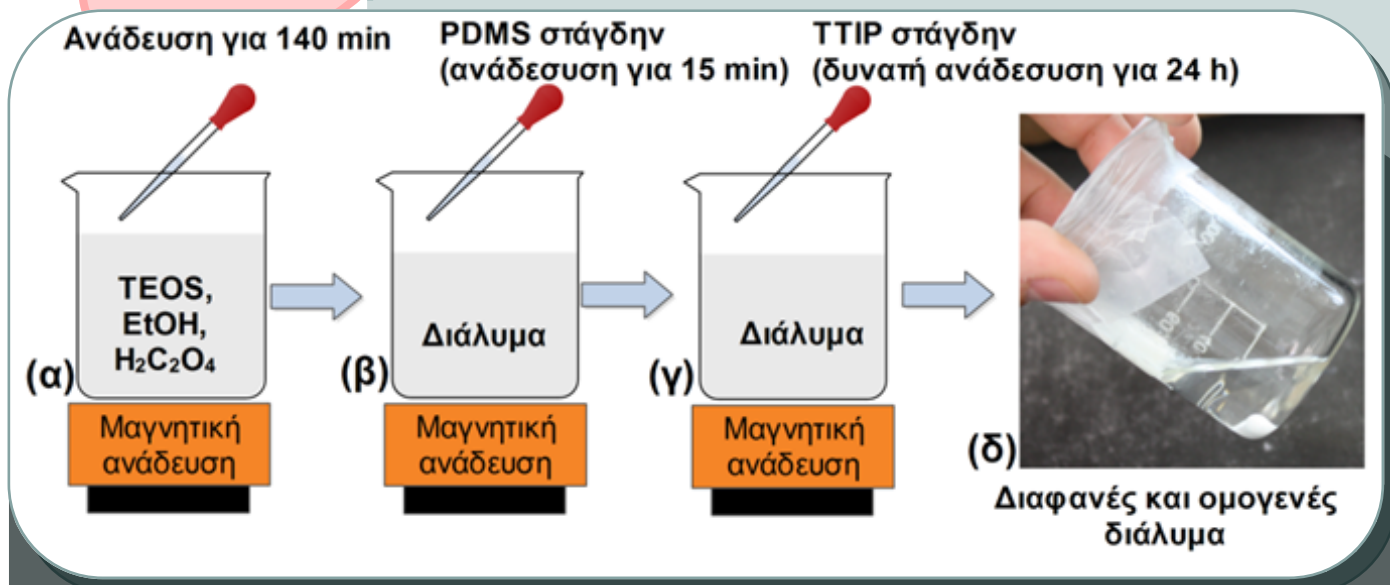
*Ως προς 1 mol TEOS

STP-1

Η πειραματική διαδικασία σύνθεσης του υβριδικού υλικού STP-1 αρχικά περιελάμβανε την όξινη υδρόλυση του TEOS με O_x, παρουσία EtOH και H₂O. Μετά από 140 min μαγνητικής ανάδευσης προστέθηκαν στο διάλυμα το PDMS και το TTIP με χρονική διαφορά 14 min. Μετά την προσθήκη του TTIP το διάλυμα παρέμεινε υπό δυνατή μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h, οπότε και ελήφθη το τελικό διαφανές και ομογενές κολλοειδές διάλυμα. Οι μοριακοί λόγοι των αντιδραστηρίων TEOS/EtOH/H₂O/PDMS/TTIP/H₂C₂O₄ που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής: 1/4/4/0.04/0.017/0.0001.

Για την σύνθεση του διαφανούς υλικού σημαντικό παράγοντα αποτελεί η παρουσία του οξαλικού οξέος η οποία δημιουργεί κατάλληλο pH ώστε να ελέγχονται η σταθεροποίηση του κολλοειδούς διαλύματος (*peptization*) και η αποσυσσωμάτωση των νάνο-σωματιδίων του TiO₂. Η δυνατή μαγνητική ανάδευση (1200 rpm) μετά την προσθήκη του TTIP αποτελεί άλλον επίσης έναν κρίσιμο παράγοντα για την λήψη διαφανούς νανοϋλικού.

STP-1

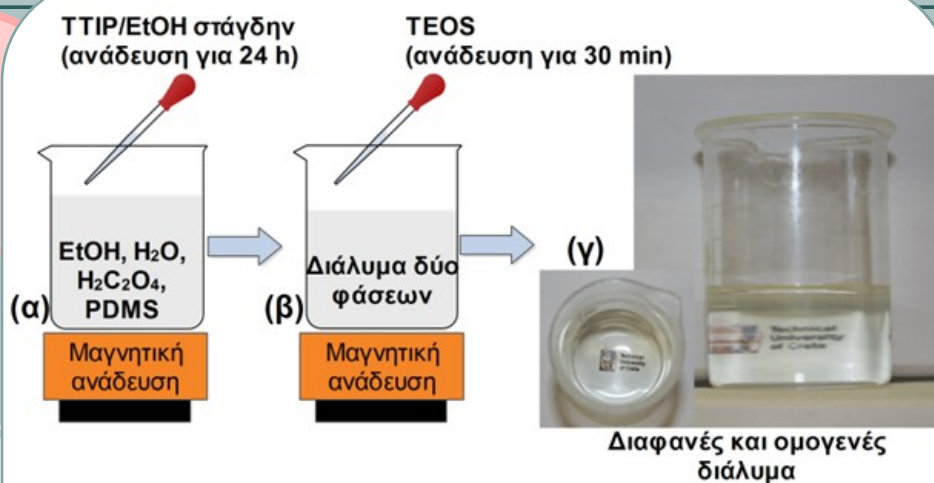


Τυπική πειραματική διαδικασία σύνθεσης του STP-1 (α-δ)

STP-2 και STP-4

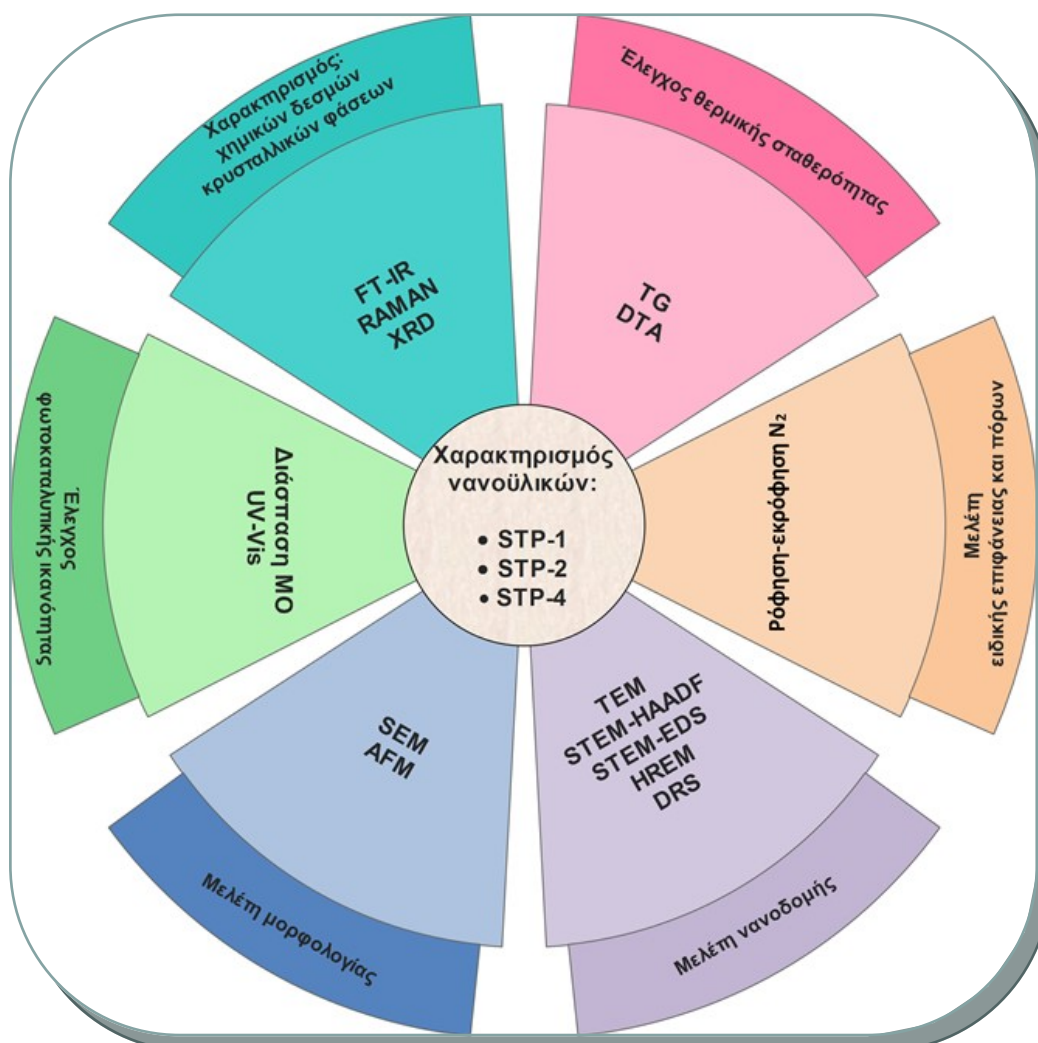
Οι πειραματικές συνθέσεις των νανοϋλικών **STP-2** και **STP-4** αποτελούν τις επιτυχημένες συνθέσεις του Β πειραματικού άξονα, όπου η υδρόλυση του TEOS πραγματοποιείται σε δεύτερο στάδιο αφού έχουν ήδη σχηματιστεί τα νανοσωματίδια TiO₂

Η πειραματική πορεία η οποία ακολουθήθηκε για τις συνθέσεις των STP-2 και STP-4 είναι η εξής: (α) αρχικά τα PDMS, EtOH, H₂O και O_x αναδεύονταν σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 90 min, (β) στη συνέχεια προστίθεντο στο διάλυμα αυτό αργά και στάγδην το TTIP το οποίο είχε αραιωθεί σε EtOH (3.82% v/v). Ιδιαίτερη προσοχή απαιτήθηκε κατά την σύνθεση του STP-2 όπου η ολοκλήρωση της προσθήκης του αλκοολικού διαλύματος TTIP ολοκληρώθηκε μετά από τέσσερις ώρες. Το προκύπτον διάλυμα δύο φάσεων παρέμεινε υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση για 24 h. Τέλος, μετά την πάροδο των 24 h, προστίθενται στο διάλυμα το TEOS. Η μοριακή αναλογία των πρόδρομων χημικών αντιδραστηρίων: TEOS/EtOH/H₂O/PDMS/TTIP και για τις δύο συνθέσεις (STP-2 και STP-4) είναι 1/5.6/4/0.04/0.017. Η διαφορά των δύο συνθέσεων έγκειται στη διαφορετική συγκέντρωση του O_x.

STP-2 και
STP-4

Τυπική πειραματική διαδικασία σύνθεσης των STP-2 και STP-4 (α-γ).

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ



Σχεδιάγραμμα μελέτης και χαρακτηρισμού των νανοϋλικών.

Αποτελέσματα χαρακτηρισμού νανοϋλικών

Χρόνοι ζελατινοποίησης....

Υλικό	Χρόνος ζελατινοποίησης (μέρες)	
	Ανοιχτό δοχείο	Κλειστό δοχείο
STP-1	5	35
STP-2	9	45
STP-4	5	7

Επηρεάζονται τόσο από τη διαδοχική αλληλουχία ανάμιξης των αντιδρώντων, όσο και από τις διαφορετικές συγκεντρώσεις του οξαλικού οξέος

Ανοιχτά δοχεία

- ⇒ Μικρός χρόνος ζελατινοποίησης του STP-4 συγκριτικά με τον αντίστοιχο του STP-2, επιβεβαιώνοντας την κύρια δράση του Ox ως καταλύτη.
- ⇒ Παρόλο τη μικρότερη ποσότητα Ox που περιέχει το υλικό STP-1, παρουσιάζει μικρότερο χρόνο ζελατινοποίησης από εκείνον του STP-2. Ουσιαστική σύγκριση μεταξύ αυτών των δύο χρόνων δεν μπορεί να

πραγματοποιηθεί γιατί τα δύο αυτά υλικά προέρχονται από διαφορετικούς πειραματικούς άξονες

Κλειστά δοχεία

- ⇒ Μικρός χρόνος ζελατινοποίησης του STP-4 συγκριτικά με τον αντίστοιχο του STP-2, επιβεβαιώνοντας την κύρια δράση του Ox ως καταλύτη.
- ⇒ Δεν μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ STP-1 με τα άλλα δύο υλικά.

Μειώσεις όγκου νανοϋλικών...

Υλικό	% Μείωση όγκου
STP-1	82
STP-2	86
STP-4	84

Οι υψηλές τιμές της μείωσης του αρχικού όγκου των κολλοειδών διαλυμάτων κατά την μετατροπή τους σε πηκτώματα και την απομάκρυνση των διαλυτών αποδίδονται κυρίως στην **παρουσία του PDMS**, του οποίου οι αλυσίδες **συσπειρώνονται** λόγω των ασκούμενων πιέσεων με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται ο μεγάλος αυτός βαθμός συρρίκνωσης.

Ομοιογένεια πηκτωμάτων....



STP-1



STP-2



STP-4

Φωτογραφικές απεικονίσεις των xerogels, απαλλαγμένων από μικρορωγμές.

Κύρια χαρακτηριστικά

- ⇒ Άχρωμα
- ⇒ Ομοιογενή
- ⇒ Υψηλή διαφάνεια
- ⇒ Συνεκτική και χωρίς ρωγμές δομή

Αδιαμφισβήτητη είναι η δυσκολία σύνθεσης ομογενών και διάφανων πηκτωμάτων προερχόμενων από την υδρόλυση αλκοξειδίων Si και Ti, λόγω:

- ♦ τόσο της διαφορετικής ταχύτητας υδρόλυσής τους



Βαθμός ακορεστότητας 0

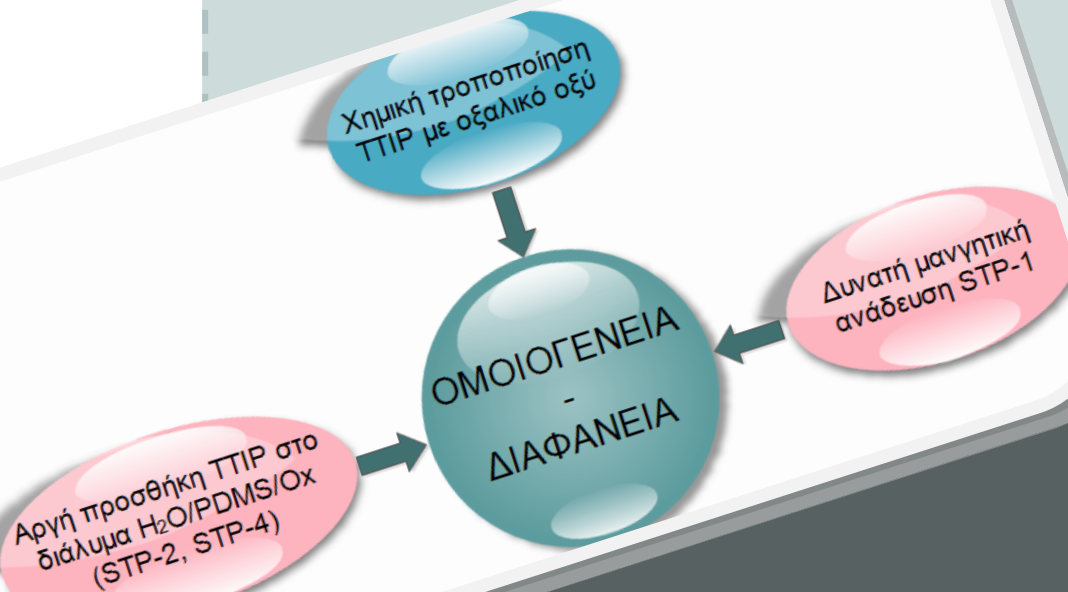
Βαθμός ακορεστότητας 2

- ♦ όσο και της άμεσης καταβύθισης του υδροξειδίου του τιτανίου (Ti-OH)

⇒ Επιλέχθηκε ως τρόπος ελέγχου της υδρόλυσης του TTIP:

επιβράδυνση της υδρόλυσως του TTIP μέσω της χημικής τροποποίησής του με κατάλληλη πυρηνόφιλη ομάδα (π.χ. κάποιο δισχιδή υποκατάστατη).

Οξαλικό Οξύ



**Ρόλος οξαλικού
οξέος κατά τη
σύνθεση...**

(α) όντας ένας ισχυρός δισχιδής υποκατάστατης λειτουργεί ως ισχυρό πυρηνόφιλο αντιδραστήριο προς το αλκοξείδιο του Ti, καθυστερώντας την υδρόλυσή του και περιορίζοντας τη βίαιη καταβύθιση του Ti-OH,

(β) καταλύει την υδρόλυση του αλκοξειδίου του Si, και

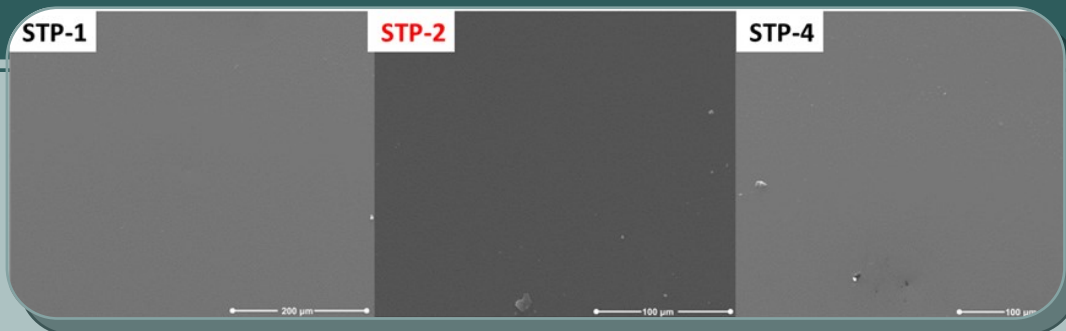
(γ) δημιουργεί όξινο περιβάλλον (pH ίσο περίπου με 2) σταθεροποιώντας το κολλοειδές διάλυμα και εμποδίζοντας τη δημιουργία συσσωματωμάτων TiO₂ λόγω της απομάκρυνσης από το ισοηλεκτρικό σημείο με αποτέλεσμα να ευνοείται ο σχηματισμός ανεξάρτητων νανοσωματιδίων TiO₂.

...και η συνεκτικότητά τους

Απουσία ρωγμών crackings όπως TEOS...



TEOS

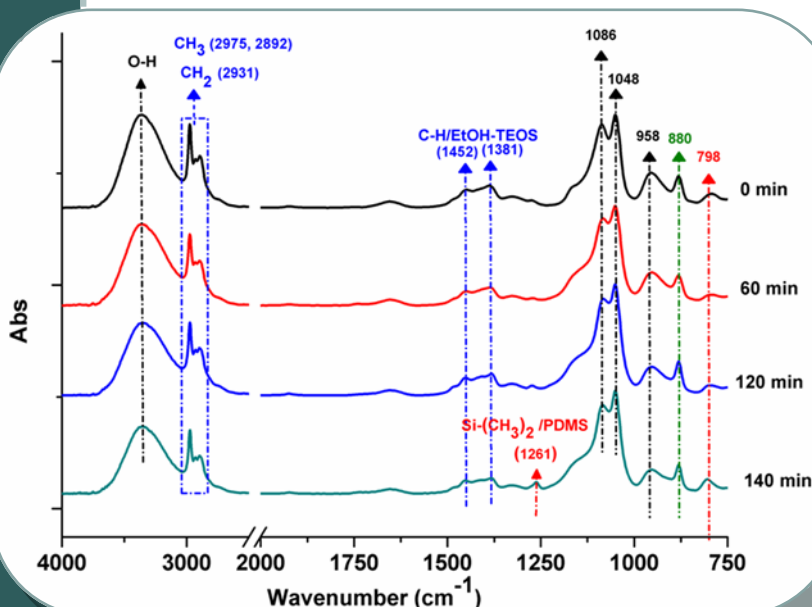


Μικροφωτογραφίες SEM των τριών νανοσύνθετων υλικών (STP-1, STP-2 και STP-4).

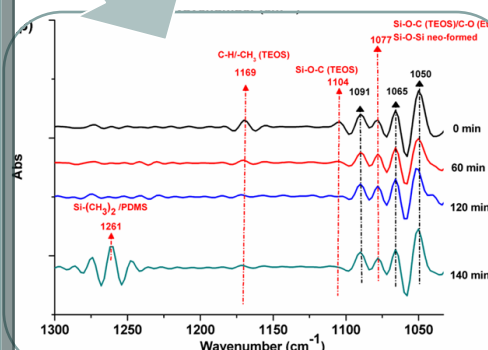
Η συνεκτική δομή των τριών νανοσύνθετων STP-1, STP-2 και STP-4 οφείλεται κυρίως στην **συνεργειακή δράση** του **οξαλικού οξέος** και του **PDMS**.

- ⇒ Το **οξαλικό οξύ**, το οποίο είναι ένα καθιερωμένο χημικό πρόσθετο ελέγχου ξήρανσης, **DCCA**, επηρεάζει την κατανομή των σχηματιζόμενων πόρων στο δίκτυο ελέγχοντας έτσι την εξάτμιση των διαλυτών επιφέροντας ταυτόχρονα μείωση των τριχοειδών πιέσεων και τελικά την αποτροπή σχηματισμού ρωγμών.
- ⇒ Το οργανοσιλάνιο, **PDMS**, επίσης συμβάλλει στη δημιουργία **σκληρών** και **εύκαμπτων** πηκτωμάτων (*xerogels*), λόγω μείωσης της επιφανειακής τάσης με την ενσωμάτωση των αλυσίδων του στο πυριτικό δίκτυο, ενισχύοντας έτσι και την αντίσταση της εμφάνισης ρωγμών κατά την ξήρανση.

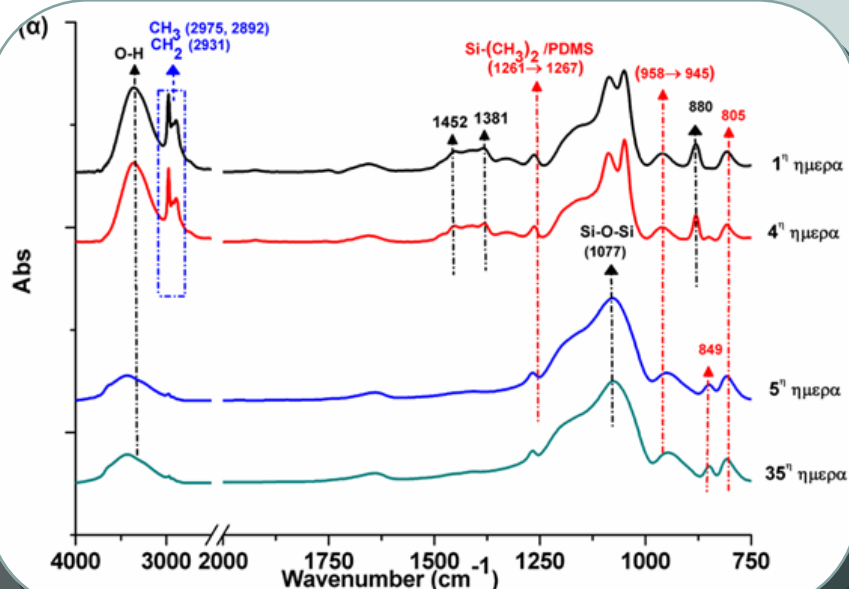
Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)



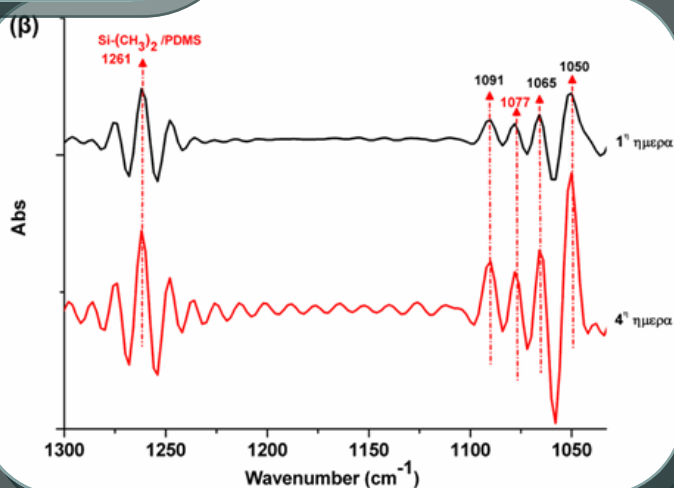
STP-1



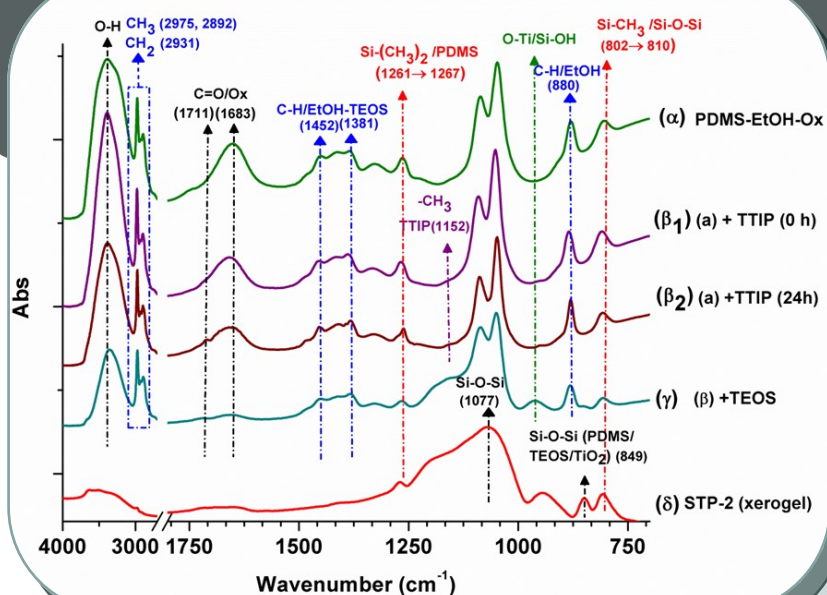
Φάσματα FTIR του νανοϋλικού STP-1 στα διαστήματα 0, 60, 120 και 140 min: (α) συμβατικά φάσματα (absorbance mode) και (β) τα αντίστοιχα φάσματα *deconvolution*.



Φάσματα FTIR του νανοϋλικού STP-1 στα διαστήματα 1^η, 4^η, 5^η, και 35^η ημέρα: (α) συμβατικά φάσματα (absorbance mode) και (β) τα φάσματα deconvolution (1^η και 4^η μέρα).

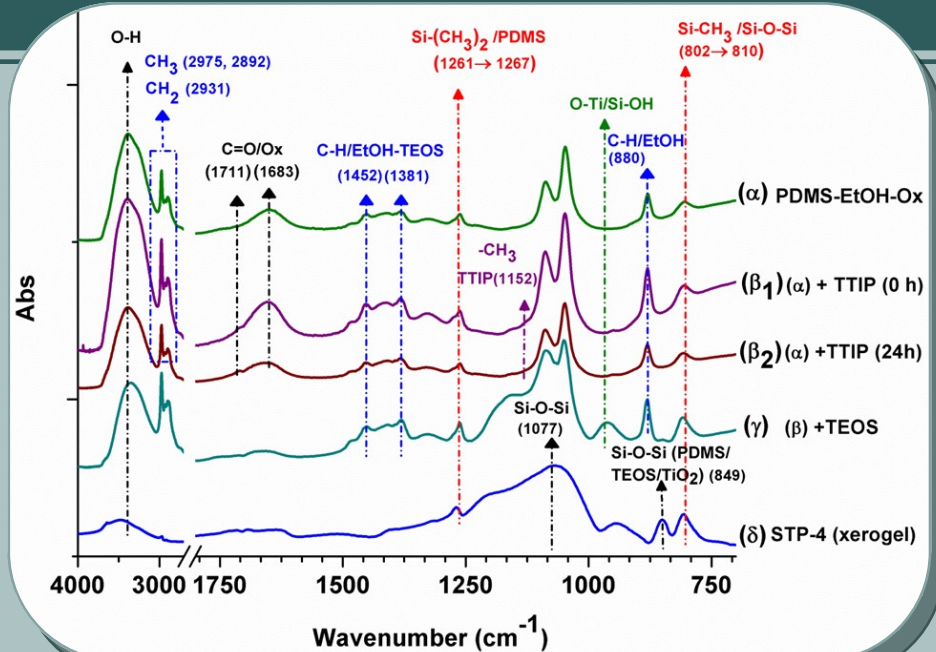


STP-2 και STP-4



Φάσματα FTIR (absorbance mode) του STP-2 για τα χρονικά διαστήματα σύνθεσης: (α) διάλυμα PDMS-EtOH-Ox 90 min, (β₁) αμέσως μετά την προσθήκη του TTIP, (β₂) 24 h μετά την προσθήκη του TTIP, (γ) μετά την προσθήκη του TEOS και (δ) xerogel.

Φάσματα FTIR (absorbance mode) του STP-4 για τα χρονικά διαστήματα σύνθεσης: (α) διάλυμα PDMS-EtOH-Ox 90 min, (β₁) αμέσως μετά την προσθήκη του TTIP, (β₂) 24 h μετά την προσθήκη του TTIP, (γ) μετά την προσθήκη του TEOS και (δ)

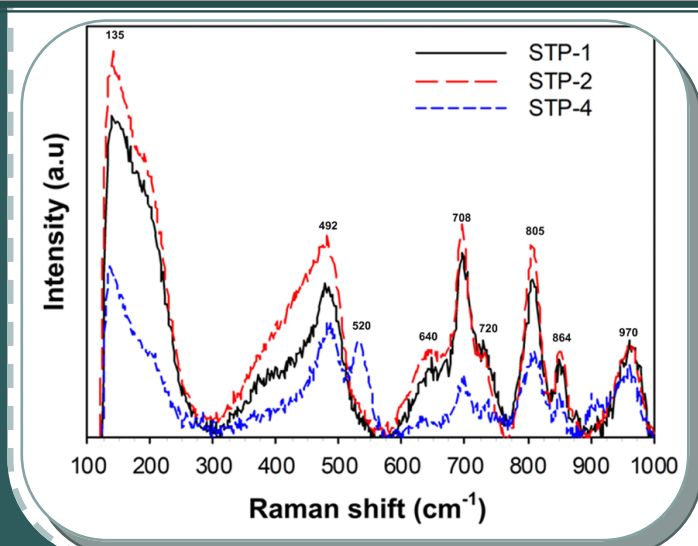


Συμπεράσματα μελέτης FT-IR επιβεβαιώθηκαν:

- ⇒ Η ολοκλήρωση της υδρολύσεως του TEOS και στα τρία νανοϋλικά, τόσο από την εξαφάνιση χαρακτηριστικών κορυφών, όσο και από την παρουσία νέων κορυφών αποδιδόμενων σε νέο-σχηματιζόμενους χημικούς δεσμούς.
- ⇒ Ο ρόλος του οξαλικού οξέος ως χηλικός πυρηνόφιλος υποκατάστατης του αλκοξειδίου του Ti, στις συνθέσεις STP-2 και STP-4, ενισχύει την δημιουργία ομογενών υβριδικών νανοϋλικών, μέσω του ελέγχου της υδρολύσεως ενός εκ των δύο αλκοξειδίων, συγκεκριμένα του TTIP.
- ⇒ Ο συμπολυμερισμός του οργανοσιλανίου PDMS με την πυριτική μήτρα, προερχόμενη από την υδρόλυση και τον πολυμερισμό του TEOS, αποσαφηνίστηκε επίσης μέσω μετατοπίσεων χαρακτηριστικών κορυφών αλλά και εμφάνισης νέων απορροφήσεων.
- ⇒ Τέλος, η διατήρηση της εντάσεως βασικής κορυφής του PDMS (1261 cm^{-1}), με μία μικρή μετατόπιση, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα τελικά νανოსύνθετα *xerogel* θα διατηρούν την υδροφοβικότητά τους.

Συμπερασματικά λοιπόν, η μελέτη της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) επιβεβαίωσε και τεκμηρίωσε τον ομοιογενή και υδροφοβικό χαρακτήρα των τριών υβριδικών νανοϋλικών, συμβάλλοντας στη μελέτη για τον έλεγχο της χημικής συμβατότητάς τους με τα δομικά υλικά.

Φασματοσκοπία RAMAN



Φάσματα Raman των νανοϋλικών:
STP-1, STP-2 και STP-4

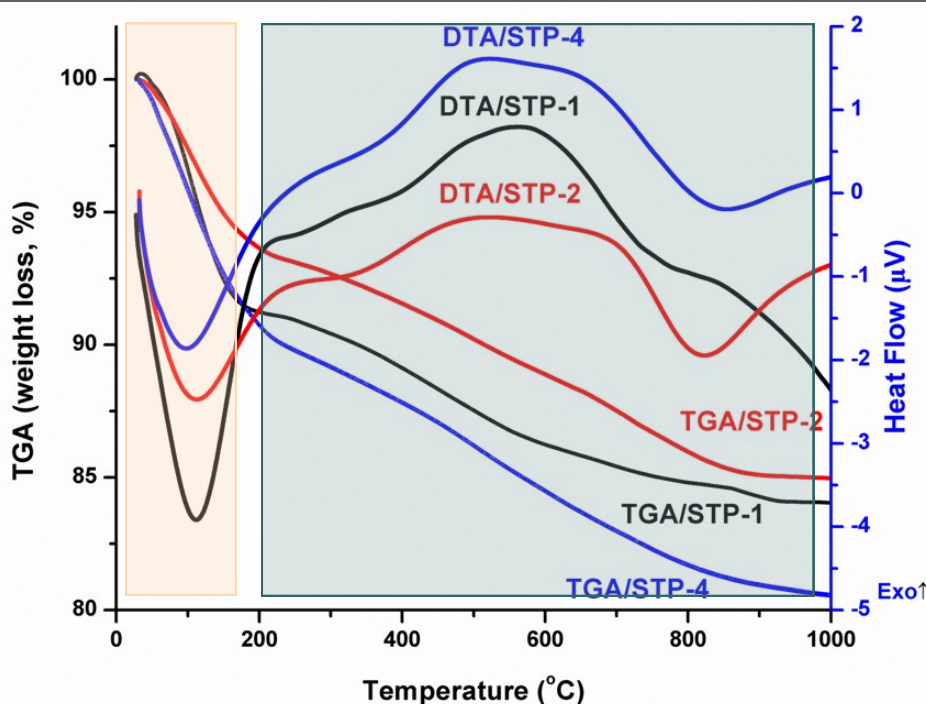
RAMAN

ΣΕΛΙΔΑ 17

Τα τρία *xerogels* δεν παρουσιάζουν ουσιαστικές διαφορές στις κύριες δονήσεις τους με δεδομένο και ότι οι μοριακοί λόγοι των πρόδρομων ενώσεων των αλκοξειδίων Ti και Si καθώς και του PDMS είναι ίσοι.

- ⇒ Οι κύριες ζώνες των φασμάτων Raman αφορούν συνδυασμό των δονήσεων της πυριτικής μήτρας, του TiO_2 και του PDMS, οι οποίες κατά ένα μεγάλο μέρος αλληλεπικαλύπτονται καθιστώντας δυσκολότερο τον ακριβή διαχωρισμό τους.
- ⇒ Επιβεβαιώθηκε η παρουσία των δεσμών Si-O-Si με την παρουσία χαρακτηριστικών κορυφών (464/430, 796/805, 120-200)
- ⇒ PDMS δεσμοί αλληλεπικαλύπτονται με τους Si-O-Si δεσμούς
- ⇒ Μέσω των φασμάτων Raman δεν εξασφαλίζεται η πλήρης ταυτοποίηση του ανατάση TiO_2 , λόγω της μικρής του συγκέντρωσής συγκριτικά με την πυριτική μήτρα και την αλληλοεπικάλυψη των κύριων κορυφών του με αυτές του πυριτικού δικτύου.

Θερμική σταθερότητα νανοϋλικών



Καμπύλες θερμικής ανάλυσης (TGA και DTA) των νανοςύνθετων υλικών STP-1, STP-2 και STP-4.

40-200 °C:

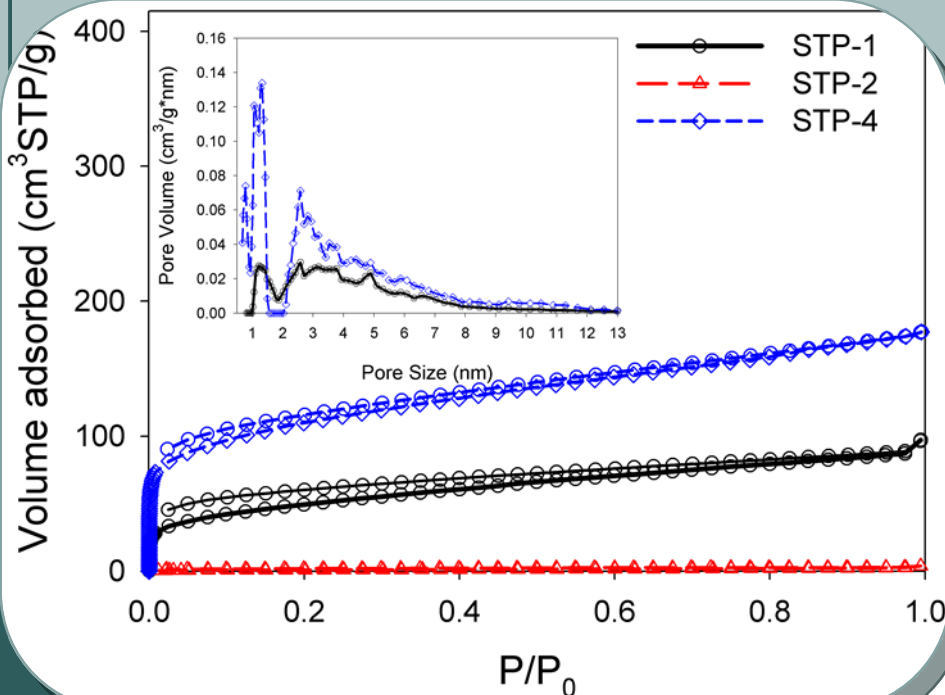
Απώλεια του προσροφημένου νερού, η οποία επιβεβαιώνεται και με την ταυτόχρονη εμφάνιση της ενδόθερμης κορυφής

206-950 °C:

Απομάκρυνση των οργανικών διαλυτών καθώς και την θερμική αποικοδόμηση των οργανικών συστατικών

Νανοϋλικό	40-200 °C	206-950 °C
STP-1	9	7
STP-2	10	8
STP-4	7	10

Ειδική επιφάνεια-μέγεθος όγκου πόρων



Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης/εκρόφησης N₂ των νανοϋλικών (STP-1, STP-2 και STP-4). Στο ένθετο διάγραμμα φαίνεται η κατανομή των πόρων κατά NLDFT των νανοσύνθετων (STP-1 και STP-4).

	$S_{\text{area}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{pore}}(\text{cm}^3/\text{g})$
STP-1	153	0.136
STP-2	3	0.006
STP-4	440	0.260

- ⇒ Ισόθερμες STP-1 και STP-4 είναι **Τύπου IV** και αφορούν στα **μεσοπορώδη** υλικά.
- ⇒ Κατά την εκρόφηση εμφανίστηκε βρόχος υστέρησης **Τύπου H4**, όπου οι καμπύλες ρόφησης - εκρόφησης είναι σχεδόν παράλληλες και οριζόντιες για μεγάλο εύρος προσροφούμενης ποσότητας αερίου.

Η παρουσία βρόχου υστέρησης Τύπου H4 αποδίδεται σε μεσοπορώδη υλικά: τα οποία περιέχουν σωματίδια με εσωτερικά κενά ακανόνιστου σχήματος και ευρείας κατανομής μεγέθους και την παρουσία ενσωματωμένων μεσοπόρων στο εσωτερικό της μήτρας, η οποία όμως αποτελείται από πόρους πολύ μικρότερου μεγέθους.

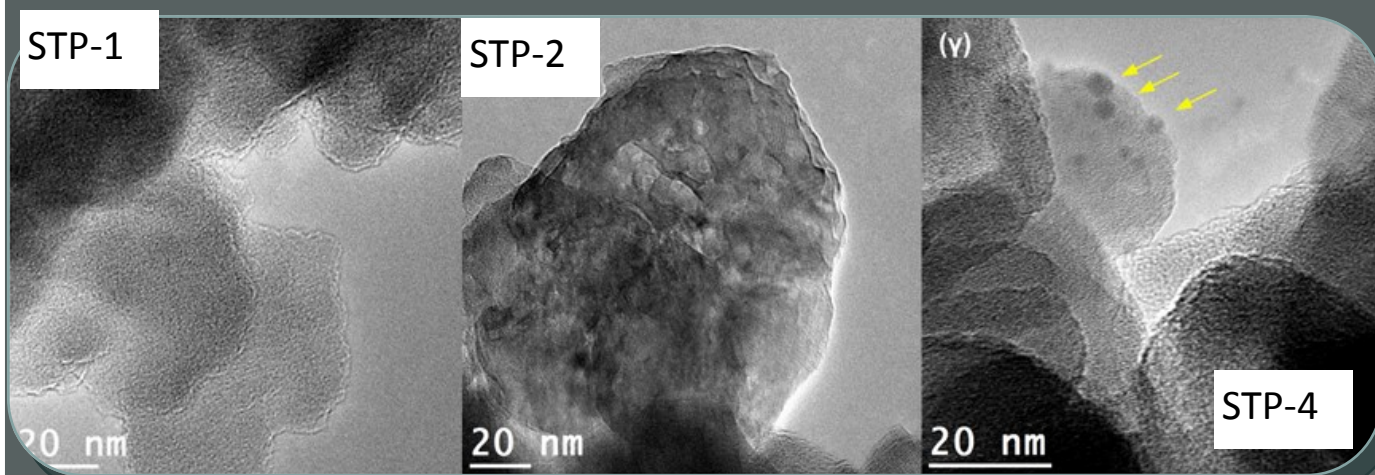
- ⇒ Συγκρίνοντας τον όγκο των πόρων των νανοϋλικών STP-1 και STP-4 διαφαίνεται ότι το υλικό, STP-1, με τη μικρότερη ποσότητα οξαλικού οξέος παρουσιάζει και μικρότερο όγκο πόρων και κατά συνέπεια μικρότερη ειδική επιφάνεια.

Κατανομή του μεγέθους των πόρων σύμφωνα με την μέθοδο NLDFT

- ⇒ Τα δύο υλικών δείχνουν να ακολουθούν δικόρυφες κατανομές εντοπισμένες στις περιοχές: (1) μικροπόρων, με μέγεθος πόρων πολύ κοντά στους μεσοπόρους (από 1 μέχρι 2 nm) και (2) μεσοπόρων με εύρος μεγέθους από 2 έως 50 nm.

Μελέτη νανοϋλικών μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)

Η μελέτη και η σύγκριση, με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM), των νανοςύνθετων υλικών STP-1, STP-2 και STP-4 πραγματοποιήθηκε με σκοπό τον λεπτομερή προσδιορισμό της κατανομής των νανοσωματιδίων και τον πλήρη χαρακτηρισμό της νανοδομής τους.



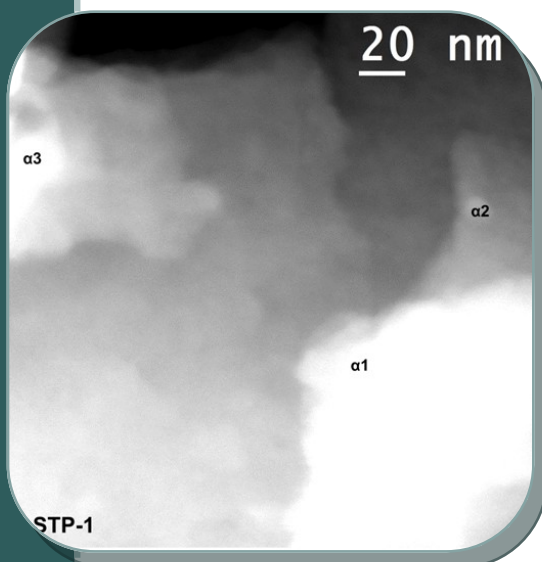
Μικροφωτογραφίες SEM των τριών νανοςύνθετων υλικών (STP-1, STP-2 και STP-4).

- ⇒ Το νανοϋλικό STP-1 παρουσιάζει μία ομοιόμορφη και συνεκτική δομή ενός δικτύου με $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PDMS}$ και με μέγεθος συσσωματωμάτων να κυμαίνεται από 40 έως 400 nm.
- ⇒ Η παρατηρούμενη χημική δομή του STP-1 υποδηλώνει τη δημιουργία δεσμών Ti-O-Si σε ατομικό επίπεδο χωρίς να έχουν σχηματιστεί κατά πλειοψηφία περιοχές με νανοσωματίδια που παρουσιάζουν διακριτές δομές (*independent domains*) από SiO_2 , TiO_2 ή PDMS.
- ⇒ Στα STP-2 και STP-4, παρατηρούνται συσσωματώματα αντίστοιχου μεγέθους με αυτά του STP-1.
- ⇒ Στα STP-2 και STP-4 διακρίνεται η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων TiO_2 εντός της πυριτικής μήτρας
- ⇒ Στα STP-2 και STP-4 διακρίνονται σημαντικές διαφορές, τόσο στο μέγεθος των νανοσωματιδίων TiO_2 όσο και στις συγκεντρώσεις αυτών:

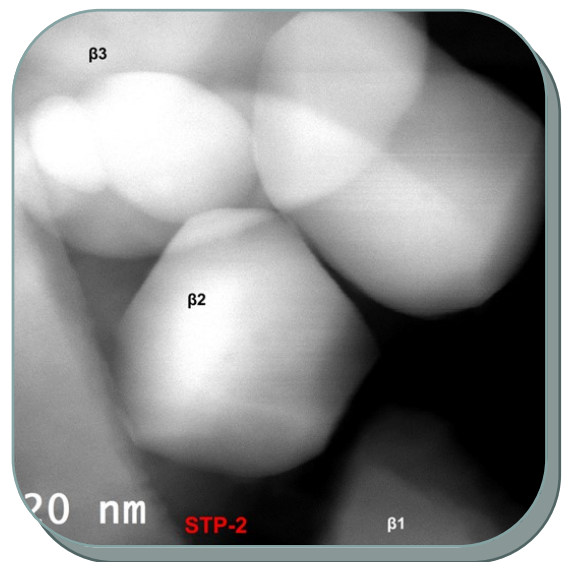
- ♦ Στην περίπτωση του STP-4, το οποίο περιέχει και τη μεγαλύτερη ποσότητα Οκ, σχηματίζονται νανοσωματίδια TiO_2 πολύ μικρού μεγέθους, εύρους από 2 έως 5 nm.
- ♦ Στο νανοϋλικό STP-2 φαίνεται να έχει σχηματιστεί σημαντικά μεγαλύτερος αριθμός νανοσωματιδίων TiO_2 συγκριτικά με το STP-4 και με μεγαλύτερο μέγεθος (εύρος από 5 έως και 10 nm).

Η ουσιαστική διαφορά στη συγκέντρωση νανοσωματιδίων TiO_2 μεταξύ αυτών των δύο νανοσύνθετων υποδηλώνει και τη δημιουργία περισσότερων διακριτών σφαιρών (*separate domains*) TiO_2 στο νανοϋλικό STP-2.

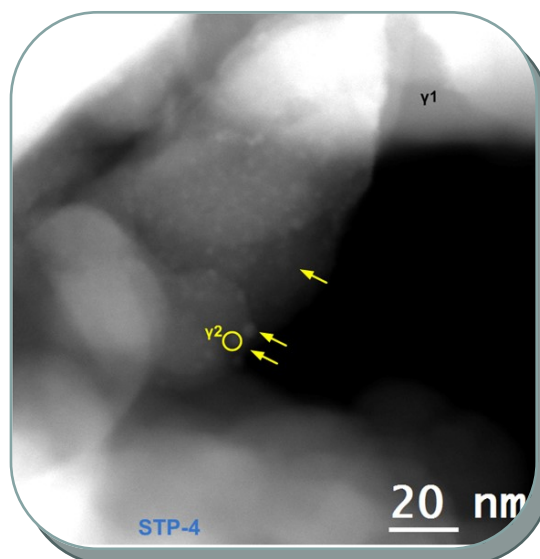
Μελέτη νανοϋλικών μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης με Σάρωση (STEM-HAADF)



STEM-HAADF απεικόνιση του STP-1.



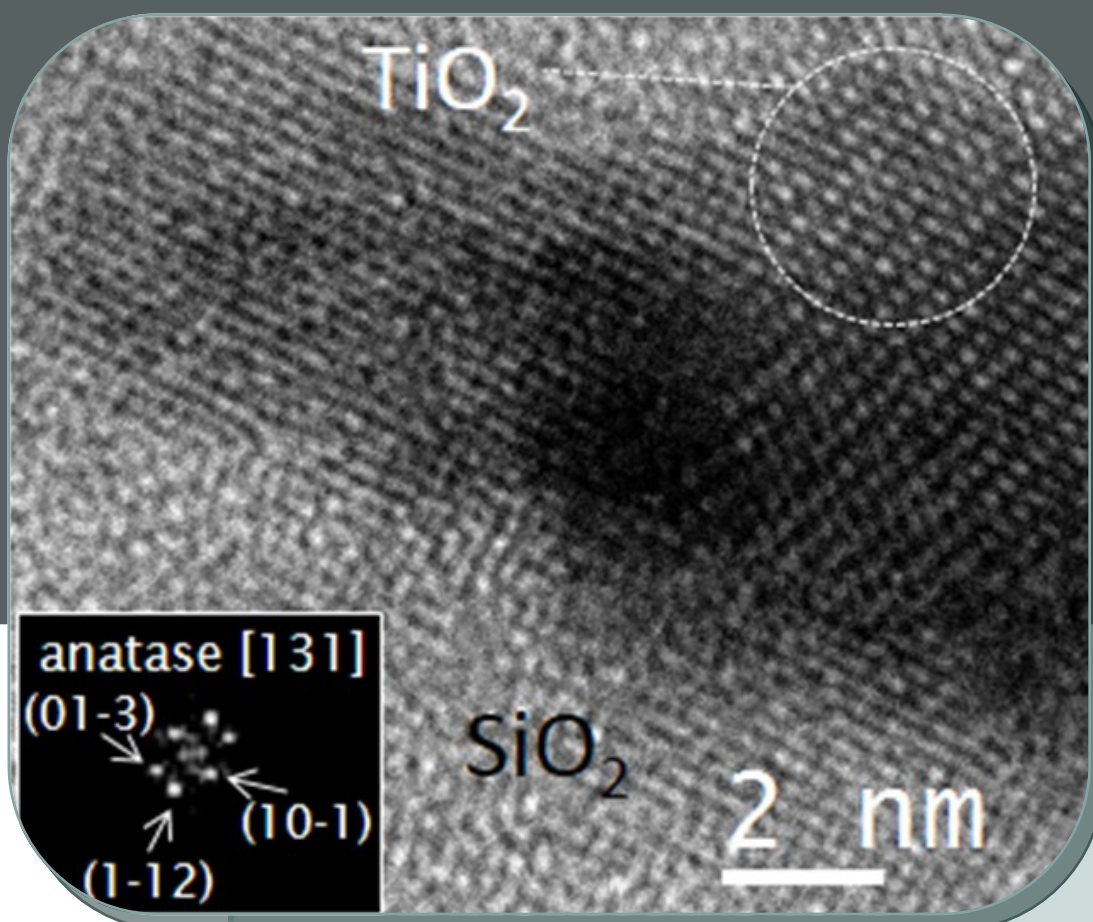
STEM-HAADF απεικόνιση του STP-2.



STEM-HAADF απεικόνιση του STP-4.

- ⇒ Δεν παρατηρούνται στην έκταση του υλικού STP-1 μεγάλες αντιθέσεις φωτεινότητας, επιβεβαιώνοντας τον ισχυρισμό σύμφωνα με τον οποίο το νανοσύνθετο αυτό υλικό παρουσιάζει συνεκτικότητα σε ατομικό επίπεδο.
- ⇒ Τα STP-2 και STP-4 δείχνουν έντονες ορατές αντιθέσεις οι οποίες αποδίδονται στην ύπαρξη των σωματιδίων TiO_2 και στην πυριτική μήτρα.
- ⇒ Το υλικό STP-2 παρουσιάζει μεγαλύτερες αντιθέσεις φωτεινότητας οι οποίες οφείλονται στο γεγονός ότι το Ti των σωματιδίων TiO_2 έχει μεγαλύτερο ατομικό αριθμό σε σχέση με το Si των SiO_2 σωματιδίων της πυριτικής μήτρας.
- ⇒ Στο STP-4 διακρίνονται με μεγαλύτερη ακρίβεια τα μικρότερα και περισσότερο σφαιρικά, σε σχέση με το STP-2, νανοσωματίδια TiO_2 (κίτρινα βέλη).

Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (High Resolution Electron Microscopy, HREM)



HREM απεικόνιση του STP-2 νανοσύνθετου. Η ανάλυση της κρυσταλλικής δομής επιβεβαιώνει την παρουσία ανατάσης TiO_2 .

HREM

Ίδια ακριβώς εικόνα ελήφθη και για το STP-4

- ♦ Διακρίνονται τα νανοσωματίδια TiO_2 εκτιμώμενου μεγέθους 5 nm ενσωματωμένα στην πυριτική μήτρα.
- ♦ Οι εικόνες HREM επιβεβαιώνουν ακόμα μία φορά τον σχηματισμό ανεξάρτητων σωματιδίων εντός του πυριτικού δικτύου.
- ♦ Οι σκουρόχρωμες περιοχές των εικόνων πιθανόν να οφείλονται στην αλληλοεπικάλυψη σημάτων προερχόμενων από τουλάχιστον δύο ανεξάρτητους κρυστάλλους.
- ♦ Ο εντοπισμός των TiO_2 νανοσωματιδίων είναι δύσκολος γιατί βρίσκονται ενσωματωμένα στην πυριτική μήτρα καθιστώντας τα λιγότερο διαπερατά στην δέσμη ηλεκτρονίων.

Ανάλυση των ψηφιακών διαγραμμάτων περίθλασης με εφαρμογή του μετασχηματισμού κατά Fourier (*Fast Fourier Transformation, FFT*) στις ορατές αποστάσεις του κρυσταλλικού πλέγματος των υλικών .

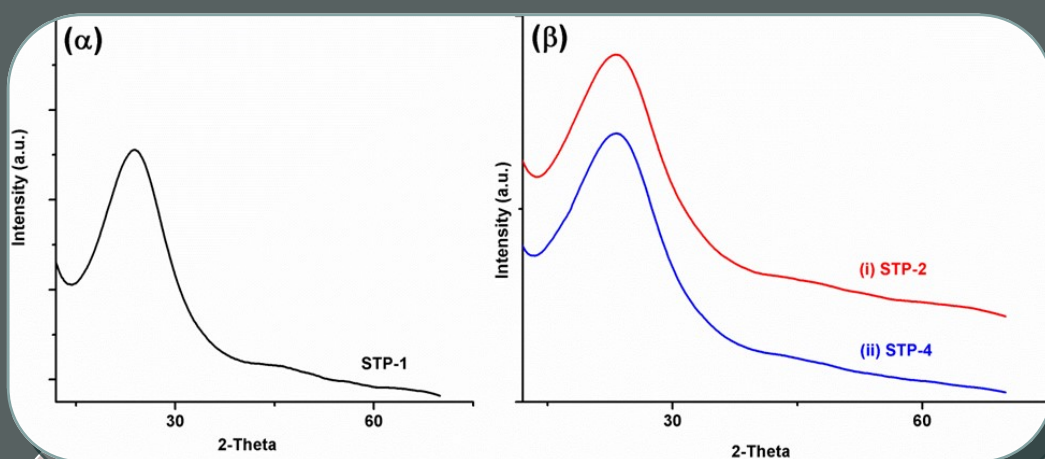


Παρουσία κρυσταλλογραφικών επιπέδων (01-3), (10-1) και (1-12) αποδιδόμενα στην κρυσταλλική δομή **ανατάση TiO_2**
Όπως ήταν αναμενόμενο η πυριτική μήτρα είναι άμορφη και δεν παρουσιάζει κρυσταλλικότητα.

Η παρατήρηση αυτή είναι υψίστης σημασίας και αποδεικνύει:

τον σχηματισμό TiO_2 κρυσταλλικής δομής ανατάση μέσα στην πυριτική μήτρα μετά από υδρόλυση του αλκοξειδίου του τιτανίου παρουσίας οξαλικού οξέος και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα αποτελέσματα αυτά τεκμηριώνουν τη παρουσία ανατάση TiO_2 στα νανოსύνθετα υλικά δικαιολογώντας ταυτόχρονα και τις μετέπειτα φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες.

Μελέτη κρυσταλλικότητας με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)



Φάσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X των νανοσύνθετων: (α) STP-1 και (β) STP-2 και STP-4 .

Τα φάσματα XRD δεν παρουσιάζουν χαρακτηριστικές κορυφές οι οποίες να αποδίδονται σε οποιαδήποτε από τις τρεις κρυσταλλικές δομές (ανατάση, ρουτιλίου ή μπρουκίτη) του TiO_2 . Εντούτοις, η κρυσταλλική φάση των ενσωματωμένων νανοσωματιδίων του TiO_2 στα νανοϋλικά STP-2 και STP-4, εντοπίστηκε μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (HREM).

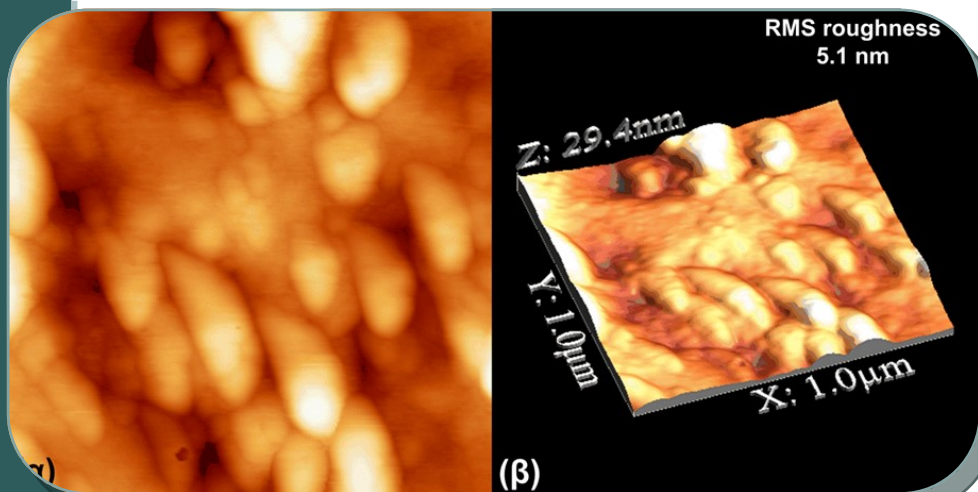
Peptization process και TiO_2 δομής ανατάση

Ο σχηματισμός κρυστάλλων ανατάση TiO_2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος κατά τις συνθέσεις STP-2 και STP-4 σχετίζεται με τη διαδικασία της **σταθεροποίησης του κολλοειδούς διαλύματος (peptization process)** σε όξινο περιβάλλον πριν την προσθήκη του TEOS. Είναι ήδη γνωστό βιβλιογραφικά ότι η παρουσία οξέος ενεργοποιεί την διασπορά των άμορφων σωματιδίων TiO_2 , σταθεροποιώντας το κολλοειδές διάλυμα και διευκολύνει τον μετασχηματισμό του άμορφου TiO_2 σε κρυσταλλική δομή ανατάση.

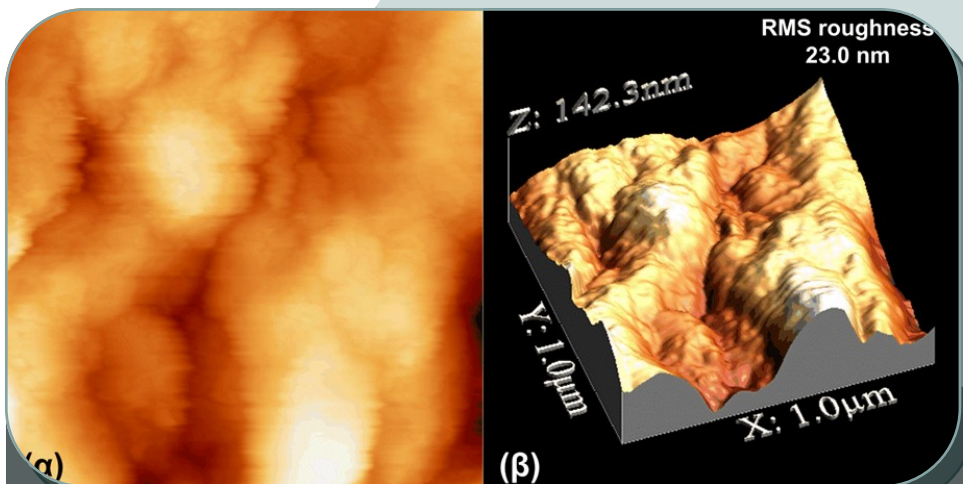
Στις συνθέσεις STP-2 και SP-4 αρχικά σχηματίζεται άμορφο TiO_2 το οποίο στη συνέχεια σταθεροποιείται υπό μαγνητική ανάδευση (για 24 h) σε όξινο περιβάλλον, λόγω της παρουσίας του οξαλικού οξέος. Αποτέλεσμα της σταθεροποίησης αυτής είναι η προώθηση σχηματισμού κρυστάλλων ανατάση όπως επιβεβαιώθηκε και μέσω της μελέτης με HREM. Αντίθετα στην περίπτωση του STP-1, η πιθανή γρήγορη έτερο-συμπύκνωση των αλκοξειδίων Si και Ti, καθώς και η μικρότερη συγκέντρωση του οξαλικού οξέος, ενδεχομένως να περιορίζουν τη σταθεροποίηση του κολλοειδούς διαλύματος.

Μελέτη νανοϋλικών μέσω Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM)

Στη συνέχεια, τα τρία υπό μελέτη νανοςύνθετα υλικά εξετάστηκαν ως προς τη μορφολογία και την τραχύτητα της επιφάνειάς τους με την βοήθεια της Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM).

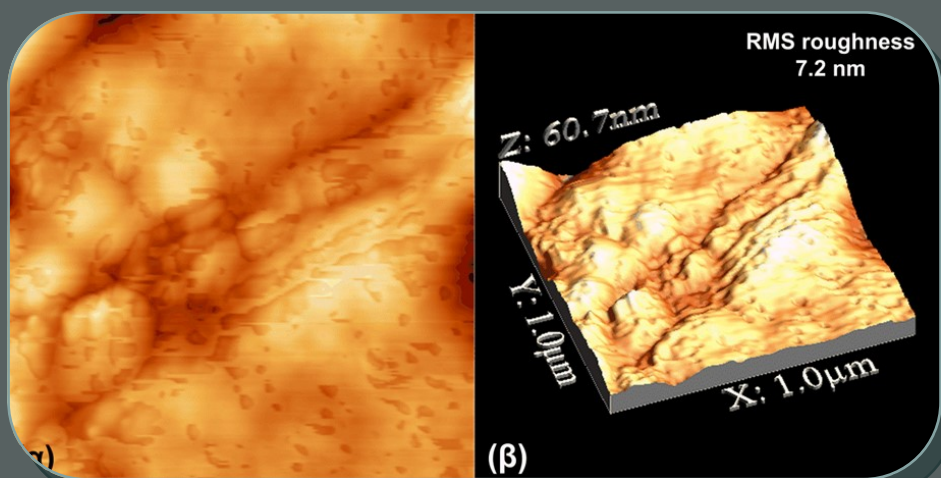


Απεικονίσεις
Μικροσκοπίας Ατομικών
Δυνάμεων STP-1: (α) δύο
διαστάσεων (2-D) και (β)
τριών διαστάσεων (3-D).



Απεικονίσεις Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων STP-2: (α) δύο διαστάσεων (2-D) και (β) τριών διαστάσεων (3-D).

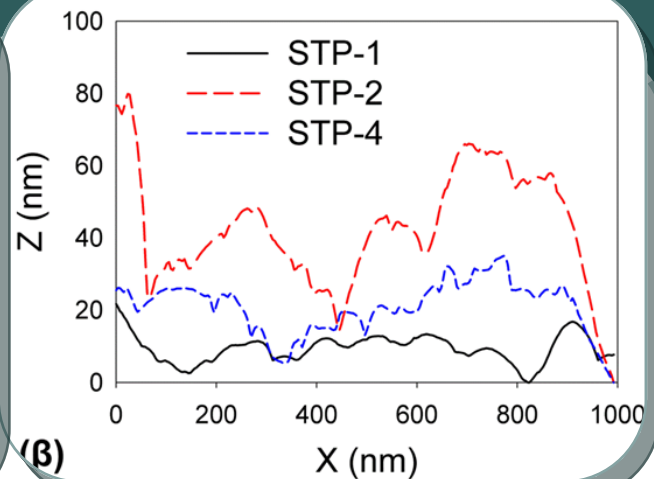
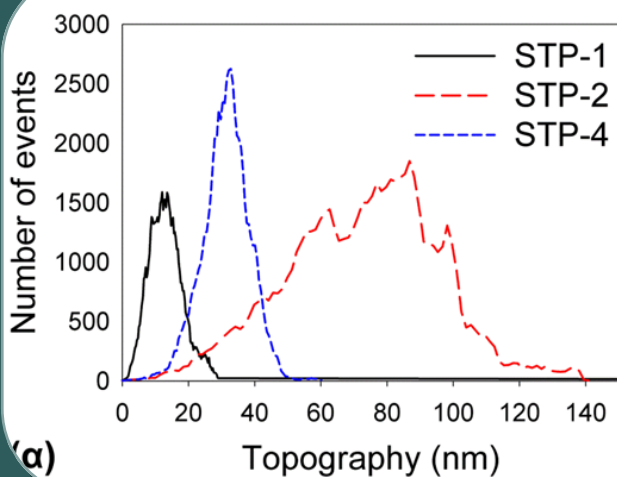
Απεικονίσεις Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων STP-4: (α) δύο διαστάσεων (2-D) και (β) τριών διαστάσεων (3-D).



Η μελέτη της μορφολογίας των επιφανειών δείχνει ότι και τα τρία νανοϋλικά παρουσιάζουν συσσωματώματα αντίστοιχα με εκείνα τα οποία είχαν παρατηρηθεί στις απεικονίσεις TEM.

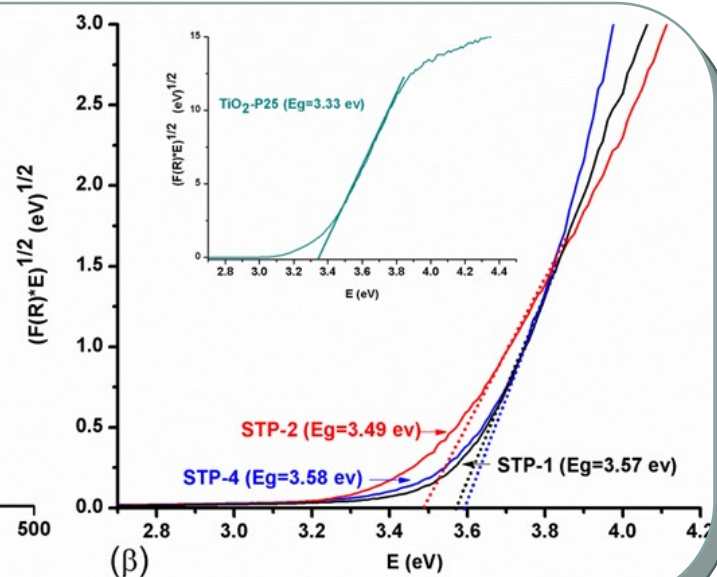
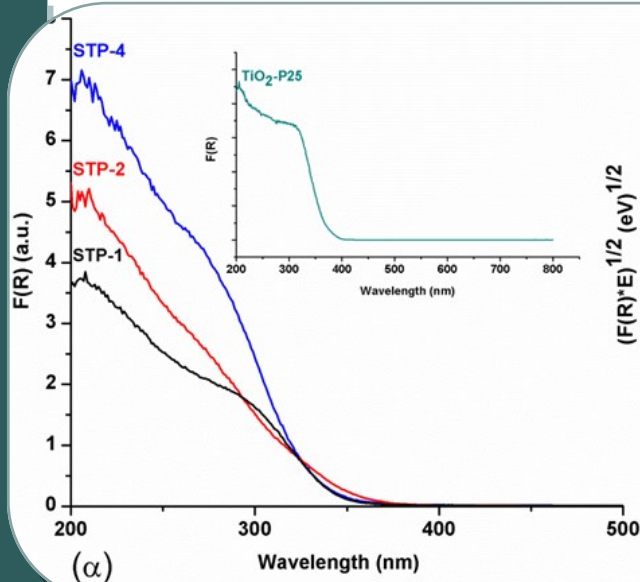
Η παρουσία των έντονων κορυφών δηλώνει την **τραχύτητα** των επιφανειών η οποία οφείλεται στο ενσωματωμένο οργανοσιλάνιο, **PDMS**, της πυριτικής μήτρας. Η τραχύτητα αυτή είναι χαρακτηριστικό αποτέλεσμα της ελαστικής συμπεριφοράς των αλυσίδων του PDMS, των οποίων όμως επέρχεται σημαντική συρρίκνωση κατά τη διάρκεια της ξήρανσης των νανοϋλικών.

- ⇒ Τα STP-2 και STP-4 εμφανίζουν μεγαλύτερη τραχύτητα σε σχέση με το STP-1. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στο σχηματισμό ανεξάρτητων νανοσωματιδίων TiO_2 εντός της πυριτικής μήτρας των νανοϋλικών STP-2 και STP-4.
- ⇒ Το STP-1 παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή τραχύτητας (5.1 nm), η οποία ενδεχομένως να αποδίδεται στο μη εντοπισμό ανεξάρτητων νανοσωματιδίων.
- ⇒ Το υλικό STP-4 το οποίο περιέχει μεγαλύτερη συγκέντρωση Ox , έχει πολύ μικρότερη τιμή τραχύτητας ίση με 7.2 nm σε σχέση με το STP-2 του οποίου η αντίστοιχη τιμή είναι 23.0 nm. Η διαφορά στις τιμές αυτές οφείλεται στα διαφορετικού μεγέθους ενσωματωμένα νανοσωματίδια TiO_2 , όπου στην περίπτωση του STP-2 τα σωματίδια αυτά είναι μεγαλύτερα.



(α) Κατανομή του ύψους της τραχύτητας (Z) και (β) γραφική απεικόνιση της τραχύτητας των νανοσύνθετων υπό μελέτη υλικών.

Μελέτη νανοσύνθετων με Φασματοφωτομετρία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis, DRS)

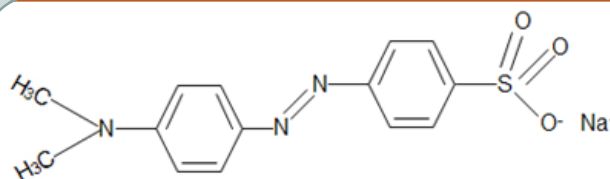


(α) Φάσματα Διάχυτης Ανάκλασης (DRS) των νανοϋλικών και (β) τα μετασχηματισμένα διαγράμματα: $(F(R)E)^{1/2}$ προς E . (Εσωτερικά παρατίθενται τα αντίστοιχα διαγράμματα P25, ως δείγμα αναφοράς).

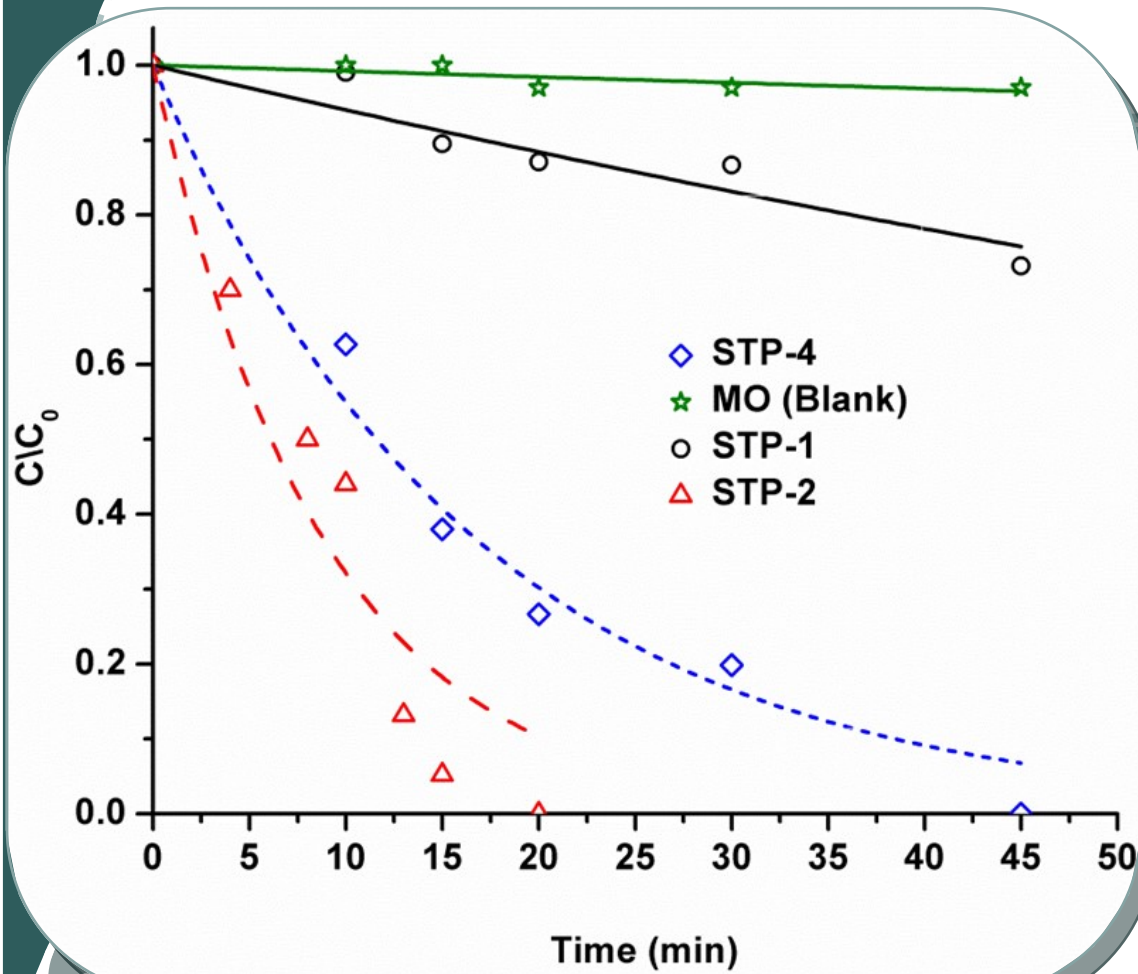
- ♦ Το TiO_2 -P25 (περίπου 70 % ανατάση και 30% ρουτίλιο) δείχνει τη χαμηλότερη τιμή E_g και ίση με 3.33 eV.
- ♦ Τα νανοϋλικά παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές E_g οι οποίες κυμαίνονται από 3.49 μέχρι 3.58 eV, λόγω της επίδρασης της πυριτικής μήτρας προερχόμενη από το TEOS, του οργανοσιλανίου PDMS καθώς και της μικρότερης συγκέντρωσης TiO_2 συγκριτικά με το P25.
- ♦ Το STP-2 έχει την μικρότερη τιμή ενεργειακού χάσματος (3.49 eV). Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών μειώνεται καθώς αυξάνεται το μέγεθος των κρυστάλλων, και το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως επίδραση κβαντικού μεγέθους, **quantum size effect**.
- ♦ Όσον αφορά στις τιμές E_g των υλικών STP-1 και STP-4, φαίνεται ότι οι τιμές τους είναι περίπου ίσες. Παρόλο που στο νανοϋλικό STP-1 δεν παρατηρήθηκαν από τη μελέτη TEM ανεξάρτητα νανοσωματίδια TiO_2 , φαίνεται ότι ενυπάρχει υλικό το οποίο απορροφά στη UV περιοχή.

Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των νανოსύνθετων

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των νανοϋλικών εκτιμήθηκε μέσω της διάσπασης της οργανικής ουσίας πορτοκαλί του μεθυλίου (MO). Στο επόμενο Σχήμα παρουσιάζεται η μείωση της συγκέντρωσης του MO προς τον χρόνο έκθεσης στην UV ακτινοβολία. Στον επόμενο Πίνακα φαίνονται οι προκύπτουσες τιμές των σταθερών ταχύτητας των ψευδο-πρώτης τάξης φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.

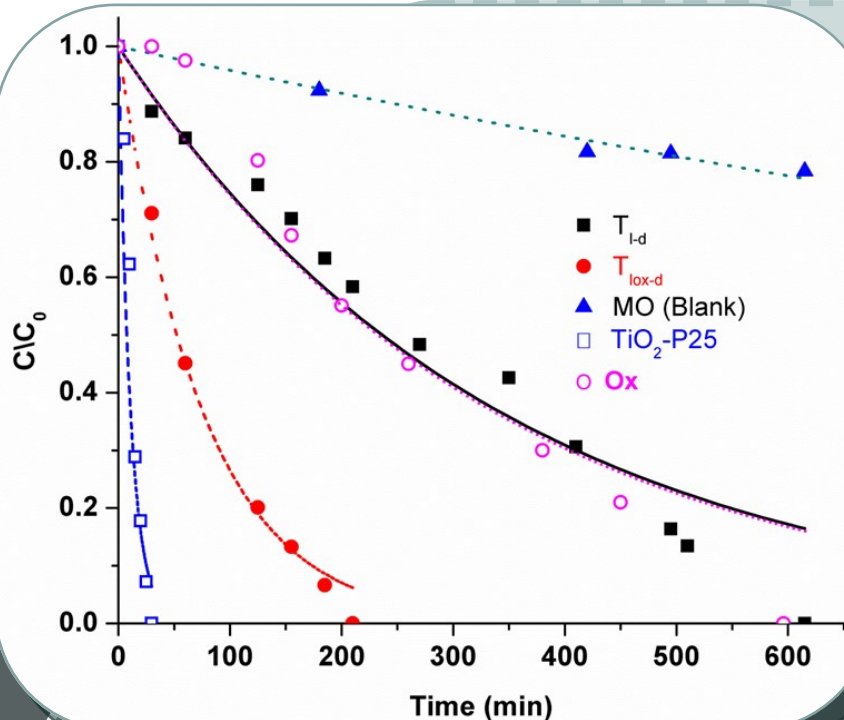


Πορτοκαλί του μεθυλίου
(Methyl Orange, MO)



Φωτοκαταλυτική διάσπαση του Πορτοκαλί του Μεθυλίου (MO) από τα νανοϋλικά.
Οι καμπύλες προέκυψαν από την προσαρμογή (fitting) των πειραματικών
δεδομένων σε ψευδο-πρώτης τάξης αντίδρασης.

Νανοςύνθετο	$k (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	r^2
MO (blank)	0.8	0.91
STP-1	6	0.90
STP-2	113	0.94
STP-4	60	0.98



Φωτοκαταλυτική διάσπαση του MO από: TiO_2 -P25 (μπλε), $\text{T}_{\text{lox-d}}$ (κόκκινο), Ox (ροζ) $\text{T}_{\text{l-d}}$ (μαύρο) και MO-blank (πράσινο) υπό UV ακτινοβολία. Οι καμπύλες πρόεκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε ψευδο-πρώτης τάξης αντίδρασης.

TiO_2 formulation	k (10^{-3} min^{-1})	r^2
TiO_2 -P25	73	0.93
$\text{T}_{\text{lox-d}}$	13	0.99
Ox	2.9	0.94
$\text{T}_{\text{l-d}}$	2.9	0.95
MO (blank)	0.4	0.98

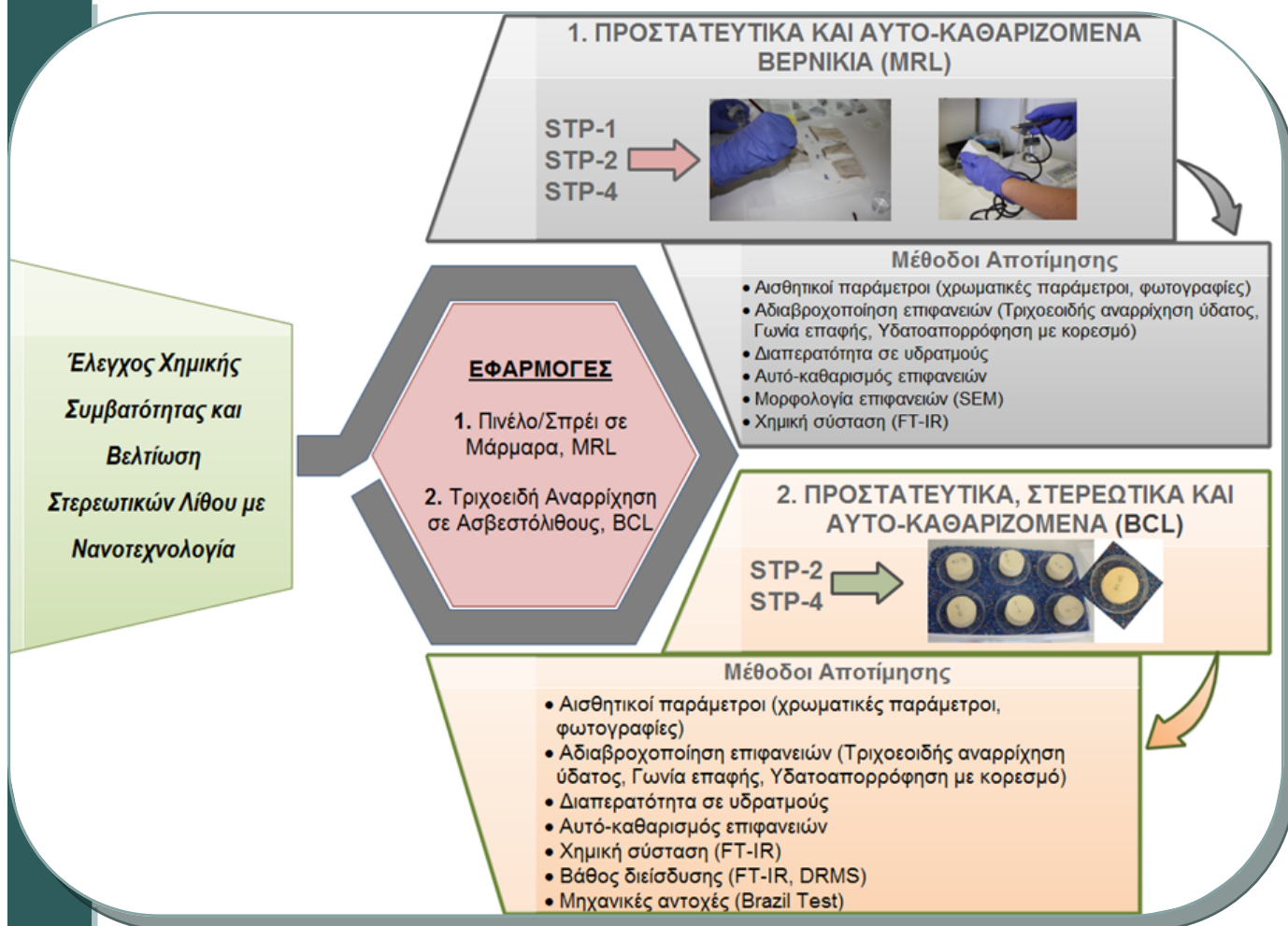
Φωτοκαταλυτική δράση και hole-scavenger:

Σε: (α) TiO_2 -P25 (δείγμα αναφοράς) (β) TiO_2 ($\text{T}_{\text{l-d}}$) προερχόμενο από την υδρόλυση του τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου σε συνθήκες περιβάλλοντος και (γ) το $\text{T}_{\text{l-d}}$ παρουσία οξαλικού οξέος ($\text{T}_{\text{lox-d}}$). Επίσης, για λόγους σύγκρισης εξετάστηκαν και η φωτοχημική διάσπαση του MO αλλά και η αποικοδόμηση του MO παρουσία μόνο του οξαλικού οξέος:

- ⇒ Το TiO_2 -P25, το οποίο είναι το κρυσταλλικό TiO_2 παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σταθερά ταχύτητας ($73 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).
- ⇒ Το $\text{T}_{\text{l-d}}$ κολλοειδές διάλυμα φαίνεται ότι φωτοκαταλύει με μικρότερο ρυθμό την διάσπαση του MO ($2.9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), επιβεβαιώνοντας και την περιορισμένη φωτοκαταλυτική του δράση.
- ⇒ Εντούτοις, τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής δράσης του $\text{T}_{\text{lox-d}}$ επιβεβαιώνουν τη συνεισφορά του Ox αφού η σταθερά της ταχύτητας ($13 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) αυξάνεται συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές των $\text{T}_{\text{l-d}}$ του υδατικού διαλύματος Ox.

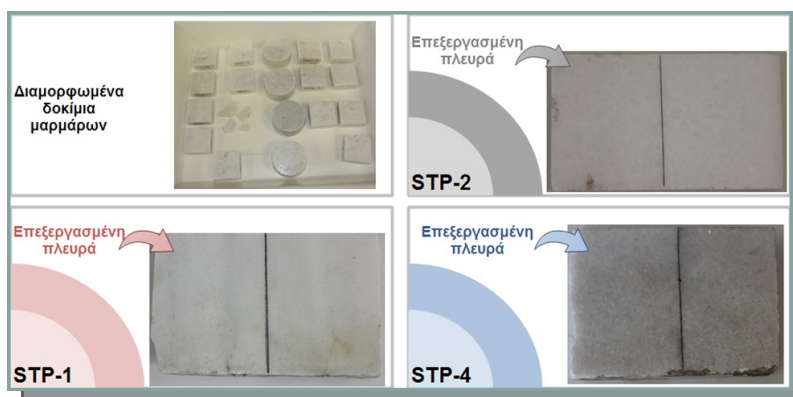
Εφαρμογές νανοϋλικών

Σχηματική αναπαράσταση εφαρμογών νανοϋλικών και μεθόδων αποτίμησής τους

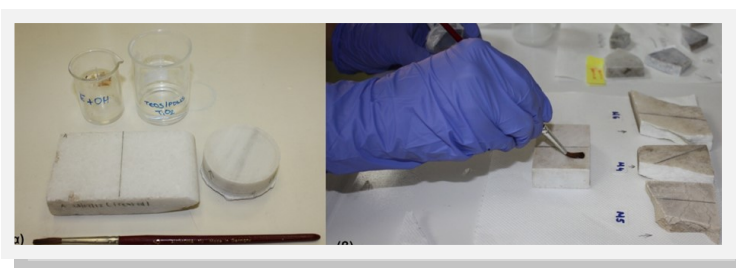


ΣΕ ΜΑΡΜΑΡΑ ...ως προσατευτικό, αυτό-καθαριζόμενο υμένιο

STP-1 Θάσου και Καβάλας ——— STP-2 και STP-4 Νάξου



Με πινέλο ...

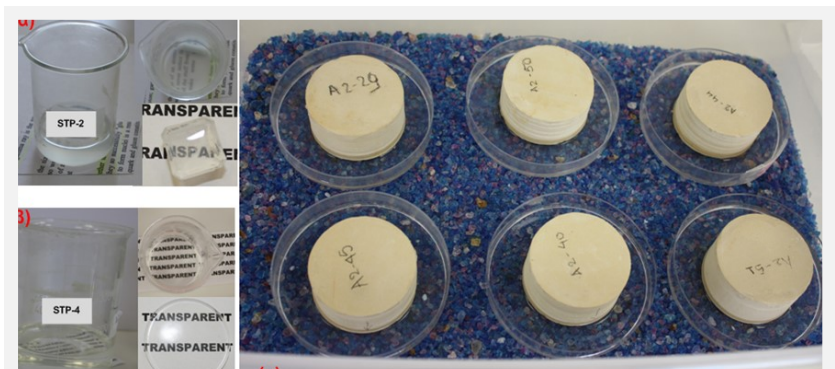


ΣΕ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥΣ...ως αυτό-καθαριζόμενο στερεωτικό

STP-2 και STP-4 ΑΛΦΑ Ρεθύμνου



Με τριχοειδή αναρρίχηση...



Μάρμαρα...

Τα αποτελέσματα φυσικών ιδιοτήτων κατεργασμένων δοκιμίων με STP-1 και STP-2 / STP-4 αντίστοιχα:

STP-1

		Διαφορά
Ξηρό βάρος ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)		$+0.658\pm0.138$
ΔE^*		$+3.14\pm0.36$
Γωνία επαφής ($^\circ$)	0 sec	+58
	20 sec	+86
WCA ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}$)		-88
TWCA (%)		-41
WVP ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)		-34

% διαφορές

STP-2 και STP-4

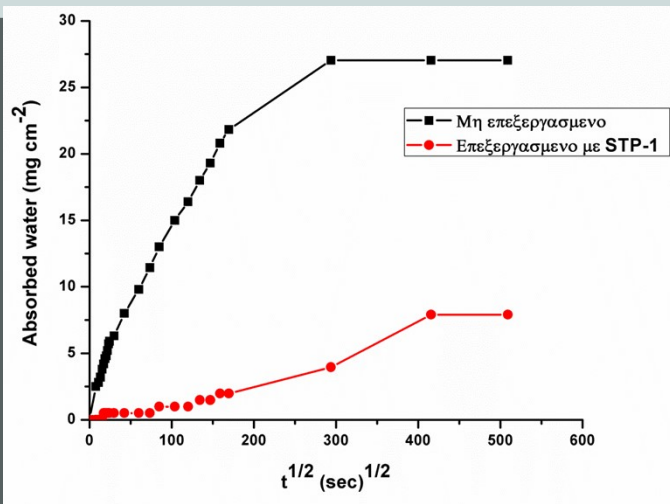
		Διαφορά	
		STP-2	STP-4
Ξηρό βάρος ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)		$+0.4122\pm0.0115$	$+0.4237\pm0.0418$
ΔE^*		$+0.61\pm0.05$	$+1.88\pm0.05$
Γωνία επαφής, CA ($^\circ$)	0 sec	+86	+70
	20 sec	+106	+87
WCA ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}$)		-88	-80
TWCA (%)		-47	-37
WVP ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)		-17	-22

% διαφορές

Αδιαβροχοποίηση επιφανειών μαρμάρων

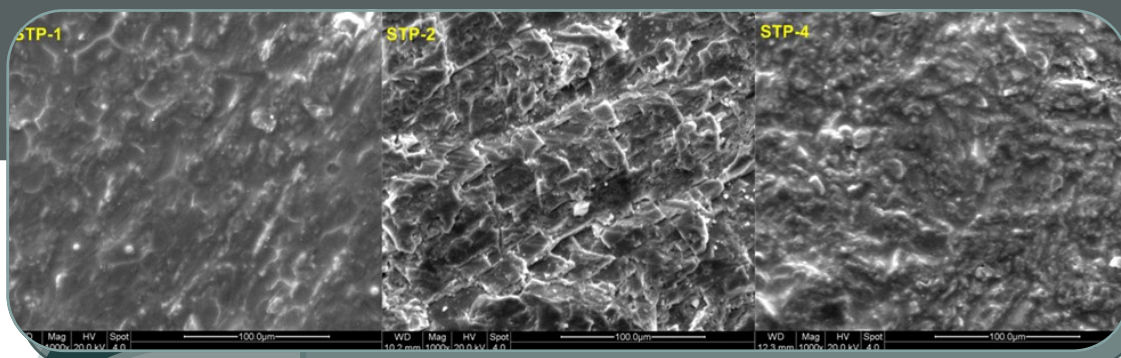


Σχηματική αναπαράσταση σταγόνων νερού (CA) στις επεξεργασμένες και μη επιφάνειες μαρμάρων.



Ενδεικτικό διάγραμμα τριχοειδούς αναρρίχησης μη επεξεργασμένου και επεξεργασμένου μαρμάρου Θάσου με STP-1.

Έλεγχος επιφανειών μαρμάρων

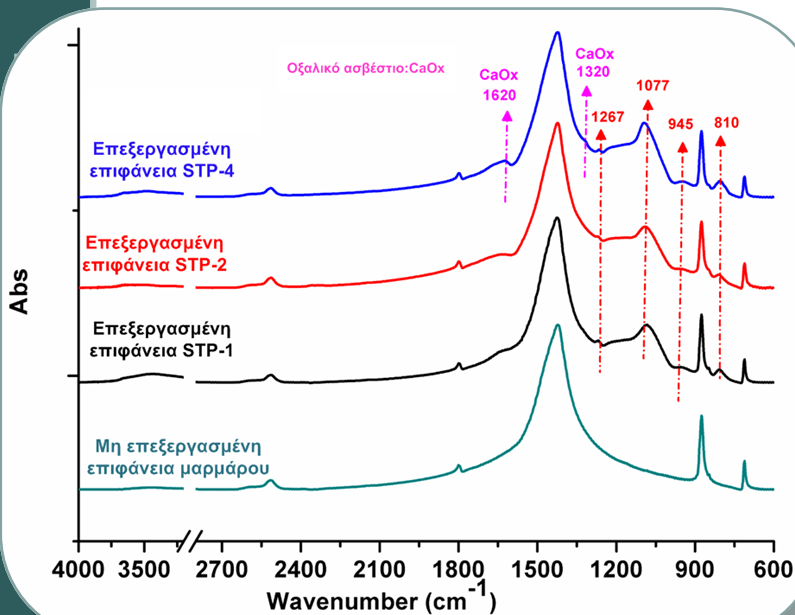


Μικροφωτογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) επεξεργασμένων επιφανειών με STP-1, STP-2 και STP-4.

Κύριο χαρακτηριστικό

⇒ Συνεκτική και χωρίς ρωγμές δομή

Έλεγχος χημικής συμβατότητας



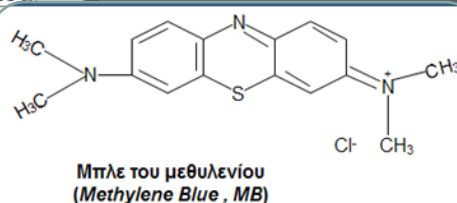
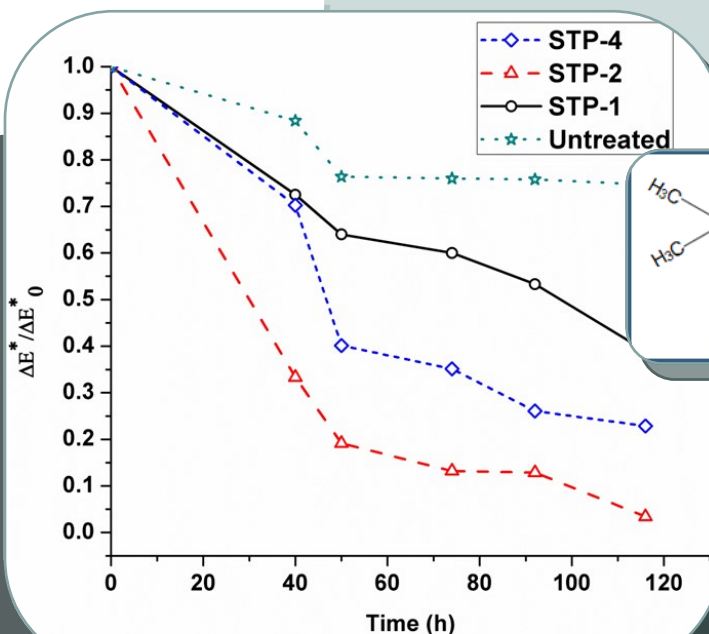
FT-IR φάσματα μη επεξεργασμένου και επεξεργασμένου μαρμάρου με STP-1, STP-2 και STP-4.

Χημική συμβατότητα....

- ⇒ ΔΕΝ εμφανίζονται κορυφές ανεπιθύμητων δεσμών.
- ⇒ Φαίνονται η συμπύκνωση και ο συμπολυμερισμός των υβριδικών νανοσύνθετων.
- ⇒ Αξιοσημείωτη είναι η παρουσία νέο-σχηματισμένου οξαλικού ασβεστίου (Calcium oxalate, CaOx) στην επιφάνεια του επεξεργασμένου με STP-4 (υλικό με την μεγαλύτερη ποσότητα οξαλικού οξέος) μαρμάρου. Η παρουσία του CaOx επιβεβαιώνεται από τις χαρακτηριστικές του κορυφές του στα 1618 και 1318 cm^{-1} , επιβεβαιώνοντας και την αντίδραση μεταξύ οξαλικού οξέος και ανθρακικού ασβεστίου. Το νέο-σχηματισμένο οξαλικό ασβέστιο στην επιφάνεια των επεξεργασμένων δοκιμίων, το οποίο είναι πιο σταθερό από το ανθρακικό ασβέστιο, μπορεί να παίξει προστατευτικό ρόλο απέναντι στην περιβαλλοντική ρύπανση. Χαρακτηριστικό επίσης είναι και το γεγονός ότι επιστρώματα οξαλικού ασβεστίου έχουν προσδιοριστεί σε καλοδιατηρημένες επιφάνειες μνημείων της Μεσογείου.

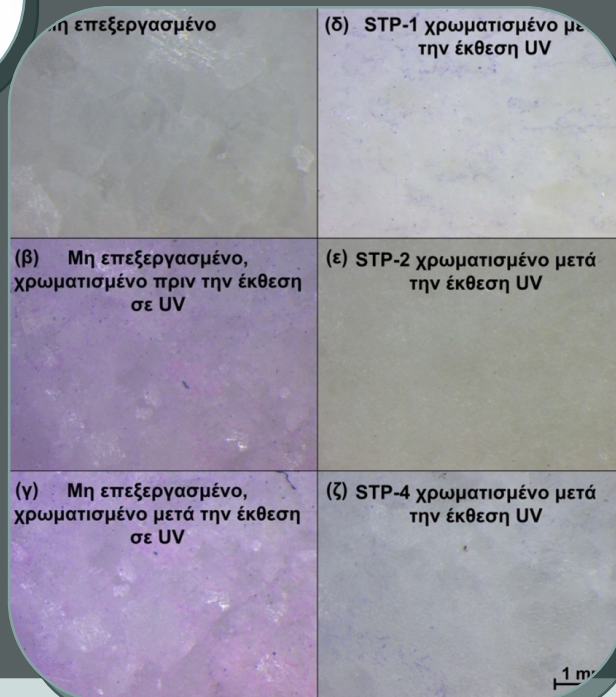
Αυτό-καθαρισμός επιφανειών μαρμάρων

STP-2 > STP-1 > STP-4

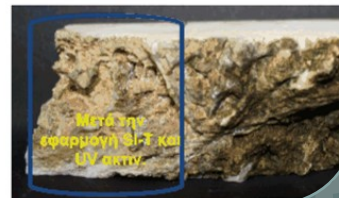
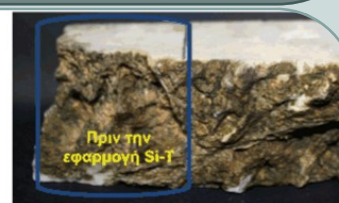
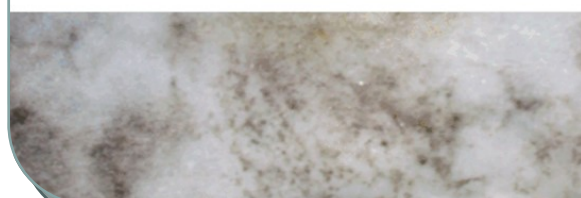
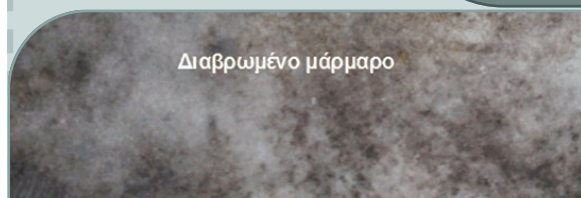


Εκτίμηση του αυτό-καθαρισμού
μέσω της διάσπασης του MB
μετά την εφαρμογή τους σε
επιφάνειες των μαρμάρων.

Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου
χρωματισμένων επιφανειών
επεξεργασμένων και μη μαρμάρων πριν και
μετά την έκθεση 116 h σε UV ακτινοβολία.



Αυτό-καθαρισμός
διαβρωμένων μαρμάρων



Ασβεστόλιθοι...

Τα αποτελέσματα φυσικών ιδιοτήτων κατεργασμένων δοκιμών με STP-2 / STP-4

STP-2 και STP-4

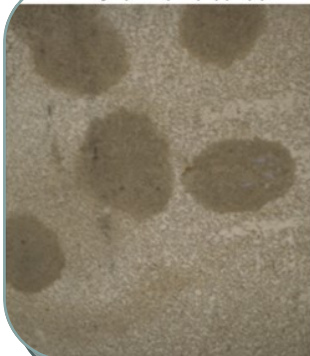
Δείγμα		Μη επεξεργασμένο	Επεξεργασμένο STP-2	Επεξεργασμένο STP-4
Ξηρό βάρος υλικού	% w/w	-	2.21 (±0.17)	1.96 (±0.19)
	g cm ⁻²	-	0.112 (± 0.007)	0.097 (± 0.009)
ΔΕ*		-	0.89(±0.05)	0.65(±0.03)
Contact angles	0 sec	21.80(±1.18)	68.25 (±2.43)	77.00 (±1.23)
	20 sec	-	62.55 (±1.59)	55.55 (±1.62)
	300 sec	-	46.82(±1.20)	42.30 (±1.34)
	600 sec	-	35.18 (±1.83)	28.03 (±1.22)
	1200 sec	-	14.88 (±1.94)	20.26 (±1.67)
WCA (g cm ⁻² s ^{-1/2})		0.0134 (±0.0009)	0.00063 (±0.00007)	0.00038 (±0.00003)
TWCA (%)		13.43 (±0.23)	2.99 (±0.28)	2.18 (±0.56)
Κορεσμός σε νερό (%)		13.09 (±0.46)	9.03 (±0.76)	9.52 (±0.56)
WVP (g cm ⁻² ·h ⁻¹)		0.0011 (±0.0001)	0.0010 (±0.0001)	0.0010 (±0.0001)
Μηχανικές αντοχές (MPa)		2.81 (±0.12)	3.43 (±0.58)	3.44 (±0.38)

Αδιαβροχοποίηση επιφανειών ασβεστόλιθων

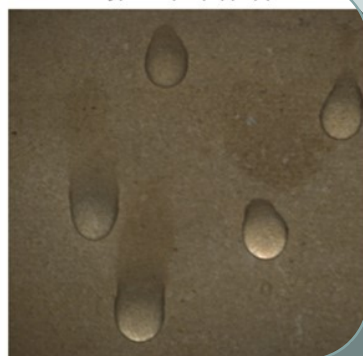


Σχηματική αναπαράσταση σταγόνων νερού (CA) στις επεξεργασμένες και μη επιφάνειες ασβεστόλιθων.

Λίθος πριν την εφαρμογή

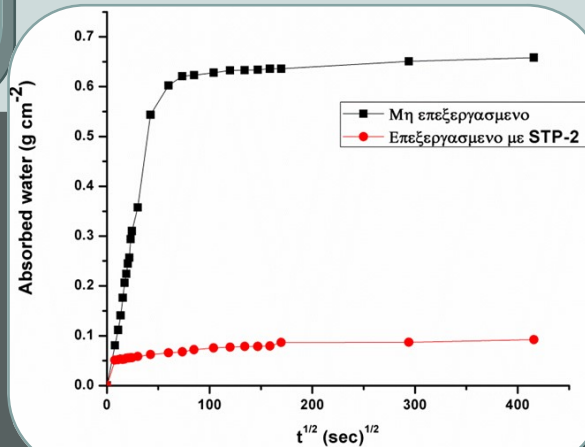


Λίθος μετά την εφαρμογή Si-T



Μακροσκοπικές φωτογραφίες επιφανειών με σταγόνες νερού.

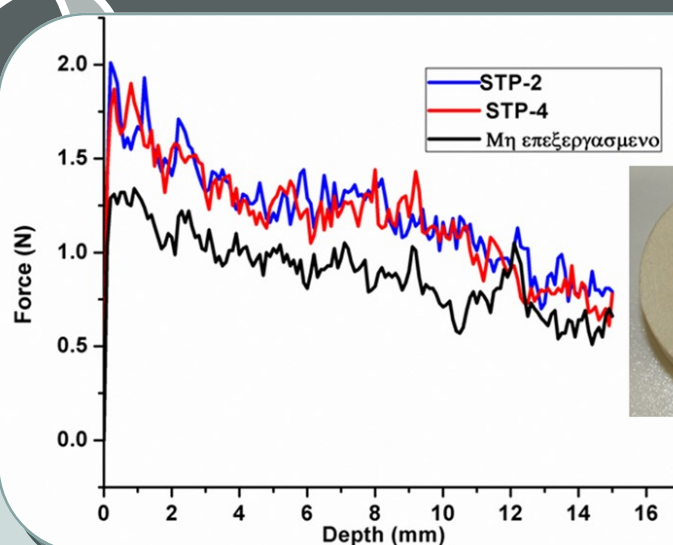
Ενδεικτικά διαγράμματα τριχοειδούς απορρόφησης πριν και μετά την εφαρμογή του STP-2 σε δοκίμιο ασβεστόλιθου.



Μηχανικές αντοχές και βάθος διείσδυσης νανοϋλικών

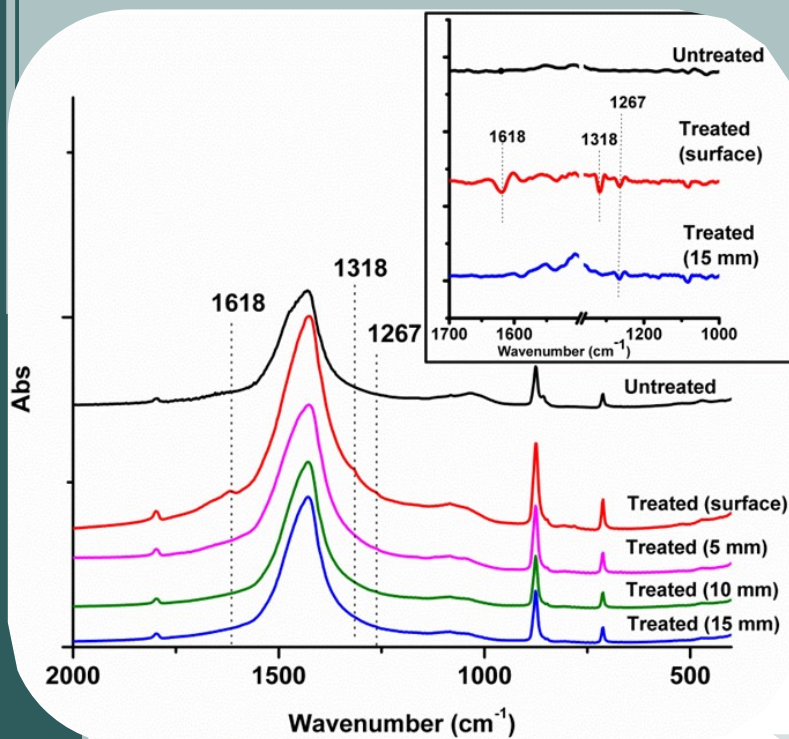
Αύξηση κατά 22% στις τιμές έμμεσου εφελκυσμού (Brazilian test)

Αύξηση και με DRMS (Αντίσταση στη μικροδιάτρηση) μέχρι και 25 mm (βάθος διείσδυσης)



Διαγράμματα αντίστασης μικροδιάτρησης (DRMS) μη επεξεργασμένου και επεξεργασμένων με STP-2 και STP-4 βιοκλαστικών ασβεστόλιθων (αφορούν στις μέσες τιμές τριών δοκιμών).

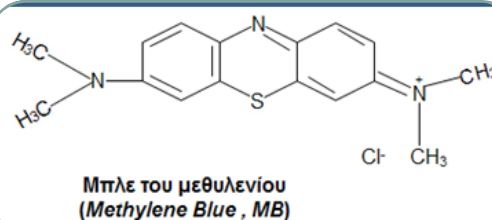
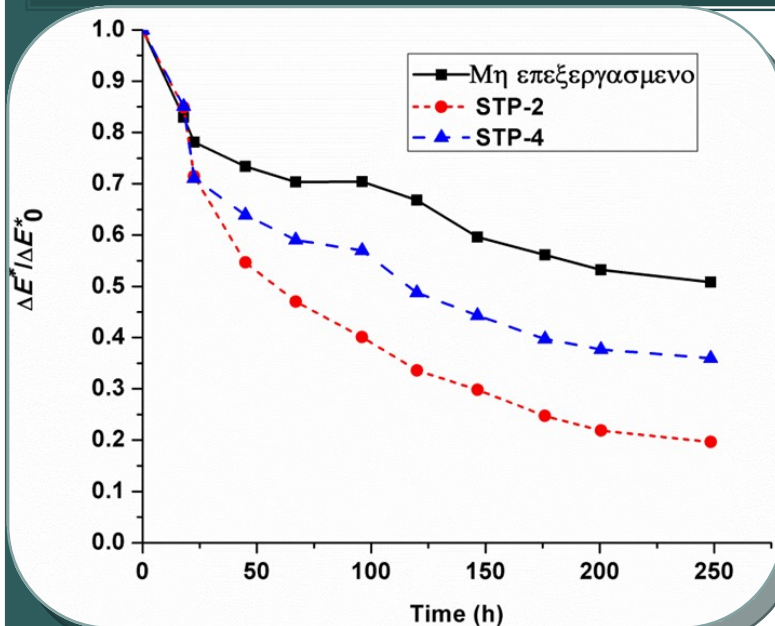
Επιβεβαίωση βάθους διείσδυσης και έλεγχος χημικής συμβατότητας



Φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας για τον έλεγχο βάθους διείσδυσης του STP-2 στον βιοκλαστικό ασβεστόλιθο. Στο ένθετο φαίνονται τα φάσματα της δεύτερης παραγώγου.

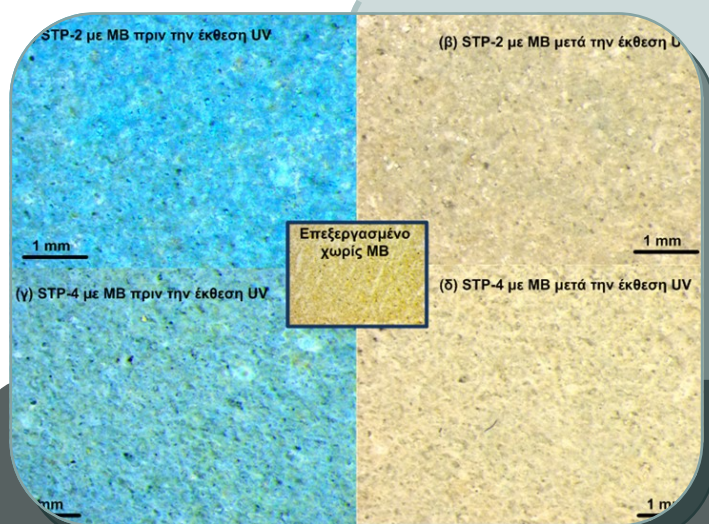
- ⇒ Ίδια φάσματα ελήφθησαν και για το STP-4
- ⇒ Επιβεβαιώνεται το βάθος διείσδυσης των υλικών στα 15 mm
- ⇒ Σχηματισμός Οξαλικού ασβεστίου στην επιφάνεια
- ⇒ Δεν υπάρχουν ανεπιθύμητα προϊόντα λόγω αλληλεπίδρασης υλικών με υποστρώματα

Αυτό-καθαρισμός επιφανειών ασβεστόλιθων



Εκτίμηση του αυτό-καθαρισμού μέσω της διάσπασης του MB μετά την εφαρμογή των νανοϋλικών σε βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους.

STP-2 > STP-4



Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου χρωματισμένων επιφανειών επεξεργασμένων ασβεστόλιθων πριν και μετά την έκθεση 250 h σε UV ακτινοβολία.

Στοιχεία καινοτομίας...

Τα στοιχεία καινοτομίας τα οποία χαρακτηρίζουν την παρούσα διδακτορική διατριβή εστιάζονται:

- * Στη σύνθεση νανοσωματιδίων TiO_2 , δομής ανατάση, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με την παρουσία οξαλικού οξέος.
- * Στην ανάπτυξη ομοιογενών, διάφανων και φωτοκαταλυτικά ενεργών νανοϋλικών πυριτικής μήτρας με ενσωματωμένα νανοσωματιδίων TiO_2 .
- * Στη σύνθεση νανοϋλικών χωρίς την απαίτηση ιδιαίτερου εργαστηριακού εξοπλισμού με δυνατότητα ανάπτυξής τους ακόμα και σε βιομηχανική κλίμακα.
- * Στην ανάπτυξη προηγμένων υλικών τα οποία παρέχουν προστασία από την αποσάθρωση και αδιαβροχοποίηση των επιφανειών ενώ ταυτόχρονα εξασφαλίζουν αυτό-καθαρισμό των επιφανειών.

Συμπεράσματα...

Συμπεράσματα χαρακτηρισμού νανοϋλικών

- ⇒ Αναπτύχθηκαν τρία **ομοιογενή, διάφανα** και συνεκτικής δομής νανοσύνθετα υλικά τα οποία ονομάστηκαν **STP-1, STP-2** και **STP-4**.
- ⇒ Τα νανοϋλικά αυτά παρόλο που περιέχουν TiO_2 , το οποίο ως γνωστόν έχει χαρακτηριστικό άσπρο χρώμα, είναι διάφανα και η σύνθεσή τους χαρακτηρίζεται ως **μη ενεργοβόρα**. Κατά τη σύνθεση αυτών αφού δεν απαιτείται ιδιαίτερος εργαστηριακός εξοπλισμός (κατά κύριο λόγο συμβατικά σκεύη υγρής χημείας) και υψηλές θερμοκρασίες, ενώ χρησιμοποιήθηκαν όσο το δυνατόν περισσότερο **οικολογικά** αντιδραστήρια.
- ⇒ Σε περίπτωση βιομηχανικής εκμετάλλευσης τα υλικά αυτά θα μπορούσαν να διατίθενται σε διπλή συσκευασία (κολλοειδές διάλυμα TiO_2 και TEOS) και να ακολουθείται τελική ανάμειξή τους πριν την άμεση εφαρμογή.
- ⇒ Συντέθηκε TiO_2 σε κρυσταλλική δομή ανατάση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ενσωματώθηκε επιτυχώς στην πυριτική μήτρα., μεγέθους από 2 έως 5 nm για το STP-4 και από 5 έως 10 nm για το STP-2.
- ⇒ Τα νανοσύνθετα υλικά είναι φωτοκαταλυτικά ενεργά με σειρά δραστηριότητας $\text{STP-2} > \text{STP-4} > \text{STP-1}$. Το STP-2 περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό ανεξάρτητων διακριτών δομών TiO_2 .
- ⇒ Επιβεβαιώθηκε ο πολλαπλός ρόλος του οξαλικού οξέος: καταλύτης αλκοξειδίων, δισχιδής υποκαταστάτης ελέγχου υδρόλυσης TTIP, DCCC για την λήψη συνεκτικών δομών πηκτωμάτων, ενισχύει τη δημιουργία ανατάση TiO_2 σε θερμοκρασία δωματίου,

λειτουργεί ως hole-scavenger, βοηθάει στην αποσυσσωμάτωση των νανοσωματιδίων TiO_2 , αντιδρώντας με τα υποστρώματα σχηματίζει οξαλικό ασβέστιο στις επιφάνειες των δομικών υλικών προστατεύοντας τις.

Συμπεράσματα εφαρμογών νανοϋλικών

- ⇒ Τα καινοτόμα νανοςύνθετα προσδίδουν **προστασία** στα δομικά υλικά **αδιαβροχοποιώντας** τις επιφάνειές τους **χωρίς** όμως να τις **μεταβάλλουν αισθητικά**. Κύριο χαρακτηριστικό αυτών των νανοϋλικών είναι η **δυνατότητα διαπνοής** των λίθων και μαρμάρων αφού αποτρέπουν τον εγκλωβισμό της υγρασίας.
- ⇒ Ταυτόχρονα, τα υλικά αυτά δύνανται να παρέχουν και **προστασία από την αποσάθρωση**, εφόσον τελικά φάνηκε ότι μπορούν να δρουν επιτυχώς ως **στερεωτικά** μέσα σε ευπαθή δομικά υλικά (βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι).
- ⇒ Σημαντική επίσης είναι η προσφορά των νανοϋλικών στη διατήρηση καθαρών επιφανειών δομικών υλικών, μνημειακών, παραδοσιακών και σύγχρονων αρχιτεκτονικών κατασκευών, όπως δείχνουν τα αποτελέσματα του αυτό-καθαρισμού.
- ⇒ Τέλος, τα αποτελέσματα των εφαρμογών των νέων νανοϋλικών, η συμμόρφωση τους με τις απαιτήσεις επεμβάσεων σε μνημεία καθώς και η χαμηλή ενεργειακή απαίτηση σύνθεσής τους τα καθιστούν υποψήφια για βιομηχανική παραγωγή ώστε να προκύψουν συμβατά προϊόντα συντήρησης δομικών υλικών.

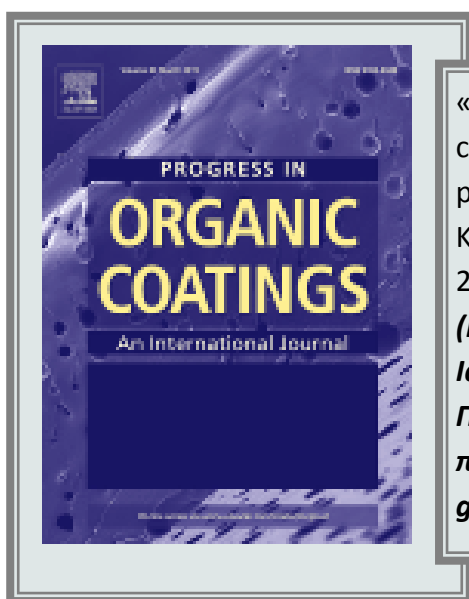
Προτάσεις για μελλοντικές εργασίες...

- * Εκτενέστερη μελέτη των νανοςύνθετων ως στερεωτικά υλικά
- * Εφαρμογή των καινοτόμων νανοςύνθετων υλικών και σε άλλα υποστρώματα όπως ασβεστοκονιάματα και τσιμεντοκονιάματα.

- * Μελέτη γήρανσης των νανοϋλικών.
- * Γήρανση επεξεργασμένων δομικών υλικών (κύκλοι άλατος)
- * Εκτίμηση της ιδιότητας του αυτό-καθαρισμού υποστρωμάτων σε συνθήκες περιβάλλοντος.
- * Έλεγχος αντιβακτηριδιακής δράσης των νανοςύνθετων υλικών με πειράματα.
- ♦ Χαρακτηρισμός των νανοςύνθετων υλικών με Απορρόφηση Ακτίνων –X κοντά στην αιχμή απορρόφησης (X-ray Absorption Near Edge Structure, **XANES**).

Δημοσιεύσεις

Διεθνή επιστημονικά περιοδικά..



«TiO₂–SiO₂–PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection», **C. Kapridaki** and N. Maravelaki-Kalaitzaki, **Progress in Organic Coatings**, 76, 2013, pp. 400-410.

(Η δημοσίευση βρίσκεται μέχρι και τον Ιανουάριο 2014 (14^η θέση) στα Άρθρα του Περιοδικού Progress in Organic Coatings με τις περισσότερες λήψεις - Most Downloaded Progress in Organic Coatings Articles (14th))

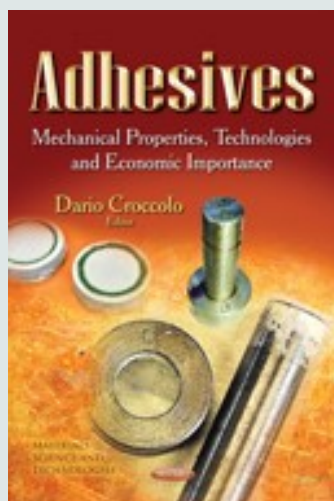


«Producing photoactive, transparent and hydrophobic SiO_2 -crystalline TiO_2 nanocomposites at ambient conditions with application as self-cleaning coatings», **Chrysi Kapridaki**, Luís Pinho, Maria J. Mosquera, Pagona Maravelaki-Kalaitzaki, **Applied Catalysis B: Environmental** 156–157 (2014) 416–427.

Διεθνή επιστημονικά βιβλία..

Sustainable Use of Traditional Geomaterials in Construction Practice

« TiO_2 – SiO_2 –PDMS nanocomposites with self-cleaning properties for stone protection and consolidation» **Chrysi Kapridaki** & Noni-Pagona Maravelaki [year]. In: Přikryl, R., Török, Á, Gómez-Heras, M., Miskovsky, K. & Theodoridou, M. (eds) **Sustainable Use of Traditional Geomaterials in Construction Practice**. Geological Society, London, Special Publications, 416. First published online [month] [date], [year], <http://dx.doi.org/10.1144/SP416.6>



«Improvement of properties of hydraulic mortars with addition of nano-titania», N. Maravelaki, **C. Kapridaki**, E. Lionakis, A. Verganelaki. In D. Croccolo (eds) **Adhesives, Mechanical Properties Technologies and Economic Importance**, Nova Science Publishers, Inc, 2014, p.79-92.

Διεθνή επιστημονικά συνέδρια με κρίση στο πλήρες κείμενο

Ιούνιος, 2014	«SiO ₂ -crystalline TiO ₂ Photoactive and Hydrophobic Nanocomposites with Application as Self-cleaning Coatings on Buildings», Luís Pinho, Chrysi Kapridaki , Maria J. Mosquera, Pagona Maravelaki-Kalaitzaki, 8th European Meeting on Solar chemistry and photocatalysis: Environmental Applications, 25-28 June, 2014, Thessaloniki, Greece
Σεπτέμβριος 2014	«Improvement of properties of hydraulic mortars with addition of nano-titania», N. Maravelaki, C. Kapridaki , E. Lionakis, A. Verganelaki, 3rd Historic Mortars Conference, 11-14 September 2013, Glasgow, Scotland.
Οκτώβριος 2012	«TiO ₂ -SiO ₂ -PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection», C. Kapridaki and N. Maravelaki-Kalaitzaki, 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, 22-26 October, 2012 New York.
Οκτώβριος 2012	«Characterization of hydraulic mortars containing nano-titania for restoration applications», N. Maravelaki, E. Lionakis, C. Kapridaki , Z. Agioutantis, A. Verganelaki, E. Aggelakopoulou and V. Perdikatsis, 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, 22-26 October 2012, New York .
Μάιος 2012	«Physico-chemical and mechanical characterization of hydraulic mortars containing nano-titania for restoration applications», P. Maravelaki-Kalaitzaki, E. Lionakis, Z. Agioutantis, C. Kapridaki , A. Verganelaki, S. Mayrigianakis, M. Stavroulaki, V. Perdikatsis, N. Kallithrakas-Kontos, 4th International Symposium on Nanotechnology in Construction- NICOM 4, May 20-22, 2012, Agios Nicolaos, Crete, Greece

Διακρίσεις...

- ⇒ Το Πρόγραμμα της Μονάδας Καινοτομίας και Επιχειρηματικότητας του Πολυτεχνείου Κρήτης επέλεξε και χρηματοδότησε μερικώς την έρευνά με τίτλο: «**Νάνο-σύνθετα αυτοκαθαριζόμενα-προστατευτικά υμένια δομικών υλικών**» στα πλαίσια του προγράμματος, Φυτώριο Ιδεών Ι, 2011-2012, που αφορούσε καινοτόμες ιδέες φοιτητών.
- ⇒ **Πρώτο βραβείο** για την ερευνητική πρόταση «**Οικολογικά νανο-υλικά για την προστασία σύγχρονων και παραδοσιακών κτιρίων από την φθορά**», κ. Μαραβελάκη Παγώνα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Πολυτεχνείου Κρήτης, Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Εργαστήριο Αναλυτικής & Περιβαλλοντικής Χημείας (Τομέας: Περιβάλλον), 2ος Διαγωνισμός Εφαρμοσμένης Έρευνας και Καινοτομίας, που διοργανώθηκε από το Μεσογειακό Αγρονομικό Ινστιτούτο Χανίων (ΜΑΙΧ), στο πλαίσιο του έργου «Ενθάρρυνση και Υποστήριξη των Ακαδημαϊκών και Ερευνητικών Ιδρυμάτων για Έρευνα και Ανάπτυξη (Ε&Α) στη Βιομηχανία - R&D INDUSTRY», το οποίο συγχρηματοδοτείται από το πρόγραμμα Εδαφικής Συνεργασίας MED 2007-2013 και εθνικούς πόρους.

Επικοινωνία...

Δρ. Ν. Π. Μαραβελάκη
 Αναπλ. Καθηγήτρια
 Πολυτεχνείο Κρήτης
 Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών
 Κτίριο Επιστημών
 Γραφείο 141B-94
 Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής
 Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης
 Πολυτεχνειούπολη, Ακρωτήρι
 73100 Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα
 Γραφείο (+30) 28210 37661
 Fax (+30) 28210 37841
 Τηλέφωνο σπιτιού (+30) 28210 44854
 Κινητό (+30) 697 3307066
 E-mail pmaravelaki@isc.tuc.gr
<http://www.elci.tuc.gr/noni/>



TUC

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

**Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής
 Κληρονομιάς και Σύγχρονης
 Δόμησης**

Χρυσή Καπριδάκη
 Χημικός, MSc
 Κινητό (+30) 6977486791
 E-mail: ckapridaki@gmail.com

ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ II



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ, ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ



ΕΣΠΑ
2007-2013



πρόγραμμα για την ανάπτυξη

ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης