



Πανεπιστήμιο Κύπρου  
Τμήμα Χημείας

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Παρασκευή Μεσοπορωδών  $\text{TiO}_2$  &  $\text{CeO}_2$  με χρήση Αντίστροφων  
Μικυλίων Μη-Ιονικών Τασιενεργών Triton X**

**ΠΟΛΥΞΕΝΗ ΠΑΣΧΑΛΙΔΟΥ**

**ΜΑΡΤΙΟΣ 2019**



Πανεπιστήμιο Κύπρου  
Τμήμα Χημείας

**Παρασκευή Μεσοπορωδών  $\text{TiO}_2$  &  $\text{CeO}_2$  με χρήση Αντίστροφων  
Μικυλίων Μη-Ιονικών Τασιενεργών Triton X**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΤΗΣ

ΠΟΛΥΞΕΝΗΣ ΠΑΣΧΑΛΙΔΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΧΑΡΗΣ Ρ. ΘΕΟΧΑΡΗΣ

Διατριβή που υποβλήθηκε προς απόκτηση διδακτορικού τίτλου σπουδών  
στο Πανεπιστήμιο Κύπρου

ΜΑΡΤΙΟΣ 2019



ΠΟΛΥΞΕΝΗ ΠΑΣΧΑΛΙΔΟΥ

©Πολυξένη Πασχαλίδου, 2019

## ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ

Υποψήφια Διδάκτωρας: Πολυξένη Πασχαλίδου

Τίτλος Διατριβής: Παρασκευή Μεσοπορωδών  $TiO_2$  &  $CeO_2$  με χρήση Αντίστροφων Μικυλίων Μη-Ιονικών Τασιενεργών Triton X

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για απόκτηση Διδακτορικού Διπλώματος στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου και εγκρίθηκε στις 7. Μαρτίου 2019 από τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής.

### Εξεταστική Επιτροπή:

1. Ερευνητικός Σύμβουλος: Δρ. Χάρης Ρ. Θεοχάρης, Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κύπρου

Υπογραφή: .....

**ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ  
ΔΕΔΟΜΕΝΑ**

2. Πρόεδρος Επιτροπής: Δρ. Αναστάσιος Τασιόπουλος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κύπρου

Υπογραφή: .....

**ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ  
ΔΕΔΟΜΕΝΑ**

3. Μέλος Επιτροπής: Δρ. Άγγελος Μ. Ευσταθίου, Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κύπρου

Υπογραφή: .....

**ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ  
ΔΕΔΟΜΕΝΑ**

4. Μέλος Επιτροπής: Δρ. Ιωάννης Γιαπιντζάκης, Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής, Πολυτεχνικής Σχολής Πανεπιστημίου Κύπρου

Υπογραφή: .....

**ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ  
ΔΕΔΟΜΕΝΑ**

5. Μέλος Επιτροπής: Δρ. αντελής Ν. Τρικαλίτης, Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτη

Υπογραφή: .....

**ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ  
ΔΕΔΟΜΕΝΑ**

## ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

Η παρούσα Διατριβή υποβάλλεται προς συμπλήρωση των απαιτήσεων για απονομή Διδακτορικού Τίτλου Χημείας στο Πανεπιστήμιο Κύπρου. Αποτελεί προϊόν πρωτότυπης εργασίας αποκλειστικά δικής μου, εκτός των περιπτώσεων που αναφέρονται ρητώς μέσω βιβλιογραφικών αναφορών, σημειώσεων και άλλων δηλώσεων. Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη από εμένα, στο Ερευνητικό Εργαστήριο Πορωδών Υλικών του Πανεπιστημίου Κύπρου, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. Χάρη Ρ. Θεοχάρη, κατά τη χρονική περίοδο Σεπτέμβριος 2014 - Μάιος 2018 (περίοδος διεξαγωγής πειραμάτων).

Οι οξεο/βασικές τιτλοδοτήσεις, οι μετρήσεις pH, οι φασματοσκοπικές μετρήσεις απορρόφησης UV-Vis, ATR-FTIR και UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Οι μετρήσεις SEM πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Μικρός αριθμός μετρήσεων ισοθερμικής προσρόφησης N<sub>2</sub> (BET/BJH) ολοκληρώθηκε τόσο στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου όσο και στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης στο Τμήμα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας στο Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου (ΤΕΠΑΚ).

Οι μετρήσεις Raman έγιναν στο Τμήμα Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Potsdam (Universität Potsdam) στη Γερμανία.

Τέλος, οι μετρήσεις XPS έλαβαν χώρα στο Τμήμα Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Oldenburg (Carl von Ossietzky Universität Oldenburg) στη Γερμανία.

Ημερομηνία: 7.3.19

Όνοματεπώνυμο:

Υπογραφή:

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η τιτάνια και η δημήτρια βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές (π.χ. ετερογενής κατάλυση, φωτοκατάλυση, προσρόφηση, παραγωγή χρωστικών ουσιών) εξαιτίας των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων, της σταθερότητας και της διαθεσιμότητας τους. Επιπρόσθετα, η τιτάνια και η δημήτρια αναμένεται να παίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλά πεδία ζωτικής σημασίας, όπως η παραγωγή ενέργειας και οι τεχνολογίες απορρύπανσης. Στα πλαίσια αυτά η παρασκευή στερεών με ελεγχόμενο μέγεθος πόρων και γενικά επιφανειακών χαρακτηριστικών παρουσιάζει ξεχωριστό ενδιαφέρον και αποτελεί μέχρι σήμερα αντικείμενο πολλών μελετών.

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η ρύθμιση του πορώδους μεσοπορώδων στερεών τιτανίας και δημητριας με χρήση αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου μεγέθους μη ιονικών επιφανειοδραστικών Triton X και των μεταλλο-οργανικών πρόδρομων ενώσεων ισοπροποξειδίου του τιτανίου και των συντιθέμενων ισοπροποξειδίων τετρα/τρισθενούς δημητρίου, αντίστοιχα. Τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των υπό μελέτη στερεών με χρήση οργανικής μήτρας συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα που παρασκευάστηκαν χωρίς τη χρήση μήτρας και συγκεκριμένα μέσω καταβύθισης σε υδατικά συστήματα σε pH 2 και διαλυτοθερμικής μεθόδου με βενζυλική αλκοόλη και ξηρό οξικό οξύ.

Οι πρόδρομες ουσίες, τα πηκτώματα και τα στερεά εξετάστηκαν με τις τεχνικές:  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  NMR, TGA, DSC, ATR-FTIR, UV-Vis absorption, XRD powder, BET/DFT/BJH, FTIR, DRUV-Vis, SEM, Raman & XPS. Οι παραπάνω μέθοδοι εφαρμόστηκαν με στόχο: (α) την ταυτοποίηση των συντιθέμενων πρόδρομων ενώσεων, (β) την εύρεση της θερμοκρασίας καύσης της οργανικής μήτρας, τη διερεύνηση ενδόθερμων και εξώθερμων διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη θέρμανση του δείγματος, τη χημική σύσταση και την επίδραση του μήκους της πολικής τασιενεργής αλυσίδας Triton X στο μέγεθος των σωματιδίων εντός των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων στα πηκτώματα, (γ) τον προσδιορισμό της μεταβολής του πορώδους, της κρυσταλλικής δομής, της ύπαρξης λειτουργικών ομάδων στη σωματιδιακή επιφάνεια, της υφής με τη χρήση αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου μεγέθους Triton X και (δ) των συνθετικών πορειών χωρίς τη χρήση μήτρας σε υδατική και μη φάση, για σκοπούς σύγκρισης.

Η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής δείχνει σαφώς ότι το μήκος της αλυσίδας του τασιενεργού Triton X παίζει καθοριστικό ρόλο όσον αφορά το πορώδες και την υφή των παραχθέντων στερεών. Συγκεκριμένα, αυξανόμενου του μήκους πολυ(αιθυλενοξυ) πολικής αλυσίδας του Triton X ρυθμίζονται και αυξάνονται με

ευθέως ανάλογο τρόπο η ειδική επιφάνεια BET, ο ειδικός όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων. Συνεπώς, τα w/o μικρογαλακτώματα Triton X θα μπορούσαν να χαρακτηρισθούν ως μικρο-αντιδραστήρες για σύνθεση στερεών με καθορισμένο πορώδες και μορφολογία.

Η διερεύνηση του μηχανισμού αλληλεπίδρασης των υδρόφιλων επιφανειοδραστικών ουρών Triton X με τα πρόδρομα ανόργανα ολιγομερή αποκαλύπτει ότι και στις τρεις περιπτώσεις των δειγμάτων  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  &  $CeO_2^*$  το ενδιάμεσο μήκος της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας (TrX-114) ευνοεί τη βέλτιστη διείσδυση και αλληλεπίδραση των τασιενεργών ουρών με τα πρόδρομα είδη οδηγώντας στη βέλτιστη διαμόρφωση δικτύου μεσοπόρων μεγάλης εμβέλειας. Γενικά οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολικών τασιενεργών αλυσίδων Triton X και των ανόργανων ειδών είναι πιο ισχυρές στις περιπτώσεις των πηκτωμάτων της τιτάνιας και της δημήτριας από τρισθενή πρόδρομη ένωση. Στις περιπτώσεις των  $CeO_2$  &  $CeO_2^*$  αυξανόμενη της θερμοκρασίας πύρωσης τα δείγματα από το μεγαλύτερο TrX-100 δίνουν ισόθερμους που τείνουν να μοιάσουν περισσότερο στην ισόθερμο τύπου IV με βρόχο υστέρησης τύπου H2 που παρουσιάζουν τα κανονικά μεσοπορώδη στερεά εξαιτίας των ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων και αλληλοδιεισδύσεων του συγκεκριμένου μήκους πολικής αλυσίδας TrX-100 με τα ανόργανα πρόδρομα ολιγομερή.

Η χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X μεταβαλλόμενου μεγέθους δίνει στερεά  $TiO_2$  και  $CeO_2$  με ρυθμιζόμενα χαρακτηριστικά πορώδους και υψής έναντι των μεθόδων χωρίς χρήση μήτρας σε υδατική και μη φάση. Τα δείγματα από τις προαναφερθείσες μεθόδους παρουσιάζουν μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πύρωσης αλλά χαρακτηρίζονται από μειωμένη θερμική σταθερότητα και μη ρυθμιζόμενα επιφανειακά χαρακτηριστικά.

Όσον αφορά την προσρόφηση U(VI) από στερεά τιτάνιας και δημήτριας, η μεσοπορώδης επιφάνεια παίζει σημαντικό ρόλο κυρίως σε μεγάλα σωματίδια με σχετικά μικρή εξωτερική επιφάνεια. Ο αριθμός των υδροξυλομάδων της επιφάνειας είναι καθοριστικός για την προσροφητική ικανότητα και ο τρόπος δέσμευσης του ουρανιλίου είναι διαφορετικός στην τιτάνια από ότι στη δημήτρια, λόγω της διαφορετικής ακτίνας των μεταλλοϊόντων στα στερεά.

## ABSTRACT

Titania and ceria are widely used in many industrial applications (for example heterogeneous catalysis, photocatalysis, adsorption, pigments) because of their electronic properties, stability and availability. Moreover, titania and ceria are expected to play a key role in a number of high-impact fields, such as energy production and clean technologies. In this context, the preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> materials with a high surface area and controlled pore size is of particular interest and has so far been the subject of many studies.

The present PhD thesis focuses on the preparation of mesoporous titania and ceria solids with triggered surface properties using reversed micelles of non-ionic Triton X surfactants (e.g. Triton X-100, Triton X-114 and Triton X-45) with variable tail length and the inorganic precursor compounds (e.g. titanium- and cerium(IV/III)-isopropoxide). The surface properties of the respective solids have been compared with the properties of corresponding solids prepared without the use of any matrix by precipitation in aqueous solutions at pH 2 and a solvothermal method using benzyl alcohol and glacial acetic acid.

The precursor compounds and gels as well as the titania and ceria solids, which have been prepared in the frame of the present thesis have been characterised by <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C NMR, TGA, DSC, ATR-FTIR, UV-Vis absorption, XRD powder, BET/DFT/BJH, FTIR, DRUV-Vis, SEM, Raman & XPS. These methods have been applied in order to (a) specify the synthesized precursor compounds, (b) determine the combustion temperature of the organic matrix, investigation of endo- and exothermic processes during thermal sample treatment, chemical composition and the effect of the tail length of the Triton X surfactants on the size of particles formed within the reversed micelles (c) evaluate the changes in the texture, porosity, crystallinity and surface active groups of the solids, which are related to the tail length of the Triton X surfactants, (d) compare the properties of solids formed by different synthesis paths.

Evaluation of the data obtained from the present PhD study clearly indicate that the tail length of the Triton X surfactant plays a key role regarding the porosity and the texture of the formed solids. Specifically, increasing the length of the poly(ethylenoxy) polar tail of Triton X results in linear increase of the BET specific area, specific pore volume and the average pore diameter. Hence, the w/o microemulsions of Triton X could be characterized as microreactors for the synthesis of solids with defined porosity and texture.

Investigation of the interaction between the hydrophilic tail of the Triton X surfactants and the inorganic precursors reveals that in all cases the interaction is favoured when Triton X-114 is used. This strong interaction leads to the formation of a well-organized and long-range

ordered mesoporous network. Generally, the interactions are stronger in the case of titania and ceria(III) precursors. In addition, ceria solids obtained from gels corresponding to the ceria(III/IV) precursors and the Triton X-100 surfactant present real IV-type isotherms and H2 hysteresis loops when calcined at increased temperatures due to favoured interactions between the polar tails of Triton X-100 and the inorganic precursor compounds.

The titania and ceria solids prepared using Triton X reversed micelles are superior to corresponding solids prepared in (non) aqueous phase without any matrix. The latter solids may present higher specific surface areas at low calcination temperatures but are thermally less stable and with non adjustable surface properties.

Regarding the U(VI) adsorption by the titania and ceria solids, the mesoporous area plays a significant role particularly in solids consisting of large particles with relatively small external surface area. The number of surface hydroxyl groups determines the adsorption capacity and the adsorption modus of uranium on titania and ceria differs from one another because of the different ionic radius of the metal ions in the solids.

*Αφιερωμένο στους γονείς μου  
και στους ανθρώπους που μου συμπαραστέκονται....*



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση του δύσκολου αυτού ταξιδιού και την εκπλήρωση ενός δημιουργικού στόχου που έθεσα στον εαυτό μου από το προπτυχιακό στάδιο των σπουδών μου, την απόκτηση διδακτορικού τίτλου, νιώθω υποχρεωμένη να ευχαριστήσω από καρδιάς όλους τους ανθρώπους που με το δικό τους τρόπο ο καθένας, βοήθησαν σε αυτό το σημαντικό για μένα σκοπό.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα τον ερευνητικό μου σύμβουλο και Καθηγητή Δρ. Χάρη Ρ. Θεοχάρη, ο οποίος αποδέχθηκε το 2014 την αίτηση μου για εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής στο Ερευνητικό Εργαστήριο Πορωδών Υλικών και επέδειξε εμπιστοσύνη προς το πρόσωπο μου. Ο κύριος Θεοχάρης είχε την υπομονή και την καλή διάθεση να μου μεταφέρει τις γνώσεις και την απαραίτητη επιστημονική καθοδήγηση, καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας μου στο εργαστήριο του και φεύγοντας από αυτό νιώθω γεμάτη από πολύτιμες γνώσεις που θεωρώ ότι θα αποδειχθούν χρήσιμες στα μελλοντικά μου επαγγελματικά σχέδια. Νιώθω ιδιαίτερη εκτίμηση προς το πρόσωπο του, επειδή απέδειξε ότι οι γνώσεις και η μόρφωση του δεν περιορίζονται μόνο στον Τομέα της Χημείας Επιφανειών και Πορωδών Υλικών, αλλά και σε πολλά άλλα πεδία της Χημείας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή Δρ. Άγγελο Μ. Ευσταθίου και τον Καθηγητή Δρ. Αναστάσιο Τασιόπουλο του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, για τη συμμετοχή τους στην επιτροπή αξιολόγησης της ερευνητικής μου σταδιοδρομίας, αλλά και τις πολύτιμες υποδείξεις τους για βελτίωση της παρούσας εργασίας. Ευχαριστώ ιδιαίτερα, τον Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Γιαπιντζάκη του Τμήματος Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Κύπρου, καθώς και τον Καθηγητή Δρ. Παντελή Ν. Τρικαλίτη του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, για την ευγενική τους αποδοχή να συμμετέχουν στη σύνθεση της εξεταστικής μου επιτροπής, καθώς και για το χρόνο που διέθεσαν για τη διεξαγωγή της εξέτασης για απόκτηση του διδακτορικού μου τίτλου.

Θα πρέπει επίσης, να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή Δρ. Michael Kumke και τον Δρ. Sascha Eidner από το Τμήμα Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Potsdam στη Γερμανία, για τη βοήθεια τους σχετικά με τις μετρήσεις Raman, τον Δρ. Carsten Dosche από το Τμήμα Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Oldenburg στη Γερμανία, για τη βοήθεια του σχετικά με τις μετρήσεις XPS, τη συνεργασία, αλλά και τη φιλοξενία που προσέφεραν κατά τη διάρκεια της παραμονής μου στο εξωτερικό. Θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω τον Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη και την υποψήφια Διδάκτωρα Ιωάννα Λιάτσου του Εργαστηρίου

Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας, τη Δρ. Μαρία Κογιώνη του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας, τη Δρ. Ελίνα Κιτιρή, τον Δρ. Μάριο Ελλαδίου του Εργαστηρίου Επιστήμης Πολυμερών, τον Καθηγητή Δρ. Άγγελο Μ. Ευσταθίου και τον Δρ. Μιχάλη Βασιλειάδη του Εργαστηρίου Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημείας, τον Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Γιαπιντζάκη, τη Δρ. Ιωάννα Σάββα και τη Δρ. Έλλη Συμεού του Τμήματος Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής του Πανεπιστημίου Κύπρου, τον Καθηγητή Δρ. Κώστα Ν. Κώστα και την υποψήφια Διδάκτωρα Βασιλική Χατζηγιωνά του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Κατάλυσης του Τμήματος Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας του ΤΕΠΑΚ για την παραχώρηση του εργαστηριακού εξοπλισμού και την ευγενική βοήθεια που μου προσέφεραν στα θέματα χαρακτηρισμού των δειγμάτων της παρούσας εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζω στο Πανεπιστήμιο Κύπρου, όσον αφορά τη χρηματοδότηση για τη μετάβαση μου σε συνέδρια και Πανεπιστήμια του εξωτερικού. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Γραμματεία του Τμήματος Χημείας, για τη βοήθεια που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησης μου στο Πανεπιστήμιο Κύπρου.

Ευχαριστώ ολόψυχα την ομάδα μου, την ομάδα Πορωδών Υλικών και ειδικότερα ευχαριστώ τον υποψήφιο Διδάκτωρα Χαράλαμπο Παπατρύφωνος, ο οποίος με βοήθησε στην εκμάθηση της χρήσης των οργάνων του ερευνητικού μας εργαστηρίου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ και τις διπλωματικές μου φοιτήτριες, Πετρούλα Παντελή, Ίσιδα Χατζηχαραλάμπους και Μαριλένα Παπαδοπούλου για την πειραματική τους συνεισφορά και την άψογη συνεργασία που επέδειξαν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής τους εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς και περισσότερο τους γονείς μου, τον αείμνηστο παππού μου Πάτερ Αιμιλιανό και τους Γέροντες μου, τους οποίους αγαπώ πάρα πολύ και με στηρίζουν με κάθε τρόπο, στην όποια μου προσπάθεια και δυσκολία. Ευχαριστώ πολύ τους φίλους μου Άννα, Μαρία, Νεόφυτο και Έλενα για την αγάπη και την ενθάρρυνση τους.

**ΣΑΣ ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΟΛΟΥΣ !!!**

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ	i
ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
ABSTRACT	v
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	viii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	x
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xvi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xxv
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ	xxix
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
2.0 Εισαγωγή	3
2.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση	3
2.2 Μεσοπορώδη στερεά οξειδίων των μετάλλων Ti(IV) και Ce(IV/III)	8
2.3 Υπό μελέτη συνθετικές πορείες	10
2.3.1 Παρασκευή μεταλλο-οργανικών πρόδρομων ενώσεων	10
2.3.2 Τεχνική λύματος-πηκτώματος	10
2.3.3 Αντίστροφα μικύλια	11
2.3.4 Καταβύθιση μέσω υδατικών κolloειδών συστημάτων σε pH 2	19
2.3.5 Διαλυτοθερμική μέθοδος	20
2.4 Μέσο κατεύθυνσης δομής - μήτρα: πιθανές πορείες για παραγωγή μεσοφάσης	21
2.5 Προσρόφηση U(VI) σε στερεά TiO <sub>2</sub> & CeO <sub>2</sub>	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	28
3.1 Συνθέσεις δειγμάτων τιτάνιας και δημήτριας με και χωρίς χρήση μήτρας	28
3.1.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων τιτάνιας με χρήση αντίστροφων μικυλίων ως μήτρα	28
3.1.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων τιτάνιας χωρίς τη χρήση μήτρας σε υδατική φάση	28
3.1.3 Σύνθεση νανοσωματιδίων τιτάνιας χωρίς τη χρήση μήτρας σε μη υδατική φάση	29
3.1.4 Σύνθεση πρόδρομης ένωσης τετρα-ισοπροποξειδίου του δημητρίου	30
3.1.5 Σύνθεση νανοσωματιδίων δημήτριας(IV) με τη χρήση αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων	30
3.1.6 Σύνθεση νανοσωματιδίων δημήτριας(IV) χωρίς τη χρήση μήτρας σε υδατική φάση	31
3.1.7 Σύνθεση στερεών δημήτριας(IV) χωρίς τη χρήση μήτρας σε μη υδατική φάση	32
3.1.8 Παρασκευή πρόδρομης ένωσης τρι-ισοπροποξειδίου του δημητρίου	32
3.1.9 Σύνθεση νανοσωματιδίων CeO <sub>2</sub> * με τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton-X	33
3.2 Πειράματα προσρόφησης ουρανίου, U(VI), σε επιλεγμένα στερεά TiO <sub>2</sub> και CeO <sub>2</sub>	34
3.2.1.1 Πειράματα προσρόφησης U(VI) σε δείγματα TiO <sub>2</sub> μέσω χρήσης μήτρας (TrX-114 και TrX-45), διαλυτοθερμικής μεθόδου και εμπορικής τιτάνιας	34

3.2.1.2 Προσδιορισμός οξεοβασικής συμπεριφοράς της επιφάνειας των στερεών TiO <sub>2</sub> με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση οξέος - βάσεως	35
3.2.2.1 Πειράματα προσρόφησης U(VI) σε στερεά CeO <sub>2</sub> μέσω των αντίστροφων μικυλίων TrX-100	36
3.2.2.2 Προσδιορισμός οξεοβασικής συμπεριφοράς της επιφάνειας των υλικών CeO <sub>2</sub> με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση οξέος - βάσεως	37
3.3 Μέθοδοι φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των υπό μελέτη δειγμάτων	37
3.3.1 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού <sup>1</sup> H- και <sup>13</sup> C - Nuclear Magnetic Resonance ( <sup>1</sup> H- και <sup>13</sup> C-NMR)	37
3.3.2 Θερμοσταθμική ανάλυση - ThermoGravimetric Analysis (TGA)	37
3.3.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης - Differential Scanning Calorimetry (DSC)	37
3.3.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier εξασθενημένης ολικής ανάκλασης - Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infra Red (ATR-FTIR)	38
3.3.5 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού - Ultra Violet-Visible absorption (UV-Vis)	38
3.3.6 Τεχνική περίθλασης ακτίνων X για στερεά - X-Ray Powder Diffraction (P-XRD)	38
3.3.7 Ισοθερμική προσρόφηση αζώτου - Nitrogen Isothermal Adsorption (BET - BJH - DFT)	38
3.3.8 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier - Fourier Transform Infra Red (FTIR)	39
3.3.9 Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης - Diffuse Reflectance Ultra Violet-Visible solid state (DRUV-Vis)	39
3.3.10 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - Scanning Electron Microscopy (SEM)	39
3.3.11 Φασματοσκοπία Raman	40
3.3.12 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X - X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	40
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΤΙΤΑΝΙΑΣ - ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ</b>	42
<b>4.0 Εισαγωγή</b>	42
4.1 Χαρακτηρισμός πηκτωμάτων τιτάνιας με χρήση αντίστροφων μικυλίων ως μήτρα	42
4.1.1 Μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)	42
4.1.2 Μετρήσεις ATR-FTIR	45
4.1.3 Μετρήσεις UV-Vis	47
4.1.4 Μετρήσεις TGA και DSC	48
4.1.5 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων από πηκτώματα αντίστροφων μικυλίων	52
4.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός στερεών τιτάνιας από αντίστροφα μικρογαλακτώματα	54
4.2.1 Επίδραση θερμοκρασίας πύρωσης των 400, 500 και 600 °C στο πορώδες των στερεών τιτάνιας	54
4.2.2 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων επίδρασης της θερμοκρασίας πύρωσης των 400, 500 και 600 °C στο πορώδες των στερεών τιτάνιας	61
4.2.3 Μετρήσεις XRD των στερεών τιτάνιας μετά από πύρωση των δειγμάτων στους 400, 500 και 600 °C	63

4.2.4 Μετρήσεις FTIR των στερεών τιτάνιας μετά από πύρωση των δειγμάτων στους 400, 500 και 600 °C	68
4.2.5 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων επίδρασης της θερμοκρασίας πύρωσης των 400, 500 και 600 °C στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών τιτάνιας	71
4.2.5.1 Μελέτες SEM των δειγμάτων τιτάνιας πυρωμένων στους 400 °C	72
4.2.6 Μετρήσεις XRD και FTIR των στερεών τιτάνιας μετά από πύρωση των δειγμάτων στους 700 και 800 °C	73
4.2.7 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων επίδρασης της θερμοκρασίας πύρωσης των 700 και 800 °C στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών τιτάνιας	76
4.2.7.1 Εξέταση της επίδρασης της θερμοκρασίας πύρωσης στα χαρακτηριστικά υφής των δειγμάτων TiO <sub>2</sub> με τις μεθόδους DRUV-Vis solid state και SEM	78
4.2.8 Επίδραση της εκχύλισης των ηηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας	80
4.2.9 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων της επίδρασης της εκχύλισης των ηηκτωμάτων στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας	83
4.2.9.1 Μελέτες DRUV-Vis solid state και SEM των δειγμάτων TiO <sub>2</sub> μετά από εκχύλιση των ηηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο	84
4.2.10 Επίδραση των συνθετικών παραμέτρων και της θερμοκρασίας πύρωσης για κάθε αμφίφιλο χωριστά στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας	86
4.2.11 Επίδραση της απευθείας πύρωσης των ηηκτωμάτων στους 500 και 600 °C στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας	89
4.2.12 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων της επίδρασης της απευθείας πύρωσης των ηηκτωμάτων στους 500 και 600 °C στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας	94
4.2.12.1 Μελέτη της μορφολογίας των σωματιδίων TiO <sub>2</sub> με τη μέθοδο SEM από την απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων στους 600 °C	95
4.2.13 Επίδραση των συνθετικών παραμέτρων και της θερμοκρασίας πύρωσης στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας για το μικρότερο Triton X-45	96
4.2.14 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων TiO <sub>2</sub> με βιβλιογραφικά δεδομένα	100
4.3 Μηχανισμός σχηματισμού σωματιδίων τιτάνιας μέσω των αντίστροφων μικυλίων	101
4.4 Παρασκευή οξειδίων του τιτανίου χωρίς χρήση μήτρας σε μη-υδατική και υδατική φάση	107
4.4.1 Μετρήσεις TGA και DSC	107
4.4.2 Επίδραση της πορείας σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης των 400 °C στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας - μετρήσεις XRD και FTIR	110
4.4.3 Επίδραση της πορείας σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης των 500 °C στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας - μετρήσεις XRD και FTIR	118
4.4.4 Επίδραση της πορείας σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης των 600 °C στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας - μετρήσεις XRD και FTIR	123

4.4.5 Επίδραση της πορείας σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης των 700 °C στα χαρακτηριστικά δομής των δειγμάτων τιτάνιας	128
4.4.6 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων της επίδρασης της πορείας σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας	131
4.4.7 Μελέτες DRUV-Vis στερεάς κατάστασης και SEM των δειγμάτων TiO <sub>2</sub> χωρίς τη χρήση μήτρας αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης	132
4.5 Μηχανισμός σχηματισμού νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> σε υδατική φάση χωρίς χρήση μήτρας	136
4.6 Μηχανισμός σχηματισμού νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> σε μη-υδατική φάση χωρίς χρήση μήτρας με διαλυτοθερμική μέθοδο	139
4.7 Μελέτες Raman σε αντιπροσωπευτικά δείγματα τιτάνιας	142
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΔΗΜΗΤΡΙΑΣ(IV) - ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ</b>	146
5.0 Εισαγωγή	146
5.1 Χαρακτηρισμός της παρασκευασθείσας πρόδρομης ένωσης Ce(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> ( <sup>1</sup> H και <sup>13</sup> C NMR και ATR-FTIR)	147
5.1.1 Μελέτη του παραπροϊόντος και ιζήματος NaNO <sub>3</sub> (XRD και FTIR)	151
5.1.2 Εξέταση του πρόδρομου άλατος (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (XRD και FTIR)	153
5.2 Χαρακτηρισμός των πηκτωμάτων CeO <sub>2</sub> μέσω των αντίστροφων μικυλίων Triton-X	156
5.2.1 Μετρήσεις XRD	156
5.2.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων TGA και DSC	159
5.2.3 Πειραματικά δεδομένα ATR-FTIR	162
5.2.4 Μετρήσεις απορρόφησης UV-Vis	165
5.2.5 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων των πηκτωμάτων δημήτριας από τα αντίστροφα μικύλια Triton-X και Ce(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	167
5.3 Χαρακτηρισμός στερεών CeO <sub>2</sub> με χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton-X	168
5.3.1 Μελέτη πορώδους των στερεών δημήτριας στη θερμοκρασία καύσης της μήτρας	169
5.3.2 Σύνοψη αποτελεσμάτων πορώδους των στερεών δημήτριας στη θερμοκρασία καύσης της μήτρας	172
5.3.3 Μετρήσεις XRD των σωματιδίων CeO <sub>2</sub> από την πύρωση των πηκτωμάτων στη θερμοκρασία αποσάθρωσης της μήτρας	173
5.3.4 Σύνοψη των μετρήσεων XRD των σωματιδίων CeO <sub>2</sub> από την πύρωση των πηκτωμάτων στη θερμοκρασία αποσάθρωσης της μήτρας	175
5.3.5 Αποτελέσματα DRUV-Vis των πυρωμένων δειγμάτων στους 300-350 °C	176
5.3.6 Εξέταση της υφής των πυρωμένων δειγμάτων στους 300-350 °C με την τεχνική SEM	177
5.3.7 Επίδραση του διαφορετικού μήκους της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του Triton-X στο πορώδες των υλικών CeO <sub>2</sub> στους 400, 500 & 600 °C	178
5.3.8 Επίδραση του μεταβαλλόμενου μεγέθους του Triton-X στην κρυσταλλικότητα των σωματιδίων CeO <sub>2</sub> στους 400, 500 & 600 °C	182
5.3.9 Επίδραση της απευθείας πύρωσης των πηκτωμάτων στους 400, 500 και 600 °C στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων της δημήτριας	185
5.3.10 Επίδραση της απευθείας πύρωσης των πηκτωμάτων στους 400, 500 και 600 °C στα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων CeO <sub>2</sub>	188
5.3.11 Μετρήσεις DRUV-Vis στα στερεά CeO <sub>2</sub> από τη σταδιακή και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων στους 400, 500 και 600 °C	191

5.3.12	Εικόνες SEM των υλικών CeO <sub>2</sub> από τη σταδιακή και απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων στους 400, 500 και 600 °C	193
5.3.13	Επίδραση των συνθετικών παραμέτρων και του τρόπου πύρωσης του ηηκτώματος από το TrX-100 στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών CeO <sub>2</sub>	194
5.3.14	Μετρήσεις FTIR των στερεών CeO <sub>2</sub>	196
5.3.15	Επίδραση της διεργασίας εκχύλισης των ηηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων δημήτριας	199
5.3.16	Σύνοψη των αποτελεσμάτων της επίδρασης της εκχύλισης των ηηκτωμάτων στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των υλικών τετρασθενούς δημήτριας	202
5.4	Μηχανισμός σχηματισμού σωματιδίων CeO <sub>2</sub> μέσω των αντίστροφων μυκλίων	202
5.5	Παρασκευή στερεών CeO <sub>2</sub> χωρίς χρήση μήτρας σε υδατική και μη φάση	204
5.5.1	Σύγκριση των επιφανειακών ιδιοτήτων των στερεών μέσω διαλυτοθερμικής μεθόδου με και χωρίς τη χρήση ξηρού οξικού οξέος	204
5.5.2	Επίδραση της πορείας σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης στο πορώδες των δειγμάτων CeO <sub>2</sub>	206
5.5.3	Εξέταση των χαρακτηριστικών κρυσταλλικού πλέγματος των σωματιδίων CeO <sub>2</sub> βάσει της πορείας σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης	209
5.5.4	Μελέτες SEM της μορφολογίας των στερεών CeO <sub>2</sub>	211
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΤΕΡΕΑ ΔΗΜΗΤΡΙΑΣ(III) - ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ</b>		213
6.0	Εισαγωγή	213
6.1	Χαρακτηρισμός της παρασκευασθείσας πρόδρομης ένωσης Ce(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> με <sup>1</sup> H- και <sup>13</sup> C-NMR και ATR-FTIR	214
6.1.1	Μελέτη του πρόδρομου άλατος Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (XRD και FTIR)	218
6.2	Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ηηκτωμάτων CeO <sub>2</sub> * μέσω των αντίστροφων μυκλίων Triton-X	221
6.2.1	Μετρήσεις XRD	221
6.2.2	Αποτελέσματα TGA & DSC	223
6.2.3	Πειραματικά δεδομένα ATR-FTIR	227
6.2.4	Μετρήσεις φασματοσκοπίας απορρόφησης UV-Vis	229
6.2.5	Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων των ηηκτωμάτων CeO <sub>2</sub> * από αντίστροφα μυκλία Triton-X και Ce(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	231
6.3	Μελέτη των στερεών CeO <sub>2</sub> * από τα αντίστροφα μυκλία Triton-X και Ce(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	232
6.3.1	Μελέτη πορώδους των δειγμάτων CeO <sub>2</sub> * στη θερμοκρασία καύσης της μήτρας	232
6.3.2	Μετρήσεις XRD των σωματιδίων CeO <sub>2</sub> * από την πύρωση των ηηκτωμάτων στη θερμοκρασία αποσάθρωσης της μήτρας	235
6.3.3	Σύνοψη αποτελεσμάτων πορώδους και XRD των στερεών CeO <sub>2</sub> * στη θερμοκρασία καύσης της μήτρας	237
6.3.4	Μετρήσεις DRUV-Vis των πυρωμένων υλικών στους 400 °C	238
6.3.5	Εξέταση της υφής των πυρωμένων δειγμάτων στους 400 °C με την τεχνική SEM	239
6.3.6	Επίδραση του διαφορετικού μήκους της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του Triton-X στο πορώδες των στερεών CeO <sub>2</sub> * στους 500 & 600 °C	240
6.3.7	Επίδραση του μεταβαλλόμενου μεγέθους του Triton-X στα χαρακτηριστικά XRD των σωματιδίων CeO <sub>2</sub> * στους 500 και 600 °C	243

6.3.8 Σύνοψη των μετρήσεων ισοθερμικής προσρόφησης και XRD των δειγμάτων $\text{CeO}_2^*$ από την πύρωση των ηηκτωμάτων στους 400, 500 και 600 °C	245
6.3.9 Μετρήσεις FTIR των στερεών $\text{CeO}_2^*$	246
6.3.10 Αποτελέσματα DRUV-Vis των υλικών $\text{CeO}_2^*$ στις υπό μελέτη θερμοκρασίες πύρωσης	248
6.3.11 Εικόνες SEM των δειγμάτων $\text{CeO}_2^*$ από την πύρωση των ηηκτωμάτων στους 600 °C	249
6.3.12 Μελέτη των χαρακτηριστικών ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών $\text{CeO}_2^*$ στους 600 °C με σταδιακή πύρωση	250
6.3.13 Επίδραση της διεργασίας εκχύλισης των ηηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο στις επιφανειακές παραμέτρους των στερεών από τρισθενή δημήτρια	253
6.4 Μηχανισμός σχηματισμού σωματιδίων $\text{CeO}_2^*$ μέσω των αντίστροφων μικυλίων	256
6.5 Σύγκριση των χαρακτηριστικών υφής των δειγμάτων οξειδίων του Ce(IV) και Ce(III) από τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton-X	256
6.6 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων $\text{CeO}_2$ και $\text{CeO}_2^*$ με βιβλιογραφικά δεδομένα	263
6.7 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων $\text{TiO}_2$ , $\text{CeO}_2$ και $\text{CeO}_2^*$	265
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ U(VI) ΣΕ ΤΙΤΑΝΙΑ ΚΑΙ ΔΗΜΗΤΡΙΑ</b>	267
7.0 Εισαγωγή	267
7.1 Επίδραση των χαρακτηριστικών υφής στην προσρόφηση U(VI) από $\text{TiO}_2$	267
7.2 Επίδραση των επιφανειακών ιδιοτήτων των στερεών $\text{CeO}_2$ στην προσρόφηση U(VI)	276
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	282
<b>ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ</b>	285
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	286



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

**Σχήμα 2.1:** Δομές επιλεγμένων επιφανειοδραστικών μορίων (Khadzhiev et al., 2013).

**Σχήμα 2.2:** Υποθετικές περιοχές φάσεων των συστημάτων μικρογαλακτώματος (Malik et al., 2012).

**Σχήμα 2.3:** Σχηματική παράσταση της διαδικασίας ανταλλαγής σταγονιδίων ME δείχνοντας τους προτεινόμενους μηχανισμούς καναλιών νερού και συγχώνευσης σταγονιδίων υπό δύο περιοριστικές συνθήκες: (a) η διαδικασία ανταλλαγής γρηγορότερη από την ταχύτητα αντίδρασης, ενώ (b) η ταχύτητα αντίδρασης πιο γρήγορη από τη διαδικασία ανταλλαγής (Bumajdad et al., 2009).

**Σχήμα 2.4:** Σχηματική παράσταση της μεθόδου μονού ME που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση νανοσωματιδίων (αριστερά), σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου διπλού ME που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση νανοσωματιδίων (δεξιά) (Bumajdad et al., 2009).

**Σχήμα 2.5:** Αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα ανόργανα είδη και τις πολικές ομάδες των επιφανειοδραστικών σε συμφωνία με τα πιθανά συνθετικά μονοπάτια σε όξινες, βασικές και ουδέτερες συνθήκες. Ηλεκτροστατικές:  $S^+T$ ,  $S^+XT^+$ ,  $SM^+T$ ,  $ST^+$ , δια μέσου των δεσμών υδρογόνου:  $S^0T^0/N^0T^0$ ,  $S^0(XI)^0$  (Hoffmann et al., 2006).

**Σχήμα 2.6:** Επιφανειοδραστικό μόριο Triton X με n αριθμό επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων (Jaiswal et al., 2016).

**Σχήμα 2.7:** Σχηματική απεικόνιση ποικίλων μηχανισμών της ρόφησης ενός ιόντος στη διεπιφάνεια γεώσφαιρας και νερού: (a) προσρόφηση ιόντος μέσω σχηματισμού συμπλόκου εξωτερικής σφαίρας, (b) απώλεια μορίων νερού ενυδάτωσης και σχηματισμού συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας, (c) διάχυση και ισομορφική υποκατάσταση εντός της δομής ορυκτού, (d) γρήγορη πλευρική διάχυση και σχηματισμός επιφάνειας πολυμερών ή (e) προσρόφηση σε προεξοχή (η οποία μεγιστοποιεί τον αριθμό των δεσμών του ατόμου), (f) κατά την ανάπτυξη των σωματιδίων, τα επιφανειακά πολυμερή καταλήγουν να ενσωματώνονται στη δομή και τέλος (g) το προσροφημένο ιόν δύναται να διαχυθεί πίσω στο διάλυμα, είτε ως αποτέλεσμα της δυναμικής ισορροπίας είτε ως προϊόν των επιφανειακών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (Sparks, 2005).

**Σχήμα 4.1.1:** Περιθλασογράμματα ακτίνων X των παραχθέντων ηηκτωμάτων τιτάνιας με τα τρία διαφορετικά τασιενεργά: TrX-100, TrX-114 και TrX-45.

**Σχήμα 4.1.2:** Φάσματα ATR-FTIR των παραχθέντων ηηκτωμάτων τιτάνιας με τα τρία διαφορετικά επιφανειοδραστικά: TrX-100, TrX-114 και TrX-45.

**Σχήμα 4.1.3:** Φάσματα UV-Vis για τα παραχθέντα ηηκτώματα του  $TiO_2$  από τα τρία διαφορετικά ηλεκτρικώς ουδέτερα επιφανειοδραστικά.

**Σχήμα 4.1.4:** Θερμογραφήματα (αριστερά) TGA και (δεξιά) DSC για τα παρασκευασθέντα ηηκτώματα του  $TiO_2$  με χρήση των τριών διαφορετικής ανθρακικής αλυσίδας μη ιονικών τασιενεργών.

**Σχήμα 4.1.5:** Φωτογραφίες των παρασκευασθέντων ηηκτωμάτων μέσω της χρήσης των εξής τασιενεργών: (α) Triton X-100, (β) Triton X-114 και (γ) Triton X-45.

**Σχήμα 4.1.6:** Συσχέτιση του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής ουράς των τασιενεργών (X) με τη γωνία  $2\theta$ , την ενδο-ατομική απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων ( $d_{Bragg}$ ) και το μέγεθος του κρυσταλλίτη ( $L_{XRD}$ ) των σωματιδίων τιτάνιας στα ηηκτώματα.

**Σχήμα 4.1.7:** Συσχέτιση του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής ουράς των αμφιφίλων (X) με το μήκος κύματος των μεγίστων των κορυφών, το ενεργειακό διάκενο και το μέγεθος του κρυσταλλίτη των στερεών  $TiO_2$  στο εσωτερικό των αντίστροφων μικυλίων.

**Σχήμα 4.2.1:** Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  των στερεών τιτάνιας που λήφθηκαν από την πύρωση των ηηκτωμάτων μέσω των τασιενεργών Triton X-100, 114 και 45 στους  $400^\circ C$  για 2 ώρες.

**Σχήμα 4.2.2:** Κατανομές μεγέθους πόρων για τα ηηκτώματα που πυρώθηκαν στους  $400^\circ C$  για 2 ώρες με τη χρήση των επιφανειοδραστικών Triton X-100, 114 και 45.

**Σχήμα 4.2.3:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου και κατανομές μεγέθους πόρων για τα προπυρωμένα στερεά  $TiO_2$ , που παρασκευάστηκαν με χρήση των τριών διαφορετικών αμφιφίλων και πυρώθηκαν περαιτέρω στους  $500^\circ C$  για 2 h.

**Σχήμα 4.2.4:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου και κατανομές μεγέθους πόρων για τα προπυρωμένα στερεά  $TiO_2$ , που πυρώθηκαν περαιτέρω στους  $600^\circ C$  για 2 h, για τα τρία διαφορετικά τασιενεργά.

**Σχήμα 4.2.5:** Γραφήματα ειδικής επιφάνειας, ειδικού όγκου πόρων και της κατανομής μεγέθους πόρων βάσει της μεθόδου DFT συναρτήσει του αριθμού των επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυμάδων, X, των πυρωμένων στερεών τιτάνιας στους  $400^\circ C$  για 2 ώρες, για τα τρία διαφορετικής πολικής αλυσίδας επιφανειοδραστικά.

**Σχήμα 4.2.6:** Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στο πορώδες των πυρωμένων στερεών οξειδίου του τιτανίου προερχόμενα από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων.

**Σχήμα 4.2.7:** Περιθλασογράμματα XRD των στερεών τιτάνιας που λήφθηκαν από την πύρωση των ηηκτωμάτων για τα επιφανειοδραστικά Triton X-100, 114 και 45 στους  $400^\circ C$  για 2 ώρες.

**Σχήμα 4.2.8:** Περιθλασογράμματα XRD των υλικών  $TiO_2$  που άρθηκαν από την πύρωση στους  $500^\circ C$  για 2 ώρες των προπυρωμένων στους  $400^\circ C$  στερεών για τα τασιενεργά Triton X-100, 114 και 45.

**Σχήμα 4.2.9:** Περιθλασογράμματα ακτίνων X σωματιδίων  $TiO_2$  που πυρώθηκαν στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 ώρες από προπυρωμένα στερεά στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , για τα τρία διαφορετικά αμφίφιλα.

**Σχήμα 4.2.10:** Φάσματα FTIR των δειγμάτων τιτάνιας από την πύρωση των τριών διαφορετικών πηκτωμάτων στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 ώρες.

**Σχήμα 4.2.11:** Φάσματα FTIR των στερεών τιτάνιας που προέρχονται από την πύρωση στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h των προπυρωμένων στερεών, για τα τρία διαφορετικά τασιενεργά.

**Σχήμα 4.2.12:** Φάσματα FTIR των σωματιδίων  $TiO_2$  που προέρχονται από την πύρωση των προπυρωμένων στερεών στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h, για τα τρία διαφορετικά επιφανειοδραστικά.

**Σχήμα 4.2.13:** Η ειδική επιφάνεια BET και το κρυσταλλικό μέγεθος σωματιδίων τιτάνιας συναρτήσει της θερμοκρασίας πύρωσης των στερεών για τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων.

**Σχήμα 4.2.13.1:** Εικόνες SEM των στερεών  $TiO_2$  από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων: (A και Δ) Triton X-100, (B και E) Triton X-114 και (Γ και Ζ) Triton X-45 πυρωμένων στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2h και σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

**Σχήμα 4.2.13.2:** Εικόνα SEM υλικού τιτάνιας από το πηκτώμα του ενδιάμεσου Triton X-114 με σταδιακή και αργή πύρωση για μία ώρα στους  $350\text{ }^\circ\text{C}$  και κατόπιν για 3 ώρες στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Σχήμα 4.2.14:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των προπυρωμένων στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  στερεών που πυρώθηκαν περαιτέρω σε ψηλότερες θερμοκρασίες, (αριστερά)  $700\text{ }^\circ\text{C}$  και (δεξιά)  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , για τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων.

**Σχήμα 4.2.15:** Υπέρυθρα φάσματα των προπυρωμένων στερεών τιτάνιας που πυρώθηκαν περαιτέρω στους  $700\text{ }^\circ\text{C}$  για δύο ώρες, για τα επιφανειοδραστικά Triton X-100, 114 και 45.

**Σχήμα 4.2.16:** Υπέρυθρα φάσματα των προπυρωμένων στερεών  $TiO_2$  που πυρώθηκαν περαιτέρω στους  $800\text{ }^\circ\text{C}$  για δύο ώρες, για τα αμφίφιλα Triton X-100, 114 και 45.

**Σχήμα 4.2.17:** Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στο κρυσταλλικό μέγεθος, στο FWHM και στην ενδο-ατομική απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων των στερεών τιτάνιας από τα Triton X-100, 114 και 45.

**Σχήμα 4.2.17.1:** (A) Φάσματα DRUV-Vis στερεάς κατάστασης των στερεών  $TiO_2$  από το Triton X-45 πυρωμένων σε διάφορες θερμοκρασίες και (B) επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στο ενεργειακό χάσμα των δειγμάτων τιτάνιας από τα Triton X-100, 114 και 45.

**Σχήμα 4.2.17.2:** Εικόνες SEM των στερεών τιτάνιας από τα αντίστροφα μικύλια (A) TrX-114 και (B) TrX-45 πυρωμένων στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h και (Γ) και (Δ) TrX-100 πυρωμένων στους  $800\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h σε δύο μεγεθύνσεις 1 και 7 kx, αντίστοιχα.

**Σχήμα 4.2.18:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  των στερεών τιτάνιας που λήφθηκαν από την πύρωση των πηκτωμάτων μέσω των τασιενεργών Triton X-100, 114 και 45 στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 ώρες με και χωρίς την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο.

**Σχήμα 4.2.19:** Κατανομές μεγέθους πόρων DFT για τα πηκτώματα που πυρώθηκαν στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 ώρες με τη χρήση των τριών επιφανειοδραστικών με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο.

**Σχήμα 4.2.20:** Περιθλασιγράμματα XRD των στερεών τιτάνιας που λήφθηκαν από την πύρωση των τριών πηκτωμάτων στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 ώρες με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο.

**Σχήμα 4.2.21:** Γραφήματα ειδικής επιφάνειας, ειδικού όγκου και κατανομής μεγέθους πόρων DFT, κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους XRD και ενδο-ατομικής απόστασης μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων των στερεών τιτάνιας που προέκυψαν πριν (Tr100, Tr114 & Tr45) και μετά (TC100, TC114 & TC45) την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο και επακόλουθη πύρωση των πηκτωμάτων στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h.

**Σχήμα 4.2.21.1:** Φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των στερεών  $TiO_2$  πυρωμένων στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h πριν και μετά την εκχύλιση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μήκους Triton-X.

**Σχήμα 4.2.21.2:** Εικόνες SEM των δειγμάτων τιτάνιας (A) από το Triton X-100 πυρωμένο στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h χωρίς την εκχύλιση του πηκτώματος με κυκλοεξάνιο, (B) από το Triton X-100 πυρωμένο στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h μετά από την εκχύλιση του πηκτώματος με κυκλοεξάνιο και (Γ) από το Triton X-114 πυρωμένο στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h μετά από την εκχύλιση του πηκτώματος με κυκλοεξάνιο σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.

**Σχήμα 4.2.22:** Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στο πορώδες των στερεών οξειδίου του τιτανίου που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο: (πάνω) ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου και (κάτω) αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων.

**Σχήμα 4.2.23:** Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων τιτάνιας βάσει των μετρήσεων XRD για το κάθε σύστημα αντίστροφων μικυλίων χωριστά.

**Σχήμα 4.2.24:** Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά χαρακτηριστικά των υλικών  $TiO_2$  όπως φαίνονται στα υπέρυθρα φάσματα FTIR για το κάθε σύστημα αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων χωριστά.

**Σχήμα 4.2.25:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου των στερεών τιτάνιας που παρασκευάστηκαν από την πύρωση των προπυρωμένων στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h στερεών και εκείνων από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h και οι αντίστοιχες κατανομές διαμέτρου πόρων.

**Σχήμα 4.2.26:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου των οξειδίων τιτανίου που προέκυψαν από την πύρωση των προπυρωμένων στερεών και εκείνων από την απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων στους 600 °C για 2 h και (δεξιά) οι αντίστοιχες κατανομές διαμέτρου πόρων.

**Σχήμα 4.2.27:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των στερεών τιτανίας που σχηματίστηκαν από την πύρωση των προπυρωμένων στους 400 °C για 2 h υλικών και εκείνων από την απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων στους 500 °C για 2 h.

**Σχήμα 4.2.28:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των στερεών οξειδίου του τιτανίου από την πύρωση των προπυρωμένων στερεών και των στερεών που λήφθηκαν από την απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων στους 600 °C για 2 h.

**Σχήμα 4.2.29:** Συσχέτιση του πορώδους ( $SrA$ ,  $V_{sp}$  και  $d_{BJH}$ ) και των χαρακτηριστικών XRD ( $L_{XRD}$  και  $d_{Bragg}$ ) των στερεών τιτανίας που προέκυψαν από την απευθείας και τη σταδιακή πύρωση των τριών διαφορετικών ηηκτωμάτων στους 500 και 600 °C για 2 h.

**Σχήμα 4.2.29.1:** Εικόνες SEM των στερεών τιτανίας από (Α) τη σταδιακή και (Β) απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων TrX-100 και (Γ) από τη σταδιακή και (Δ) απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων TrX-114 στους 600 °C για δύο ώρες.

**Σχήμα 4.2.30:** Επίδραση του τρόπου σύνθεσης στο πορώδες (αριστερά) και στην κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) των οξειδίων του τιτανίου για τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια: α) όταν το δείγμα που προέρχεται από την πύρωση κανονικού ηηκτώματος (χωρίς καμιά επεξεργασία) στους 400 °C για 2 h και πυρώνεται περαιτέρω στους 500 °C για 2 h (500 °C), β) στην περίπτωση που το ηηκτώμα (χωρίς καμιά επεξεργασία) πυρώνεται απευθείας στους 500 °C για 2 h (gel 500 °C) και γ) όταν μέρος του ηηκτώματος που έχει υποστεί την επεξεργασία της εκχύλισης με κυκλοεξάνιο πυρωθεί στους 400 °C για 2 h και στη συνέχεια το στερεό που προκύπτει πυρώνεται περαιτέρω στους 500 °C για 2 h (cyc 500 °C).

**Σχήμα 4.2.31:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των υλικών τιτανίας που παρασκευάστηκαν με τους εξής τρεις τρόπους: α) το δείγμα που προέρχεται από την πύρωση κανονικού ηηκτώματος (χωρίς καμιά επεξεργασία) στους 400 °C για 2 h πυρώνεται περαιτέρω στους 500 και 600 °C για 2 h (500 & 600 °C), β) το ηηκτώμα (χωρίς καμιά επεξεργασία) πυρώνεται απευθείας στους 500 και 600 °C για 2 h (gel 500 °C & gel 600 °C) και γ) μέρος του ηηκτώματος που έχει υποστεί την επεξεργασία της εκχύλισης με κυκλοεξάνιο πυρώνεται στους 400 °C για 2 h και στη συνέχεια το στερεό που προκύπτει πυρώνεται περαιτέρω στους 500 και 600 °C για 2 h (cyc(1ohexane) 500 °C & cyc(1ohexane) 600 °C), αντίστοιχα.

**Σχήμα 4.3.1:** Απεικόνιση ενός τυπικού αντίστροφου μικυλίου των τασιενεργών μορίων Triton X-45. Οι πολικές ουρές κατευθύνονται προς τα μέσα αλληλεπιδρώντας με την υδατική φάση και οι μη-πολικές κεφαλές κατευθύνονται προς τα έξω εγγιζοντας την οργανική φάση.

**Σχήμα 4.3.2:** Σχηματική παράσταση αντίστροφου μικυλίου που σχηματίζουν τα αμφίφιλα μόρια με τη μικρότερη πολική αλυσίδα Triton X-45. Εδώ, οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις είναι ελάχιστες.

**Σχήμα 4.3.3:** Σχηματική περιγραφή των αλληλεπιδράσεων των δεσμών υδρογόνου που επισυμβαίνουν μεταξύ των ανόργανων πρόδρομων ειδών της τιτανίας, των μορίων του νερού (μπλε τριγωνάκια) και των πολικών αλυσίδων των επιφανειοδραστικών Triton X-100, 114 και 45.

**Σχήμα 4.3.4:** Σχηματική παράσταση της απλής μεθόδου (single-method) σύνθεσης αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων. Πρώτα δημιουργείται ένα σύστημα αντίστροφων μικυλίων και στη συνέχεια προστίθεται σε αυτό το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης.

**Σχήμα 4.3.5:** Σχηματική παράσταση των ιδιαίτερων αλληλεπιδράσεων (μεγαλύτερη διείσδυση και σε μεγαλύτερο βαθμό) των πολικών αλυσίδων του μεσαίου επιφανειοδραστικού Triton X-114 με τα ανόργανα πρόδρομα είδη τιτανίας εξαιτίας των ευνοϊκών συνθηκών που παρέχει το κατάλληλο αυτό μήκος αλυσίδας.

**Σχήματα 4.4.1:** Θερμογραφήματα TGA και **4.4.2:** DSC για τα ξηραμένα δείγματα τιτανίας από τις δύο μεθόδους χωρίς τη χρήση μήτρας σε υδατική (pH 2) και μη-υδατική φάση (διαλυτοθερμική μέθοδος με βενζυλική αλκοόλη και ξηρό οξικό οξύ).

**Σχήμα 4.4.3:** Ισόθερμοι προσρόφησης και κατανομές μεγέθους πόρων των στερεών  $TiO_2$  από την ξήρανση στους 100 °C για 24 h των στερεών τιτανίας μέσω της υδρόλυσης, των πυρωμένων στερεών στους 400 °C για 2 h και των στερεών διαλυτοθερμικής σύνθεσης μετά από πύρωση στους 400 °C.

**Σχήμα 4.4.4:** Ισόθερμοι προσρόφησης  $N_2$  των στερεών  $TiO_2$  πυρωμένων στους 400 °C που παράχθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων (με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο) και των στερεών της υδρόλυσης σε υδατικό σύστημα πριν και μετά την πύρωση στους 400 °C και των στερεών της διαλυτοθερμικής σύνθεσης μετά από πύρωση στους 400 °C.

**Σχήμα 4.4.5:** Κατανομές διαμέτρου πόρων των στερεών  $TiO_2$  που παράχθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων (με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο) και των στερεών της υδρόλυσης σε υδατικό σύστημα πριν και μετά την πύρωση στους 400 °C και των στερεών της διαλυτοθερμικής σύνθεσης μετά από πύρωση στους 400 °C.

**Σχήμα 4.4.6:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των δειγμάτων  $TiO_2$  πυρωμένων στους 400 °C για 2 h μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων, των πυρωμένων σωματιδίων στους 400 °C για 2 h των κολλοειδών

υδατικών συστημάτων σε pH 2 και των στερεών της διαλυτοθερμικής σύνθεσης που πυρώθηκαν στους 400 °C για 2 h.

**Σχήμα 4.4.7:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των δειγμάτων TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 400 °C για 2 h από τα τρία διαφορετικά πηκτώματα μετά από εκχύλιση με κυκλοεξάνιο, των πυρωμένων σωματιδίων στους 400 °C των κολλοειδών υδατικών συστημάτων και των στερεών της διαλυτοθερμικής σύνθεσης μετά από πύρωση στους 400 °C.

**Σχήμα 4.4.8:** Υπέρυθρα φάσματα των δειγμάτων TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 400 °C για 2 h από τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

**Σχήμα 4.4.9:** Ισόθερμοι προσρόφησης και κατανομές διαμέτρου πόρων των στερεών TiO<sub>2</sub> από τα κολλοειδή συστήματα σε όξινες συνθήκες με τους δύο τρόπους πύρωσης: α) απευθείας πύρωση του ξηραμένου στους 500 °C για 2 h και β) σταδιακή πύρωση του προπυρωμένου στους 400 °C για 2 h υλικού στους 500 °C για 2 h.

**Σχήμα 4.4.10:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης N<sub>2</sub> και αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων των στερεών TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 500 °C για 2 h, που παράχθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων, των υδατικών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

**Σχήμα 4.4.11:** Διαγράμματα XRD των σωματιδίων TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 500 °C για 2 h που παράχθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων, των υδατικών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

**Σχήμα 4.4.12:** Υπέρυθρα φάσματα FTIR των υλικών TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 500 °C για 2 h μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων, των υδατικών κολλοειδών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

**Σχήμα 4.4.13:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης N<sub>2</sub> και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων των στερεών TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 600 °C για 2 h που συντέθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων, των υδατικών κολλοειδών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής μεθόδου.

**Σχήμα 4.4.14:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των δειγμάτων TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 600 °C για 2 h που παρασκευάστηκαν μέσω των τριών διαφορετικών τασιενεργών, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε pH 2 και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

**Σχήμα 4.4.15:** Υπέρυθρα φάσματα FTIR των στερεών TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 600 °C για 2 h που σχηματίστηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αμφιφίλων, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε pH 2 και της διαλυτοθερμικής διαδικασίας.

**Σχήμα 4.4.16:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των στερεών TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 700 °C για 2 h που παρασκευάστηκαν μέσω των τριών διαφορετικών επιφανειοδραστικών, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε pH 2 και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

**Σχήμα 4.4.17:** Υπέρυθρα φάσματα των υλικών TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 700 °C για 2 h που παρασκευάστηκαν μέσω της χρήσης μήτρας Triton X, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

**Σχήμα 4.4.18:** Γραφήματα συσχέτισης και σύγκρισης του πορώδους (SpA, V<sub>sp</sub> και d<sub>DFT</sub>) και των χαρακτηριστικών XRD (L<sub>XRD</sub> και d<sub>Bragg</sub>) των στερεών TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 400 °C για 2 h που παρασκευάστηκαν μέσω των τριών διαφορετικών τασιενεργών, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε pH 2 και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

**Σχήμα 4.4.19:** Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στο πορώδες (SpA, V<sub>sp</sub> και d<sub>DFT</sub>) και στα χαρακτηριστικά XRD (L<sub>XRD</sub> και d<sub>Bragg</sub>) των δειγμάτων TiO<sub>2</sub> που παράχθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών επιφανειοδραστικών, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

**Σχήμα 4.4.20:** Φάσματα DRUV-Vis στερεάς κατάστασης και συγκριτικό γράφημα της συσχέτισης του ενεργειακού διάκενου με τη θερμοκρασία πύρωσης όλων των υπό μελέτη δειγμάτων TiO<sub>2</sub> (με και χωρίς τη χρήση μήτρας) αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης.

**Σχήμα 4.4.21:** Εικόνες SEM για τα στερεά τιτάνια από υδατικά κολλοειδή πυρωμένα στους 100 °C για 24 h (A), στους 400 °C (B) και στους 600 °C για 2 h (Γ) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

**Σχήμα 4.4.22:** Φωτογραφίες SEM για τα υλικά TiO<sub>2</sub> από τη διαλυτοθερμική μέθοδο πυρωμένα στους 400 °C στις μεγεθύνσεις 500 x (A) και 1.5 kx (B), στους 600 °C (Γ) και στους 700 °C για 2 h (Δ) σε μεγέθυνση των 500 x.

**Σχήμα 4.6.1:** Πιθανό μονοπάτι του μηχανισμού της αντίδρασης που οδηγεί στο σχηματισμό των πυρήνων σε νανομέγεθος τιτάνια στη δομή του ανατάση μέσω των αντιδράσεων olation & oxolation/alkoxolation.

**Σχήμα 4.7.1:** Φάσματα Raman και τα αντίστοιχα περιθλασιγράμματα ακτίνων X δειγμάτων τιτάνια από όλες τις υπό μελέτη συνθέσεις με και χωρίς χρήση μήτρας με διαφορετικό ποσοστό ανατάση σε διάφορες θερμοκρασίες.

**Σχήμα 4.7.2:** Γράφημα επίδρασης του ποσοστού ανατάση στο ενεργειακό χάσμα των υπό μελέτη δειγμάτων τιτάνιας.

**Σχήμα 5.1.1:** Φάσματα <sup>1</sup>H- (αριστερά) και <sup>13</sup>C-NMR (δεξιά) του διαλύματος της παρασκευασθείσας μεταλλο-οργανικής ένωσης ισοπροποξειδίου του δημητρίου(IV).

**Σχήμα 5.1.2:** Υπέρυθρο φάσμα της μεταλλο-οργανικής ένωσης ισοπροποξειδίου του δημητρίου(IV) στο εύρος 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>.

**Σχήμα 5.1.3:** Περιθλασιγράμματα του άλατος NaNO<sub>3</sub>.

**Σχήμα 5.1.4:** Φάσμα FTIR του ξηραμένου λευκού ιζήματος νιτρικού νατρίου.

**Σχήμα 5.1.5:** Γραφήματα XRD του κρυσταλλικού άλατος (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> πριν και μετά την ξήρανση υπό κενό στους 130 °C για 72 ώρες.

**Σχήμα 5.1.6:** Υπέρυθρα φάσματα του νιτρικού αμμωνιακού δημητρίου πριν και μετά την ξήρανση υπό κενό στους 130 °C για 72 h.

**Σχήμα 5.2.1:** Περιθλασογράμματα ακτίνων X των πηκτωμάτων CeO<sub>2</sub> από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων Triton-X.

**Σχήμα 5.2.2:** Θερμογραφήματα (αριστερά) TGA και (δεξιά) DSC για τα πηκτώματα CeO<sub>2</sub> των τριών αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων Triton X-100, 114 και 45.

**Σχήμα 5.2.3:** Υπέρυθρα φάσματα ATR-FTIR των πηκτωμάτων δημητρίου που παρασκευάστηκαν με τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 με την πρόδρομη ένωση Ce(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>.

**Σχήμα 5.2.4:** Φάσματα UV-Vis για τα παραχθέντα πηκτώματα του CeO<sub>2</sub> από τα τρία διαφορετικά ηλεκτρικώς ουδέτερα επιφανειοδραστικά.

**Σχήμα 5.2.5:** Φωτογραφίες (α) των παρασκευασθέντων πηκτωμάτων CeO<sub>2</sub> μέσω της χρήσης των τασιενεργών: Triton X-100, Triton X-114 & Triton X-45 και (β) του πηκτώματος όπου η υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης έγινε έξω από τα αντίστροφα μικύλια, πριν την εισδοχή της στους πυρήνες.

**Σχήμα 5.2.6:** Συσχέτιση του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής ουράς των τασιενεργών (X) με τη γωνία 2θ, την ενδο-ατομική απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων ( $d_{\text{Bragg}}$ ) και το μέγεθος του κρυσταλλίτη ( $L_{\text{XRD}}$ ) των σωματιδίων δημητρίου στα πηκτώματα.

**Σχήμα 5.2.7:** Συσχέτιση του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής ουράς των αμφιφίλων (X) με το μήκος κύματος των μεγίστων των κορυφών, το ενεργειακό διάκενο και το μέγεθος του κρυσταλλίτη των στερεών CeO<sub>2</sub> στο εσωτερικό των αντίστροφων μικυλίων.

**Σχήμα 5.3.1:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης N<sub>2</sub> για τα πηκτώματα από τα τρία διαφορετικού μήκους πολικής αλυσίδας επιφανειοδραστικά Triton-X του CeO<sub>2</sub> που πυρώθηκαν (αριστερά) στους 300 °C για 2 h και (δεξιά) στους 350 °C για 2 h από το μεγαλύτερο TrX-100.

**Σχήμα 5.3.2:** Κατανομές μεγέθους πόρων DFT για τα πηκτώματα από τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικρογαλακτώματα Triton-X του CeO<sub>2</sub> που πυρώθηκαν στους 300 °C για 2 h (αριστερά) και στους 350 °C για 2 h από το μεγαλύτερο TrX-100 (δεξιά).

**Σχήμα 5.3.3:** Σύγκριση του πορώδους (ειδικής επιφάνειας BET, μέσης διαμέτρου πόρων βάσει της μεθόδου BJH και του ειδικού όγκου πόρων) των στερεών δημητρίου πυρωμένων στους 300 °C για 2 h από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων Triton-X με αριθμό επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της τασιενεργής ουράς, X = 5, 8 και 10, για τις δύο περιπτώσεις της πύρωσης του πηκτώματος από το μεγαλύτερο Triton X-100 στους 300 °C και 350 °C, αντίστοιχα για 2 h.

**Σχήμα 5.3.4:** Περιθλασογράμματα των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> που προήλθαν από την πύρωση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μήκους τασιενεργά Triton-X (αριστερά) στους 300 °C για 2 ώρες και (δεξιά) από το μεγαλύτερο επιφανειοδραστικό TrX-100 στους 350 °C για 2 h.

**Σχήμα 5.3.5:** Επίδραση του διαφορετικού μήκους πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας Triton-X (X = 5, 8 & 10) στην κρυσταλλική δομή των πυρωμένων στερεών CeO<sub>2</sub> και στις αλλαγές στα χαρακτηριστικά XRD με την πύρωση του πηκτώματος από το μεγαλύτερο αμφίφιλο από τους 300 °C στους 350 °C.

**Σχήμα 5.3.5.1:** Φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των σωματιδίων του οξειδίου του δημητρίου από τη χρήση των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 πυρωμένων στους 300 °C και στους 350 °C για την περίπτωση του μεγαλύτερου Triton X-100.

**Σχήμα 5.3.5.2:** Εικόνες SEM των στερεών του CeO<sub>2</sub> από τα (A), (Γ) & (Δ) Triton X-100, 114 & 45 στους 300 °C, αντίστοιχα και (B) στους 350 °C για το δείγμα από το μεγαλύτερο Triton X-100.

**Σχήμα 5.3.6:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης N<sub>2</sub> για τα ήδη πυρωμένα στους 300 °C για 2 h δείγματα CeO<sub>2</sub> που πυρώθηκαν στους 400, 500 και 600 °C με τη χρήση των τριών διαφορετικού μήκους πολικής ουράς επιφανειοδραστικών Triton-X.

**Σχήμα 5.3.7:** Επίδραση του διαφορετικού μήκους της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του Triton-X στο πορώδες (ειδική επιφάνεια BET, μέση διάμετρος πόρων βάσει της μεθόδου BJH και ειδικός όγκος πόρων) των ήδη πυρωμένων στους 300 °C για 2 h δειγμάτων CeO<sub>2</sub> που πυρώθηκαν στους 400, 500 και 600 °C για 2 h.

**Σχήμα 5.3.8:** Κατανομές μεγέθους πόρων DFT για τα ήδη πυρωμένα στους 300 °C για 2 h στερεά CeO<sub>2</sub> που πυρώθηκαν στους 400, 500 και 600 °C με τη χρήση των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικυλίων Triton-X.

**Σχήμα 5.3.9:** Διαγράμματα XRD των προπυρωμένων στους 300 °C για 2 h δειγμάτων CeO<sub>2</sub> που πυρώθηκαν περαιτέρω στους 400, 500 και 600 °C και που λήφθηκαν με τη χρήση των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων Triton-X.

**Σχήμα 5.3.10:** Επίδραση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της ουράς Triton-X στα χαρακτηριστικά ( $L_{\text{XRD}}$ , FWHM και  $d_{\text{Bragg}}$ ) της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης.

**Σχήμα 5.3.11:** Ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου των υλικών δημητρίου που προέκυψαν από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μεγέθους Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h.

**Σχήμα 5.3.12:** Επίδραση της απευθείας και έμμεσης πύρωσης (πύρωση των προπυρωμένων στους 300 °C δειγμάτων CeO<sub>2</sub> σε ψηλότερες θερμοκρασίες πύρωσης) των ηηκτωμάτων από τα Triton-X με διαφορετικό αριθμό επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της τασιενεργής ουράς, X = 5, 8 και 10, στο πορώδες των στερεών CeO<sub>2</sub>.

**Σχήμα 5.3.13:** Κατανομές μεγέθους πόρων των στερεών δημήτριας που παράχθηκαν από την απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων από τα διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h.

**Σχήμα 5.3.14:** Περιθλασογράμματα XRD των υλικών δημήτριας που προέκυψαν από την απευθείας και έμμεση πύρωση των ηηκτωμάτων από τα διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h, αντίστοιχα.

**Σχήμα 5.3.15:** Συσχέτιση των χαρακτηριστικών μεγεθών XRD ( $L_{XRD}$  και  $d_{Bragg}$ ) με τον αριθμό επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της τασιενεργής αλυσίδας, X = 5, 8 και 10, από την έμμεση και απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων από τα Triton X-45, 114 και 100 στους 400, 500 και 600 °C για 2 h.

**Σχήμα 5.3.15.1:** Φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των στερεών CeO<sub>2</sub> από τη σταδιακή και απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων μέσω των τριών διαφορετικών αμφιφίλων Triton-X στους 400 °C για 2 h.

**Σχήμα 5.3.15.2:** Επίδραση του μήκους της πολικής τασιενεργής αλυσίδας Triton-X και του τρόπου της πύρωσης (α: σταδιακής και β: απευθείας) των ηηκτωμάτων στο ενεργειακό διάκενο των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης.

**Σχήμα 5.3.15.3:** Εικόνες SEM των στερεών CeO<sub>2</sub> από τη σταδιακή (A, B και Γ) και απευθείας (Δ, E και Z) πύρωση των ηηκτωμάτων TrX-100, TrX-114 και TrX-45 στους 400 °C για δύο ώρες.

**Σχήμα 5.3.15.4:** Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των σωματιδίων CeO<sub>2</sub> από τη (αριστερά) σταδιακή και (δεξιά) απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων TrX-100 (A και B) και TrX-45 (Γ και Δ) στους 600 °C για δύο ώρες.

**Σχήμα 5.3.16:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης N<sub>2</sub> και κατανομές μεγέθους πόρων των δειγμάτων δημήτριας που προέκυψαν από (αριστερά) τη σταδιακή και (δεξιά) απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων από τα αντίστροφα μικύλια Triton X-100 στους 300, 400, 500 και 600 °C για 2 h.

**Σχήμα 5.3.17:** Συσχέτιση της ειδικής επιφάνειας BET με τη θερμοκρασία πύρωσης των στερεών CeO<sub>2</sub> από την απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων από τα αντίστροφα μικύλια Triton X-100, 114 και 45.

**Σχήμα 5.3.18:** Υπέρυθρα φάσματα FTIR των στερεών δημήτριας που παρασκευάστηκαν με τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 και πυρώθηκαν στους 300 °C για 2 h. Για σκοπούς σύγκρισης παρατίθεται και το υπέρυθρο φάσμα του ηηκτώματος του CeO<sub>2</sub> από το Triton X-100.

**Σχήμα 5.3.19:** Υπέρυθρα φάσματα των πυρωμένων στους 300 °C στερεών CeO<sub>2</sub> από τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 που πυρώθηκαν στους 400, 500 & 600 °C για 2 h.

**Σχήμα 5.3.20:** Ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου και κατανομές μεγέθους πόρων των στερεών CeO<sub>2</sub> που προέκυψαν από την πύρωση των ηηκτωμάτων με ή χωρίς την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο από το ενδιάμεσο Triton X-114 στους 300 °C για 2 h, αντίστοιχα.

**Σχήμα 5.3.21:** Εικόνες SEM των στερεών CeO<sub>2</sub> που προέκυψαν από την πύρωση των ηηκτωμάτων με (Γ και Δ) ή χωρίς (A και B) την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο από το ενδιάμεσο Triton X-114 στους 400 °C για 2 h σε δύο μεγεθύνσεις 1 kx (αριστερά) και 7 kx (δεξιά).

**Σχήμα 5.3.22:** Συσχέτιση (A) της ειδικής επιφάνειας και (B) του κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> με τη θερμοκρασία πύρωσης.

**Σχήμα 5.4.1:** Σχηματική παράσταση πιθανών αλληλεπιδράσεων του μεγαλύτερου μήκους πολικής αλυσίδας TrX-100 με τα ανόργανα πρόδρομα ολιγομερή.

**Σχήμα 5.4.2:** Σχηματική απεικόνιση των ιδιαίτερων αλληλεπιδράσεων των πολικών αλυσίδων του μεσαίου επιφανειοδραστικού Triton X-114 με τα ανόργανα πρόδρομα είδη CeO<sub>2</sub> εξαιτίας των εννοϊκών συνθηκών που παρέχει το κατάλληλο αυτό μήκος αλυσίδας.

**Σχήμα 5.5.1:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης N<sub>2</sub> και περιθλασογράμματα ακτίνων X των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 400 °C για 2 h που παρασκευάστηκαν μέσω διαλυτοθερμικής μεθόδου σε μη υδατική φάση με χρήση βενζυλικής αλκοόλης και τετρα-ισοπροποξειδίου του δημητρίου και εκείνων που προέκυψαν από την ανάμιξη των δύο προαναφερθέντων αντιδραστηρίων με ξηρό οξικό οξύ.

**Σχήμα 5.5.2:** Συσχέτιση της ειδικής επιφάνειας και του κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους με την θερμοκρασία πύρωσης των υλικών CeO<sub>2</sub> από τις διαλυτοθερμικές μεθόδους με χρήση βενζυλικής αλκοόλης και Ce(O<sup>t</sup>Pr)<sub>4</sub> και εκείνων που προέκυψαν από την ανάμιξη των δύο προαναφερθέντων αντιδραστηρίων με ξηρό οξικό οξύ.

**Σχήμα 5.5.3:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης N<sub>2</sub> των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 300 °C και 400 °C για 2 h από τη χρήση των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικυλίων Triton-X μεταβαλλόμενου μεγέθους και μέσω των διαλυτοθερμικών μεθόδων σε υδατική και μη-υδατική φάση.

**Σχήμα 5.5.4:** Κατανομές μεγέθους πόρων DFT των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> μέσω των συνθετικών μονοπατιών χωρίς τη χρήση μήτρας στους 300 και 400 °C για 2 h.

**Σχήμα 5.5.5:** Ειδική επιφάνεια συναρτήσεως της θερμοκρασίας πύρωσης των στερεών δημήτριας από τα τρία διαφορετικά Triton-X (έμμεση και απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων) και τις συνθέσεις σε υδατική (υδατικά

κολλοειδή συστήματα σε  $pH = 2$ ) και μη-υδατική φάση (βενζυλική αλκοόλη και ξηρό οξικό οξύ σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα).

**Σχήμα 5.5.6:** Διαγράμματα XRD των πυρωμένων σωματιδίων  $CeO_2$  στους 300 και 400 °C για 2 h μέσω των πέντε διαφορετικών συνθετικών πορειών με και χωρίς χρήση μήτρας.

**Σχήμα 5.5.7:** Συγκριτικά διαγράμματα του κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους συναρτήσει της θερμοκρασίας πύρωσης των στερεών δημήτριας από τα τρία διαφορετικά Triton-X (έμμεση και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων) και τις συνθέσεις σε υδατική και μη-υδατική φάση.

**Σχήμα 5.5.8:** Εικόνες SEM των σωματιδίων  $CeO_2$  από το ξηραμένο δείγμα των υδατικών κολλοειδών συστημάτων σε  $pH = 2$  (A), των πυρωμένων στερεών από την ίδια μέθοδο (B, Γ και Δ) και των πυρωμένων υλικών από τη διαλυτοθερμική διαδικασία με χρήση βενζυλικής αλκοόλης και ξηρού οξικού οξέος στους 400 και 600 °C (E και Z) σε δύο μεγεθύνσεις των 500 x και 1.5 kx.

**Σχήμα 6.1.1:** Φάσματα  $^1H$ - (αριστερά) και  $^{13}C$ -NMR (δεξιά) της παρασκευασθείσας μεταλλο-οργανικής ένωσης ισοπροποξειδίου του δημητρίου(III).

**Σχήμα 6.1.2:** Υπέρυθρο φάσμα της μεταλλο-οργανικής ένωσης ισοπροποξειδίου του δημητρίου(III) στο εύρος 4000 - 400  $cm^{-1}$ .

**Σχήμα 6.1.3:** Περιθλασογράμματα XRD του κρυσταλλικού άλατος  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  πριν και μετά την ξήρανση υπό κενό στους 180 °C για 24 ώρες.

**Σχήμα 6.1.4:** Υπέρυθρα φάσματα του εξαένδρου νιτρικού δημητρίου πριν και μετά την ξήρανση υπό κενό στους 180 °C για 24 h.

**Σχήμα 6.2.1:** Περιθλασογράμματα ακτίνων X των πηκτωμάτων  $CeO_2^*$  από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων Triton-X.

**Σχήμα 6.2.2:** Θερμογραφήματα TGA (αριστερά) και DSC (δεξιά) για τα πηκτώματα  $CeO_2^*$  των τριών αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων Triton X-100, 114 και 45.

**Σχήμα 6.2.3:** Υπέρυθρα φάσματα ATR-FTIR των πηκτωμάτων δημήτριας που παρασκευάστηκαν με τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 και της πρόδρομης ένωσης  $Ce(O^iPr)_3$ .

**Σχήμα 6.2.4:** Φάσματα UV-Vis για τα παραχθέντα πηκτώματα του  $CeO_2^*$  από τα τρία διαφορετικά ηλεκτρικώς ουδέτερα επιφανειοδραστικά.

**Σχήμα 6.2.5:** Φωτογραφίες (α) των παρασκευασθέντων πηκτωμάτων  $CeO_2^*$  μέσω της χρήσης των τασιενεργών: Triton X-100, Triton X-114 & Triton X-45 και (β) του πηκτώματος όπου η υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης έγινε έξω από τα αντίστροφα μικύλια, πριν την εισδοχή της στους πυρήνες.

**Σχήμα 6.2.6:** Συσχέτιση του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής ουράς των τασιενεργών (X) με τη γωνία  $2\theta$ , την ενδο-ατομική απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων ( $d_{Bragg}$ ) και το μέγεθος του κρυσταλλίτη ( $L_{XRD}$ ) των σωματιδίων τρισθενούς δημήτριας στα πηκτώματα.

**Σχήμα 6.2.7:** Συνάρτηση του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής ουράς των αμφιφίλων (X) με το μήκος κύματος των μεγίστων των κορυφών, το ενεργειακό διάκενο και το μέγεθος του κρυσταλλίτη των στερεών  $CeO_2^*$  στο εσωτερικό των αντίστροφων μικυλίων.

**Σχήμα 6.3.1:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων για τα πηκτώματα από τα τρία διαφορετικού μήκους πολικής αλυσίδας επιφανειοδραστικά Triton-X του  $CeO_2^*$  που πυρώθηκαν στους 400 °C για 2 h.

**Σχήμα 6.3.2:** Περιθλασογράμματα των δειγμάτων  $CeO_2^*$  που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μήκους τασιενεργά Triton-X στους 400 °C για 2 ώρες.

**Σχήμα 6.3.3:** Σύγκριση του πορώδους (ειδικής επιφάνειας BET, μέσης διαμέτρου πόρων βάσει της μεθόδου BJH και του ειδικού όγκου πόρων) των στερεών  $CeO_2^*$  πυρωμένων στους 400 °C για 2 h από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων Triton-X με αριθμό επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της τασιενεργής ουράς, X = 5, 8 και 10.

**Σχήμα 6.3.4:** Επίδραση του διαφορετικού μήκους πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας Triton-X (X = 5, 8 και 10) στα χαρακτηριστικά XRD ( $d_{Bragg}$ , FWHM &  $L_{XRD}$ ) των πυρωμένων στερεών  $CeO_2^*$  στους 400 °C για 2 h.

**Σχήμα 6.3.4.1:** Φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των σωματιδίων του οξειδίου του δημητρίου(III) από τη χρήση των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 & 45 πυρωμένων στους 400 °C για 2 h.

**Σχήμα 6.3.4.2:** Εικόνες SEM των στερεών  $CeO_2^*$  από τα (A & Δ), (B & E) & (Γ και Z) Triton X-100, 114 και 45 στους 400 °C για 2 h, αντίστοιχα σε δύο μεγεθύνσεις των 500 x και 7000 x.

**Σχήμα 6.3.5:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  των δειγμάτων  $CeO_2^*$  από την πύρωση των πηκτωμάτων στους 500 & 600 °C για 2 h με τη χρήση των τριών διαφορετικού μήκους πολικής ουράς επιφανειοδραστικών Triton-X.

**Σχήμα 6.3.6:** Κατανομές μεγέθους πόρων DFT των στερεών  $CeO_2^*$  που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων στους 500 και 600 °C για 2 h με τη χρήση των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικυλίων Triton-X.

**Σχήμα 6.3.7:** Διαγράμματα XRD των δειγμάτων  $CeO_2^*$  από την πύρωση των πηκτωμάτων στους 500 & 600 °C για 2 h μέσω των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων Triton-X.

**Σχήμα 6.3.8:** Επίδραση του διαφορετικού μήκους της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του Triton-X στο πορώδες (ειδική επιφάνεια BET, μέση διάμετρος πόρων βάσει της μεθόδου BJH και ειδικός όγκος πόρων) των πυρωμένων δειγμάτων  $CeO_2^*$  στους 400, 500 & 600 °C για 2 h.

**Σχήμα 6.3.9:** Επίδραση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της ουράς Triton-X στα χαρακτηριστικά ( $d_{Bragg}$ , FWHM &  $L_{XRD}$ ) της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων  $CeO_2^*$  αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης.

**Σχήμα 6.3.10:** Φάσματα FTIR των στερεών δημητριάς(III) που παρασκευάστηκαν με τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 & 45 και πυρώθηκαν στους 400, 500 & 600 °C για 2 h. Για σκοπούς σύγκρισης παρατίθεται και το υπέρυθρο φάσμα του ηκτώματος του  $CeO_2^*$  από το TrX-114.

**Σχήμα 6.3.10.1:** Φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των στερεών  $CeO_2^*$  από την πύρωση των ηκτωμάτων μέσω των τριών διαφορετικών αμφιφίλων Triton-X στους 500 °C για 2 h (αριστερά) και γράφημα συσχέτισης του ενεργειακού διάκενου με τη θερμοκρασία πύρωσης για σκοπούς σύγκρισης (δεξιά).

**Σχήμα 6.3.10.2:** Εικόνες SEM των στερεών  $CeO_2^*$  από την πύρωση των ηκτωμάτων (A και Δ), (B και E) και (Γ και Z) Triton X-100, 114 και 45 στους 600 °C για 2 h, αντίστοιχα σε δύο μεγεθύνσεις των 500 x και 7000 x.

**Σχήμα 6.3.11:** Ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου των υλικών δημητριάς(III) που προέκυψαν από την απευθείας πύρωση των ηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μεγέθους Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h, αντίστοιχα.

**Σχήμα 6.3.12:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  και κατανομές μεγέθους πόρων των δειγμάτων  $CeO_2^*$  που προέκυψαν από την απευθείας και σταδιακή πύρωση των ηκτωμάτων από τα αντίστροφα μικύλια Triton X-100, 114 και 45 στους 600 °C για 2 h.

**Σχήμα 6.3.13:** Ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου και κατανομές μεγέθους πόρων των στερεών  $CeO_2^*$  που προέκυψαν από την πύρωση των ηκτωμάτων από το μεγαλύτερο Triton X-100 στους 400 °C για 2 h μετά από ή χωρίς εκχύλιση τους με κυκλοεξάνιο.

**Σχήμα 6.3.14:** Φωτογραφίες SEM των στερεών  $CeO_2^*$  που προέκυψαν από την πύρωση των ηκτωμάτων με (B και Δ) ή χωρίς (A και Γ) την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο από το μεγαλύτερο Triton X-100 στους 400 °C για 2 h, αντίστοιχα σε δύο μεγεθύνσεις 1.5 kx (πάνω) και 7 kx (κάτω).

**Σχήμα 6.5.1:** Ισόθερμοι προσρόφησης  $N_2$  των στερεών  $CeO_2$  (A) και  $CeO_2^*$  (B) από την πύρωση των αντίστοιχων ηκτωμάτων στους 400 °C για 2 h και συγκριτικό διάγραμμα (Γ) συσχέτισης της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων με τη θερμοκρασία πύρωσης.

**Σχήμα 6.5.2:** (A) Μεταβολή του κρυσταλλικού μεγέθους των δειγμάτων με τη θερμοκρασία πύρωσης και (B) φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των στερεών  $CeO_2$  και  $CeO_2^*$  από την πύρωση των αντίστοιχων ηκτωμάτων στους 400 °C για 2 h.

**Σχήμα 6.5.3:** Εικόνες SEM των στερεών  $CeO_2$  (A) &  $CeO_2^*$  (B) από την πύρωση των ηκτωμάτων TrX-100 στους 400 °C για 2 h.

**Σχήμα 6.5.4:** Φάσματα XPS (α) επισκόπησης (β) Ce 3d και (γ) O 1s για τα δείγματα οξειδίου του δημητρίου από το μεγαλύτερο τασιενεργό TrX-100 με χρήση της διαφορετικής πρόδρομης ένωσης A:  $Ce(O^iPr)_4$  και B:  $Ce(O^iPr)_3$  στους 400 °C για 2 ώρες.

**Σχήμα 6.5.5:** Φάσματα Raman για τα στερεά οξειδίου του δημητρίου από το μεγαλύτερο τασιενεργό TrX-100 με χρήση της διαφορετικής πρόδρομης ένωσης A:  $Ce(O^iPr)_4$  και B:  $Ce(O^iPr)_3$  στους 400 °C για 2 h.

**Σχήμα 7.1.1:** Εικόνες SEM των δειγμάτων  $TiO_2$  από τη διαλυτοθερμική μέθοδο (TS600) και τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X (TH600) πυρωμένων στους 600 °C.

**Σχήμα 7.1.2:** Ισόθερμοι προσρόφησης  $N_2$  των δειγμάτων  $TiO_2$  από τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X (TH) και τη διαλυτοθερμική μέθοδο (TS) πυρωμένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες και του εμπορικά διαθέσιμου δείγματος  $TiO_2$ .

**Σχήμα 7.1.3:** Εικόνες SEM των δειγμάτων  $TiO_2$  από τη διαλυτοθερμική μέθοδο (TS400 και TS600) και τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X (TH400 και TH600) πυρωμένων στους 400 °C και 600 °C.

**Σχήμα 7.1.4:** Πειραματικά δεδομένα (κουκκίδες) και προσαρμοσμένες ισόθερμοι προσρόφησης Freundlich (διακεκομμένες γραμμές) για την προσρόφηση ουρανίου από δείγματα  $TiO_2$  από τη χρήση μήτρας (TH) και τη διαλυτοθερμική μέθοδο (TS) πυρωμένα σε διαφορετικές θερμοκρασίες, καθώς επίσης και του εμπορικά διαθέσιμου δείγματος  $TiO_2$ . Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 10 ml υδατικών διαλυμάτων με 0.05 g  $TiO_2$ , για  $[U(VI)]_0$  ανάμεσα σε  $10^{-5}$  mol  $l^{-1}$  και  $5 \times 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$ , σε pH 3 και  $T = 23 \pm 2$  °C, 3 μέρες διάρκειας ισορροπίας.

**Σχήμα 7.1.5:** Σχηματική απεικόνιση πιθανών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στις επιφανειακές υδροξυλομάδες  $TiO_2$  και τα κατιόντα ουρανιίου.

**Σχήμα 7.1.6:** Γράφημα συσχέτισης του συντελεστή κατανομής ( $K_d$ ) της προσρόφησης ουρανίου από  $TiO_2$ , της ειδικής επιφάνειας BET και του ειδικού όγκου πόρων για τα δείγματα  $TiO_2$  με διαφορετικά σωματιδιακά μεγέθη.

**Σχήμα 7.1.7:** Σχηματική απεικόνιση μηχανισμού δέσμευσης των κατιόντων ουρανιίου στην εξωτερική σωματιδιακή επιφάνεια και στην εσωτερική επιφάνεια.

**Σχήμα 7.1.8:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  του δείγματος  $TiO_2$  Triton X-45 στους 400 °C για 2 h πριν και μετά την προσρόφηση ουρανίου.



**Σχήμα 7.1.9:** Καμπύλες τιτλοδότησης οξέος/βάσεως για τα δείγματα  $TiO_2$  με χρήση μήτρας Triton X-114 και από τη διαλυτοθερμική μέθοδο, στους 400 και 500 °C σε ιοντική ισχύ 0.1 M.

**Σχήμα 7.2.1:** Ισόθερμοι προσρόφησης  $N_2$  των δειγμάτων  $CeO_2$  από τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X-100. Τα δείγματα με τη σημείωση g προήλθαν από την απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων  $CeO_2$ , ενώ τα υπόλοιπα δείγματα πυρώθηκαν στις επιλεγμένες θερμοκρασίες κατόπιν προηγούμενης θερμικής κατεργασίας στους 300 °C.

**Σχήμα 7.2.2:** Εικόνες SEM των δειγμάτων  $CeO_2$  από τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X-100 και πυρωμένων στους 600 °C κατόπιν θερμικής προ-κατεργασίας και απευθείας πύρωσης («g»).

**Σχήμα 7.2.3:** Πειραματικά δεδομένα (κουκκίδες) και προσαρμοσμένες ισόθερμοι προσρόφησης Langmuir (διακεκομμένες γραμμές) για την προσρόφηση ουρανίου από δείγματα  $CeO_2$  από τη χρήση μήτρας και πυρωμένα απευθείας (με τη σημείωση g) ή κατόπιν θερμικής προ-κατεργασίας σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 10 ml υδατικών διαλυμάτων με 0.03 g  $CeO_2$ , για  $10^{-5} \text{ mol l}^{-1} < [U(VI)]_0 < 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , σε pH 3 και  $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  και 3 μέρες διάρκειας ισορροπίας.

**Σχήμα 7.2.4:** Σχηματική απεικόνιση πιθανών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στις επιφανειακές υδροξυλομάδες  $CeO_2$  και τα κατιόντα ουρανιλίου.

**Σχήμα 7.2.5:** Φάσματα FTIR των στερεών  $CeO_2$  μετά την προσρόφηση U(VI).

**Σχήμα 7.2.6:** Διάγραμμα μέγιστης προσροφητικής ικανότητας ( $q_{max}$ ) για την προσρόφηση ουρανίου από  $CeO_2$  συναρτήσει της ειδικής επιφάνειας BET των στερεών  $CeO_2$ .

**Σχήμα 7.2.7:** Καμπύλες τιτλοδότησης οξέος/βάσεως για τα δείγματα  $CeO_2$  με χρήση μήτρας Triton X-100 στους 400 και 600 °C σε ιοντική ισχύ 0.5 M και γράφημα γραμμικής συσχέτισης μεταξύ της ειδικής συγκέντρωσης των επιφανειακών υδροξυλομάδων ( $n(-OH)/(mol \text{ kg}^{-1})$ ) που προσδιορίστηκε από τις τιτλοδοτήσεις οξέος/βάσεως και της ειδικής επιφάνειας BET ( $m^2 \text{ g}^{-1}$ ) που υπολογίστηκε από την ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση  $N_2$ .

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

**Πίνακας 2.1:** Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συνθετικών μονοπατιών με και χωρίς χρήση μήτρας σε μη-υδατική φάση (Pinna and Niederberger, 2008).

**Πίνακας 2.2:** Κόριες διαφορές ανάμεσα στα γαλακτώματα και στα μικρογαλακτώματα (Khadzhiev et al., 2013).

**Πίνακας 2.3:** Χαρακτηριστικά της σειράς των τασιενεργών Triton X (Šolcová et al., 2008; Suzuki et al., 1997).

**Πίνακας 3.1:** Σύνοψη πειραματικών αποτελεσμάτων που λήφθηκαν στα πλαίσια της Δ.Δ.

**Πίνακας 4.1.1:** Δεδομένα XRD των ηηκτωμάτων τιτάνιας από τα τρία διαφορετικά τασιενεργά.

**Πίνακας 4.1.2:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα για τις κορυφές των φασμάτων ATR-FTIR των ηηκτωμάτων τιτάνιας από τα τρία διαφορετικά τασιενεργά (Gradef et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunks et al., 2005; Kluson et al., 2001; Kluson et al., 2003; Socrates, 2004; Lee et al., 2005).

**Πίνακας 4.1.3:** Δεδομένα UV-Vis των ηηκτωμάτων τιτάνιας από τα τρία διαφορετικά τασιενεργά.

**Πίνακας 4.1.4:** Δεδομένα TGA και DSC των τριών ηηκτωμάτων TiO<sub>2</sub>.

**Πίνακας 4.2.1:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης N<sub>2</sub> για τα πυρωμένα στους 400 °C για 2 h δείγματα TiO<sub>2</sub> προερχόμενα από τα τρία διαφορετικού μήκους ουράς αμφίφιλα Triton X-100, 114 και 45.

**Πίνακας 4.2.2:** Δεδομένα πορώδους για τα στερεά τιτάνιας, προπυρωμένων στους 400 °C για 2 h, που πυρώθηκαν περαιτέρω στους 500 °C για 2 h, για τα τρία διαφορετικά επιφανειοδραστικά.

**Πίνακας 4.2.3:** Δεδομένα πορώδους για τα προπυρωμένα στερεά οξειδίου του τιτανίου, που πυρώθηκαν περαιτέρω στους 600 °C για 2 h, για τα τρία διαφορετικά αμφίφιλα.

**Πίνακας 4.2.4:** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων X για τα πυρωμένα στους 400 °C για 2 ώρες δείγματα προερχόμενα από τα τρία διαφορετικού μήκους αμφίφιλα Triton X-100, 114 και 45.

**Πίνακας 4.2.5:** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων X για τα πυρωμένα στους 500 °C για 2 ώρες δείγματα προερχόμενα από τα προπυρωμένα στους 400 °C στερεά μέσω των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικυλίων.

**Πίνακας 4.2.6:** Δεδομένα XRD για τα πυρωμένα στερεά στους 600 °C για 2 h μετά από προπύρωση στους 400 °C, για τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια.

**Πίνακας 4.2.7:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα FTIR των πυρωμένων στερεών τιτάνιας για τα συστήματα αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 (Bagheri et al., 2012; Beranek and Kisch, 2008; Al-Omair et al., 2014; Parra et al., 2008).

**Πίνακας 4.2.8:** Δεδομένα XRD για τα πυρωμένα στους 700 και 800 °C για 2 h στερεά TiO<sub>2</sub>, που προπυρώθηκαν στους 400 °C, για τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικρογαλακτώματα.

**Πίνακας 4.2.8.1:** Δεδομένα μετρήσεων DRUV-Vis στερεάς κατάστασης των σωματιδίων TiO<sub>2</sub> από τα Triton X-100, 114 και 45 πυρωμένων σε διάφορες θερμοκρασίες.

**Πίνακας 4.2.9:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης N<sub>2</sub> για τα πυρωμένα στους 400 °C για 2 ώρες δείγματα TiO<sub>2</sub> προερχόμενα από τα τρία ηηκτώματα με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο.

**Πίνακας 4.2.10:** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων X για τα πυρωμένα στους 400 °C για 2 ώρες δείγματα προερχόμενα από τα τρία ηηκτώματα με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο.

**Πίνακας 4.2.10.1:** Αποτελέσματα DRUV-Vis στερεάς κατάστασης των σωματιδίων TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 400 °C για 2 h πριν και μετά την εκχύλιση των ηηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μεγέθους Triton-X.

**Πίνακας 4.2.11:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης οξειδίων του τιτανίου που σχηματίστηκαν από την απευθείας και τη μη απευθείας πύρωση των τριών διαφορετικών τζιελιών στους 500 °C για 2 h.

**Πίνακας 4.2.12:** Δεδομένα πορώδους των στερεών TiO<sub>2</sub> που προήλθαν από την απευθείας και τη σταδιακή πύρωση των τριών διαφορετικών ηηκτωμάτων στους 600 °C για 2 h.

**Πίνακας 4.2.13:** Δεδομένα XRD των δειγμάτων TiO<sub>2</sub> από την απευθείας και τη σταδιακή πύρωση των τριών διαφορετικών τζιελιών στους 500 °C για 2 h.

**Πίνακας 4.2.14:** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων τιτάνιας από την απευθείας και τη μη απευθείας πύρωση των τριών διαφορετικών τζιελιών στους 600 °C για 2 h.

**Πίνακας 4.2.15:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών TiO<sub>2</sub> που σχηματίζονται όταν α) το δείγμα που προέρχεται από την πύρωση κανονικού ηηκτώματος (χωρίς καμιά επεξεργασία) στους 400 °C για 2 h πυρώνεται περαιτέρω στους 500 και 600 °C για 2 h, β) στην περίπτωση που το ηηκτώμα (χωρίς καμιά επεξεργασία) πυρώνεται απευθείας στους 500 και 600 °C για 2 h και γ) όταν μέρος του ηηκτώματος που έχει υποστεί την επεξεργασία της εκχύλισης με κυκλοεξάνιο πυρωθεί στους 400 °C για 2 h και στη συνέχεια το στερεό που προκύπτει πυρώνεται περαιτέρω στους 500 και 600 °C για 2 h.

**Πίνακας 4.2.16:** Δεδομένα XRD των σωματιδίων TiO<sub>2</sub> που προκύπτουν όταν α) το δείγμα που προέρχεται από την πύρωση κανονικού ηηκτώματος (χωρίς καμιά επεξεργασία) στους 400 °C για 2 h πυρώνεται περαιτέρω στους 500 και 600 °C για 2 h, β) στην περίπτωση που το ηηκτώμα (χωρίς καμιά επεξεργασία) πυρώνεται απευθείας στους 500 και 600 °C για 2 h και γ) όταν μέρος του ηηκτώματος που έχει υποστεί την επεξεργασία της εκχύλισης με κυκλοεξάνιο πυρωθεί στους 400 °C για 2 h και στη συνέχεια το στερεό που προκύπτει πυρώνεται περαιτέρω στους 500 και 600 °C για 2 h.

**Πίνακας 4.2.17:** Σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων των συντιθέμενων δειγμάτων της τιτάνιας με βιβλιογραφικά δεδομένα.

**Πίνακες 4.4.1:** και **4.4.2:** Δεδομένα TGA και DSC για τα ξηραμένα στερεά  $TiO_2$  από τις δύο μεθόδους χωρίς τη χρήση μήτρας σε υδατική (pH 2) και μη-υδατική φάση (διαλυτοθερμική μέθοδος με βενζυλική αλκοόλη και ξηρό οξικό οξύ).

**Πίνακας 4.4.3:** Δεδομένα πορώδους των στερεών  $TiO_2$  από την ξήρανση στους  $100\text{ }^\circ\text{C}$  για 24 h των στερεών τιτάνιας μέσω της υδρόλυσης, των πυρωμένων στερεών στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h και των στερεών διαλυτοθερμικής σύνθεσης μετά από πύρωση στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Πίνακας 4.4.4:** Δεδομένα πορώδους των στερεών  $TiO_2$  που παράχθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων (με και χωρίς εκκύλιση με κυκλοξάνιο) και των στερεών της υδρόλυσης σε υδατικό σύστημα πριν και μετά την πύρωση στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  και των στερεών της διαλυτοθερμικής σύνθεσης μετά από πύρωση στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Πίνακας 4.4.5:** Δεδομένα μετρήσεων XRD των στερεών  $TiO_2$  πυρωμένων στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων, των πυρωμένων σωματιδίων στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h των κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε pH 2 και των στερεών της διαλυτοθερμικής σύνθεσης που πυρώθηκαν στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h.

**Πίνακας 4.4.6:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα των κορυφών FTIR των στερεών  $TiO_2$  από τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης (Bhattacharyya et al., 2015; Parra et al., 2008; Socrates, 2004; Colomer et al., 2006).

**Πίνακας 4.4.7:** Δεδομένα πορώδους των στερεών  $TiO_2$  από τα κολλοειδή συστήματα σε όξινες συνθήκες με τους δύο τρόπους πύρωσης: α) απευθείας πύρωση του ξηραμένου στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h και β) σταδιακή πύρωση του προπυρωμένου στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h υλικού στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h.

**Πίνακας 4.4.8:** Δεδομένα πορώδους των στερεών  $TiO_2$  πυρωμένων στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h που συντέθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων, των υδατικών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

**Πίνακας 4.4.9:** Δεδομένα XRD των στερεών  $TiO_2$  πυρωμένων στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h από τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια, την υδροθερμική μέθοδο και τη διαλυτοθερμική σύνθεση.

**Πίνακας 4.4.10:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών  $TiO_2$  πυρωμένων στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h που παρασκευάστηκαν μέσω των τριών διαφορετικών τασιενεργών, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε pH 2 και μέσω της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

**Πίνακας 4.4.11:** Αποτελέσματα XRD των στερεών  $TiO_2$  πυρωμένων στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h που παρασκευάστηκαν μέσω των τριών διαφορετικών τασιενεργών, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε pH 2 και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

**Πίνακας 4.4.12:** Μετρήσεις XRD των στερεών  $TiO_2$  πυρωμένων στους  $700\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h από τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια, τα κολλοειδή όξινα συστήματα και τη διαλυτοθερμική τεχνική.

**Πίνακας 4.4.13:** Δεδομένα DRUV-Vis στερεάς κατάστασης όλων των υπό μελέτη δειγμάτων  $TiO_2$  χωρίς τη χρήση μήτρας (κολλοειδή υδατικά συστήματα και διαλυτοθερμική μέθοδος) αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης.

**Πίνακας 4.7.1:** Περιεκτικότητα φάσεων ανατάση και ρουτηλίου όπως προσδιορίστηκε από τα δεδομένα των μετρήσεων Raman, ενεργειακού χάσματος και κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους στερεών  $TiO_2$  από όλες τις υπό μελέτη συνθέσεις με και χωρίς χρήση μήτρας σε διάφορες θερμοκρασίες.

**Πίνακας 5.1.1:** Πειραματικά δεδομένα NMR  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  (ppm) για το  $Ce(O^iPr)_4$  σε διαλύτη  $CDCl_3$  (Fulmer et al., 2010).

**Πίνακας 5.1.2:** Αποτελέσματα FTIR-ATR της πρόδρομης ένωσης  $Ce(O^iPr)_4$  (Gradefff et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunks et al., 2005).

**Πίνακας 5.1.3:** Αποτελέσματα FTIR του ιζήματος  $NaNO_3$  (Soren et al., 2015; Miller and Wilkins, 1952; Irish and Davis, 1968; Fournier et al., 2016; Li et al., 2016; Singh et al., 2017; Hernández-Paredes et al., 2008; Vijayakumar et al., 2008; Socrates, 2004).

**Πίνακας 5.1.4:** Αριθμητικά δεδομένα από τις αναλύσεις XRD για το άλας  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  πριν και μετά την ξήρανση υπό κενό στους  $130\text{ }^\circ\text{C}$  για 72 h.

**Πίνακας 5.1.5:** Δεδομένα FTIR του πρόδρομου άλατος  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  (Patil and Shukla, 2016; Rahul et al., 2014; Yucel et al., 2013; Miller and Irish, 1967; Socrates, 2004; Vijayakumar et al., 2008; Hernández-Paredes et al., 2008; Singh et al., 2017).

**Πίνακας 5.2.1:** Δεδομένα XRD για τα ηκτώματα της δημήτριας από τα τρία διαφορετικού μήκους πολικής αλυσίδας Triton-X.

**Πίνακας 5.2.2:** Αποτελέσματα TGA & DSC των ηκτωμάτων  $CeO_2$  από τα Triton X-100, 114 & 45.

**Πίνακας 5.2.3:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα της ταυτοποίησης των κορυφών των φασμάτων ATR-FTIR των ηκτωμάτων δημήτριας από τα τρία διαφορετικά Triton-X (Gradefff et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunks et al., 2005; Kluson et al., 2003; Socrates, 2004; Yadav et al., 2017; Sangsefidi et al., 2017).

**Πίνακας 5.2.4:** Δεδομένα UV-Vis των ηκτωμάτων δημήτριας από τα τρία διαφορετικά τασιενεργά.

**Πίνακας 5.3.1:** Δεδομένα της ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών δημήτριας που πυρώθηκαν στους 300 °C για 2 h από τα πηκτώματα των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων Triton-X και στους 350 °C για 2 h από το πηκτώμα του TrX-100.

**Πίνακας 5.3.2:** Δεδομένα XRD για τα στερεά δημήτριας που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μήκους αμφίφιλα Triton-X στους 300 °C για 2 h και από το μεγαλύτερο Triton X-100 στους 350 °C για 2 h.

**Πίνακας 5.3.2.1:** Δεδομένα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των στερεών του CeO<sub>2</sub> από τη χρήση των τριών διαφορετικών τασιενεργών Triton X-100, 114 και 45 πυρωμένων στους 300 °C και στους 350 °C για την περίπτωση του μεγαλύτερου Triton X-100.

**Πίνακας 5.3.3:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των ήδη πυρωμένων στους 300 °C για 2 h στερεών δημήτριας που πυρώθηκαν στους 400, 500 και 600 °C για 2 h από τα τρία διαφορετικά Triton-X.

**Πίνακας 5.3.4:** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων X των ήδη πυρωμένων στους 300 °C για 2 h σωματιδίων CeO<sub>2</sub> που πυρώθηκαν περαιτέρω στους 400, 500 και 600 °C από τα τασιενεργά Triton X-100, 114 και 45.

**Πίνακας 5.3.5:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των δειγμάτων δημήτριας που προήλθαν από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μεγέθους Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h.

**Πίνακας 5.3.6:** Δεδομένα XRD των στερεών δημήτριας που προήλθαν από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων από τα διαφορετικού μεγέθους Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h.

**Πίνακας 5.3.6.1:** Δεδομένα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των υλικών CeO<sub>2</sub> από την έμμεση και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων μέσω των τριών διαφορετικών επιφανειοδραστικών Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h.

**Πίνακας 5.3.7:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα των φασμάτων FTIR των στερεών δημήτριας από τα τρία διαφορετικά Triton-X στους 300, 400, 500 και 600 °C για 2 h (Wang et al., 2010; Sreeremya et al., 2012; Sreeremya et al., 2014; Socrates, 2004; Sujana et al., 2008; Ledwa and Kępiński, 2017; Ansari, 2010; Yan and Zhu, 2008; Ketzial and Nesaraj, 2011; Pournajaf et al., 2014).

**Πίνακας 5.3.8:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των υλικών δημήτριας(IV) που προήλθαν από την πύρωση των πηκτωμάτων με ή χωρίς την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο από το ενδιάμεσο Triton X-114 στους 300, 400, 500 και 600 °C για 2 h, αντίστοιχα.

**Πίνακας 5.3.9:** Δεδομένα XRD των στερεών CeO<sub>2</sub> από την πύρωση των πηκτωμάτων με ή χωρίς την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο από το μεσαίο Triton X-114 στους 300, 400, 500 και 600 °C για 2 h.

**Πίνακας 5.5.1:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης και XRD των στερεών δημήτριας(IV) που πυρώθηκαν στους 400 και 500 °C για 2 h από τις δύο διαφορετικές διαλυτοθερμικές διαδικασίες.

**Πίνακας 5.5.2:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών δημήτριας(IV) που πυρώθηκαν στους 300, 400, 500 και 600 °C για 2 h από τα τρία διαφορετικά Triton-X και τις συνθέσεις σε υδατική (υδατικά κολλοειδή συστήματα σε pH = 2) και μη-υδατική φάση (βενζυλική αλκοόλη και ξηρό οξικό οξύ σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα).

**Πίνακας 5.5.3:** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων X των ξηραμένων και πυρωμένων σωματιδίων CeO<sub>2</sub> στους 300, 400, 500 και 600 °C για 2 h από τις παρασκευές σε υδατική και μη-υδατική φάση.

**Πίνακας 6.1.1:** Δεδομένα <sup>1</sup>H- και <sup>13</sup>C-NMR για το Ce(O<sup>+</sup>Pr)<sub>3</sub> σε διαλύτη CDCl<sub>3</sub> (Fulmer et al., 2010).

**Πίνακας 6.1.2:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα FTIR-ATR της πρόδρομης ένωσης Ce(O<sup>+</sup>Pr)<sub>3</sub> (Gradeff et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunk et al., 2005).

**Πίνακας 6.1.3:** Αριθμητικά δεδομένα από τις μετρήσεις XRD για το άλας Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O πριν και μετά την ξήρανση υπό κενό στους 180 °C για 24 h.

**Πίνακας 6.1.4:** Δεδομένα FTIR του πρόδρομου άλατος Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Hamlaoui et al., 2009; Ozkazanc et al., 2012; Carneiro et al., 2012; Yucel et al., 2013; Miller and Irish, 1967; Socrates, 2004; Vijayakumar et al., 2008; Hernández-Paredes et al., 2008; Singh et al., 2017).

**Πίνακας 6.2.1:** Δεδομένα XRD για τα πηκτώματα της τρισθενούς δημήτριας από τα τρία διαφορετικού μήκους πολικής αλυσίδας Triton-X.

**Πίνακας 6.2.2:** Αποτελέσματα TGA & DSC των πηκτωμάτων CeO<sub>2</sub>\* από τα Triton X-100, 114 και 45.

**Πίνακας 6.2.3:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα της ταυτοποίησης των κορυφών των φασμάτων ATR-FTIR των πηκτωμάτων τρισθενούς δημήτριας από τα τρία διαφορετικά Triton-X (Gradeff et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunk et al., 2005; Kluson et al., 2003; Socrates, 2004; Yadav et al., 2017; Sangsefidi et al., 2017).

**Πίνακας 6.2.4:** Δεδομένα UV-Vis των πηκτωμάτων δημήτριας(III) από τα τρία διαφορετικά τασιενεργά.

**Πίνακας 6.3.1:** Αριθμητική ανάλυση της ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών δημήτριας(III) που πυρώθηκαν στους 400 °C για 2 h από τα πηκτώματα των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων Triton-X.

**Πίνακας 6.3.2:** Δεδομένα XRD για τα στερεά δημήτριας(III) που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μήκους αμφίφιλα Triton-X στους 400 °C για 2 h.

**Πίνακας 6.3.2.1:** Δεδομένα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των στερεών του CeO<sub>2</sub>\* από τη χρήση των τριών διαφορετικών τασιενεργών Triton X-100, 114 & 45 πυρωμένων στους 400 °C για 2 h.

**Πίνακας 6.3.3:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών δημήτριας(III) που πυρώθηκαν στους 500 & 600 °C για 2 h από τα τρία διαφορετικά Triton-X.

**Πίνακας 6.3.4:** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων X των πυρωμένων σωματιδίων  $CeO_2^*$  στους 500 & 600 °C για 2 h από τα τασιενεργά Triton X-100, 114 & 45.

**Πίνακας 6.3.5:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα των φασμάτων FTIR των στερεών  $CeO_2^*$  από τα τρία διαφορετικά Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h (Wang et al., 2010; Sreeremya et al., 2012; Sreeremya et al., 2014; Sujana et al., 2008; Ledwa and Kępiński, 2017; Ansari, 2010; Socrates, 2004; Yan and Zhu, 2008; Ketzial and Nesaraj, 2011; Pournajaf et al., 2014; Ksapabutr et al., 2006).

**Πίνακας 6.3.5.1:** Δεδομένα DRUV-Vis solid state των υλικών  $CeO_2^*$  από την πύρωση των πηκτωμάτων μέσω των τριών διαφορετικών επιφανειοδραστικών Triton-X στους 500 & 600 °C για 2 h.

**Πίνακας 6.3.6:** Δεδομένα πορώδους των δειγμάτων δημήτριας(III) που προήλθαν από την απευθείας και σταδιακή πύρωση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μεγέθους Triton-X στους 600 °C για 2 h, αντίστοιχα.

**Πίνακας 6.3.7:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών που προήλθαν από την πύρωση των πηκτωμάτων δημήτριας(III) και από το μεγαλύτερο Triton X-100 στους 400 °C για 2 h μετά από ή χωρίς την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο.

**Πίνακας 6.3.8:** Δεδομένα XRD των σωματιδίων  $CeO_2^*$  από την πύρωση των πηκτωμάτων με ή χωρίς την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο από το μεγαλύτερο Triton X-100 στους 400 °C για 2 h.

**Πίνακας 6.6.1:** Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων ειδικής επιφάνειας BET και κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους των υπό μελέτη δειγμάτων  $CeO_2$  και  $CeO_2^*$  από τις δύο πρόδρομες ενώσεις  $Ce(O^iPr)_4$  και  $Ce(O^iPr)_3$ , αντίστοιχα με βιβλιογραφικά δεδομένα.

**Πίνακας 7.1.1:** Δεδομένα ειδικής επιφάνειας, ειδικού όγκου και μέσης διαμέτρου πόρων των δειγμάτων  $TiO_2$  από τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X (TH) και τη διαλυτοθερμική μέθοδο (TS) πυρωμένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους κατεργασίας και του εμπορικά διαθέσιμου δείγματος  $TiO_2$ .

**Πίνακας 7.1.2:** Αποτελέσματα υπολογισμένων σταθερών για τα μοντέλα ισόθερων Langmuir, Freundlich και  $K_d$ .

**Πίνακας 7.1.3:** Συνοπτικά αποτελέσματα τιτλοδότησης αιωρημάτων  $TiO_2$ , που παράχθηκαν με δύο διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης και πυρώθηκαν σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες.

**Πίνακας 7.2.1:** Δεδομένα ειδικής επιφάνειας, ειδικού όγκου, μέσης διαμέτρου πόρων, ειδικής συγκέντρωσης των επιφανειακών υδροξυλομάδων και κρυσταλλικού μεγέθους (L) των δειγμάτων  $CeO_2$  από την απευθείας (με τη σημείωση g) και σταδιακή πύρωση στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.

**Πίνακας 7.2.2:** Αποτελέσματα σταθερών που προσδιορίστηκαν από τα μοντέλα ισοθέρων Langmuir, Freundlich και Linear στα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

AMS	Accelerator Mass Spectrometry
AOT	sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate
ASAP	Accelerated Surface Area Porosimetry
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infra Red
BET	Brunauer Emmett Teller
BJH	Barrett Joyner Halenda
CAN	Ceric Ammonium Nitrate
CeO <sub>2</sub>	οξείδιο του δημητρίου
CeO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	οξείδιο του δημητρίου από τρισθενή πρόδρομη ένωση (Ce(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> )
CMC	Critical Micelle Concentration
CTAB or CTABr	cetyltrimethylammonium bromide
d <sub>BJH</sub>	μέση διάμετρος πόρων βάσει BJH
d <sub>Bragg</sub>	ενδο-ατομική απόσταση διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων
DDABr	dodecyltrimethyl-ammonium bromide
d <sub>DFT</sub>	μέση διάμετρος πόρων βάσει DFT
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Density Functional Theory
DLS	Dynamic Light Scattering
DME	1,2-dimethoxyethane
DRUV-Vis	Diffuse Reflectance Ultra Violet-Visible solid state
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DSSCs	Dye-Sensitized Solar Cells
E	Emulsions
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FCC	Face Centered Cubic
FTIR	Fourier Transform Infra Red
FWHM	Full Width at Half Maximum
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
HTAB	(11-hydroxyundecyl)trimethylammonium bromide
IPA	isopropanol
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
L <sub>XRD</sub>	κρυσταλλικό μέγεθος σωματιδίου
ME	MicroEmulsions
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
o/w or L <sub>1</sub>	oil in water
OSC	Oxygen Storage Capacity
OTABr	octadecyltrimethyl-ammonium bromide

P-XRD	X-Ray Powder Diffraction
PE/B-b-PEO	poly(ethylene-co-butylene)-b-poly(ethylene) oxide
Pluronic P123	poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)
Pluronic PE 6800	poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol), 80 % of polyethylene glycol in molecule
PTFE	polytetrafluoroethylene
PVP	polyvinylpyrrolidone
pzc	zero point of charge
$q_{\max}$	μέγιστη χωρητικότητα ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}]$	μοριακός λόγος νερού προς μέταλλο
SAXS	Small-Angle X-ray Scattering
SDA	Structure Directing Agent
SEM	Scanning Electron Microscopy
$\text{SpA}_{\text{BET}}$	ειδική επιφάνεια BET
TGA	Thermo Gravimetric Analysis
$\text{TiO}_2$	οξείδιο του τιτανίου
Triton X	alkylphenol hydroxypolyethelene, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol, t-octylphenoxy-polyethoxyethanol, polyethylene glycol tert-octylphenyl ether
Triton X-100 or TrX-100 or TrX100	t-octylphenoxy-polyethoxyethanol, number of polymerized ethylene oxides: n or X = 10
Triton X-114 or TrX-114 or TrX114	polyethylene glycol tert-octylphenyl ether, number of polymerized ethylene oxides: n or X = 8
Triton X-45 or TrX-45 or TrX45	polyethylene glycol 4-tert-octylphenyl ether, number of polymerized ethylene oxides: n or X = 5
TRLFS	Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy
TTIP	titanium tetra-isopropoxide
UV-Vis	Ultra Violet-Visible Absorption
VOCs	Volatile Organic Compounds
$V_{\text{Sp}}$	ειδικός όγκος πόρων
w/o or $L_2$	water in oil
$W^{\circ}$ or $R_w$	μοριακός λόγος νερού προς τασιενεργό
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα μεσοπορώδη οξειδία μετάλλων μετάπτωσης έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς παρουσιάζουν τόσο τις οπτικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες των μετάλλων μετάπτωσης όσο και τα πλεονεκτήματα μεσοπορωδών υλικών. Από τους ανόργανους ημιαγωγούς μόνο η τιτάνια και η δημήτρια ( $\text{TiO}_2$  &  $\text{CeO}_2$ ) δείχνουν να είναι οι πιο υποσχόμενοι καταλύτες. Στην περίπτωση της τιτάνιας το προαναφερθέν οφείλεται στην κατάλληλη δομή ηλεκτρονιακών ζωνών, την φωτοσταθερότητα, την χημική σταθερότητα και την εμπορική διαθεσιμότητα της (Chowdhury et al., 2016; Patra et al., 2016; Vivero-Escoto et al., 2012). Η μεσοπορώδης τιτάνια αναμένεται να παίξει σημαντικό ρόλο στην αντιμετώπιση της ενεργειακής κρίσης και στην καταπολέμηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης (Chen and Mao, 2007). Γενικά, το οξείδιο του τιτανίου βρίσκει ευρεία βιομηχανική εφαρμογή στην ετερογενή κατάλυση, προσρόφηση, φωτοκατάλυση και σαν λευκό πιγμέντο (Nursam et al., 2016).

Το οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) ως ένα από τα πιο δραστικά μεταλλοξειδία των σπανίων γαιών τράβηξε την προσοχή της ερευνητικής κοινότητας λόγω της ευρείας γκάμας των εφαρμογών του στην κατάλυση, σε αισθητήρες οξυγόνου, σε στερεά κελιά καυσίμων, σε τεχνολογίες απορρύπανσης, στη βιοτεχνολογία, σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Επίσης, πολύ σημαντική είναι η αποθηκευτική ικανότητα του  $\text{CeO}_2$  σε οξυγόνο (Lotfi and Khorrami, 2016; Ledwa and Kępiński, 2017; Sun et al., 2012), η οποία συνδέεται με την κρυσταλλική δομή του φθορίτη που παρουσιάζει υψηλή ανθεκτικότητα στην κατάρρευση της δομής και κατά την απομάκρυνση ατόμων οξυγόνου από το πλέγμα. Η διαφορά φορτίων που προκύπτει στο πλέγμα αντισταθμίζεται από το σχηματισμό του κατιόντος  $\text{Ce(III)}$  δημιουργώντας έτσι μη-στοιχειομετρικό  $\text{CeO}_{(2-x)}$  (Yuan et al., 2009; Chowdhury and Lin, 2011). Γενικά, λόγω των προαναφερθέντων ιδιαίτερων φυσικοχημικών ιδιοτήτων της, η δημήτρια παίξει σημαντικό ρόλο σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές.

Στα πλαίσια αυτά, η μελέτη πιθανών συνθετικών μονοπατιών παρασκευής μεσοπορωδών στερεών τιτάνιας και δημήτριας με μεγάλη ειδική επιφάνεια, ρυθμιζόμενο μέγεθος πορώδους και μεσοπορώδη κρυσταλλική δομή μεγάλης εμβέλειας είναι θεμελιώδους σημασίας για αύξηση του αριθμού των ενεργών κέντρων και αποτελεσματικής μεταφοράς μάζας και παρουσιάζει ξεχωριστό ενδιαφέρον τόσο στην κατάλυση όσο και στις τεχνολογίες απορρύπανσης του περιβάλλοντος (Zielinska-Jurek et al., 2012; Liying et al., 2015; Bumajdad et al., 2009).



Η χρήση αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων της κατηγορίας των κολλοειδών συστημάτων συνδυασμού επιτρέπει τον έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων και επομένως έλεγχο της ειδικής επιφάνειας των στερεών  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2$  (Paul and Moulik, 2001; Eastoe et al., 2006; Pal and Bhaumik, 2013; Malik et al., 2012; Khadzhiev et al., 2013). Γενικά τα επιφανειοδραστικά πέραν της εισαγωγής στερικής σταθεροποίησης αλλάζουν το μικροπεριβάλλον της αντίδρασης και συνεπώς ελέγχουν τον τρόπο ανάπτυξης των σωματιδίων και την εκλεκτικότητα σε ειδικές κρυσταλλικές φάσεις (Pal and Bhaumik, 2013; Malik et al., 2012; Khadzhiev et al., 2013; Bumajdad et al., 2009; Eastoe et al., 2006).

Ως εκ τούτου **στόχος** της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η συστηματική μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων όπως το μεταβαλλόμενο μήκος της πολικής τασιενεργής ουράς Triton-X, η χρήση αλκοξειδίων των τιτανίου και τετρα/τρισθενούς δημητρίου ως πρόδρομων ενώσεων, το pH του αντιδρώντος μίγματος, η θερμοκρασία αντίδρασης, η θερμοκρασία και ο τρόπος πύρωσης και το είδος της συνθετικής διαδικασίας στα χαρακτηριστικά δομής, επιφάνειας, πορώδους, μορφολογίας και υφής των στερεών  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2$ . Στο τελευταίο περιλαμβάνονται η σύγκριση αντίστροφων μικυλίων έναντι διαλυτοθερμικών μεθόδων, ο τύπος της πρόδρομης ουσίας (π.χ.  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  έναντι  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) στο αντιδρών μίγμα και η εκχύλιση πηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο πριν την πύρωση τους για απομάκρυνση της οργανικής μήτρας. Επίσης, πραγματοποιείται η διερεύνηση του μηχανισμού της αλληλεπίδρασης των πρόδρομων ολιγομερών με τις πολικές αλυσίδες του Triton X και της πυρήνωσης των σωματιδίων εντός των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων. Επιπρόσθετα, τα δεδομένα των επιφανειακών παραμέτρων των προϊόντων που λήφθηκαν από τα αντίστροφα μικρογαλακτώματα συγκρίνονται με τα αντίστοιχα επιφανειακά αποτελέσματα των υλικών προερχόμενα από τις διαλυτοθερμικές (σε υδατική και μη φάση) μεθόδους. Επιπλέον, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας συμπεριλαμβάνεται η σύνθεση της τετρασθενούς & τρισθενούς πρόδρομης ένωσης (τετρα/τρι-ισοπροποξειδίου του δημητρίου) και της ακόλουθης ενσωμάτωσης τους σε αντίστροφα μικρογαλακτώματα Triton-X (Triton X-100, 114 & 45) για την παρασκευή νανο-σωματιδίων δημητρίου και τη μελέτη του ρόλου των πρόδρομων ενώσεων  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  και  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των παραγομένων στερεών  $\text{CeO}_2$ . Τέλος, γίνεται συστηματική διερεύνηση της επίδρασης των παραμέτρων υφής επιλεγμένων δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2$  στη μέγιστη προσροφητική ικανότητα σε εξασθενές ουράνιο.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.0 Εισαγωγή

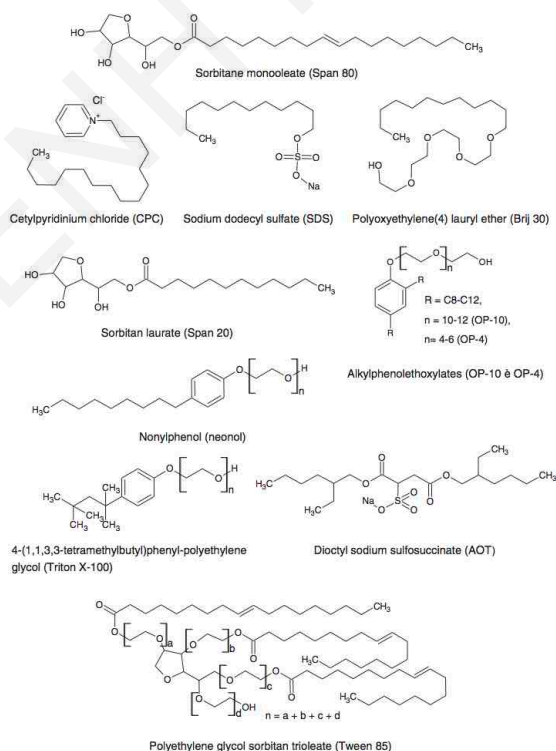
Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αρχικά μία βιβλιογραφική ανασκόπηση που αφορά τις συνθετικές μεθόδους παρασκευής οξειδίων του τιτανίου και δημητρίου και την επιλογή της χρήσης αντίστροφων μικυλίων ηλεκτρικά ουδέτερων επιφανειοδραστικών μορίων για τη βελτίωση και ρύθμιση του πορώδους και των χαρακτηριστικών υφής των στερεών με σκοπό την αύξηση της απόδοσης τους στην προσρόφηση, στην κατάλυση και γενικότερα στις τεχνολογίες απορρύπανσης του περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, ακολουθεί το θεωρητικό υπόβαθρο της παρούσας διατριβής, το οποίο περιέχει πληροφορίες σχετικά με τα υπό μελέτη πορώδη στερεά οξειδίων των μετάλλων, τις συνθετικές πορείες που εφαρμόστηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής, τα είδη αλληλεπιδράσεων μεταξύ της οργανικής μήτρας και των ανόργανων πρόδρομων ολιγομερών και την προσρόφηση (ραδιο)τοξικών στοιχείων και συγκεκριμένα εξασθενούς ουρανίου.

### 2.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Στη βιβλιογραφία περιγράφονται πολλές μέθοδοι παρασκευής των  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2$  με στόχο τη μεγάλη ειδική επιφάνεια μέσω ενίσχυσης του πορώδους ή μείωσης του μεγέθους των σωματιδίων (Gupta and Tripathi, 2012; Bumajdad et al., 2009). Οι διαλυτοθερμικές (Pucci and Pinna, 2010; Walton, 2011) & υδροθερμικές διαδικασίες σχετίζονται με τον έλεγχο χρόνου αντίδρασης (Yu et al., 2007; Litwinowicz et al., 2014), τη χρήση υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (Akilavasan et al., 2013; Mishra et al., 2018). Άλλες τεχνικές είναι η πυρόλυση (Wang et al., 2005; Suresh et al., 2015), η θερμική αποσύνθεση (Chin et al., 2010; Kamruddin et al., 2004), η υδατική αλκαλική καταβύθιση με  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ ,  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  κ.ά. (Usman et al., 2017; Hafez, 2009; Lu et al., 2013), οι μέθοδοι υγρής και στερεάς καύσης (Youping et al., 2007; Mukherjee et al., 2008), οι μηχανοχημικές & ηλεκτροχημικές μέθοδοι (Yin et al., 2003; Rani et al., 2010; Hadi and Yaacob, 2007; Wang and Golden, 2016), οι μέθοδοι λύματος-πηκτώματος (Masson et al., 2009), η συμπύκνωση αέριας φάσης (Shi et al., 2000; Guillou et al., 1997), η θέρμανση με μικροκύματα (Wu et al., 2005; Soren et al., 2015) και οι μέθοδοι με χρήση υπερήχων (Yang et al., 2003; Pinjari and Pandit, 2011).

Μερικές από αυτές τις μεθόδους, όπως η καταβύθιση και η τεχνική λύματος-πηκτώματος έχουν εφαρμοσθεί σε κολλοειδή συστήματα όπως τα γαλακτώματα και τα μικρογαλακτώματα

(μαλακή μήτρα), ή στην παρουσία επιφανειοδραστικών και πολυμερών, τα οποία πλεονεκτούν έναντι των άλλων μεθόδων καθώς στοχεύουν στην ενίσχυση φυσικών και χημικών ιδιοτήτων όπως π.χ. ειδική επιφάνεια, στενή κατανομή μεγέθους πόρων, καθορισμένη μορφολογία σωματιδίων, ανθεκτικότητα στη σύντηξη και συσσωμάτωση, εκλεκτική ενεργότητα σε συγκεκριμένη αντίδραση κ.ά., καθώς επίσης και στη μείωση κόστους παραγωγής υψηλής καθαρότητας στερεών (Paul and Moulik, 2001; Bumajdad et al., 2009; Eastoe et al., 2006; Pal and Bhaumik, 2013). Ο πρωταρχικός σκοπός της χρήσης τασιενεργών, μικυλίων, μικρογαλακτωμάτων, πολυμερών και άλλων κολλοειδών συστημάτων είναι ο έλεγχος του μεγέθους των σωματιδίων και της ειδικής επιφάνειας των υλικών τιτάνιας και δημήτριας (Malik et al., 2012; Khadzhiev et al., 2013; Paul and Moulik, 2001; Eastoe et al., 2006). Τόσο τα κολλοειδή συστήματα συνδυασμού (Masson et al., 2009) όσο και τα κολλοειδή συστήματα διασποράς (Ohya et al., 2003) έχουν χρησιμοποιηθεί ως μήτρες ή πρόσθετα για τη σύνθεση τιτάνιας και δημήτριας, εντούτοις τα κολλοειδή συστήματα συνδυασμού βρίσκουν μεγαλύτερη εφαρμογή. Η μέθοδος των κολλοειδών συστημάτων συνδυασμού διακρίνεται σε υπο-μεθόδους όπως είναι τα υδατικά διαλύματα επιφανειοδραστικών (Σχήμα 2.1), τα διαλύματα των πολυμερών (συμπεριλαμβανομένου της χρήσης πολυμερούς ως υπόστρωμα), τα μικρογαλακτώματα (ή αντίστροφα μικύλια) και τα γαλακτώματα.



Σχήμα 2.1: Δομές επιλεγμένων επιφανειοδραστικών μορίων (Khadzhiev et al., 2013).

Διαφορετικοί τύποι τασιενεργών (κατιονικοί, ανιοντικοί & ηλεκτρικά ουδέτεροι) έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή τιτάνιας και δημήτριας με απώτερο σκοπό τον έλεγχο του μεγέθους σωματιδίων και της πολυδιασποράς, της μορφολογίας, του πορώδους και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων (Vivero-Escoto et al., 2012; Zielinska-Jurek et al., 2012; Gupta and Tripathi, 2012; Paul and Moulik, 2001; Lee and Chen, 2001; Nabih et al., 2011; Gu et al., 2007; Nagy and Dékány, 2009; Hadi and Yaacob, 2007; Bumajdad et al., 2004; Pournajaf et al., 2014; Bumajdad et al., 2009).

Όμως, μόνο η χρήση αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων της κατηγορίας των κολλοειδών συστημάτων συνδυασμού επιτρέπει τον έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων και επομένως έλεγχο της ειδικής επιφάνειας των στερεών  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2$  (Khadzhiev et al., 2013; Paul and Moulik, 2001; Eastoe et al., 2006). Γενικά τα επιφανειοδραστικά πέραν της εισαγωγής στερικής σταθεροποίησης αλλάζουν το μικρο-περιβάλλον της αντίδρασης και συνεπώς ελέγχουν τον τρόπο ανάπτυξης των σωματιδίων. Επίσης, με τη «διαμερισματοποίηση» της αντίδρασης καθορίζουν το ρυθμό υδρόλυσης της πρόδρομης ένωσης (σημαντικό φαινόμενο για τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος).

Άλλη διαδικασία που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης είναι η ανταλλαγή του περιεχομένου μεταξύ μικυλίων και τα σχετικά κινητικά φαινόμενα, τα οποία καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή των τασιενεργών (μεγαλύτερο μήκος υδρογονανθρακικής αλυσίδας και μικρότερη πολική κεφαλή σχετίζεται με μικρότερο ρυθμό διαμικυλιακής ανταλλαγής). Επιπλέον, ένα πλεονέκτημα της χρήσης τασιενεργών είναι το ότι παρεμποδίζουν τη συσσωμάτωση λόγω αλληλεπιδράσεων van der Waals' ή της ωρίμανσης μετά το πέρας της αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων (Bumajdad et al., 2009; Eastoe et al., 2006; Pal and Bhaumik, 2013; Malik et al., 2012; Khadzhiev et al., 2013). Επιπρόσθετα, τα συνθετικά μονοπάτια με χρήση μήτρας επιτρέπουν τον συνολικό έλεγχο της ανάπτυξης των νανοσωματιδίων οξειδίου του μετάλλου, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό σχεδόν τέλεια μονοδιάσπαρτων δειγμάτων (Park et al., 2007).

Η ικανότητα των τασιενεργών να καλύπτουν την επιφάνεια των σωματιδίων, ορισμένες φορές συνδυάζεται με την εκλεκτικότητα σε ειδικές κρυσταλλικές φάσεις, παρέχοντας διάφορα πλεονεκτήματα όπως είναι ο καθορισμός συγκεκριμένου σχήματος, η τάση για μειωμένη συσσωμάτωση, η ομοιόμορφη διασπορά σε οργανικούς διαλύτες και η δυνατότητα ρύθμισης των χαρακτηριστικών υφής των στερεών (Bumajdad et al., 2009; Paul and Moulik, 2001; Eastoe et al., 2006; Pal and Bhaumik, 2013; Malik et al., 2012; Khadzhiev et al., 2013).

Με βάση τη βιβλιογραφική έρευνα (Bumajdad et al., 2009; Khadzhiev et al., 2013; Tanev and Pinnavaia, 1995; Jaiswal et al., 2016; Johnson, 2013) επιλέγηκε η χρήση του ηλεκτρικά

ουδέτερου τασιενεργού Triton-X λόγω: α) των ασθενών αλληλεπιδράσεων άπωσης με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο βαθμό συμύκνωσης και πολυμερισμού, β) της βελτίωσης της θερμικής σταθερότητας και του μεσοπορώδους των προϊόντων, γ) της εύκολης απομάκρυνσης της μήτρας με απλή εκχύλιση με διαλύτη ή πύρωση χωρίς τη συνεπακόλουθη κατάρρευση της μεσοπορώδους δομής και δ) του περιορισμένου αριθμού μελετών για συστηματική διερεύνηση του συγκεκριμένου αμφιφίλου με διαφορετικά μήκη πολικής αλυσίδας.

Επίσης, επιλέγηκε το ισοπροποξειδίο των τιτανίου και δημητρίου ως πρόδρομη ένωση επειδή: α) παρέχει το βέλτιστο ρυθμό ελέγχου της υδρόλυσης, πολυσυμπύκνωσης και πολυμερισμού, β) δρα μερικώς ως μέσο κατεύθυνσης δομής, γ) ευνοεί τη βέλτιστη στερεοχημική σταθεροποίηση, δ) συντελεί στην ελαχιστοποίηση των οργανικών καταλοίπων και ε) αντικαθιστά τα ανόργανα πρόδρομα άλατα που οδηγούν σε απότομη και ανομοιογενή καταβύθιση (Mahshid et al., 2006; Uekawa et al., 2012; Matějová et al., 2013; Kluson et al., 2001; Scardi et al., 2010; Niederberger et al., 2007).

Επιπρόσθετα, επειδή το τετρα-ισοπροποξειδίο του δημητρίου είναι σχετικά ασταθές και οξειδώνεται άμεσα παρουσία αέρα, η διάθεση του στην αγορά είναι πολύ περιορισμένη και θα πρέπει να παρασκευάζεται in-situ (Aspinall et al., 2011) και οι σχετικές μελέτες και οι αντίστοιχες δημοσιεύσεις είναι σχετικά περιορισμένες (Scardi et al., 2010; Niederberger et al., 2007; Ribot et al., 1991; Khalil et al., 2005).

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές για σύνθεση τιτανίας με Triton-X με χρήση μεθόδων ξήρανσης με ψεκασμό, εναπόθεσης πηκτωμάτων υμενίων σε πυριτικά υποστρώματα (σκληρή μήτρα), υπό πίεση εκχύλιση υγρού και επακόλουθης υπερκρίσιμης ξήρανσης (pressurized fluid extraction and supercritical drying) κ.ά. (Vivero-Escoto et al., 2012; Zielinska-Jurek et al., 2012; Gupta and Tripathi, 2012; Šolcová et al., 2008; Matějová et al., 2012; Stathatos et al., 1997; Inaba et al., 2006).

Όσον αφορά τη δημήτρια υπάρχουν μελέτες για σύνθεση της με Triton-X,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  και  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ως πρόδρομες ενώσεις, με χρήση μεθόδων ξήρανσης με ψεκασμό, εναπόθεσης υμενικών πηκτωμάτων σε πυριτικά υποστρώματα (σκληρή μήτρα), με εκχύλιση υγρού και επακόλουθη υπερκρίσιμη ξήρανση (pressurized fluid extraction and supercritical drying) κ.ά. (Lotfi and Khorrami, 2016; Ledwa and Kępiński, 2017; Masson et al., 2009; Czerwinski and Szpunar, 1997; Rebellato et al., 2008; Nabih et al., 2011; Bai et al., 2006; Matějová et al., 2015; Dědková et al., 2013; Matějová et al., 2014; Matějová<sup>b</sup> et al., 2015; Natile et al., 2008; Hernández-Alonso et al., 2004; Gu et al., 2007). Όμως οι μελέτες σχετικά με αντίστροφα μικρογαλακτώματα Triton-X για  $\text{TiO}_2$  είναι σχετικά περιορισμένες και χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης (Kluson et al., 2001; Kluson et al., 2003; Das and Nath, 2007; François

et al., 1998; Mori et al., 2001; Anukunprasert et al., 2007; Papoutsi et al., 1994; Sajfrtová et al., 2016; Kočí et al., 2009; Šolcová et al., 2011; Šolcová et al., 2008; Andersson et al., 2002; Matějová et al., 2012; Khomane, 2011; Matějová et al., 2010; Bouras et al., 2004; Kim and Hahn, 2001; Stathatos et al., 1997; Inaba et al., 2006; Rajalakshmi et al., 2012; Keswani et al., 2010) και  $\text{CeO}_2$  (Masson et al., 2009; Rebellato et al., 2008; Nabih et al., 2011; Bai et al., 2006; Natile et al., 2008; Hernández-Alonso et al., 2004; Gu et al., 2007).

Με βάση τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, **η πρωτοτυπία** της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής εστιάζεται στη:

- ✓ Συστηματική μελέτη παρασκευής  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2$  μέσω μικρογαλακτωμάτων w/o με τη χρήση ηλεκτρικά ουδέτερων και διαφορετικού μήκους πολικής αλκυλ-αλυσίδας τασιενεργών Triton-X (π.χ. single-method reverse micelles).
- ✓ Μελέτη της επίδρασης του μεταβαλλόμενου μήκους της πολικής τασιενεργής ουράς Triton-X, της θερμοκρασίας και του τρόπου πύρωσης και του είδους της συνθετικής διαδικασίας (π.χ. αντίστροφα μικύλια με  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ,  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  έναντι του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) στα επιφανειακά χαρακτηριστικά (π.χ. πορώδες, δομή & μορφολογία) της τιτάνιας και της δημήτριας.
- ✓ Διερεύνηση και περιγραφή του μηχανισμού της αλληλεπίδρασης των πολικών ουρών Triton X με τα ανόργανα πρόδρομα είδη και της πυρήνωσης των σωματιδίων εντός των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων.
- ✓ Εκχύλιση των παραχθέντων πηκτωμάτων από τα διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων με κυκλοεξάνιο και μελέτη της επίδρασης της στις επιφανειακές ιδιότητες των δειγμάτων.
- ✓ Σύνθεση των πρόδρομων ενώσεων ισοπροποξειδίων των τρισθενούς και τετρασθενούς δημητρίου.
- ✓ Σύγκριση των χαρακτηριστικών υφής των στερεών  $\text{CeO}_2$  με τη χρήση αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου μήκους Triton-X από τις πρόδρομες ενώσεις  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  και  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .
- ✓ Σύγκριση της συνθετικής πορείας αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου μήκους Triton-X με συνθετικά μονοπάτια χωρίς τη χρήση μήτρας, όπως είναι οι διαλυτοθερμικές (σε υδατική και μη φάση) μέθοδοι διαλυμάτων αλκοξειδίων των τιτανίου και δημητρίου.
- ✓ Συστηματική διερεύνηση της επίδρασης των παραμέτρων υφής επιλεγμένων δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2$  στη μέγιστη προσροφητική ικανότητα τους για εξασθενές ουράνιο.



## 2.2 Μεσοπορώδη στερεά οξειδίων των μετάλλων Ti(IV) και Ce(IV/III)

Σύμφωνα με τον ορισμό κατά IUPAC, τα πορώδη υλικά κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: α) τα μικροπορώδη στερεά, με άνοιγμα πόρων < 2 nm, β) τα μεσοπορώδη υλικά, με διάμετρο πόρων μεταξύ 2 και 50 nm και γ) τα μακροπορώδη στερεά, με άνοιγμα πόρων > 50 nm (Theocharis, 1993). Οι τεχνολογικές εφαρμογές των μεσοπορωδών υλικών με διάμετρο πόρων μεταξύ 2 και 50 nm είναι σημαντικές και ποικίλες, ο έλεγχος τόσο του ανοίγματος όσο και ο καθορισμός της επιφάνειας, της υφής και της κατανομής των πόρων αποτέλεσε την κινητήρια δύναμη για έρευνα. Με βάση τη θεωρία BET οι Brunauer, Emmett και Teller κατέταξαν τις ισοθέρμους προσρόφησης αζώτου σε τύπους I(a), I(b), II, III, IV(a), IV(b), V και VI σε στερεά υλικά και τους βρόχους υστέρησης H1, H2(a), H2(b), H3, H4 και H5 ανάλογα με το σχήμα και το μέγεθος τους από το διεθνές σύστημα IUPAC (Brunauer et al., 1938; Thommes et al., 2015). Η κατανομή μεγέθους πόρων συνήθως χρησιμοποιείται ως ένας ποσοτικός χαρακτηρισμός της πορώδους δομής των προσροφητικών στερεών σε σχέση με την ετερογένεια τους (Sing et al., 1985; Rouquerol et al., 2014; Sing, 2001). Δύο μέθοδοι προσδιορισμού κατανομής μεγέθους πόρων εφαρμόζονται στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή και είναι η Θεωρία της Συναρτησιακής Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) (Dombrowski et al., 2000) και η μέθοδος BJH (Barrett Joyner Halenda) (Barrett et al., 1951).

Η τιτάνια απαντάται σε δύο κύριες μορφές, το σταθερό ρουθίλιο και το μετασταθή ανατάση. Αυτές οι πολυμορφές εκθέτουν διαφορετικές ιδιότητες και συνεπώς διαφορετικές φωτοκαταλυτικές συμπεριφορές. Ο ανατάσης μετατρέπεται μη-αντιστρεπτά σε ρουθίλιο σε υψηλές θερμοκρασίες.

Το TiO<sub>2</sub> είναι από τα πιο σημαντικά οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης καθώς παρουσιάζει: (α) υψηλούς δείκτες διάθλασης του ανατάση (2.54) και του ρουθιλίου (2.79), που οδηγούν στη μεγάλη διαθλαστικότητα από τις επιφάνειες, (β) μεγάλη ειδική επιφάνεια που οδηγεί σε μεγαλύτερη πυκνότητα εντοπισμένων καταστάσεων, που περιλαμβάνουν ηλεκτρόνια με ενέργειες ανάμεσα στη ζώνη αγωγιμότητας και σθένους, (γ) σχετικά χαμηλό ρυθμό ανασυνδιασμένου φορέα φορτίου και ενεργειακά διάκενα πέραν των 3.0 eV και (δ) υψηλή απορρόφηση στην υπεριώδη περιοχή.

Οι κύριες βιομηχανικές εφαρμογές που βρίσκει η τιτάνια είναι ως λευκό πιγμέντο, χρωστικές τροφίμων, καλλυντικά, οδοντόκρεμες, πολυμερή κ.ά., ως πληρωτής στην ετερογενή κατάλυση (προωθητής, καταλυτικό υπόστρωμα), στην φωτοκατάλυση. Στον τομέα της ενέργειας η τιτάνια χρησιμοποιείται στην ηλεκτρόλυση νερού για παραγωγή υδρογόνου, στα

ηλιακά κελιά ανίχνευσης χρωμάτων - dye-sensitised solar cells (DSSCs) και στο περιβάλλον, στις τεχνολογίες απορρύπανσης, επεξεργασία υδάτων (προσροφητές) (Nursam et al., 2016; Chowdhury et al., 2016; Hanaor and Sorrell, 2011; Chen and Mao, 2007).

Η δημήτρια, δηλαδή το οξείδιο του δημητρίου -  $\text{CeO}_2$ , είναι στερεό με κυβική δομή τύπου φθορίτη και θεωρείται ως το πιο σημαντικό από τα οξείδια των μετάλλων της κατηγορίας των σπανίων γαιών, επειδή υπάρχουν πολλές τεχνολογικές εφαρμογές που σχετίζονται με αυτό. Το τεράστιο ενδιαφέρον που παρουσιάζει η δημήτρια οφείλεται στις σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές της οι οποίες περιλαμβάνουν την κατάλυση, τα οπτικοηλεκτρονικά και τη χρήση του  $\text{CeO}_2$  ως μέσο αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity - OSC). Η τελευταία ιδιότητα συνδέεται με την κρυσταλλική δομή του φθορίτη που παρουσιάζει υψηλή ανθεκτικότητα στην κατάρρευση της δομής, έτσι ώστε να μπορεί να επιτευχθεί απομάκρυνση ατομικών οξυγόνων από το πλέγμα. Τα κενά ιόντων που προκύπτουν στο πλέγμα αντισταθμίζονται από τον σχηματισμό του κατιόντος  $\text{Ce(III)}$  δημιουργώντας έτσι μη-στοιχειομετρικό  $\text{CeO}_{(2-x)}$ . Ας σημειωθεί ότι οι αλλαγές συμβαίνουν χωρίς την αλλαγή φάσης και είναι αντιστρεπτές σε επανειλημμένη έκθεση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Ας αναφερθεί ότι η δομή του φθορίτη στη δημήτρια παραμένει σταθερή χωρίς να επισυμβεί φασική μετάπτωση πέραν του σημείου τήξεως ( $2400\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Zhou et al., 2003). Όμως οι παράμετροι μοναδιαίας κυψελίδας του πλέγματος ποικίλουν αναλόγως της στοιχειομετρίας καθώς το κατιόν  $\text{Ce(III)}$  έχει μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα από το κατιόν  $\text{Ce(IV)}$ ,  $128.3\text{ pm}$  και  $111\text{ pm}$  αντίστοιχα. Το οξείδιο του δημητρίου έχει, επίσης, ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες με υψηλό δείκτη διάθλασης με αριθμητική τιμή 2.1 στο ορατό φως και 2.2 στο υπέρυθρο. Επιπρόσθετα, το στερεό της στοιχειομετρικά καθαρής δημήτριας είναι ελαφρώς κίτρινο, αλλά όσο μετατρέπεται σταδιακά σε μη-στοιχειομετρικό αλλάζει χρώμα από μπλε σε μαύρο, λόγω της αλλαγής της ζώνης αγωγιμότητας και του σθένους της δομής (Masson et al., 2009; Bumajdad et al., 2009).

Το οξείδιο του δημητρίου λόγω των προαναφερθέντων φυσικοχημικών ιδιοτήτων χρησιμοποιείται ως υλικό στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς στις εξατμίσεις των αυτοκινήτων (Teschner et al., 2001), για έλεγχο και περιορισμό της εκπομπής τοξικών ρύπων (π.χ.  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ , VOCs και υδρογονάνθρακες) στο περιβάλλον, είτε ως καταλύτης είτε ως προωθητής ή και σαν καταλυτικό υπόστρωμα. Επιπλέον, έχει μελετηθεί η χρήση της δημήτριας σε κελιά καυσίμου στερεού οξειδίου είτε σαν ηλεκτρολύτης είτε ως άνοδος, σε αισθητήρες αερίων (Masson et al., 2009), στην απομάκρυνση/οξείδωση ρύπων από υδατικά απόβλητα (ως προσροφητικό υλικό) καθώς επίσης και στη βιοτεχνολογία δηλαδή στην ενίσχυση της αντιμικροβιακής δράσης (Xiao et al., 2009; Bumajdad et al., 2009; Yadav et al., 2017; Sangsefidi et al., 2017; Mishra et al., 2018).

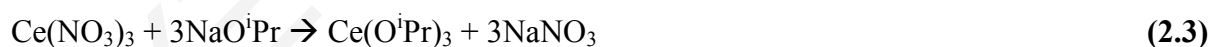


### 2.3 Υπό μελέτη συνθετικές πορείες

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή εφαρμόστηκαν συνολικά πέντε συνθετικές πορείες: η σύνθεση των μεταλλο-οργανικών πρόδρομων ενώσεων, η τεχνική λύματος-πηκτώματος, η χρήση αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου μεγέθους μη-ιονικών επιφανειοδραστικών μορίων, καταβύθιση μέσω υδατικών κolloειδών συστημάτων σε pH 2 και η διαλυτοθερμική μέθοδος με χρήση βενζυλικής αλκοόλης και ξηρού οξικού οξέος. Τα δύο τελευταία συνθετικά μονοπάτια χωρίς τη χρήση οργανικής μήτρας σε υδατική και μη φάση, αντίστοιχα πραγματοποιήθηκαν για σκοπούς σύγκρισης των χαρακτηριστικών υφής των παραχθέντων στερεών με τα αντίστοιχα από τη σύνθεση των υλικών μέσω των αντίστροφων μικυλίων.

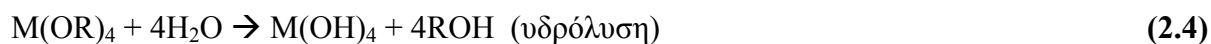
#### 2.3.1 Παρασκευή μεταλλο-οργανικών πρόδρομων ενώσεων

Η παρασκευή της μεταλλο-οργανικής πρόδρομης ένωσης του ισοπροποξειδίου του δημητρίου ( $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  και  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) με την αντίδραση του νιτρικού αμμωνιακού δημητρίου ή εξαένυδρου νιτρικού δημητρίου με ισοπροποξειδίο του νατρίου (ισοπροπανόλη και μεταλλικό νάτριο) σε 1,2-διμεθοξυαιθάνιο (DME) και ισοπροπανόλη (IPA) περιγράφεται από τις δύο ακόλουθες Εξισώσεις 2.1, 2.2 & 2.3 (Vaartstra et al., 1990; Gradeff et al., 1986; Strydom and van Vuuren, 1987; Aspinall et al., 2011; Scardi et al., 2010).



#### 2.3.2 Τεχνική λύματος-πηκτώματος

Η μέθοδος λύματος-πηκτώματος βασίζεται στις αντιδράσεις ανόργανου πολυμερισμού. Αυτή η σύνθεση περιλαμβάνει τέσσερα στάδια: υδρόλυση, πολυσυμπύκνωση, ξήρανση και θερμική αποσύνθεση. Η υδρόλυση των πρόδρομων ουσιών των αλκοξειδίων των μετάλλων ή μη μεταλλικών στοιχείων λαμβάνει χώρα με το νερό ή αλκοόλες (Εξίσωση 2.4).



Όπου M = μέταλλο και R = αλκυλομάδα.

Πέραν του νερού και της αλκοόλης, επίσης ένα οξύ ή μία βάση βοηθούν στην υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης. Κατόπιν της συμπύκνωσης του διαλύματος σε πήκτωμα, ο διαλύτης αφαιρείται (Εξίσωση 2.5).



Πύρωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες απαιτείται για την αποσύνθεση των οργανικών πρόδρομων ουσιών. Το μέγεθος των σωματιδίων του λύματος εξαρτάται από τη σύσταση του διαλύματος, το pH και τη θερμοκρασία. Με τον έλεγχο αυτών των παραγόντων, επιτυγχάνεται η ρύθμιση του μεγέθους των σωματιδίων (Burda et al., 2005). Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της διαδικασίας λύματος-πηκτώματος για οπτικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές είναι: (1) η παρασκευή λύματος και η επεξεργασία πηκτώματος γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, (2) ομογένεια προϊόντων, (3) σύντηξη χαμηλής θερμοκρασίας, (4) ευκολία σύνθεσης υλικών πολλαπλών συστατικών και (5) καλός έλεγχος του σωματιδιακού μεγέθους των σκονών, του σχήματος όπως επίσης και της κατανομής μεγέθους σωματιδίων (Ganguli, 1992; Gupta and Tripathi, 2012; Masson et al., 2009; Ansari, 2010).

### 2.3.3 Αντίστροφα μικύλια

Οι αντιδράσεις που γίνονται σε μη-υδατικά συστήματα μπορούν χονδρικά να διαχωριστούν στα συνθετικά μονοπάτια που ελέγχονται από τα επιφανειοδραστικά (matrix-μήτρα) και σε αυτές που καθορίζονται από τον διαλύτη. Οι συνθετικές πορείες με χρήση μήτρας περιλαμβάνουν τη μετατροπή των πρόδρομων ειδών στα αντίστοιχα οξειδία στην παρουσία σταθεροποιητικών υποκαταστατών σε ένα τυπικό εύρος θερμοκρασίας που κυμαίνεται μεταξύ των 250 και 350 °C. Η πιο δημοφιλής και επιτυχημένη προσέγγιση αυτής της στρατηγικής είναι η μέθοδος της εν θερμώ έγχυσης (hot-injection method), όπου τα αντιδρώντα εισάγονται στο ζεστό διάλυμα των μικυλίων. Αυτή η μέθοδος εφαρμόστηκε επιτυχώς στη σύνθεση ημιαγωγικών νανοκρυστάλλων (Donegá et al., 2005).

Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν κοινοί οργανικοί διαλύτες που δρουν και ως αντιδρώντα όπως επίσης και μέσα ελέγχου αύξησης του μεγέθους σωματιδίων, καθιστώντας εφικτή τη σύνθεση υψηλής καθαρότητας νανοσωματιδίων σε μέσο απαλλαγμένο από

τασιενεργά. Σε σύγκριση με τη σύνθεση οξειδίων των μετάλλων στην παρουσία των μικυλίων οι τεχνικές που ελέγχονται από τον διαλύτη είναι απλουστευμένες, επειδή το αρχικό μίγμα αντιδρώντων αποτελείται μόνο από δύο ουσίες, την πρόδρομη ένωση του οξειδίου του μετάλλου και τον οργανικό διαλύτη. Ο μικρός αριθμός των αντιδρώντων απλοποιεί τον χαρακτηρισμό του τελικού διαλύματος αντίδρασης και επομένως τη διευκρίνιση των μηχανισμών της χημικής αντίδρασης. Η θερμοκρασία σύνθεσης βρίσκεται στο εύρος μεταξύ 50 και 200 °C, το οποίο είναι σημαντικά χαμηλότερο από αυτό της εν θερμώ έγχυσης μεθόδου.

Συγκρίνοντας με βάση τη βιβλιογραφία τις δύο τεχνικές είναι προφανές ότι τα συνθετικά μονοπάτια με χρήση μήτρας επιτρέπουν τον συνολικό έλεγχο πέραν της αύξησης των νανοσωματιδίων οξειδίου του μετάλλου, οδηγώντας στον σχηματισμό σχεδόν τέλειων μονοδιάσπαρτων δειγμάτων (Park et al., 2007). Η ικανότητα των επιφανειοδραστικών να καλύπτουν την επιφάνεια των σωματιδίων, ορισμένες φορές συνδυάζεται με την εκλεκτικότητα σε ειδικές κρυσταλλικές φάσεις, παρέχοντας πολλαπλά πλεονεκτήματα όπως είναι ο καθορισμός συγκεκριμένου σχήματος, τάση για μειωμένη συσσωμάτωση, η ομοιόμορφη διασπορά σε οργανικούς διαλύτες και η δυνατότητα ρύθμισης των επιφανειακών ιδιοτήτων. Όμως, προκύπτουν μειονεκτήματα από την επιφανειακή προσρόφηση των τασιενεργών που ευθύνονται για τη μειωμένη προσβασιμότητα στη σωματιδιακή επιφάνεια και τα οποία θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στις εφαρμογές της κατάλυσης ή και των αισθητήρων αερίων. Αν και οι συνθέσεις που κατευθύνονται από τον διαλύτη γενικά καταλήγουν σε μερική συσσωμάτωση, εντούτοις η ικανότητα διασποράς των σωματιδίων μπορεί να βελτιωθεί με ένα μεταγενέστερο συνθετικό στάδιο προσθήκης λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Σε ορισμένες περιπτώσεις μικρή ποσότητα τασιενεργών αρκεί για τη δημιουργία πλήρως διαφανών διασπορών νανοσωματιδίων. Παρόλα αυτά, οι συνθετικές πορείες με και χωρίς χρήση μήτρας συνοδεύονται τόσο από προτερήματα όσο και από περιορισμούς. Ο Πίνακας 2.1 συνοψίζει τα υπέρ και κατά των δύο στρατηγικών υπογραμμίζοντας ότι είναι μάλλον συμπληρωματικές (Pinna and Niederberger, 2008).

Τα μικρογαλακτώματα είναι διαφανή (ή ημιδιαφανή), οιονεί ομοιογενή, θερμοδυναμικώς σταθερά μίγματα δύο μη-αναμίξιμων υγρών, το ένα εκ των οποίων είναι πολικό όπως το νερό και το άλλο είναι μη-πολικό δηλαδή ένα οργανικό λάδι. Αυτά τα μίγματα σταθεροποιούνται από επιφανειοδραστικά μόρια (ή μίγμα τασιενεργών). Ορισμένα σκευάσματα μικρογαλακτωμάτων απαιτούν την προσθήκη αλκοόλης που έχει μικρή αλειφατική υδρογονανθρακική ουρά σε σχέση με το επιφανειοδραστικό (co-surfactant).

**Πίνακας 2.1:** Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συνθετικών μονοπατιών με και χωρίς χρήση μήτρας σε μη-υδατική φάση (Pinna and Niederberger, 2008).

Με χρήση μικρογαλακτωμάτων (Surfactant-directed approaches)	Χωρίς χρήση μικρογαλακτωμάτων (Solvent-controlled approaches)
<p>Υπέρ</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Έλεγχος κρυσταλλικού μεγέθους</li> <li>• Στενή κατανομή μεγέθους</li> <li>• Έλεγχος μορφολογίας κρυστάλλου</li> <li>• Μικρή τάση για συσσωμάτωση</li> <li>• Καλή επαδιασπορά</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Μικρή ποσότητα οργανικών υπολειμμάτων</li> <li>• Μη τοξικοί διαλύτες</li> <li>• Απλά και ευρέως εφαρμοζόμενα πρωτόκολλα σύνθεσης</li> <li>• Καλή πρόσβαση στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων</li> </ul>
<p>Κατά</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Μεγάλη ποσότητα οργανικών υπολειμμάτων</li> <li>• Τοξικότητα τασιενεργών ενώσεων</li> <li>• Περιορισμένη πρόσβαση στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων</li> <li>• Σύνθετα μίγματα αντιδρώντων</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Περιορισμένος έλεγχος κρυσταλλικού μεγέθους και μορφολογίας</li> <li>• Ευρεία κατανομή μεγέθους</li> <li>• Μεγάλη τάση για συσσωμάτωση</li> <li>• Περιορισμένη επαδιασπορά</li> </ul>

Ο Kahlweit (Kahlweit, 1999) έδωσε τον εξής ορισμό για τα μικρογαλακτώματα: «... το διεσπαρμένο υγρό εκθέτει τις ιδιότητες μίας υπο-επιφανειακής (κυρίου όγκου) φάσης (bulk phase)» που σημαίνει ότι το μέγεθος των σωματιδίων θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο για να πληροί αυτή τη συνθήκη. Αν και τα μικρογαλακτώματα είναι μακροσκοπικά ομοιογενή ή οιοονεί ομοιογενή, εντούτοις μικροσκοπικά είναι δομημένα. Με τη χρήση ενός «αδύναμου» αμφίφιλου για την ομοιογενοποίηση του νερού με το λάδι συνήθως προκύπτει ένα «ασθενώς» δομημένο διάλυμα, όπου τα συστατικά είναι μοριακά διασκορπισμένα παρά συσσωματωμένα. Ο Kahlweit (Kahlweit, 1994) και ο Schubert με τους συνεργάτες του (Schubert et al., 1994) έχουν συντάξει ένα καλώς καθορισμένο όριο για να διακρίνουν το μικρογαλάκτωμα από ένα ασθενώς δομημένο διάλυμα.

Τα μικρογαλακτώματα δύναται να είναι διασπορές (dispersions) νερού σε λάδι (αναφέρεται ως w/o - water in oil ή L<sub>2</sub>) ή λαδιού σε νερό (αναφερόμενο ως o/w - oil in water ή L<sub>1</sub>), όπου το δεύτερο συστατικό σε αυτές τις περιγραφές συνιστά τη συνεχή φάση. Ασυνεχείς δομές είναι επίσης γνωστές, μόνο που εδώ τόσο το λάδι όσο και το νερό είναι συνεχείς φάσεις. Παρ' όλο που τα σταγονίδια (droplets) των μικρογαλακτωμάτων του τύπου w/o ή o/w είναι συνήθως σφαιρικά, άλλες δομές όπως κύλινδροι είναι επίσης πιθανόν. Τυπικές δομικές διαστάσεις των μικρογαλακτωμάτων βρίσκονται στην περιοχή των 2-50 nm, πολύ πιο μικρό εύρος από ότι εκείνο του χαρακτηριστικού μήκους κύματος του φωτός, κάτι που εξηγεί τη διαφάνεια του διαλύματος των μικρογαλακτωμάτων (Bumajdad et al., 2009). Τα μικρογαλακτώματα διαφέρουν πολύ από τα γαλακτώματα και δεν μπορεί να θεωρηθούν ως γαλακτώματα με

μικρού μεγέθους σταγονίδια. Τα γαλακτώματα είναι θερμοδυναμικώς ασταθή συστήματα και αναπόφευκτα δίστανται σε μακροφάσεις μετά τη διαδικασία μείωσης της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας. Τα μικρογαλακτώματα είναι θερμοδυναμικώς σταθερά συστήματα και σχηματίζονται αυθόρμητα με δομή και ιδιότητες ανεξάρτητα από τη μέθοδο της παρασκευής. Τα τελευταία χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά μικρές διαφανικές τάσεις,  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  mN/m, (ειδική διεπιφανειακή ελεύθερη ενέργεια), που αποτελούν τη βάση της περιγραφής της θερμοδυναμικής σταθερότητας. Στον Πίνακα 2.2 (Khadzhiev et al., 2013) αναγράφονται οι διαφορές ανάμεσα στα γαλακτώματα (emulsions - E) και μικρογαλακτώματα (MicroEmulsions - ME).

**Πίνακας 2.2:** Κύριες διαφορές ανάμεσα στα γαλακτώματα και στα μικρογαλακτώματα (Khadzhiev et al., 2013).

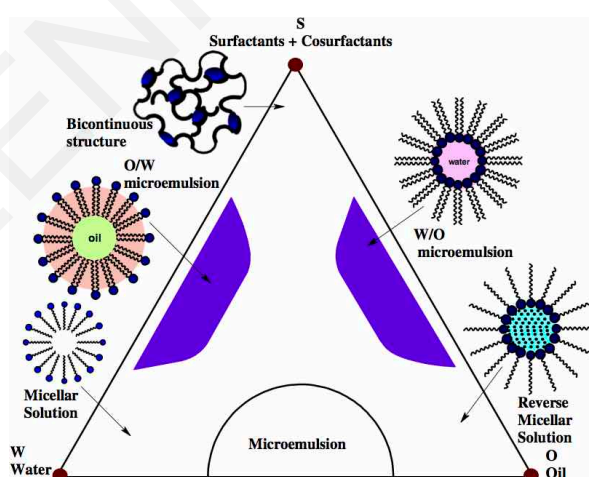
Γαλακτώματα (Emulsions)	Μικρογαλακτώματα (Microemulsions)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ασταθή, κατακάθονται με το χρόνο</li> <li>• Σχετικά μικρά σταγονίδια (1-10 <math>\mu\text{m}</math>)</li> <li>• Σχετικά στατικά συστήματα</li> <li>• Σχετικά μικρή διεπιφάνεια, που σταθεροποιείται με χαμηλές συγκεντρώσεις τασιενεργών</li> <li>• Μικρή διεπιφανειακή καμπυλότητα w/o</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Θερμοδυναμικά σταθερά συστήματα</li> <li>• Μικρά σταγονίδια (1-100 nm)</li> <li>• Δυναμικά συστήματα</li> <li>• Πολύ μεγάλη διεπιφάνεια, που σχηματίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις τασιενεργών</li> <li>• Διεπιφανειακά υμένα w/o με μεγάλη διεπιφανειακή καμπυλότητα</li> </ul>

Τα επιφανειοδραστικά μόρια διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες για να σχηματίσουν σφαιροειδή συσσωματώματα, που λέγονται αντίστροφα μικύλια. Εδώ, η πολική κεφαλή είναι στραμμένη στο εσωτερικό του πυρήνα όπου υπάρχει μία πολική φάση, συνήθως υδατική, και αλληλεπιδρά με το νερό με στερικές, ηλεκτροστατικές δυνάμεις και δεσμούς υδρογόνου. Η μη-πολική, υδρογονανθρακική ουρά βρίσκεται στην εξωτερική οργανική φάση και αλληλεπιδρά με υδροφοβικές van der Waals δυνάμεις με τα μόρια διαλύτη. Αντίστροφα μικύλια μπορούν να σχηματιστούν στην παρουσία ή απουσία του νερού. Αν στο μέσο δεν υπάρχει νερό τότε τα συσσωματώματα είναι πολύ μικρά, ενώ η παρουσία νερού κάνει τα μικύλια να έχουν μεγάλη διάμετρο. Το νερό βρίσκεται εντός του πολικού πυρήνα και ονομάζεται περιεχόμενο «υδατικής δεξαμενής» («water pool» content). Αυτές οι δεξαμενές χαρακτηρίζονται με το γράμμα W, δηλαδή ο μοριακός λόγος νερού προς τασιενεργό. Όταν τα συσσωματώματα περιέχουν μικρή ποσότητα νερού ( $W^0 < 15$ ) συνήθως ονομάζονται αντίστροφα μικύλια ενώ αυτά που αντιστοιχούν σε σταγονίδια που φέρουν μεγάλη ποσότητα νερού ( $W^0 > 15$ ) λέγονται μικρογαλακτώματα. Ανάλογα με το λόγο των ποικίλων συστατικών και την υδρόφιλη - λιπόφιλη τιμή ισορροπίας των τασιενεργών, τα μικρο-σταγονίδια μπορούν να υπάρξουν σε μικύλια διεσπαρμένα σε o/w ME ή σε w/o ME ή όπως αλλιώς ονομάζονται

αντίστροφα μικρογαλακτώματα ή αντίστροφα μικύλια. Μεταβάλλοντας την τιμή  $W^o$  εύκολα ελέγχεται το μέγεθος και το σχήμα του υδατικού πυρήνα. Αυτά τα νανο-σταγονίδια δύναται να εφαρμοστούν ως νανο-αντιδραστήρες για τη διεξαγωγή χημικών αντιδράσεων προς τελική καταβύθιση ανόργανων στερεών.

Στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης μη-πολικών ουρών σε μη-πολικούς διαλύτες, οι αριθμοί συσσωμάτωσης είναι γενικά μεγάλοι, ενώ η συσσωμάτωση πολικών ομάδων τασιενεργού σε μη-πολικά μέσα είναι περίπλοκη και οι αριθμοί συσσωμάτωσης είναι μικροί (συνήθως κάτω από 20). Έτσι, η μετάβαση από το μοριακό διάλυμα επιφανειοδραστικού στο σχηματισμό μικυλίων είναι βαθμιαία και για κάποια κατιονικά και ηλεκτρικώς ουδέτερα τασιενεργά η κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης (CMC) δεν μπορεί να προσδιοριστεί καθόλου. Ανιονικά επιφανειοδραστικά χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερους αριθμούς συσσωμάτωσης (25-30) σε αντίστροφα μικύλια, και η CMC εκτιμάται περισσότερο ή λιγότερο αξιόπιστα. Για κοινά αμφίφιλα η αυτο-οργάνωση σε μη-πολικό μέσο χαρακτηρίζεται από αλληλουχία και οδηγεί στο σχηματισμό μικρών και πολυδιάσπαρτων συσσωματωμάτων. Όμως, στην παρουσία ίχνους νερού (π.χ. ατμοσφαιρικό) η δημιουργία αντίστροφων μικυλίων είναι μειωμένη. Σε μια τέτοια περίπτωση για να γίνει εφικτή η παραγωγή ΜΕ απαιτείται συγκέντρωση τασιενεργών της τάξης 10 CMC (Khadzhiev et al., 2013; Malik et al., 2012).

Μία ιδιαιτερότητα των μικρογαλακτωμάτων στηρίζεται στη λεγόμενη «φάση αναστροφής» που επισυμβαίνει σε δοθείσα αναλογία συγκεντρώσεων νερού προς λαδιού (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: Υποθετικές περιοχές φάσεων των συστημάτων μικρογαλακτώματος (Malik et al., 2012).

Σε μικρότερη ποσότητα νερού τα μικρογαλακτώματα συνίστανται από πολύ μικρά υδατικά σταγονίδια διεσπαρμένα στο λάδι (W/O), ενώ σε μεγαλύτερες ποσότητες νερού η κατάσταση αντιστρέφεται και το σύστημα περιλαμβάνει σταγονίδια λαδιού διεσπαρμένα στο νερό (O/W).

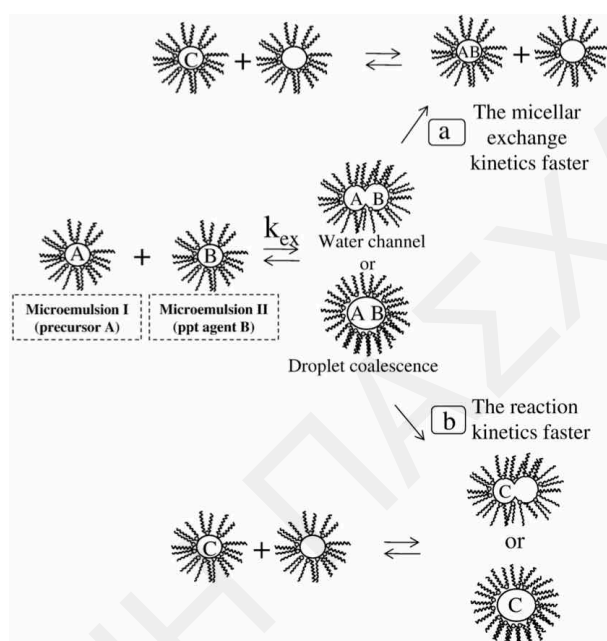
Ανάμεσα σε αυτές τις δύο φάσεις υπάρχει μία ενδιάμεση κατάσταση στην οποία το σύστημα περιέχει στρώματα τασιενεργών που διαχωρίζουν εναλλασσόμενα στρώματα νερού και λαδιού. Εντούτοις, στην πλευρά w/o φαίνεται να υφίστανται πιο πολύπλοκες δομές. Με αύξηση του περιεχομένου του νερού, αρχικά αυξάνεται ελαφρώς η ακτίνα των υδάτινων σταγονιδίων και μετέπειτα το σχήμα τους υπόκειται σε αλλαγή και γίνεται επιμήκης κύλινδρος. Τελικά, όταν επέλθει η πολυστρωματική κατάσταση, από την οποία αυξάνοντας και πάλι το περιεχόμενο του νερού, το σύστημα περνά κατευθείαν στην κατάσταση των σταγονιδίων o/w. Η ύπαρξη αυτού του είδους δομικών αλλαγών έχει επιβεβαιωθεί στη βάση πολλών μετρήσεων, συμπεριλαμβανομένων των μεθόδων ακτίνων X, οπτικών ιδιοτήτων, ιξωδομετρίας και φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.

Το μικρογαλάκτωμα νερού σε λάδι σχηματίζεται όταν το νερό διεσπαρεί σε υδρογονανθρακική συνεχή φάση και τοποθετείται κανονικά στο λάδι στην κορυφή του διαγράμματος της τριγωνικής φάσης νερό/λάδι/τασιενεργό (Σχήμα 2.2). Σε εκείνη την περιοχή, θερμοδυναμικά τα αμφίφιλα αυτο-οργανώνονται παράγοντας συσσωματώματα, γνωστά ως αντίστροφα ή αντεστραμμένα μικύλια. Τα σφαιρικά αντίστροφα μικύλια, τα οποία ελαχιστοποιούν την επιφανειακή ενέργεια, είναι τα ευρέως διαδομένα. Εφόσον προστεθούν πολικά ή ιοντικά συστατικά θα διαμερισματοποιηθούν στους κεντρικούς πυρήνες των αντίστροφων μικυλίων και επομένως θα επιτευχθεί καλή διασπορά των ανόργανων και οργανικών υλικών στο λάδι (Malik et al., 2012).

Όταν χρησιμοποιούνται τα μικρογαλακτώματα ως μικρο-αντιδραστήρες, η πρωταρχική ιδέα είναι να διεξαχθούν οι αντιδράσεις (λύματος/πηκτώματος, καταβύθισης κ.λπ.) στους πυρήνες των διεσπαρμένων σταγονιδίων, παρά στη συνεχή φάση, με την πιθανότητα άσκησης κάποιου ελέγχου στην ανάπτυξη και διαμόρφωση των σωματιδίων. Το προαναφερόμενο φαινόμενο μπορεί να επιτευχθεί εξαιτίας της βραδύτερης κινητικής αντίδρασης σε σύγκριση με τις αντιδράσεις σε μονοφασικά συστήματα (bulk reactions), αφού το ρυθμορυθμιστικό βήμα, γενικά, θα είναι η διάχυση και συγχώνευση των σταγονιδίων και όχι η αντίδραση από μόνη της. Η διαδικασία της νανο-διαμερισματοποιημένης διάχυσης/συγχώνευσης εξαρτάται από την ακαμψία της μεμβράνης επιφανειοδραστικών, που καθορίζεται από πολλούς παράγοντες όπως είναι η γεωμετρία του τασιενεργού, η διείσδυση του λαδιού στη μεμβράνη των τασιενεργών, η χρήση συνεπιφανειοδραστικού κ.λπ.

Το Σχήμα 2.3 περιγράφει τους δύο διαφορετικούς προτεινόμενους μηχανισμούς για τη διαδικασία ανταλλαγής σταγονιδίων μικρογαλακτώματος. Ο πρώτος λέγεται «μηχανισμός καναλιών νερού» («water channels mechanism»), όπου η ανταλλαγή επισυμβαίνει διαμέσου ενός παροδικού καναλιού που δημιουργείται μεταξύ των σταγονιδίων. Στον δεύτερο, γνωστό

ως «μηχανισμό ανταλλαγής σταγονιδίων» («droplet exchange mechanism»), η ανταλλαγή συμβαίνει λόγω της συνένωσης των σταγονιδίων. Αν η ταχύτητα της αντίδρασης σχηματισμού νανοσωματιδίου είναι μία τάξη μεγέθους γρηγορότερη από ότι εκείνη της διαδικασίας ανταλλαγής, η κινητική της αντίδρασης κατευθύνεται κυρίως από τις ιδιότητες της διαδικασίας ανταλλαγής, όπως είναι ο μηχανισμός ανταλλαγής (καναλιών νερού ή συνένωσης σταγονιδίων), η κίνηση Brown του σταγονιδίου και η ακαμψία της μεμβράνης (Bumajdad et al., 2009).



**Σχήμα 2.3:** Σχηματική παράσταση της διαδικασίας ανταλλαγής σταγονιδίων ME δείχνοντας τους προτεινόμενους μηχανισμούς καναλιών νερού και συγχώνευσης σταγονιδίων υπό δύο περιοριστικές συνθήκες: (a) η διαδικασία ανταλλαγής γρηγορότερη από την ταχύτητα αντίδρασης, ενώ (b) η ταχύτητα αντίδρασης πιο γρήγορη από τη διαδικασία ανταλλαγής (Bumajdad et al., 2009).

Η κίνηση Brown των μικυλίων οδηγεί στις διαμικυλιακές συγκρούσεις και όσες από αυτές έχουν επαρκώς ενέργεια κατευθύνονται σε ανάμιξη των μικυλιακών τους περιεχομένων. Τότε η χημική αντίδραση ξεκινά όταν υπάρχουν φαινόμενα σχάσης-σύντηξης ανάμεσα στα σταγονίδια ως επιμίσθιο για την ανάμιξη των αντιδρώντων. Μετά τη χημική αντίδραση που έλαβε χώρα στα νανο-σταγονίδια, παράγεται κρίσιμος αριθμός μορίων ( $N_{crit}$ ), που συντελεί στην ανάπτυξη της πυρήνωσης και μακροπρόθεσμα στην ανάπτυξη των νανο-σωματιδίων, δηλαδή στην κρυστάλλωση (Malik et al., 2012). Από την άλλη πλευρά, όταν η διαδικασία ανταλλαγής είναι γρηγορότερη από την ταχύτητα αντίδρασης, η κινητική καθορίζεται από τις συνθήκες που επικρατούν στο εγγύς περιβάλλον όπως το pH, η πολικότητα και άλλα των μορίων του νερού, ο βαθμός ιονισμού του αντισταθμιστικού ιόντος κ.λπ. Παρά τη δυναμική φύση των σταγονιδίων ME, όταν το μέγεθος του παραχθέντος σωματιδίου φθάσει μία κρίσιμη



τιμή, κάποια τασιενεργά θα προτιμήσουν να προσροφηθούν στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού παρά στη διεπιφάνεια υγρού-υγρού για δύο λόγους: (α) οι περισσότερες πρόδρομες ενώσεις είναι ευδιάλυτες στο νερό και (β) αντιδράσεις σε w/o (γνωστό ως αντίστροφη καμπυλότητα) ME είναι πολύ πιο εύκολο να πραγματοποιηθούν από ότι σε o/w (γνωστό ως κανονική καμπυλότητα) ME, λόγω της απουσίας (ή της ελαχιστοποίησης) των διασταγονιδιακών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

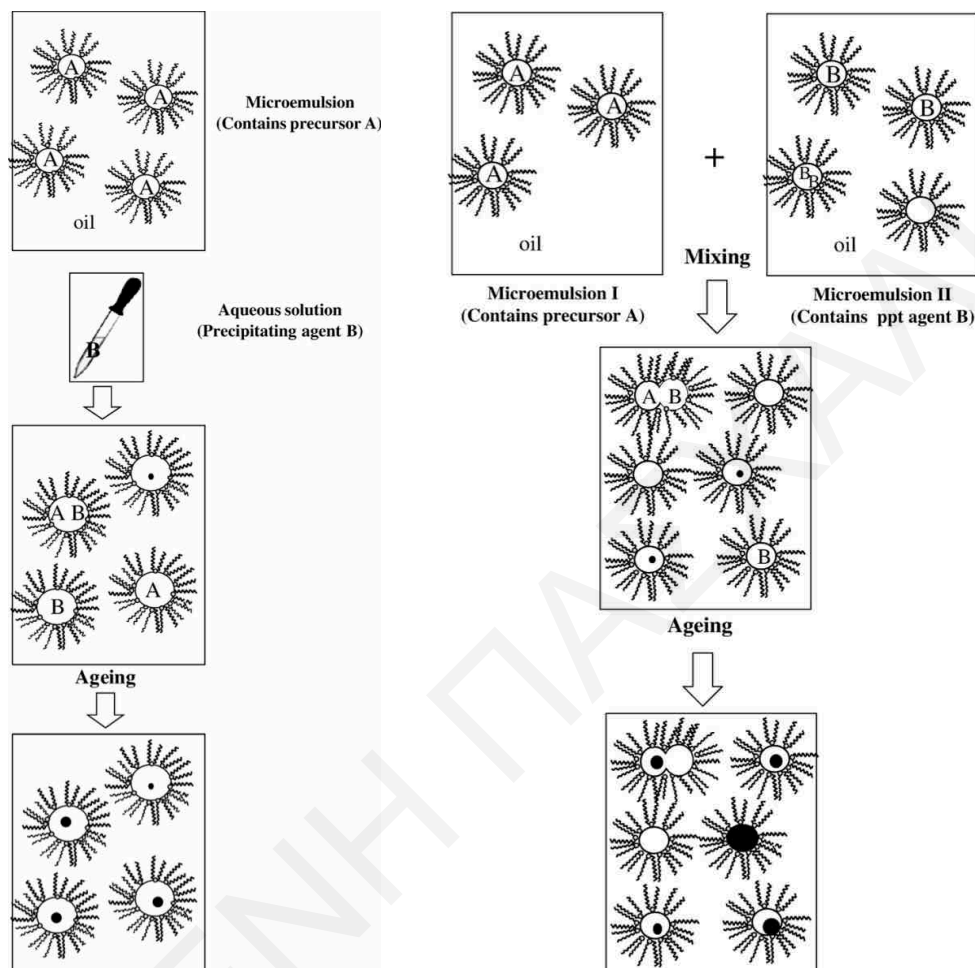
Μέχρι τώρα δεν έχουν γίνει προσπάθειες για παρασκευή δημήτριας μέσω χρήσης o/w ME. Άλλος ένας λόγος είναι η διαθεσιμότητα αρκετά μεγάλου εύρους περιοχών σταθεροποιητικής φάσης, που οδηγεί σε σφαιρικές δομές σταγονιδίων. Ως εκ τούτου, οι πλείστοι ερευνητές γενικώς χρησιμοποιούν w/o ME και σε περίπτωση που έχουν μη-υδατοδιαλυτές πρόδρομες ενώσεις (π.χ. αλκοξείδια) προσαρμόζουν την πολικότητα του σταγονιδιακού πυρήνα με την ανάμιξη νερού και κατάλληλης αλκοόλης.

Από τις δύο κύριες συνθέσεις της δημήτριας σε μικρογαλακτώματα, που έχουν δημοσιευθεί, η πρώτη επιτυγχάνεται με την ανάμιξη δύο ME, όπου το ένα περιέχει την πρόδρομη ουσία και το άλλο το μέσο καταβύθισης (μέθοδος διπλού ME - double microemulsion method). Ενώ, στη δεύτερη, λιγότερο διαδεδομένη σύνθεση, προστίθεται η υδατική φάση που περιέχει το μέσο καταβύθισης σε ME που περιλαμβάνει την πρόδρομη ένωση (μέθοδος μονού ME - single microemulsion method). Μια παραλλαγή (Malik et al., 2012) της μεθόδου μονού ME-πρόσθετου αντιδρώντος, είναι ότι το μέσο καταβύθισης πρώτα διαλύεται στους πολικούς πυρήνες των σταγονιδίων του ME και στη συνέχεια το διάλυμα που περιέχει το μέταλλο (π.χ. οργανική πρόδρομη ένωση) προστίθεται στο ME. Το Σχήμα 2.4 δείχνει παραστατικά τις δύο συνθετικές πορείες (Bumajdad et al., 2009).

Η συνολική διαδικασία της σύνθεσης νανοσωματιδίων στα μικρογαλακτώματα καθορίζεται από ορισμένους κανόνες συγχώνευσης-σχάσης:

- Η σύγκρουση ανάμεσα σε δύο μη-εμπύρηνα (μη-άδεια) μικύλια συντελεί στη μεταφορά ολόκληρου διαλύματος στο ένα μικύλιο και στο σχηματισμό ενός άδειου μικυλίου.
- Η συγχώνευση ανάμεσα σε δύο μικύλια που περιέχουν διαφορετικά αντιδραστήρια οδηγεί στην εξ' ολοκλήρου ανάμιξη των διαλυμάτων και ακολούθως στην επίτευξη αντίδρασης στο ένα μικύλιο και στη δημιουργία ενός άδειου μικυλίου.
- Η σύγκρουση μεταξύ ενός εμπύρηνου μικυλίου και ενός μη-εμπύρηνου (μη-άδειου) μικυλίου προκύπτει στη μεταφορά όλου του διαλύματος στο μικύλιο που περιέχει πυρήνες, οδηγώντας στην ανάπτυξη των υπαρχόντων πυρήνων και στο σχηματισμό ενός άδειου μικυλίου.

- Η σύγκρουση οποιωνδήποτε μικυλίων με ένα άδειο μικύλιο δεν οδηγεί σε καμία αλλαγή. Το φαινόμενο αυτοκατάλυσης έχει θεωρηθεί ότι συμβαίνει για συγκρούσεις μεταξύ μικυλίων που περιέχουν πυρήνες οξειδίου του μετάλλου (Malik et al., 2012).



**Σχήμα 2.4:** Σχηματική παράσταση της μεθόδου μονού ME που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση νανοσωματιδίων (αριστερά), σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου διπλού ME που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση νανοσωματιδίων (δεξιά) (Bumajdad et al., 2009).

### 2.3.4 Καταβύθιση μέσω υδατικών κολλοειδών συστημάτων σε pH 2

Η παρασκευή κολλοειδών τιτάνιας και δημήτριας σε εύρος νανομέτρων γίνεται επιτυχώς με την υδρόλυση και τη συμπύκνωση των αλκοξειδίων του τιτανίου και δημητρίου σε υδατικά μέσα. Συγκεκριμένα, η υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης στην παρουσία περίσσειας νερού είναι γρήγορη και ολοκληρώνεται σε δευτερόλεπτα (Vorkapic and Matsoukas, 1998). Με στόχο τη μετρίαση της υψηλής δραστηριότητας, τα αλκοξείδια διαλύονται συνήθως στην αλκοόλη πριν την ανάμιξή τους με το νερό.

Το μέγεθος, η σταθερότητα και η μορφολογία του λύματος που παράγεται από τα αλκοξειδία καθορίζεται ισχυρά από το μοριακό λόγο νερού προς μέταλλο ( $r = [H_2O]/[M]$ ). Αυτός ο λόγος χαρακτηρίζεται από δύο συνθήκες: (1) σε χαμηλές τιμές  $r$  ( $r \leq 10$ ), επιτυγχάνεται λήψη σφαιρικών, σχετικά μονο-διάσπαρτων σωματιδίων με διάμετρο μεταξύ 0.5 και 1  $\mu m$ . (2) Σε υψηλότερες τιμές  $r$ , τα σωματίδια που σχηματίζονται είναι κολλοειδή, ασταθή και καθιζάνουν σε μεγάλα συσσωματώματα. Αυτά τα συσσωματώματα δύναται να χωνευτούν χημικά σε τελικά μεγέθη που είναι συνήθως κάτω από 100  $nm$  σε διάμετρο (Look et al., 1990; Look and Zukoski, 1992; Look and Zukoski, 1995; Nagpal et al., 1994).

Η δημιουργία κολλοειδών τιτάνιας και δημήτριας σε μεγάλους λόγους  $r$  είναι μεγάλου ενδιαφέροντος, εξαιτίας του μικρού μεγέθους των σωματιδίων που σχηματίζονται κάτω από αυτές τις συνθήκες. Επιπρόσθετα, το pH του διαλύματος έχει ισχυρή επίδραση στην κατανομή μεγέθους των νανο-σωματιδίων. Όταν το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από 2, λευκό εναιώρημα ακατέργαστων ιζημάτων δημιουργείται μόλις οι αντιδράσεις υδρόλυσης ξεκινήσουν. Αλλιώς, όταν το pH του διαλύματος είναι 2, τότε σχηματίζεται ομογενές εναιώρημα καλοσχηματισμένων σωματιδίων (Mahshid et al., 2006; Gupta and Tripathi, 2012; Lim et al., 2010; Lee and Zuo, 2004; Uekawa et al., 2012; Zhou et al., 2002; Oh et al., 2010; Liu et al., 2013; Ksapabutr et al., 2006; Khalil et al., 2005; Scardi et al., 2010).

### 2.3.5 Διαλυτοθερμική μέθοδος

Η διαλυτοθερμική σύνθεση περιλαμβάνει οργανικούς διαλύτες τόσο ως καταλύτες όσο και περιστασιακά ως συστατικά των στερεών φάσεων αυξανόμενης της θερμοκρασίας ( $> 100$  °C) και της πίεσης (περισσότερα από λίγα bars). Αυτή η τεχνική είναι κατάλληλη για παραγωγή μονο-διάσπαρτων και πολύ ομοιογενών νανο-σωματιδίων και για την κατεργασία νανο-υβριδικών και νανο-σύνθετων υλικών ευρέως διαδεδομένα στη βιομηχανία κεραμικών. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν διάφορες μελέτες για τη συστηματική επίδραση ποικίλων παραμέτρων όπως είναι η θερμοκρασία, η πειραματική διάρκεια, η πίεση (ποσοστό πλήρωσης), ο τύπος διαλύτη και η εκκίνηση φόρτισης στο προϊόν στα χαρακτηριστικά υφής των στερεών. Η σύνθεση των οξειδίων των μετάλλων συνήθως πραγματοποιείται σε μικρούς αυτόκλειστους αντιδραστήρες τύπου Mogy, επενδυμένους με Teflon. Οι συνθήκες παρασκευής των σωματιδίων τιτάνιας και δημήτριας είναι  $T < 250$  °C,  $P < 100$  bars. Η επένδυση Teflon στους αυτόκλειστους αντιδραστήρες βοηθά στη λήψη καθαρών και ομοιογενών σωματιδίων (Qian, 1999).

Η διαλυτοθερμική μέθοδος μπορεί να οριστεί ως χημική αντίδραση ή μετασχηματισμός σε έναν οργανικό διαλύτη όπως η μεθανόλη (Yin et al., 2003), 1,4-βουτανόλη (Kang, 2003), τολουόλιο (Kim et al., 2003) κάτω από υπερκρίσιμη πίεση και θερμοκρασία (Chen and Xu, 1998). Γενικά, μία ακόλουθη θερμική κατεργασία απαιτείται για την κρυστάλλωση του τελικού υλικού. Η σωματιδιακή μορφολογία, η κρυσταλλική φάση και η χημεία επιφανειών της διαλυτοθερμικής σύνθεσης των στερεών δύναται εύκολα να ελεγχθεί με τη ρύθμιση της σύστασης της πρόδρομης ένωσης, της θερμοκρασίας αντίδρασης, της πίεσης, των ιδιοτήτων του διαλύτη και του χρόνου γήρανσης (Carp et al., 2004). Σε σύγκριση με τη υδροθερμική τεχνική, η διαλυτοθερμική μέθοδος επιτρέπει την απαλλαγή του προϊόντος από ξένα ανιόντα επειδή το οργανικό διάλυμα, με χαμηλή σχετική διαπερατότητα, είναι ελεύθερο από ιονικά είδη (Chen and Xu, 1998). Η διαλυτοθερμική κατεργασία παρέχει εξαιρετική χημική ομοιογένεια και τη δυνατότητα σχηματισμού μοναδικών μετασταθών δομών σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης.

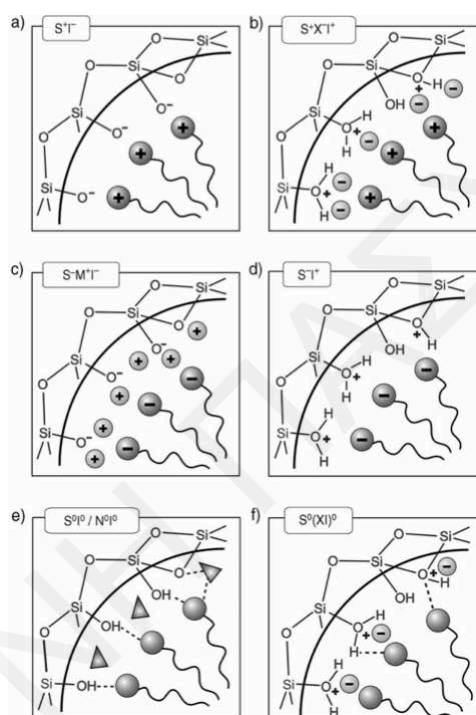
Τέλος, η χρήση πρόσθετων διαλύματος έχει δύο ρόλους στον έλεγχο της διαλυτοθερμικής σύνθεσης σωματιδίων: πρώτον τον έλεγχο της κρυσταλλικής ανάπτυξης, του μεγέθους και του σχήματος και δεύτερο στην αποτελεσματική διασπορά των νανο-κρυσταλλιτών προς αποφυγή της συσσωμάτωσης (Gupta and Tripathi, 2012; Walton, 2011; Niederberger et al., 2007; Pucci and Pinna, 2010; Vajedi and Dehghani, 2016; Hosokawa et al., 2011; Datta and Torrente-Murciano, 2018).

#### **2.4 Μέσο κατεύθυνσης δομής - μήτρα: πιθανές πορείες για παραγωγή μεσοφάσης**

Η σύνθεση μεσοδομών βασίζεται στα μικύλια ή στις υγρές κρυσταλλικές διευθετήσεις των μικυλίων ως κατευθυντές δομής (μήτρα) για οργάνωση και συνεπακόλουθο πολυμερισμό των ανόργανων πρόδρομων ενώσεων στην διεπιφάνεια επιφανειοδραστικών - διαλύματος. Η πυρηνοποίηση και η ανάπτυξη της μεσοπορώδους δομής εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη συνύπαρξη τασιενεργών μορίων και πρόδρομων ενώσεων πυρίτιας και την πυκνότητα του φορτίου στη διεπιφάνεια επιφανειοδραστικών - ανόργανων ειδών στους υγρούς εξαγωνικούς κρυστάλλους, η οποία ελέγχει τη διαδικασία αυτο-οργάνωσης και εν τέλει το σχηματισμό της μεσοπορώδους δομής. Έτσι η θεμελιώδης προϋπόθεση είναι να επιτευχθεί ελκτική αλληλεπίδραση ανάμεσα στην υγρή κρυσταλλική φάση των επιφανειοδραστικών (μήτρα) και στα πρόδρομα μόρια της πυρίτιας ούτως ώστε να εξασφαλιστεί η συμμετοχή του κατευθυντή δομής (structure-directing agent - SDA) χωρίς να λάβει χώρα διαχωρισμός φάσεων. Στο Σχήμα

2.5 απεικονίζονται οι διαφορετικές αλληλεπιδράσεις που μπορεί να επισυμβούν ανάμεσα στα ανόργανα είδη και στις πολικές ομάδες των επιφανειοδραστικών. Σύμφωνα με τις προτάσεις του Huo και των συνεργατών του (Huo<sup>a</sup> et al., 1994; Huo<sup>b</sup> et al., 1994), αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως ακολούθως.

Εάν η αντίδραση λαμβάνει χώρα κάτω από βασικές συνθήκες (όπου τα είδη της πυρίτιας εμφανίζονται ως ανιόντα) και ως κατευθυντές δομής (SDA) χρησιμοποιούνται τα επιφανειοδραστικά τεταρτοταγή αμμωνιακά κατιόντα, το συνθετικό μονοπάτι ορίζεται ως  $S^+I^-$  (Σχήμα 2.5 (a), S: surfactant, I: inorganic species).



**Σχήμα 2.5:** Αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα ανόργανα είδη και τις πολικές ομάδες των επιφανειοδραστικών σε συμφωνία με τα πιθανά συνθετικά μονοπάτια σε όξινες, βασικές και ουδέτερες συνθήκες. Ηλεκτροστατικές:  $S^+I^-$ ,  $S^+XI^-$ ,  $S^+M^+I^-$ ,  $S^+I^-$ , δια μέσου των δεσμών υδρογόνου:  $S^0I^0/N^0I^0$ ,  $S^0(XI)^0$  (Hoffmann et al., 2006).

Η παρασκευή μπορεί επίσης να συμβεί κάτω από όξινες συνθήκες (κάτω από το ισοηλεκτρικό σημείο των ανόργανων ειδών που φέρουν την ομάδα της σιλανόλης, Si-OH, pH  $\approx$  2), όπου τα είδη της πυρίτιας είναι θετικά φορτισμένα. Για να δημιουργηθεί αλληλεπίδραση με το κατιονικό επιφανειοδραστικό είναι απαραίτητο να προστεθεί μεσολαβητικό ιόν  $X^-$  (συνήθως ένα αλογονίδιο) ( $S^+XI^-$ , μονοπάτι (b)). Σε πολλές περιπτώσεις, τα αντισταθμιστικά ιόντα που είναι παρόντα σε στοιχειομετρικές ποσότητες παίζουν το ρόλο του μεσολαβητή.

Αντιστρόφως, δύναται αρνητικά φορτισμένα επιφανειοδραστικά (π.χ. φωσφορικά μεγάλης υδρογονανθρακικής αλυσίδας) να χρησιμοποιούνται ως SDA, κάτω από βασικές συνθήκες,

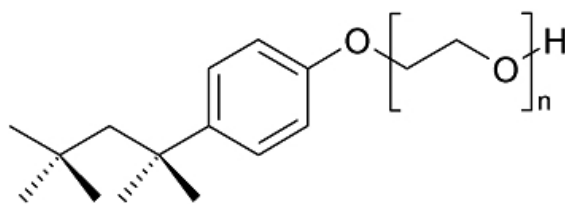
όπου πάλι πρέπει να προστεθεί ένα αντισταθμιστικό ιόν  $M^+$  για τη δημιουργία αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα εξίσου αρνητικά φορτισμένα πυρηνικά είδη ( $S^-M^+I^+$ , μονοπάτι (c)). Ως ανιονικά τασιενεργά χρησιμοποιούνταν λιπιδικές ενώσεις σουλφονικών, φωσφορικών και καρβοξυλικών αλάτων.

Εναλλακτικά, κάτω από όξινες συνθήκες δεν απαιτείται αντισταθμιστικό ιόν και οπότε ακολουθείται το συνθετικό μονοπάτι (d) με τα αλληλοεπιδρώντα είδη  $S^- I^+$  να κυριαρχούν. Έτσι, οι επικρατούσες αλληλεπιδράσεις στα συνθετικά μονοπάτια (a-d) είναι ηλεκτροστατικής φύσης.

Επιπλέον, είναι δυνατόν οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μήτρας και ανόργανων ειδών να πραγματοποιούνται μέσω δεσμών υδρογόνου. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιούνται μη ιονικά επιφανειοδραστικά, όπως  $S^0$ : αμίνη μεγάλης υδρογονανθρακικής αλυσίδας (Tanev and Pinnavaia, 1995) ή  $N^0$ : πολυαιθυλενοξειδίου ή συμπολυμερή πολυαιθυλενοξειδίου - πολυπροπυλενοξειδίου - πολυαιθυλενοξειδίου (Bagshaw et al., 1995), τα ανόργανα είδη όπως είναι αναμενόμενο είναι ηλεκτρικώς ουδέτερα ( $S^0I^0/N^0I^0$ , μονοπάτι (e)). Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ανόργανο είδος ιοντικό ζεύγος οπότε ακολουθείται το συνθετικό μονοπάτι (f) με αλληλοεπιδρώντα είδη  $S^0(XI)^0$  (Hoffmann et al., 2006).

Η χρήση ουδέτερων επιφανειοδραστικών ως μήτρα μέσω αλληλεπιδράσεων δεσμών υδρογόνου πλεονεκτεί σε σχέση με τα συνθετικά μονοπάτια που βασίζονται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ επιφανειοδραστικών και ανόργανων ειδών. Επιτυγχάνεται εύκολη απομάκρυνση της μήτρας μέσω εκχύλισης με μη διαβρωτικούς διαλύτες ή μεθόδων εξάτμισης. Λόγω των ασθενέστερων απωστικών δυνάμεων ανάμεσα στα ουδέτερα πρόδρομα μόρια των οξειδίων των μετάλλων στη διεπιφάνεια επιφανειοδραστικών - διαλύματος απ' ότι στα ιονικά πρόδρομα μόρια και συνεπώς τον επακόλουθο μεγαλύτερο βαθμό συμπύκνωσης και πολυμερισμού των πρόδρομων ανόργανων ενώσεων, η συνθετική πορεία με χρήση ουδέτερης μήτρας οδηγεί στη δημιουργία παχύτερου τοιχώματος σκελετικών δομών βελτιώνοντας έτσι τη σταθερότητα και τη μεσοπορώδη υφή των παραχθέντων υλικών, αποτρέποντας την καταστροφή της διευθετημένης μεσοδομής κατά την απομάκρυνση της μήτρας (Tanev and Pinnavaia, 1995).

Οι σειρές των μη-ιονικών επιφανειοδραστικών Triton X παρασκευάζονται από την αντίδραση της οκτυλφαινόλης (octylphenol) με οξείδιο του αιθυλενίου (ethylene oxide). Τα προϊόντα περιγράφονται συνήθως ως αλκοόλες alkylaryl polyether και έχουν τον ακόλουθο γενικό δομικό τύπο (Σχήμα 2.6).



**Σχήμα 2.6:** Επιφανειοδραστικό μόριο Triton X με  $n$  αριθμό επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων (Jaiswal et al., 2016).

Διάφορες άλλες ονομασίες του Triton X είναι alkylphenol hydroxypolyethelene, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol, t-octylphenoxy polyethoxyethanol, polyethylene glycol tert-octylphenyl ether. Σε αυτό το τασιενεργό μόριο το γράμμα  $n$  δείχνει τον μέσο αριθμό των επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων στην πολική, υδροφιλική πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδα (Πίνακας 2.3). Ενώ η υδρόφοβη κεφαλή είναι μία αρωματική λιπόφιλη ανθρακική ομάδα και συγκεκριμένα την 4-(1,1,3,3-τετραμεθυλβουτυλ)-φαινυλομάδα. Τα αντιδραστήρια των Triton X είναι διαυγή, άχρωμα και ιξώδη υγρά.

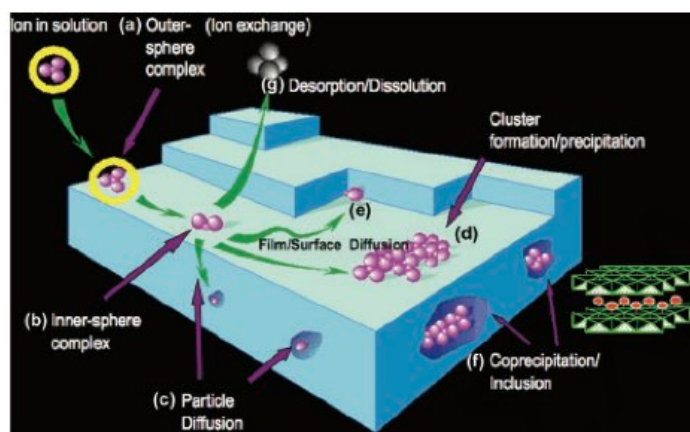
**Πίνακας 2.3:** Χαρακτηριστικά της σειράς των τασιενεργών Triton X (Šolcová et al., 2008; Suzuki et al., 1997).

Triton X-	Molecular formula	Number of polymerized ethylene oxides (n)
15	$C_{17}H_{28}O_{2.5}$	1.5
45	$C_{23}H_{40}O_{5.5}$	4.5
114	$C_{29}H_{52}O_{8.5}$	7 - 8
100	$C_{33}H_{60}O_{10.5}$	9 - 10
102	$C_{39}H_{72}O_{13.5}$	12 - 13
165	$C_{46}H_{86}O_{17}$	16
405	$C_{94}H_{182}O_{41}$	40

Οι κύριες χρήσεις αυτών των αμφιφίλων είναι στη βιομηχανία, στις εφαρμογές οικιακών απορρυπαντικών και στα μέσα γαλακτωματοποίησης. Η οικογένεια των Triton X χρησιμοποιείται σχεδόν σε όλους τους τύπους υγρών, πολτών και κονιοποιημένων καθαριστικών ουσιών, που κυμαίνονται από βαριά βιομηχανικά προϊόντα έως απαλά απορρυπαντικά για λεπτά υφάσματα. Αυτά τα επιφανειοδραστικά είναι επίσης σημαντικά συστατικά των μιγμάτων πρωτογενών γαλακτωματοποιητών που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή πολυμερών γαλακτώματος, σταθεροποιητών σε πολυμερή λατέξ (latex), γαλακτωματοποιητών για συμπυκνώματα γεωργικών γαλακτωμάτων και διαβρέξιμων λεπτόκοκκων στερεών (Jaiswal et al., 2016; Johnson, 2013; Šolcová et al., 2008; Suzuki et al., 1997; Womack et al., 1983).

## 2.5 Προσρόφηση U(VI) σε στερεά TiO<sub>2</sub> & CeO<sub>2</sub>

Η προσρόφηση ακτινίδων σε οξείδια μετάλλων και σε ορυκτά είναι θεμελιώδους σημασίας καθώς οι αντιδράσεις προσρόφησης/εκρόφησης είναι καθοριστικής σημασίας όσον αφορά τη χημική συμπεριφορά και κινητικότητα των ραδιονουκλιδίων στη γεώσφαιρα (Σχήμα 2.7) (Fu and Wang, 2011).



**Σχήμα 2.7:** Σχηματική απεικόνιση ποικίλων μηχανισμών της ρόφησης ενός ιόντος στη διεπιφάνεια γεώσφαιρας και νερού: (a) προσρόφηση ιόντος μέσω σχηματισμού συμπλόκου εξωτερικής σφαίρας, (b) απώλεια μορίων νερού ενυδάτωσης και σχηματισμού συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας, (c) διάχυση και ισομορφική υποκατάσταση εντός της δομής ορυκτού, (d) γρήγορη πλευρική διάχυση και σχηματισμός επιφάνειας πολυμερών ή (e) προσρόφηση σε προεξοχή (η οποία μεγιστοποιεί τον αριθμό των δεσμών του ατόμου), (f) κατά την ανάπτυξη των σωματιδίων, τα επιφανειακά πολυμερή καταλήγουν να ενσωματώνονται στη δομή και τέλος (g) το προσροφημένο ιόν δύναται να διαχυθεί πίσω στο διάλυμα, είτε ως αποτέλεσμα της δυναμικής ισορροπίας είτε ως προϊόν των επιφανειακών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (Sparks, 2005).

Επιπρόσθετα, τα δεδομένα θερμοδυναμικής προσρόφησης είναι θεμελιώδους σημασίας στα πλαίσια της εκτίμησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από δραστηριότητες εξόρυξης ουρανίου και της αποθήκευσης πυρηνικών αποβλήτων στο υπέδαφος (Geckeis and Rabung, 2008; Geckeis et al., 2013). Οι θεωρητικοί υπολογισμοί για εκτίμηση της διασποράς των ακτινίδων στη γεώσφαιρα και η μοντελοποίηση για αξιολόγηση της λειτουργίας (performance assessment) χώρων διάθεσης πυρηνικών/ραδιενεργών αποβλήτων χρησιμοποιούν ακόμη τους συντελεστές κατανομής ( $K_d$ ) που λαμβάνονται από πειράματα προσρόφησης.

Η ποσοτικοποίηση της διαδικασίας προσρόφησης συνήθως διεξάγεται σε πειράματα τύπου batch σε καθορισμένες πειραματικές συνθήκες μεταβάλλοντας μία παράμετρο-κλειδί (π.χ. pH, συγκέντρωση ακτινιδικού ιόντος). Τα πειράματα τύπου batch επιτρέπουν τον προσδιορισμό των συντελεστών κατανομής ( $K_d$ ) και τη χρήση των ισοθέρμων προσρόφησης (π.χ. *Freundlich*, *Langmuir*) για την περιγραφή των διαδικασιών προσρόφησης των ραδιονουκλιδίων στις διεπιφάνειες στερεού - υγρού. Ωστόσο, τα μακροσκοπικά πειραματικά



δεδομένα δεν σχετίζονται άμεσα με τις στοιχειώδεις χημικές αντιδράσεις και οι πληροφορίες που λαμβάνονται έχουν περιορισμένη ισχύ. Για την κατανόηση της ακριβούς περιγραφής του μηχανισμού προσρόφησης και τον καθορισμό των ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια του στερεού, απαιτείται η εφαρμογή εξελιγμένων φασματοσκοπικών τεχνικών (π.χ. TRIFS, EXAFS κ.λπ.) (Geckeis et al., 2013; Tan et al., 2010).

Η τιτάνια έχει εξετασθεί εκτενώς ως μοντέλο ορυκτού για μελέτες προσρόφησης λόγω της εξαιρετικά χαμηλής διαλυτότητας της, σχεδόν ουδέτερου σημείου μηδενικού φορτίου (pzc - point of zero charge) και γνωστών φυσικοχημικών ιδιοτήτων (Comarmond et al., 2011). Η χημεία επιφανειών καθώς επίσης και η χημεία στη διεπιφάνεια στερεού - υγρού σχετικές με το  $\text{TiO}_2$  αναφέρονται εκτεταμένα σε άρθρο βιβλιογραφικής ανασκόπησης από τον Bourika και τους συνεργάτες του (Bourikas et al., 2014). Η τιτάνια παρουσιάζει υψηλή συγγένεια με το ουράνιο, το οποίο σε περιβαλλοντικά συστήματα προσροφάται κατά προτίμηση από φάσεις πλούσιες σε τιτάνιο, άργιλο και άμμο (Humelnicu et al., 2009; Tykva et al., 2009; Kaneko et al., 1980; Bonato et al., 2012; Veliscek-Carolan et al., 2013; Jaffrezic-Renault and Andrade-Martins, 1980; Konstantinou and Pashalidis, 2008; Kuncham et al., 2017). Πρόσφατα, το  $\text{TiO}_2$  έχει χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό του  $^{236}\text{U}$  με την εφαρμογή φασματομετρίας μάζας AMS (accelerator mass-spectrometry) (Špendlíková et al., 2017) και της φωτοκαλυπτικής απομάκρυνσης ουρανίου από υδατικά διαλύματα (Li et al., 2017).

Όσον αφορά την προσρόφηση ουρανίου από  $\text{TiO}_2$  έχουν διεξαχθεί διάφορες μελέτες που αποσκοπούν στην κατανόηση των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια στερεού - διαλύματος (Humelnicu et al., 2009; Tykva et al., 2009; Kaneko et al., 1980; Bonato et al., 2012). Η δέσμευση των ιόντων ουρανίου στην επιφάνεια των ορυκτών, συγκεκριμένα του  $\text{TiO}_2$  δύναται να συμβεί μέσω σχηματισμού συμπλόκων εξωτερικής και εσωτερικής σφαίρας. Αν και δεν ήταν αναμενόμενο, η δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας του  $\text{U(VI)}$  στην επιφάνεια  $\text{TiO}_2$  έχει παρατηρηθεί ακόμη και σε όξινες συνθήκες (pH 3). Εντούτοις, ο σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας  $\text{U(VI)}$  στην επιφάνεια  $\text{TiO}_2$  κυριαρχεί εξαιτίας των ισχυρών ιονικών και ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στο  $\text{U(VI)}$  και στα επιφανειακά άτομα οξυγόνου του στερεού. Η δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας υποστηρίζεται από φασματοσκοπικές και θεωρητικές μελέτες, που υποδεικνύουν το σχηματισμό διαφορετικών τύπων διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων (Geckeis et al., 2013; Tan et al., 2010; Den Auwer et al., 2003). Η επίδραση της κρυσταλλικής μορφής, των επιφανειακών ιδιοτήτων και του pzc καθώς επίσης και των ποικίλων πειραματικών παραμέτρων όπως είναι ο χρόνος επαφής, η αλμυρότητα, το χουμικό οξύ και ο ρόλος των ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων έχει αποτελέσει αντικείμενο ιδιαίτερου ενδιαφέροντος

(Comarmond et al., 2011; Veliscek-Carolan et al., 2013; Konstantinou and Pashalidis, 2008). Συγκεκριμένα, ο Comarmond και η ομάδα του (Comarmond et al., 2011) διερεύνησαν τέσσερα διαφορετικά υλικά  $TiO_2$  και έδειξαν ότι πέραν της κρυσταλλογραφικής δομής και ειδικής επιφάνειας, το σωματιδιακό μέγεθος επιδρά στις ιδιότητες ρόφησης των ποικίλων υλικών  $TiO_2$  (Comarmond et al., 2011).

Η δημήτρια και τα νανο-δομικά υλικά βασισμένα στο  $CeO_2$  είναι τεχνολογικώς σημαντικά υλικά λόγω των εφαρμογών τους στους τομείς του περιβάλλοντος και της ενέργειας (π.χ. τριοδικό καταλυτικό μετατροπείς, κελιά καυσίμων, χαμηλής θερμοκρασίας αντίδραση water-gas shift), όπως επίσης και των βιοτεχνολογικών εφαρμογών τους (Sun et al., 2012). Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η νανο-κρυσταλλική δημήτρια (Kuncham et al., 2017) και τα υλικά βασισμένα σε  $CeO_2$  (El-Sherif et al., 2017) δύναται να εφαρμοστούν επιτυχώς ως προσροφητικά υλικά για αποτελεσματική απομάκρυνση του ουρανίου από υδατικά μέσα και βιομηχανικά υδατικά απόβλητα.

Επιπλέον, η επίδραση ποικίλων φυσικοχημικών παραμέτρων όπως το pH, η αρχική συγκέντρωση ουρανίου, η θερμοκρασία και ο χρόνος επαφής στην απόδοση προσρόφησης έχει διερευνηθεί και σύμφωνα με τα αποτελέσματα η προσρόφηση ουρανίου από τη δημήτρια και τα υλικά βασισμένα στο  $CeO_2$  εννοείται κοντά σε ουδέτερο pH ( $5 < pH < 6$ ), ακολουθεί το μοντέλο ισοθέρμου προσρόφησης Langmuir, είναι μία ενδόθερμη διαδικασία, κατευθυνόμενη από φαινόμενα εντροπίας και μπορεί να περιγραφεί από μία ψευδο-δεύτερης τάξης αντίδραση (Kuncham et al., 2017; El-Sherif et al., 2017). Επιπρόσθετα, η μέθοδος έχει εφαρμοστεί σε πραγματικά δείγματα όπως είναι βιομηχανικά υδατικά απόβλητα και υδατικά απόβλητα ορυχείων. Η πραγματοποίηση μελετών ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης αποκάλυψε ότι η νανο-κρυσταλλική δημήτρια και τα υλικά βασισμένα στο  $CeO_2$  δύναται να είναι ελκυστικά ως προσροφητικά στερεά για την ανάκτηση ουρανίου ακόμη και από περίπλοκα υδατικά διαλύματα όπως τα βιομηχανικά διαλύματα επεξεργασίας, τα λύματα και τα υδατικά απόβλητα ορυχείων (Kuncham et al., 2017; El-Sherif et al., 2017).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.1 Συνθέσεις δειγμάτων τιτάνιας και δημήτριας με και χωρίς χρήση μήτρας

#### 3.1.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων τιτάνιας με χρήση αντίστροφων μικυλίων ως μήτρα

Δείγματα νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου συντέθηκαν από το ισοπροποξειδίο του τιτανίου (97%, Aldrich) ως πρόδρομη ένωση σε μία τροποποιημένη διαδικασία τύπου λύματος-πηκτώματος, όπου ο έλεγχος του ρυθμού υδρόλυσης επιτεύχθηκε με χρήση αντίστροφων μικυλίων, ή όπως ονομάζονται διαφορετικά αντίστροφα μικρογαλακτώματα νερού σε λάδι (Masson et al., 2009). Συγκεκριμένα, τρία χωριστά μίγματα αντίστροφων μικυλίων σχηματίστηκαν με την προσθήκη της ηλεκτρικά ουδέτερης επιφανειοδραστικής ουσίας, Triton X-100 (supplied by Fisher Chemical, extra pure), Triton X-114 (extra pure, Sigma-Aldrich) και Triton X-45 (extra pure, Sigma-Aldrich), σε διαλύτη κυκλοεξανίου (99.98%, Fisher Chemical) με κατά βάρος μοριακότητα  $1.22 \text{ mol kg}^{-1}$ , η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη της κρίσιμης συγκέντρωσης μικυλιοποίησης. Στη συνέχεια, προστέθηκε το νερό (Merck Millipore, deionized water) με μοριακή αναλογία των 0.83. Το μίγμα αναδεύονταν στους  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου για μία ώρα, έτσι ώστε να επιτευχθεί η διασπορά του νερού μέσα στα μικύλια. Κατόπιν, το τετρα-ισοπροποξειδίο του τιτανίου (TTIP) προστέθηκε στο προκύπτον διάλυμα με μοριακή αναλογία ίση με τη μονάδα προς το νερό (με την υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης πραγματοποιούνται η αλλαγή χρώματος από διαφανές σε κίτρινο και η θέρμανση της φιάλης). Το παραχθέν λύμα αποχύθηκε σε ποτήρι ζέσεως και αφέθηκε να πήξει σε κανονικές συνθήκες για 48 ώρες. Εναλλακτικά, τα πηκτώματα αναμιγνύονταν με την τριπλάσια σε όγκο ποσότητα διαλύτη κυκλοεξανίου και αναδεύονταν για 16 ώρες. Ακολούθως, το περιεχόμενο αφηνόταν και διαχωρίζονταν η υγρή από τη στερεά φάση. Τέλος, μέρη του πηκτώματος πυρώθηκαν σε θερμοκρασίες  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας  $6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  για δύο ώρες. Για σκοπούς σύγκρισης, μέρη πυρωμένου στερεού  $\text{TiO}_2$  στους  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (θερμοκρασία καύσης της οργανικής μήτρας) πυρώθηκαν σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας  $6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  για δύο ώρες.

#### 3.1.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων τιτάνιας χωρίς τη χρήση μήτρας σε υδατική φάση

Για σκοπούς σύγκρισης νανοσωματίδια τιτάνιας παρασκευάστηκαν και με την τροποποιημένη μέθοδο υδρόλυσης και χώνευσης διαλύματος ισοπροποξειδίου του τιτανίου

(Mahshid et al., 2006). Αρχικά, παρασκευάστηκε το διάλυμα πρόδρομης ένωσης με την προσθήκη 5 ml  $Ti(O^iPr)_4$  σε 15 ml ισοπροπανόλης (99.95 %, Fisher Chemical). Ένα ξεχωριστό υδατικό διάλυμα, που αποτελεί τον καταλύτη της υδρόλυσης, προέκυψε με την στάγδην προσθήκη 8 M νιτρικού οξέος (70 %, Sigma-Aldrich Chemical) σε 250 ml απιονισμένου νερού μέχρι το pH να ισούται με δύο. Η διαδικασία σχηματισμού του πηκτώματος ξεκίνησε με την ανάμιξη των δύο προαναφερθέντων διαλυμάτων υπό έντονη ανάδευση. Με την υδρόλυση του TTIP δημιουργήθηκε θολό, γαλακτώδες, κολλοειδές διάλυμα, το οποίο θερμαινόταν στους 65 °C για 24 ώρες. Το προκύπτον αιώρημα είχε σχετικά μεγάλο ιζώδες και λευκή-μπλε απόχρωση. Ακολούθως, το συλλεχθέν ίζημα εκπλύθηκε αρκετές φορές με υψηλής καθαρότητας αιθανόλη (99.5 %, Sigma-Aldrich) και ξηράνθηκε στους 100 °C υπό κενό για μερικές ώρες. Τέλος, μέρη του ξηραμένου στερεού πυρώθηκαν σε θερμοκρασίες 400 °C, 500 °C, 600 °C και 700 °C με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 6 °C/min για δύο ώρες.

### 3.1.3 Σύνθεση νανοδοματιδίων τιτάνιας χωρίς τη χρήση μήτρας σε μη υδατική φάση

Οξειδίο του τιτανίου συντέθηκε και μέσω μίας διεργασίας σε μη υδατική φάση με τη χρήση βενζυλικής αλκοόλης (Walton, 2011). Σε αυτή την τροποποιημένη διαλυτοθερμική μέθοδο (Niederberger et al., 2007; Marco et al., 2010; Parra et al., 2008), αναμίχθηκαν σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, χωρητικότητας 100 ml, από ανοξειδωτο χάλυβα (Teflon lined Hydrothermal Synthesis Autoclave Reactor, PTFE lined vessel) τα εξής αντιδραστήρια: 10 ml TTIP, βενζυλική αλκοόλη (99.0%, Sigma-Aldrich) με μοριακό λόγο προς το  $Ti(O^iPr)_4$  ίσο με τη μονάδα και ξηρό οξικό οξύ (100%, Merck) με μοριακή αναλογία προς το TTIP να ισούται με 4:1. Ο καλά σφραγισμένος αυτόκλειστος αντιδραστήρας μεταφέρθηκε σε φούρνο όπου θερμαινόταν στους 150 °C για δύο μέρες. Ακολούθως, ο αντιδραστήρας αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια το παραχθέν λευκό-πορτοκαλί ίζημα αφαιρέθηκε από το υπερκείμενο μητρικό υγρό και ξηράνθηκε στον απαγωγό για μία μέρα κάτω από κανονικές συνθήκες. Τέλος, μέρη του ξηραμένου στερεού πυρώθηκαν σε θερμοκρασίες 400 °C, 500 °C, 600 °C και 700 °C με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 6 °C/min για δύο ώρες.

### 3.1.4 Σύνθεση πρόδρομης ένωσης τετρα-ισοπροποξειδίου του δημητρίου

Για την παρασκευή της πρόδρομης ένωσης τετρα-ισοπροποξειδίου του δημητρίου ( $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ) ακολουθήθηκε η εξής διαφοροποιημένη και πρωτότυπη συνθετική πορεία (Gradeff et al., 1986; Vaartstra et al., 1990). Αρχικά το ισοπροποξείδιο του νατρίου ( $\text{NaO}^i\text{Pr}$ ) παρασκευάστηκε με την αντίδραση 2.52 g μεταλλικού νατρίου -  $\text{Na}_{(s)}$  (Fisher Chemical, laboratory reagent grade) σε 22 ml ισοπροπανόλης -  $^i\text{PrOH}$  (99.95%, Fisher Chemical) και 14 ml 1,2-διμεθοξυαιθανίου - 1,2-dimethoxyethane - DME ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) στους  $50^\circ\text{C}$  υπό άζωτο και με τη χρήση του συστήματος reflux. Όταν αντέδρασε όλο το μεταλλικό Na, 10 ml DME προστέθηκαν στο αντιδρόν μίγμα σε θερμοκρασία δωματίου. Χωριστά, παρασκευάστηκε, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, σκούρο πορτοκαλο-κόκκινο διάλυμα/εναιώρημα ξηρού άλατος νιτρικού αμμωνιακού δημητρίου - ammonium cerium(IV) nitrate - CAN (extra pure, HiMedia,) σε 14 ml DME και 12 ml  $^i\text{PrOH}$ , το οποίο κατόπιν μεταφέρθηκε ποσοτικά στο αντιδρόν μίγμα του διαυγούς διαλύματος του ισοπροποξειδίου του νατρίου. Με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων ελευθερώθηκε αμέσως αέρια αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) και σχηματίστηκε λευκό ίζημα νιτρικού νατρίου ( $\text{NaNO}_3$ ) με την παράλληλη έκλυση θερμότητας. Το παραχθέν μίγμα αναδεύονταν καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας σε ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια, το σκούρο πορτοκαλο-κόκκινο υπερκείμενο διαυγές διάλυμα διηθήθηκε από το λευκό ίζημα με διήθηση υπό κενό και αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Το λευκό ίζημα που έμεινε στο διηθητικό χωνί Pyrex ξεπλύθηκε με 10 ml DME και 5 ml  $^i\text{PrOH}$ . Ακολούθως, το διήθημα συμπυκνώθηκε υπό κενό με τη χρήση αντλίας τέφλον μέχρι να εξατμιστεί αρκετή ποσότητα διαλύτη. Τέλος, το εναπομένον πορτοκαλο-κόκκινο διαυγές διάλυμα φυλάχθηκε σε ατμόσφαιρα αζώτου και χρησιμοποιήθηκε στις επόμενες συνθέσεις νανοσωματιδίων δημήτριας(IV) με ή χωρίς χρήση μήτρας.

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι το άλας CAN ( $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ) πριν τη χρήση του στη σύνθεση του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  ξηραίνονταν πρώτα στο φούρνο υπό κενό στους  $130^\circ\text{C}$  για 72 ώρες. Επιπρόσθετα, όλοι οι διαλύτες (DME και  $^i\text{PrOH}$ ) ξηραίνονταν πριν τη χρήση τους στη σύνθεση με molecular sieves και αποθηκεύονταν σε ατμόσφαιρα αζώτου.

### 3.1.5 Σύνθεση νανοσωματιδίων δημήτριας(IV) με τη χρήση αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων

Δείγματα νανοσωματιδίων τετρασθενούς οξειδίου του δημητρίου συντέθηκαν από το τετρα-ισοπροποξείδιο του δημητρίου (περιγραφή σύνθεσης του στο Κεφάλαιο 3.1.4) ως

πρόδρομη ένωση σε μία τροποποιημένη διαδικασία τύπου λύματος-πηκτώματος, όπου ο έλεγχος του ρυθμού υδρόλυσης επιτεύχθηκε με χρήση αντίστροφων μικυλίων (Masson et al., 2009). Συγκεκριμένα, τρία χωριστά μίγματα αντίστροφων μικυλίων σχηματίστηκαν με την προσθήκη της ηλεκτρικά ουδέτερης επιφανειοδραστικής ουσίας, Triton X-100 (extra pure, Fisher Chemical), Triton X-114 (extra pure, Sigma-Aldrich) και Triton X-45 (extra pure, Sigma-Aldrich), σε διαλύτη κυκλοεξανίου (99.98%, Fisher Chemical) με κατά βάρος μοριακότητα  $1.22 \text{ mol kg}^{-1}$ , η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη της κρίσιμης συγκέντρωσης μικυλιοποίησης. Στη συνέχεια, προστέθηκε το νερό (απιονισμένο νερό, Merck Millipore) με μοριακή αναλογία των 0.83. Το μίγμα αναδεύονταν στους  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου για μία ώρα, έτσι ώστε να επιτευχθεί η διασπορά του νερού μέσα στα μικύλια. Κατόπιν, το τετρα-ισοπροποξειδίο του δημητρίου ( $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ) προστέθηκε στο προκύπτον διάλυμα με μοριακή αναλογία ίση με τη μονάδα προς το νερό (με την υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης πραγματοποιούνται η αλλαγή χρώματος από πορτοκαλο-κόκκινο σε μελί). Το παραχθέν λύμα αποχύθηκε σε ποτήρι ζέσεως και αφέθηκε να πήξει σε κανονικές συνθήκες για 48 ώρες. Εναλλακτικά, τα πηκτώματα αναμιγνύονταν με την τριπλάσια σε όγκο ποσότητα διαλύτη κυκλοεξανίου και αναδεύονταν για 16 ώρες. Ακολούθως, το περιεχόμενο αφηνόταν και διαχωρίζονταν η υγρή από τη στερεά φάση. Τέλος, μέρη του πηκτώματος πυρώθηκαν σε θερμοκρασίες  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας  $6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  για δύο ώρες. Για σκοπούς σύγκρισης, μέρη πυρωμένου στερεού  $\text{CeO}_2$  στους  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (θερμοκρασία καύσης της οργανικής μήτρας) πυρώθηκαν σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας  $6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  για δύο ώρες.

### 3.1.6 Σύνθεση νανοσωματιδίων δημήτριας(IV) χωρίς τη χρήση μήτρας σε υδατική φάση

Για σκοπούς σύγκρισης νανοσωματίδια δημήτριας παρασκευάστηκαν και με την τροποποιημένη μέθοδο υδρόλυσης και χώνευσης διαλύματος τετρα-ισοπροποξειδίου του δημητρίου (Mahshid et al., 2006). Αρχικά, παρασκευάστηκε το διάλυμα πρόδρομης ένωσης με την προσθήκη του σκούρου πορτοκαλο-κόκκινου διαυγούς διαλύματος του τετρα-ισοπροποξειδίου του δημητρίου σε 15 ml ισοπροπανόλης (99.95%, Fisher Chemical). Ένα ξεχωριστό υδατικό διάλυμα, που αποτελεί τον καταλύτη της υδρόλυσης, προέκυψε με την στάγδην προσθήκη 8 M νιτρικού οξέος (70%, Sigma-Aldrich Chemical) σε 250 ml απιονισμένου νερού μέχρι το pH να ισούται με δύο. Η διαδικασία σχηματισμού του πηκτώματος ξεκίνησε με την ανάμιξη των δύο προαναφερθέντων διαλυμάτων υπό έντονη

ανάδευση. Με την υδρόλυση του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  δημιουργήθηκε θολό, κίτρινο, γαλακτώδες και κολλοειδές διάλυμα, το οποίο θερμαινόταν στους  $65\text{ }^\circ\text{C}$  για 24 ώρες. Το προκύπτον αιώρημα είχε σχετικά μεγάλο ιξώδες και πορτοκαλο-κίτρινη απόχρωση. Ακολούθως, το συλλεχθέν ίζημα εκπλύθηκε αρκετές φορές με υψηλής καθαρότητας αιθανόλη (99.5%, Sigma-Aldrich) και ξηράνθηκε στους  $100\text{ }^\circ\text{C}$  υπό κενό για μερικές ώρες. Τέλος, μέρη του ξηραμένου στερεού πυρώθηκαν σε θερμοκρασίες  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  και  $600\text{ }^\circ\text{C}$  με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας  $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  για δύο ώρες.

### 3.1.7 Σύνθεση στερεών δημητριάς(IV) χωρίς τη χρήση μήτρας σε μη υδατική φάση

Επιπρόσθετα, συντέθηκε τετρασθενές οξειδίο του δημητρίου μέσω μίας διεργασίας σε μη υδατική φάση με τη χρήση βενζυλικής αλκοόλης (Walton, 2011). Σε αυτή την τροποποιημένη διαλυτοθερμική μέθοδο (Niederberger et al., 2007; Marco et al., 2010; Parra et al., 2008), αναμίχθηκαν σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, χωρητικότητας 100 ml, από ανοξειδωτο χάλυβα (Teflon lined Hydrothermal Synthesis Autoclave Reactor, PTFE lined vessel) τα εξής αντιδραστήρια: σκούρο πορτοκαλο-κόκκινο διαυγές διάλυμα  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , βενζυλική αλκοόλη (99.0 %, Sigma-Aldrich) με μοριακό λόγο προς το  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  ίσο με τη μονάδα και ξηρό οξικό οξύ (100 %, Merck) με μοριακή αναλογία προς το  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  να ισούται με 4:1. Ο καλά σφραγισμένος αυτόκλειστος αντιδραστήρας μεταφέρθηκε σε φούρνο όπου θερμαινόταν στους  $150\text{ }^\circ\text{C}$  για δύο μέρες. Ακολούθως, ο αντιδραστήρας αφέθηκε σε περιβάλλουσες συνθήκες για να πέσει η θερμοκρασία σε αυτή του δωματίου και στη συνέχεια το παραχθέν σκούρο καφέ ίζημα αφαιρέθηκε από το υπερκείμενο καφέ-πορτοκαλί μητρικό υγρό και ξηράνθηκε σε περιβάλλουσες συνθήκες, στον απαγωγό, για μία μέρα. Τέλος, μέρη του ξηραμένου στερεού πυρώθηκαν σε θερμοκρασίες  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  και  $600\text{ }^\circ\text{C}$  με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας  $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  για δύο ώρες.

### 3.1.8 Παρασκευή πρόδρομης ένωσης τρι-ισοπροποξειδίου του δημητρίου

Αρχικά, παρασκευάστηκε ισοπροποξειδίο του νατρίου με την αντίδραση  $1.258\text{ g Na}_{(s)}$  (laboratory reagent grade, Fisher Chemical) σε  $11\text{ ml } ^i\text{PrOH}$  (99.95%, Fisher Chemical) και  $7\text{ ml DME}$  ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) στους  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , με τη χρήση συστήματος reflux και με παροχή αζώτου. Με την ολοκλήρωση της αντίδρασης προστέθηκαν στο διαυγές διάλυμα του  $\text{NaO}^i\text{Pr}$   $5\text{ ml DME}$  σε θερμοκρασία δωματίου. Χωριστά και σε ατμόσφαιρα αζώτου σχηματίστηκε

ελαφρώς κίτρινο διάλυμα/εναιώρημα ~ 6g ξηρού άλατος εξα-ένυδρου νιτρικού δημητρίου -  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka,  $\geq 99.0\%$ ) σε 8 ml DME και 7 ml  ${}^i\text{PrOH}$ . Με την ανάμιξη των δύο μιγμάτων δημιουργήθηκε αμέσως λευκό ίζημα και σκούρο καφέ υπερκείμενο υγρό με την παράλληλη έκλυση θερμότητας. Το προκύπτον μίγμα αναδεύονταν όλη τη νύκτα υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Ακολούθως το διάλυμα διαχωρίστηκε από το ίζημα υπό κενό και αδρανή ατμόσφαιρα και το διήθημα συγκεντρώθηκε με χρήση κενού. Το συμπυκνωμένο σκούρο καφέ διάλυμα  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  φυλάχθηκε σε ατμόσφαιρα αζώτου και χρησιμοποιήθηκε στις επόμενες συνθέσεις νανο-σωματιδίων οξειδίου του τρισθενούς δημητρίου (Gradeff et al., 1986; Vaartstra et al., 1990).

Ας σημειωθεί, ότι το άλας  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ξηράνθηκε πριν τη χρήση του στη σύνθεση του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  στο φούρνο υπό κενό στους  $180\text{ }^\circ\text{C}$  για 24 ώρες (Strydom and van Vuuren, 1987). Επιπλέον, οι διαλύτες (DME και  ${}^i\text{PrOH}$ ) πριν τη χρήση τους είχαν ξηρανθεί και φυλάγονταν σε φιάλες με molecular sieves και σε ατμόσφαιρα αζώτου.

### 3.1.9 Σύνθεση νανოსωματιδίων $\text{CeO}_2^*$ με τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton-X

Στερεά νανοςωματιδίων τρισθενούς οξειδίου του δημητρίου συντέθηκαν από το  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  ως πρόδρομη ένωση σε μία τροποποιημένη διαδικασία τύπου λύματος-πηκτώματος, όπου ο έλεγχος του ρυθμού υδρόλυσης επιτεύχθηκε με χρήση αντίστροφων μικυλίων (Masson et al., 2009). Συγκεκριμένα, τρία χωριστά μίγματα αντίστροφων μικυλίων σχηματίστηκαν με την προσθήκη της ηλεκτρικά ουδέτερης επιφανειοδραστικής ουσίας, Triton X-100 (extra pure, Fisher Chemical), Triton X-114 (extra pure, Sigma-Aldrich) και Triton X-45 (extra pure, Sigma-Aldrich), σε διαλύτη κυκλοεξανίου (99.98%, Fisher Chemical) με κατά βάρος μοριακότητα  $1.22\text{ mol kg}^{-1}$ , που είναι πολύ μεγαλύτερη της κρίσιμης συγκέντρωσης μικυλιοποίησης. Ακολούθως, προστέθηκε το νερό (deionized water, Merck Millipore) με μοριακή αναλογία των 0.83. Το μίγμα τοποθετήθηκε σε ανάδευση στους  $30\text{ }^\circ\text{C}$  υπό ατμόσφαιρα αζώτου για μία ώρα, έτσι ώστε να επιτευχθεί η διασπορά του νερού μέσα στα μικύλια. Κατόπιν, το τρι-ισοπροποξείδιο του δημητρίου μεταφέρθηκε ποσοτικά στο προκύπτον διάλυμα με μοριακή αναλογία ίση με τη μονάδα προς το νερό. Το παραχθέν λύμα αποχύθηκε σε ποτήρι ζέσεως και αφέθηκε να πήξει σε κανονικές συνθήκες για 48 ώρες. Εναλλακτικά, τα πηκτώματα αναμίχθηκαν με την τριπλάσια σε όγκο ποσότητα διαλύτη κυκλοεξανίου και αφέθηκαν σε ανάδευση για 16 ώρες. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός της υγρής από τη στερεά φάση και μέρη του πηκτώματος πυρώθηκαν σε



θερμοκρασίες 400 °C, 500 °C και 600 °C με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 6 °C/min για δύο ώρες. Για σκοπούς σύγκρισης, μέρη πυρωμένου στερεού  $\text{CeO}_2^*$  στους 400 °C (θερμοκρασία αποσάθρωσης της οργανικής μήτρας) πυρώθηκαν στους 600 °C με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 6 °C/min για 2 h.

Για σκοπούς διάκρισης του οξειδίου του δημητρίου από τετρασθενή πρόδρομη ένωση ( $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ) από το αντίστοιχο από τρισθενή πρόδρομη ένωση ( $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) στην πρώτη περίπτωση αναφέρεται κανονικά ως  $\text{CeO}_2$  ενώ στη δεύτερη περίπτωση αναφέρεται ως  $\text{CeO}_2^*$ , δηλαδή συνοδεύεται με αστεράκι.

### 3.2 Πειράματα προσρόφησης ουρανίου, U(VI), σε επιλεγμένα στερεά $\text{TiO}_2$ και $\text{CeO}_2$

#### 3.2.1.1 Πειράματα προσρόφησης U(VI) σε δείγματα $\text{TiO}_2$ μέσω χρήσης μήτρας (TrX-114 και TrX-45), διαλυτοθερμικής μεθόδου και εμπορικής τιτάνιας

Όλα τα πειράματα προσρόφησης διεξήχθησαν κάτω από κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η παρασκευή των υπό μελέτη διαλυμάτων ουρανίου επιτεύχθηκε με τη διάλυση 0.1 M διαθέσιμου, πρότυπου διαλύματος U(VI), το οποίο παρασκευάστηκε με τη διάλυση του άλατος  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) σε απεσταγμένο νερό. Οι ποτενσιομετρικές μετρήσεις (pH) πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση εμπορικού εκλεκτικού ηλεκτροδίου υάλου (SENTEK) (Hanna Instruments, pH 211), το οποίο βαθμονομείται πριν από κάθε πείραμα με μία σειρά από πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα pH 2, 4, 7 & 10 (Scharlau Chemie). Συνολικά δέκα δείγματα  $\text{TiO}_2$  μελετήθηκαν συμπεριλαμβανομένου και ενός δείγματος εμπορικής τιτάνιας (Merck). Τα έξι δείγματα (TH400, TH400\*, TH400\*\*, TH500, TH600, TH700) παρασκευάστηκαν μέσω της χρήσης αντίστροφων μικυλίων Triton X-114 & 45 (η συνθετική πορεία περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.1.1) και τα υπόλοιπα τρία (TS400, TS500, TS600) με τη χρήση διαλυτοθερμικής μεθόδου (το συνθετικό μονοπάτι αναλύεται στο Κεφάλαιο 3.1.3). Αυτές οι μέθοδοι έχουν επιλεγθεί για την παρασκευή των δειγμάτων επειδή το μέγεθος, το σχήμα και η κρυσταλλικότητα των υλικών  $\text{TiO}_2$  δύναται να ελεγχθούν καλύτερα από ότι στην περίπτωση των υδροθερμικών διαδικασιών. Με την εξαίρεση των δειγμάτων TH400\* και TH400\*\*, που προέρχονται από την απευθείας πύρωση του ηηκτώματος του TrX-45 στους 400 °C και την πύρωση του υλικού από το TrX-114 στους 400 °C για 16 ώρες, αντίστοιχα, τα υπόλοιπα δείγματα  $\text{TiO}_2$  πυρώθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες (400, 500, 600 και 700 °C) για δύο ώρες. Επιπρόσθετα, το εμπορικά διαθέσιμο δείγμα ( $T_{\text{com}}$ ), χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων τύπου batch σε ισορροπία και σε κλειστά δοχεία πολυαιθυλενίου χωρητικότητας 20 ml κάτω από κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες στους  $23 \pm 2$  °C. Τα δείγματα, που ήταν υδατικά εναιωρήματα  $\text{TiO}_2$  (χωρίς να υπάρχει υποστρωματικός ηλεκτρολύτης), είχαν συνολικό όγκο των 10 ml και περιείχαν 0.05 g προσροφητικού υλικού και προσροφούμενο διάλυμα σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH 3. Προκαταρκτικά πειράματα έχουν δείξει ότι κάτω από αυτές τις συνθήκες δεν παρατηρείται καθίζηση υδροξειδίου του ουρανίου. Για διασφάλιση της αποκατάστασης της ισορροπίας, το σύστημα υγρού/στερεού παρέμεινε κλειστό και υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοστάτη με σύστημα ανάδευσης (orbital incubator shaker Gallenkamp) για τρεις μέρες. Μετά το πέρας της προσρόφησης, ακολούθησε διήθηση των διαλυμάτων προσρόφησης με φίλτρα μεμβράνης διαμέτρου πόρων 220 nm (Sartorius Stedim Biotech GmbH). Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου μελετήθηκε με πειράματα μεταβολής της συγκέντρωσης U(VI) στο εύρος ανάμεσα στα  $10^{-5}$  και  $5 \times 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ουρανίου που παραμένει στο διάλυμα μετά την προσρόφηση, πραγματοποιήθηκε φασματοφωτομετρικά με τη χρήση φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV 2401 PC Shimadzu), για να γίνει εφικτός ο υπολογισμός της ποσότητας των μεταλλοϊόντων που προσροφήθηκε στα υπό μελέτη στερεά. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος συμπλοκοποίησης του μετάλλου με τη χρωμοφόρα ένωση Arsenazo(III) (Fluka Chemie) (Khan et al., 2006), η οποία παρέχει τη δυνατότητα λήψης κορυφών πολύ μεγάλης έντασης, 100 μL διαλύματος ουρανίου σε 2900 μL Arsenazo(III) σε πλαστικές κυψελίδες χωρητικότητας 3 ml (Prodromou, 2015).

### 3.2.1.2 Προσδιορισμός οξεοβασικής συμπεριφοράς της επιφάνειας των στερεών $\text{TiO}_2$ με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση οξέος - βάσεως

Με στόχο τον προσδιορισμό του Σημείου Μηδενικού Φορτίου (pzc) και του αριθμού των επιφανειακών υδροξυλομάδων (mol/g) των υπό μελέτη στερεών διεξήχθησαν οξεο/βασικές τιτλομετρήσεις σε τρεις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος, 0.01 M, 0.1 M και 0.5 M υδατικού διαλύματος αδρανούς ηλεκτρολύτη  $\text{NaClO}_4$  (Fluka). Συγκεκριμένα, 0.1 g στερεού προστέθηκαν σε 20 ml υδατικού διαλύματος ηλεκτρολύτη κατάλληλης συγκέντρωσης μέσα σε πλαστικά vials χωρητικότητας 50 ml. Το διάλυμα αναδεύονταν συνεχώς και στο δοχείο βρισκόταν μόνιμα τοποθετημένο εκλεκτικό ηλεκτρόδιο υάλου για τη συνεχή μέτρηση και καταγραφή του pH, η οποία γινόταν με τη βοήθεια pHμέτρου (Hanna Instruments, Lutron pH-206, membrane pHmeter). Ακολούθως, σε ίσα περίπου χρονικά διαστήματα, γινόταν προσθήκη καθορισμένων μικροποσοτήτων υδροξειδίου του νατρίου (0.1 M NaOH - πρότυπο

διάλυμα τιτλοδότησης - Titrisol) και καταγραφόταν το pH μέχρι η τιμή του να φθάσει περίπου στο 12. Η τιτλοδότηση γινόταν με τη βοήθεια αυτόματου τιτλοδότη (Denver Instrument Titrator 280) εφοδιασμένου με σωληνώσεις παροχής πρότυπου διαλύματος, σύστημα ανάδευσης και υποδοχέα ηλεκτροδίου. Μετά το τέλος των εν λόγω μετρήσεων, παρασκευάστηκε ξανά το ίδιο διάλυμα αδρανούς ηλεκτρολύτη και στερεού, αλλά αυτή τη φορά γινόταν προσθήκη μικροποσοτήτων υδροχλωρικού οξέος (0.1 M HCl - πρότυπο διάλυμα τιτλοδότησης - Titrisol) ακριβώς όπως και στην περίπτωση της βάσης και καταγραφόταν το pH έως ότου η τιμή του φθάσει περίπου στο 2. Οι παραπάνω διαδικασίες ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων έλαβαν χώρα για τρία υδατικά αιωρήματα  $\text{TiO}_2$  με διαφορετική τιμή ιοντικής ισχύος, για όλα τα υπό μελέτη δείγματα, καθώς επίσης και για τα αντίστοιχα τυφλά τους διαλύματα (ο ηλεκτρολύτης με την αντίστοιχη ιοντική ισχύ χωρίς την τιτάνια).

### 3.2.2.1 Πειράματα προσρόφησης U(VI) σε στερεά $\text{CeO}_2$ μέσω των αντίστροφων μυκλίων TrX-100

Παρόμοια πειράματα προσρόφησης (περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3.2.1.1) έγιναν και σε στερεά δημητριάς με τις διαφορές ότι σε αυτή την περίπτωση συνολικά έξι δείγματα  $\text{CeO}_2$  μελετήθηκαν. Τα στερεά παρασκευάστηκαν μέσω της χρήσης αντίστροφων μυκλίων Triton X-100 (η συνθετική πορεία περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.1.5). Αυτή η μέθοδος έχει επιλεγεί για την παρασκευή των υπό μελέτη δειγμάτων επειδή η ειδική επιφάνεια BET των υλικών  $\text{CeO}_2$  μπορεί να ελεγχθεί καλύτερα, συγκεκριμένα σε συνδυασμό με διαφορετικές θερμικές προ-επεξεργαστικές μεθόδους. Στην παρούσα μελέτη, τα δείγματα που σημειώνονται με “g” προέκυψαν από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων  $\text{CeO}_2$  στην αντίστοιχη θερμοκρασία (400, 500 και 600 °C), ενώ τα δείγματα χωρίς καμία σημείωση πυρώθηκαν πρώτα στους 300 °C για δύο ώρες για την καύση της οργανικής μήτρας και στη συνέχεια πυρώθηκαν για δύο ώρες στη σημειωμένη θερμοκρασία (400, 500 και 600 °C). Οι δύο διαφορετικοί τρόποι θερμικής κατεργασίας έχουν εφαρμοσθεί για την κάλυψη μεγάλου εύρους ειδικών επιφανειών BET.

Σε αυτήν την περίπτωση στα πειράματα προσρόφησης τύπου batch σε ισορροπία τα δείγματα, που ήταν υδατικά εναιωρήματα  $\text{CeO}_2$  (χωρίς να υπάρχει υποστρωματικός ηλεκτρολύτης), είχαν συνολικό όγκο των 10 ml και περιείχαν 0.03 g προσροφητικού υλικού και προσροφούμενο διάλυμα σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH 3.

### 3.2.2.2 Προσδιορισμός οξεοβασικής συμπεριφοράς της επιφάνειας των υλικών CeO<sub>2</sub> με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση οξέος - βάσεως

Ανάλογες οξεο/βασικές τιτλομετρήσεις (η πειραματική πορεία περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.2.1.2) σε τρεις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος, 0.1 M, 0.5 M και 1 M υδατικού διαλύματος αδρανούς ηλεκτρολύτη NaClO<sub>4</sub> (Fluka) πραγματοποιήθηκαν και στα υπό μελέτη δείγματα CeO<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, 0.05 g στερεού προστέθηκαν σε 20 ml υδατικού διαλύματος ηλεκτρολύτη κατάλληλης συγκέντρωσης μέσα σε πλαστικά vials χωρητικότητας 50 ml.

## 3.3 Μέθοδοι φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των υπό μελέτη δειγμάτων

### 3.3.1 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού <sup>1</sup>H- και <sup>13</sup>C - Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>H- και <sup>13</sup>C-NMR)

Τα φάσματα <sup>1</sup>H- και <sup>13</sup>C-NMR καταγράφηκαν στο όργανο Bruker Avance 500 (στα 500 και 125 MHz, αντίστοιχα). Το <sup>13</sup>C-DEPT NMR χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση τεταρτοταγών και τριτοταγών ανθράκων. Το CDCl<sub>3</sub> (ξηρό δευτεριωμένο χλωροφόρμιο) χρησιμοποιήθηκε ως δευτεριωμένος διαλύτης για ομοπυρηνική αποσύζευξη και τα σήματα των δειγμάτων έχουν ως σημείο αναφοράς τις κορυφές του δευτεριωμένου διαλύτη (Koutentis et al., 2011; NMR Manual, 1997).

### 3.3.2 Θερμοσταθμική ανάλυση - ThermoGravimetric Analysis (TGA)

Η θερμική συμπεριφορά των ηηκτωμάτων εξετάστηκε με θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιώντας μία συσκευή Shimadzu TGA-50. Η θερμοσταθμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στον αέρα με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min με σαρώσεις από τους 25 °C μέχρι τους 800 °C. Για τις μετρήσεις TGA λαμβάνονταν περίπου 10 mg του δείγματος και τοποθετούνταν σε υποδοχέα από λευκόχρυσο (Thermogravimetric Manual, 1989; Theocharis et al., 2008).

### 3.3.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης - Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Οι αναλύσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης εκτελέστηκαν με το όργανο TA Universal Analysis 2010 Quantachrome DSC (Q100 model) στο θερμοκρασιακό εύρος από τη θερμοκρασία δωματίου στους 400 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min στον αέρα. Για τις μετρήσεις DSC περίπου 5-10 mg του δείγματος μεταφέρονταν σε υποδοχέα από αλουμίνιο με

κάλυμμα. Το άζωτο χρησιμοποιήθηκε ως αέριο-φορέας για τις μετρήσεις DSC με ρυθμό ροής 40 ml/min (Thermal Advantage Universal Manual, 2002; Theocharis et al., 2008).

### **3.3.4 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier εξασθενημένης ολικής ανάκλασης - Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infra Red (ATR-FTIR)**

Τα υπέρυθρα φάσματα με μετασχηματισμό Fourier ATR-FTIR (εξασθενημένη ολική ανάκλαση) των διαφορετικών δειγμάτων λήφθηκαν με φασματοφωτόμετρο Shimadzu (IRPrestige-21). Τα δείγματα λειοτριβήκαν πριν τη μέτρηση και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς άλλη επεξεργασία. Τα φάσματα ATR καταγράφηκαν με τη χρήση ενός ATR κρυστάλλου από γερμάνιο και για κάθε φάσμα λήφθηκαν 50 σαρώσεις με ανάλυση των  $2\text{ cm}^{-1}$  μεταξύ 4000 και  $400\text{ cm}^{-1}$ , σε περιβάλλουσες συνθήκες (FTIR Instruction Manual, 2000).

### **3.3.5 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού - Ultra Violet-Visible absorption (UV-Vis)**

Όλα τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis των πηκτωμάτων λήφθηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης Shimadzu (UV-2401PC) UV-Vis στο εύρος μεταξύ 200 και 800 nm με στόχο τη μελέτη της επίδρασης του μήκους της πολικής τασιενεργής αλυσίδας στο σωματιδιακό μέγεθος (UV-Vis Manual, 2013).

### **3.3.6 Τεχνική περίθλασης ακτίνων X για στερεά - X-Ray Powder Diffraction (P-XRD)**

Η κρυσταλλική δομή των δειγμάτων καθορίστηκε με περίθλαση X-ray για στερεά χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15418\text{ nm}$ ) με τη χρήση ενός περιθλασόμετρου Shimadzu XRD-6000. Τα δεδομένα συλλέχθηκαν στο εύρος  $2\theta$  από  $10^\circ$  έως  $80^\circ$  και με ρυθμό σάρωσης  $2^\circ/\text{min}$ . Τα μέσα κρυσταλλικά μεγέθη προσδιορίστηκαν από τις μετρήσεις διεύρυνσης των κορυφών και συγκεκριμένα των κορυφών με τη μεγαλύτερη ένταση, χρησιμοποιώντας την εξίσωση Debye-Scherrer,  $L = K\lambda/(\beta\cos\theta)$  (XRD-6000 Shimadzu Manual, 2015; Attipa and Theocharis, 2009).

### **3.3.7 Ισοθερμική προσρόφηση αζώτου - Nitrogen Isothermal Adsorption (BET - BJH - DFT)**

Οι ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $\text{N}_2$  των δειγμάτων μετρήθηκαν στους  $-196^\circ\text{C}$  από την αρχική πίεση των 0.15 Pa, έπειτα από απαέρωσή τους στους  $120^\circ\text{C}$  για 20 h κάτω από συνθήκες κενού, με τη χρήση της συσκευής ASAP2010 Micromeritics. Οι ειδικές επιφάνειες

υπολογίστηκαν από τα δεδομένα προσρόφησης εφαρμόζοντας τη μέθοδο Brunauer - Emmett - Teller, ενώ οι κατανομές μεγέθους πόρων εκτιμήθηκαν από τις ισοθέρμους με τη χρήση τόσο της DFT μεθόδου (πρόγραμμα που παρέχεται στο όργανο) εφαρμόζοντας το μοντέλο του πόρου σχήματος μελανοδοχείου στα δείγματα τιτάνιας και του τύπου σχισμής για τα στερεά της δημήτριας, όσο και της BJH μεθόδου (Porosimetry System Operator's Manual, 1996; Theocharis, 1993; Rouquerol et al., 2014; Tillirou and Theocharis, 2008; Thommes et al., 2015).

### **3.3.8 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier - Fourier Transform Infra Red (FTIR)**

Τα πειράματα υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου με τη χρήση ενός φασματοφωτομέτρου Shimadzu (FT-8900) σε εύρος  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , με ανάλυση  $8\text{ cm}^{-1}$  και λήψη 40 διαδοχικών σαρώσεων (FTIR Instruction Manual, 2000; Attipa and Theocharis, 2009).

### **3.3.9 Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης - Diffuse Reflectance Ultra Violet-Visible solid state (DRUV-Vis)**

Οι οπτικές ιδιότητες των στερεών προσδιορίστηκαν με τη χρήση φασματοσκοπίας UV-Vis διάχυτης ανάκλασης. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο (USB2000+UV-VIS) της Ocean optics, συζευγμένο με ανιχνευτή ανάκλασης (Ocean optics) και μία πηγή φωτός UV-Vis-NIR (DH-2000, Ocean optics). Ο ανιχνευτής ανάκλασης συνίσταται από μία δέσμη επτά οπτικών ινών (6 ίνες εκπομπής γύρω από μία ίνα συλλογής φωτός) στο εύρος μήκους κύματος μεταξύ 200 και 900 nm. Σαν φάσμα αναφοράς για όλες τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε η ανάκλαση ενός καθρέφτη από άργυρο και ο υποδοχέας των υπό μελέτη δειγμάτων ήταν κατασκευασμένος από αλουμίνιο (Ocean Optics Manual, 2017).

### **3.3.10 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - Scanning Electron Microscopy (SEM)**

Η μορφολογία των στερεών εξετάστηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, Vega TS5136LS-Tescan) για να διερευνηθεί η μορφολογία και η υφή της επιφάνειας των υπό μελέτη δειγμάτων. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν αρχικά υπό μορφή σκόνης σε κολλητική ταινία άνθρακα (carbon adhesive tape) στους υποδοχείς αλουμινίου και ακολούθως επικαλύφθηκαν με χρυσό (~15 nm, sputtering system K575X Turbo Sputter Coater – Emitech) πριν την ανάλυση SEM. Για τη λήψη μικροφωτογραφιών των στερεών χρησιμοποιήθηκε υψηλή ηλεκτρική τάση, 30 kV για τα δείγματα τιτάνιας και 10-20 kV για τα δείγματα

δημήτριας, ρεύμα εκπομπής (emission current, EC) 112 mA και απόσταση του αντικειμενικού φακού και του δείγματος (working distance, WD) 10 mm για τα δείγματα τιτάνιας και 11.5 mm για τα δείγματα δημήτριας. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ήταν εξοπλισμένο με ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electrons, SE) (Scanning Electron Microscope Manual, 2011; Savva et al., 2016).

### 3.3.11 Φασματοσκοπία Raman

Η λήψη των φασμάτων Raman πραγματοποιήθηκε στο όργανο alpha 300 confocal Raman microscope, WITec, εξοπλισμένο με iCCD camera, με τη χρήση δύο διαφορετικών μηκών κύματος laser στα  $\lambda_{\text{laser}} = 532$  και 785 nm, αντίστοιχα. Η τελευταία πηγή laser χρησιμοποιήθηκε για την ελαχιστοποίηση συνεισφορών φθορισμού προερχόμενων από οργανικά κατάλοιπα ορισμένων δειγμάτων. Ο φασματογράφος απέδιδε φασματική ανάλυση  $\Delta\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$  (Antonioni et al., 2011).

### 3.3.12 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X - X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Οι μελέτες XPS διεξήχθησαν στο φωτοηλεκτρονικό φασματογράφο τύπου ESCALAB 250 Xi, Thermo Fisher, East Grinstead, UK, εξοπλισμένο με ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων και μονοχρωματική πηγή ακτίνων X Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ). Η αντιστάθμιση του φορτίου στους φακούς έγινε για την εξουδετέρωση του φορτίου που παράγεται από τα δείγματα με τη φωταγία ακτίνων X. Τα φάσματα επισκόπησης μετρήθηκαν με ενέργεια διέλευσης των 100 eV, ενώ τα επιμέρους φάσματα για το O 1s και το Ce 3d με ενέργεια διέλευσης των 10 eV. Οι καταγραφόμενες τιμές της ενέργειας σύνδεσης (Binding Energy, BE) αναφέρονται ως προς την κορυφή C 1s του sp<sup>2</sup> άνθρακα στα 284.3 eV που χρησιμοποιήθηκε σαν εσωτερικό πρότυπο. Η ανάλυση των δεδομένων επιτεύχθηκε με την εφαρμογή του λογισμικού Advantage (version 5.952). Πριν τη μέτρηση, μικρή ποσότητα δείγματος (μερικά mg) τοποθετείτο υπό πίεση σε ενσωματωμένους υποδοχείς δείγματος σκόνης (Liatsou et al., 2017).

Στον Πίνακα 3.1 συνοψίζονται όλα τα πειραματικά αποτελέσματα και όλες οι μέθοδοι φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των υπό μελέτη δειγμάτων (παρασκευασθέντων πρόδρομων ενώσεων, πηκτωμάτων και στερεών) στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

**Πίνακας 3.1:** Σύνοψη πειραματικών αποτελεσμάτων που λήφθηκαν στα πλαίσια της Δ.Δ.

<b>4 κύκλοι πειραμάτων</b>		
<b>Τιτάνια</b>	<b>Δημήτρια(IV)</b>	<b>Δημήτρια(III)</b>
Εμπορική πρόδρομη ένωση - $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	Παρασκευή πρόδρομης ένωσης - $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ → $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	Παρασκευή πρόδρομης ένωσης - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ → $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$
Αντίστροφα μικύλια (διάφορες συνθετικές παράμετροι)	Αντίστροφα μικύλια (διάφορες συνθετικές παράμετροι)	Αντίστροφα μικύλια (διάφορες συνθετικές παράμετροι)
Διαλυτοθερμική μέθοδος (μη-υδατική φάση)	Διαλυτοθερμική μέθοδος (μη-υδατική φάση)	<b>Πειράματα προσρόφησης U(VI) στα στερεά <math>\text{TiO}_2</math> &amp; <math>\text{CeO}_2</math>, οξεο/βασικές τιτλοδοτήσεις, μετρήσεις pH &amp; UV-Vis μετρήσεις</b>
Υδρόλυση και χώνευση διαλύματος ισοπροποξειδίου του τιτανίου σε ισοπροπανόλη σε όξινο (pH = 2) υδατικό σύστημα	Υδρόλυση και χώνευση διαλύματος ισοπροποξειδίου του δημητρίου σε ισοπροπανόλη σε όξινο (pH = 2) υδατικό σύστημα	
$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR, TGA, DSC, ATR-FTIR, UV-Vis absorption, XRD powder, BET/DFT/BJH, FTIR, DRUV-Vis, SEM, Raman & XPS		



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΤΙΤΑΝΙΑΣ - ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ****4.0 Εισαγωγή**

Το οξειδίο του τιτανίου, λόγω των προαναφερθέντων ιδιαίτερων φυσικοχημικών του ιδιοτήτων χρησιμοποιείται ευρέως στην κατάλυση και φωτοκατάλυση, και σε περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές (Chen and Mao, 2007; Hanaor and Sorrell, 2011). Ως εκ τούτου, η παρούσα διδακτορική διατριβή διαπραγματεύεται τη σύνθεση νανοσωματιδίων τιτάνιας μέσω της εφαρμογής αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων ως μήτρα, λόγω των προτερημάτων της έναντι άλλων συνθετικών μεθόδων, καθώς επίσης και τη μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραγόντων στη δομή, υφή και το πορώδες των παραγομένων στερεών.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε σύνθεση και μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων οξειδίου του τιτανίου μέσω διαφόρων συνθετικών μονοπατιών για σκοπούς σύγκρισης. Οι παράμετροι σύνθεσης που μελετήθηκαν είναι: (α) το μήκος ανθρακικής αλυσίδας του μη ιονικού τασιενεργού, (β) η επίδραση του pH στο αντιδρόν μίγμα, (γ) το είδος συνθετικού μονοπατιού, (δ) η θερμοκρασία αντίδρασης, (ε) η θερμοκρασία πύρωσης και (ζ) το είδος πύρωσης δηλαδή είτε απευθείας από το πήκτωμα είτε από το προπυρωμένο δείγμα στη θερμοκρασία καύσης της μήτρας.

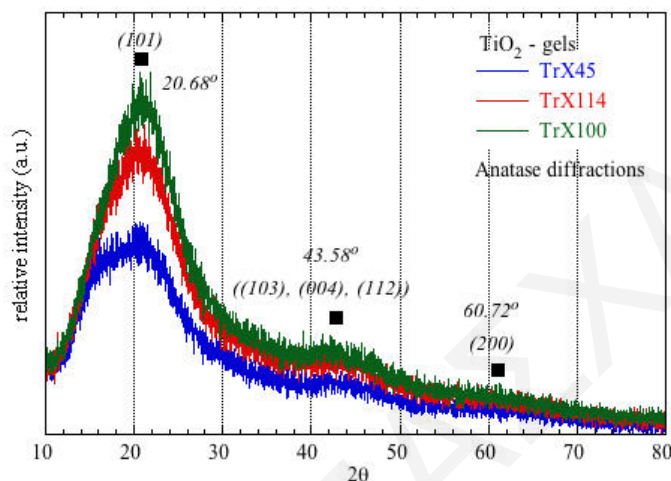
**4.1 Χαρακτηρισμός πηκτωμάτων τιτάνιας με χρήση αντίστροφων μικυλίων ως μήτρα**

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν και θα συζητηθούν τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μήκους αλυσίδας ηλεκτρικά ουδέτερα επιφανειοδραστικά, Triton X-100, Triton X-114 και Triton X-45, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση το ισοπροποξείδιο του τιτανίου.

**4.1.1 Μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)**

Για τη μελέτη της επίδρασης διαφορετικού μήκους πολικής ουράς τασιενεργών ουσιών στη δομή και μορφολογία των πηκτωμάτων λήφθηκαν περιθλασογράμματα ακτίνων X (XRD) και φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας εξασθενημένης ολικής ανάκλασης με μετασχηματισμό Fourier (ATR-FTIR). Από τα περιθλασογράμματα ακτίνων X που παρατίθενται στο Σχήμα 4.1.1 επιβεβαιώνεται ότι παράγονται νανοσωματίδια οξειδίου του

τιτανίου στο εσωτερικό των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων από την υδρόλυση του ισοπροποξειδίου του τιτανίου, καθώς παρατηρούνται μια μεγαλύτερης έντασης κορυφή στις  $2\theta \sim 20.68^\circ$ , μια μικρότερης έντασης κορυφή στις  $43.58^\circ$  και μία μικρότερης έντασης κορυφή στις  $60.72^\circ$  που αντιστοιχούν στα επίπεδα (101), ((103), (004), (112)) και (200), και αποτελούν περιθλάσεις της θερμικά μετασταθούς μορφής του ανατάση (Kluson et al., 2003).



**Σχήμα 4.1.1:** Περιθλασογράμματα ακτίνων X των παραχθέντων πηκτωμάτων τιτάνιας με τα τρία διαφορετικά τασιενεργά: TrX-100, TrX-114 και TrX-45.

Οι κορυφές είναι χαρακτηριστικές της τιτάνιας (Castro et al., 2008) και η κύρια κορυφή της τιτάνιας τοποθετείται γύρω στις  $25.22^\circ$  ενώ στα πηκτώματα η αντίστοιχη κορυφή είναι μετατοπισμένη σε χαμηλότερες τιμές  $2\theta$  ( $20.68^\circ$ ) λόγω του ότι το στερεό βρίσκεται στο εσωτερικό των αντίστροφων μικυλίων και δεν είναι τόσο κρυσταλλικό. Ας σημειωθεί ότι με μείωση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του τασιενεργού, μειώνεται η ένταση και το πλάτος (FWHM) των κορυφών περίθλασης. Συγκεκριμένα, το κρυσταλλικό μέγεθος, υπολογισμένο βάσει της εξίσωσης Debye-Scherrer (Swapna and Haridas, 2015), των σωματιδίων στο πηκτώμα του TrX-100, TrX-114 και TrX-45 ισούται με 4.99 nm, 5.26 nm και 10.52 nm, αντίστοιχα (Πίνακας 4.1.1).

**Πίνακας 4.1.1:** Δεδομένα XRD των πηκτωμάτων τιτάνιας από τα τρία διαφορετικά τασιενεργά.

δείγμα - $\text{TiO}_2$	$2\theta_{\text{Bragg}}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{\text{Bragg}}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{\text{XRD}}$ (nm)
gel TrX-100	25.19	(101)	3.5324	1.7066	4.99
gel TrX-114	25.57	(101)	3.4809	1.62	5.26
gel TrX-45	26.05	(101)	3.4179	0.81	10.52

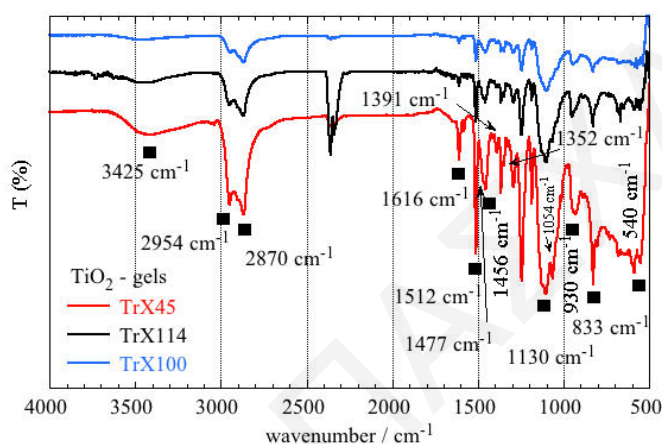
Προφανώς με μείωση της επιφανειοδραστικής πολικής ουράς η διάμετρος των αντίστροφων μικυλίων μειώνεται και ως εκ τούτου ο διαθέσιμος χώρος στο εσωτερικό των υδάτινων πυρήνων είναι μικρότερος. Επίσης, επειδή η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης που προστίθεται στα αντίστροφα μικύλια είναι η ίδια σε όλες τις περιπτώσεις, σχηματίζεται μικρότερος αριθμός σωματιδίων με μεγαλύτερο μέγεθος στα αντίστοιχα πηκτώματα. Αντίθετα, όσο αυξάνεται ο υδάτινος χώρος παράγονται περισσότερα σωματίδια με μικρότερη διάμετρο εξαιτίας των βασικών συνθηκών που επικρατούν και που οδηγούν στον υπερκορεσμό και επομένως στην αύξηση του ρυθμού της πυρηνογένεσης (Oh et al., 2010). Επομένως, στο μικροπεριβάλλον των πηκτωμάτων η μείωση της πολικής τασιενεργής αλυσίδας έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της κρυσταλλικότητας των σωματιδίων της τιτάνιας και γι' αυτό τα δείγματα από το μικρότερο αμφίφιλο Triton X-45 αναμένεται ότι θα παρουσιάζουν τη μικρότερη θερμική σταθερότητα και ανθεκτικότητα στη σύντηξη. Η διαπίστωση αυτή έρχεται σε συμφωνία με την ανάλυση αποτελεσμάτων των Nagy και Dékány (Nagy and Dékány, 2009) που παρατήρησαν ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του πρόδρομου ιόντος επέρχεται μικρή μείωση στο μέγεθος. Πολύ πιθανόν με αύξηση της συγκέντρωσης των εισερχόμενων πρόδρομων ιόντων στο αντιδρόν σύστημα, το μέγεθος το σωματιδίων δεν μπορεί να μεγαλώσει περαιτέρω λόγω έλλειψης χώρου και έτσι σχηματίζεται μεγαλύτερος αριθμός μικρότερων σωματιδίων εντός των σταγονιδίων στο αντίστροφο μικύλιο (Nagy and Dékány, 2009). Ο υδάτινος χώρος αυξάνει με αύξηση του μήκους της επιφανειοδραστικής πολικής ουράς διότι όσο αυξάνεται το μήκος, το κάθε τασιενεργό μόριο καταλαμβάνει περισσότερο χώρο στο αντίστροφο μικύλιο με αποτέλεσμα η κάθε πολική αλυσίδα να βρίσκεται πιο μακριά από τη διπλανή της και έτσι να μεγαλώνει η διάμετρος του εσωτερικού πυρήνα.

Επιπλέον, όπως προκύπτει από τους αντίστοιχους λόγους:  $I_{\text{TiX-100}}/I_{\text{TiX-114}} = X_{\text{TiX-100}}/X_{\text{TiX-114}} \sim 1.2$ ,  $I_{\text{TiX-100}}/I_{\text{TiX-45}} = X_{\text{TiX-100}}/X_{\text{TiX-45}} \sim 1.7$  και  $I_{\text{TiX-114}}/I_{\text{TiX-45}} = X_{\text{TiX-114}}/X_{\text{TiX-45}} \sim 1.6$ , με μείωση του μήκους της πολικής αλυσίδας του τασιενεργού η κύρια κορυφή γίνεται πιο οξεία, μετατοπίζεται ελάχιστα σε πιο ψηλές τιμές 2θ και η ένταση της κορυφής μειώνεται ευθέως ανάλογα με τη μείωση του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων των επιφανειοδραστικών ενώσεων ( $X = 10 > 8 > 5$ ). Τέλος, όπως φαίνεται και από τα δεδομένα του Πίνακα 4.1.1 με αύξηση του μήκους της επιφανειοδραστικής πολικής ουράς παρατηρείται μικρή αύξηση στις τιμές των ενδοατομικών αποστάσεων του κρυσταλλικού πλέγματος,  $d$ , των παραχθέντων στερεών όπως αυτές υπολογίστηκαν με τη χρήση της σχέσης του Bragg (West, 1988). Συνεπώς, η μείωση του μήκους της πολικής αλυσίδας οδηγεί σε μερική συστολή του κρυσταλλικού πλέγματος του στερεού και γι' αυτό, όπως θα αναφερθεί και πιο κάτω, το

οξείδιο του τιτανίου που παράγεται με τη χρήση Triton X-100 με τη μεγαλύτερη αλυσίδα χαρακτηρίζεται από τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα.

#### 4.1.2 Μετρήσεις ATR-FTIR

Οι μετρήσεις ATR-FTIR πραγματοποιήθηκαν για να ληφθεί μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τη δομική σύσταση των παρασκευασμένων πηκτωμάτων. Στο Σχήμα 4.1.2 παρουσιάζονται τα φάσματα ATR των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικά τασιενεργά.



**Σχήμα 4.1.2:** Φάσματα ATR-FTIR των παραχθέντων πηκτωμάτων τιτανίας με τα τρία διαφορετικά επιφανειοδραστικά: TrX-100, TrX-114 και TrX-45.

Οι κυματαριθμοί των κορυφών και οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές δονήσεις των λειτουργικών ομάδων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1.2 (Gradeff et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunks et al., 2005; Kluson et al., 2001; Kluson et al., 2003; Socrates, 2004; Lee et al., 2005). Από τα φάσματα διαπιστώνεται ότι στο εύρος τιμών  $1500-1130\text{ cm}^{-1}$  οι κορυφές για τα τρία διαφορετικά τασιενεργά διαφέρουν σημαντικά αποτελώντας έτσι το χαρακτηριστικό δακτυλικό αποτύπωμα της κάθε επιφανειοδραστικής ουσίας (Kluson et al., 2001). Επιπρόσθετα, η παρουσία δυνατών ζωνών απορρόφησης στο εύρος  $900-500\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδονται στην χαρακτηριστική δόνηση τάσης των δεσμών Ti-O-Ti στο κρυσταλλικό πλέγμα της τιτανίας, υποδεικνύει την παρουσία νανোসωματιδίων τιτανίας στο εσωτερικό των πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων. Ας σημειωθεί ότι αυτές οι ζώνες απορρόφησης διαφέρουν από τασιενεργό σε τασιενεργό εξαιτίας της διαφορετικής αλληλεπίδρασης ανόργανων ειδών με τις πολικές ουρές των επιφανειοδραστικών. Επομένως, το μήκος της

πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του τασιενεργού επηρεάζει διαφορετικά τη μορφολογία του παραχθέντος στερεού.

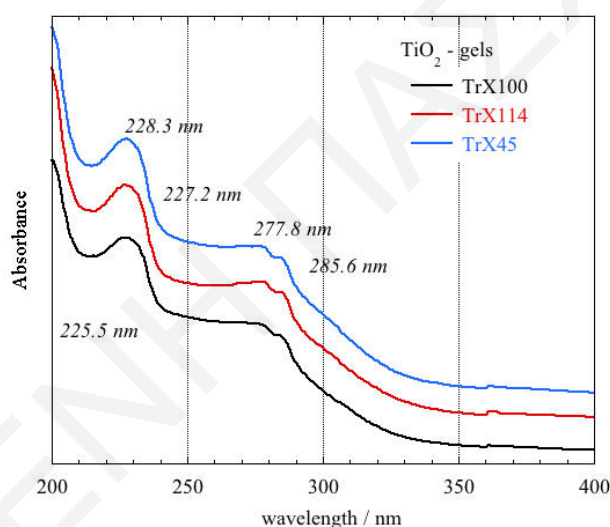
**Πίνακας 4.1.2:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα για τις κορυφές των φασμάτων ATR-FTIR των πηκτωμάτων τιτανίας από τα τρία διαφορετικά τασιενεργά (Gradeff et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunks et al., 2005; Kluson et al., 2001; Kluson et al., 2003; Socrates, 2004; Lee et al., 2005).

functional group	bibliographical characteristic absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	experimental characteristic absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )
stretching vibration of $\text{H}_2\text{O}$	3400	3425
anti-symmetric vibration of alkyl chains	2920	2954
symmetric vibration of alkyl chains	2850	2870
bending vibration of $-\text{OH}^-$	1620	1616
para-disub phenol	1530	1512
bending vibration of $-\text{C}-\text{H}$	1480	1477
para-disub phenol	1450	1456
stretching vibration of $\text{COO}$ & $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$	1385 & 1280	1391
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ stretching modes of the isopropoxy group	1350	1352
ether linkage	1150	1130
stretching conjugated vibration of $-\text{C}-\text{O}$	1050	1054
$\text{C}-\text{C}$ stretching vibration within the isopropoxy group	< 1000	833
stretching vibration of the $\text{Ti}-\text{O}$	900-500	930-540

Εν κατακλείδι, τα εν λόγω φάσματα έρχονται σε συμφωνία με εκείνα της ερευνητικής ομάδας του Kluson (Kluson et al., 2001). Συγκεκριμένα, εμφανίζονται και στο Σχήμα 4.1.2 οι χαρακτηριστικές δυνατές κορυφές απορρόφησης που συνδέονται με τις ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις των αλκυλ-αλυσίδων στους 2920 και 2850  $\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα. Επιπλέον, η παρουσία του αιθερικού συνδέσμου αποτυπώνεται στην ισχυρή απορρόφηση γύρω στους 1150  $\text{cm}^{-1}$ . Από τα φάσματα FTIR επιβεβαιώνεται η παρουσία της κάθε επιφανειοδραστικής ουσίας στα αντίστοιχα αντίστροφα μικύλια. Το φάσμα του καθαρού τασιενεργού είναι παρόμοιο με το φάσμα του αντίστοιχου πηκτώματος εκτός από την αυξημένη ένταση των κορυφών στους 1616  $\text{cm}^{-1}$  στο φάσμα του πηκτώματος, που προφανώς οφείλεται στις επιφανειακές υδροξυλομάδες του οξειδίου του τιτανίου και στα προσροφημένα μόρια του νερού. Η παρουσία του νερού υποδεικνύεται από την εμφάνιση κορυφής που αντιστοιχεί στην κάμψη του νερού ( $\text{D}_2\text{O}$ ) στους 1648  $\text{cm}^{-1}$  και η οποία δεν εμφανίζεται στο φάσμα του καθαρού τασιενεργού (Kluson et al., 2001).

### 4.1.3 Μετρήσεις UV-Vis

Για καλύτερη κατανόηση της επίδρασης της συνθετικής παραμέτρου της χρήσης διαφορετικού τασιενεργού στο μέγεθος των συντιθέμενων σωματιδίων έλαβαν χώρα μετρήσεις φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-Vis). Στο Σχήμα 4.1.3 δίνονται τα φάσματα UV-Vis των πηκτωμάτων που λήφθηκαν από τις τρεις διαφορετικές επιφανειοδραστικές ουσίες στο εύρος 200 - 800 nm. Από τα φάσματα UV-Vis (Σχήμα 4.1.3) και τα αντίστοιχα δεδομένα που συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1.3, είναι φανερό ότι με αύξηση του μεγέθους της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του τασιενεργού, αφενός οι κορυφές των φασμάτων γύρω στα 230 nm μετατοπίζονται ελαφρώς σε μικρότερα μήκη κύματος και αφετέρου μειώνεται σε κάποιο βαθμό το εύρος των κορυφών. Είναι γνωστό ότι με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων ενισχύεται το φαινόμενο της απορρόφησης και οι κορυφές γίνονται πιο ισχυρές και οξείες (Dharma and Pisal, 2009; Bagheri et al., 2012).



**Σχήμα 4.1.3:** Φάσματα UV-Vis για τα παραχθέντα πηκτώματα του  $TiO_2$  από τα τρία διαφορετικά ηλεκτρικώς ουδέτερα επιφανειοδραστικά.

**Πίνακας 4.1.3:** Δεδομένα UV-Vis των πηκτωμάτων τιτανίας από τα τρία διαφορετικά τασιενεργά.

δείγμα	κορυφή $TiO_2$ (nm)	κορυφή para- disub phenol (nm)	κορυφή para- disub phenol (nm)	ενεργειακό χάσμα $TiO_2$ (eV)
gel TrX-100	225.5	277.8	285.6	5.5
gel TrX-114	227.2	277.8	285.6	5.46
gel TrX-45	228.3	277.8	285.6	5.43

Στην προκειμένη περίπτωση το πήκτωμα από το μεγαλύτερο τασιενεργό, Triton X-100, χαρακτηρίζεται από το μικρότερο σωματιδιακό μέγεθος, ακολουθεί το Triton X-114 και τέλος το Triton X-45. Συνεπώς τα πειραματικά δεδομένα που δείχνουν μπλε-μετατόπιση

(blue-shift) με αύξηση του μήκους αλυσίδας του τασιενεργού, γεγονός που αποδίδεται στη μείωση του κρυσταλλικού μεγέθους, συμφωνούν απόλυτα με τα αποτελέσματα των σχετικών μετρήσεων XRD και FTIR. Από την άλλη πλευρά, οι διπλές κορυφές γύρω στα 278 και 285 nm είναι σχεδόν πανομοιότυπες και αποδίδονται στην παρα-υποκατεστημένη φαινυλομάδα (Zhu and Schelly, 1992) των υπό μελέτη τασιενεργών. Το ενεργειακό χάσμα ( $E$ ) υπολογίζεται από την Εξίσωση 4.1.1 (Dharma and Pisal, 2009):

$$\text{Band gap energy } (E) = \frac{hc}{\lambda}, \quad (4.1.1)$$

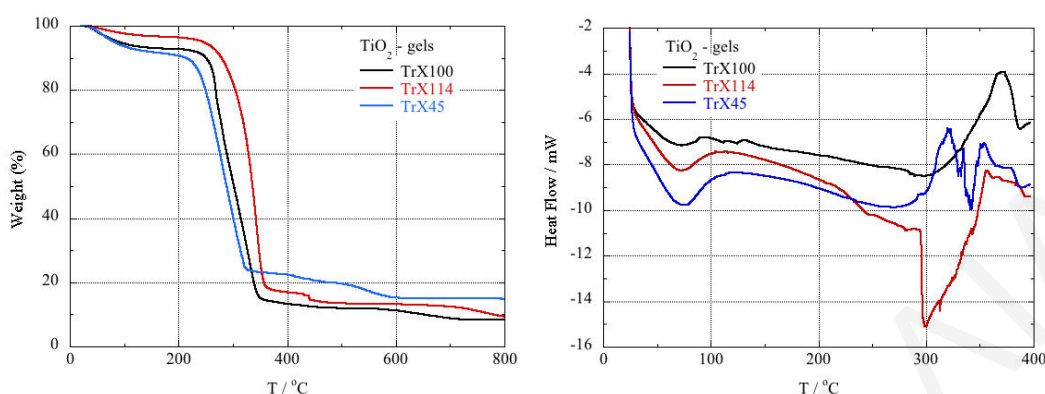
όπου,  $h$ : η σταθερά του Planck,  $6.626 \times 10^{-34}$  Js,  
 $c$ : η ταχύτητα του φωτός,  $3.0 \times 10^8$  m/s και  
 $\lambda$ : το μήκος κύματος σε nm.

Οι τιμές του ενεργειακού χάσματος που υπολογίστηκαν σύμφωνα με την Εξίσωση 4.1.1 παρατίθενται στον Πίνακα 4.1.3 και τα δεδομένα επιβεβαιώνουν ότι με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων αυξάνεται το ενεργειακό διάκενο/χάσμα. Μικρότερο σωματιδιακό μέγεθος σημαίνει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα, εφόσον λιγότερα μοριακά τροχιακά συμμετέχουν σε πιθανές ενεργειακές καταστάσεις των σωματιδίων. Ως εκ τούτου, η απορρόφηση συμβαίνει σε υψηλότερες ενέργειες και η αντίστοιχη μετατόπιση σε χαμηλότερα μήκη κύματος (Bagheri et al., 2012).

#### 4.1.4 Μετρήσεις TGA και DSC

Όσον αφορά τη θερμική σταθερότητα των ηηκτωμάτων, τη θερμοκρασία καύσης της μήτρας και τη μελέτη των ενδόθερμων/εξώθερμων διεργασιών που επισυμβαίνουν κατά τη θέρμανση του δείγματος, έχουν διεξαχθεί μετρήσεις TGA και DSC. Στα θερμογραφήματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του Σχήματος 4.1.4 των τριών διαφορετικών ηηκτωμάτων του οξειδίου του τιτανίου διακρίνονται 4 στάδια απώλειας βάρους, εκτός από την περίπτωση του Triton X-100, όπου υπάρχουν μόνο τρία. Και στα τρία ηηκτώματα, το πρώτο στάδιο στο θερμοκρασιακό εύρος 30-170 °C συνδέεται με την εξάτμιση του διαλύτη κυκλοεξανίου (Kluson et al., 2003) και της πολύ μικρής ποσότητας νερού που εγκλωβίστηκε στο ηηκτωμα (Masson et al., 2009) ή στα προσροφημένα μόρια νερού στην επιφάνεια των σωματιδίων (Zhao et al., 1998). Ταυτόχρονα, στο προαναφερθέν θερμοκρασιακό εύρος, διακρίνεται μία ενδόθερμη κορυφή στα διαγράμματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης - DSC (Σχήμα

4.1.4), που αποδίδεται στην πρόσληψη ενέργειας από το σύστημα για εξαέρωση των διαλυτών.



**Σχήμα 4.1.4:** Θερμογραφήματα (αριστερά) TGA και (δεξιά) DSC για τα παρασκευασθέντα πηκτώματα του  $\text{TiO}_2$  με χρήση των τριών διαφορετικής ανθρακικής αλυσίδας μη ιονικών τασιενεργών.

Στο διάστημα μεταξύ των 200 και 400 °C παρατηρείται απώλεια μάζας ίση με ~ 65% που αποδίδεται στην απομάκρυνση του  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  από τα υλικά που περιέχουν άνθρακα στη δομή τους όπως ισοπροπυλομάδες και τις επιφανειοδραστικές ουσίες που παγιδεύτηκαν στο εσωτερικό του πηκτώματος (Masson et al., 2009). Επίσης, όπως φαίνεται στα γραφήματα DSC του Σχήματος 4.1.4, αρχικά γύρω στους 250 °C πραγματοποιείται μια ενδόθερμη διεργασία, όπως επιβεβαιώνεται και από την ύπαρξη μικρής ενδόθερμης κορυφής ακολουθούμενη από μία μεγάλη εξώθερμη κορυφή που υποδεικνύει εξώθερμη διαδικασία. Τα δεδομένα αυτά σχετίζονται αρχικά με την πρόσληψη ενέργειας για την έναρξη αποσάθρωσης της μήτρας και ακολούθως με την απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας, λόγω της καύσης που είναι μία εξώθερμη διεργασία. Ας σημειωθεί ότι παράλληλα επισυμβαίνει η μετατροπή της άμορφης σε κρυσταλλική φάση.

Από τα σχετικά γραφήματα (Σχήμα 4.1.4) και τα αντίστοιχα δεδομένα που συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1.4 εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

α) με μείωση της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του τασιενεργού τα διαστήματα θερμοκρασίας όπου επισυμβαίνουν τα εξώθερμα και ενδόθερμα φαινόμενα μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

β) με την αύξηση της πολικής επιφανειοδραστικής ουράς αυξάνεται το ποσό οργανικών καταλοίπων στο πηκτώμα και επομένως μεγαλώνει το βήμα απώλειας βάρους. Κατ' αναλογία η αντίστοιχη εξώθερμη κορυφή γίνεται όλο και μεγαλύτερη που οφείλεται στη μεγαλύτερη αριθμητική τιμή της σχετικής ενθαλπίας.



**Πίνακας 4.1.4:** Δεδομένα TGA και DSC των τριών πηκτωμάτων  $TiO_2$ .

TGA - δείγμα - $TiO_2$	θερμοκρασιακό εύρος ( $^{\circ}C$ )	απώλεια βάρους (%)*
gel Triton X-100	34.1 - 177.4	6.05
	208.1 - 400	69.35
	562.9 - 721.5	3.03
gel Triton X-114	34.1 - 167.2	2.32
	209.8 - 392.3	57.93
	397.4 - 481	2.32
gel Triton X-45	682.3 - 800	2.32
	30.7 - 160.3	6.8
	194.5 - 339.4	56.59
gel Triton X-45	385.5 - 475.9	2.19
	486.1 - 593.6	3.89

\* Οι τιμές της απώλειας βάρους είναι κανονικοποιημένες.

DSC - δείγμα - $TiO_2$	θερμοκρασιακό εύρος ( $^{\circ}C$ )	θερμοκρασία μεγίστου κορυφής ( $^{\circ}C$ )	ενθαλπία (J/g)
gel Triton X-100	28.9 - 93.9	63.4	endo: 32.4
	276.4 - 314	289.7	endo: 5.2
	315.2 - 387.4	367.6	exo: 94.7
gel Triton X-114	28.3 - 96.9	66.4	endo: 57.2
	293.7 - 342	299.4	endo: 106.5
	343.2 - 392.7	356	exo: 57.2
gel Triton X-45	30.7 - 102.3	70.5	endo: 64.1
	243 - 293.7	276.8	endo: 9.7
	296.7 - 336.7	320.2	exo: 42.8
	343.8 - 388.6	350.8	exo: 41.2

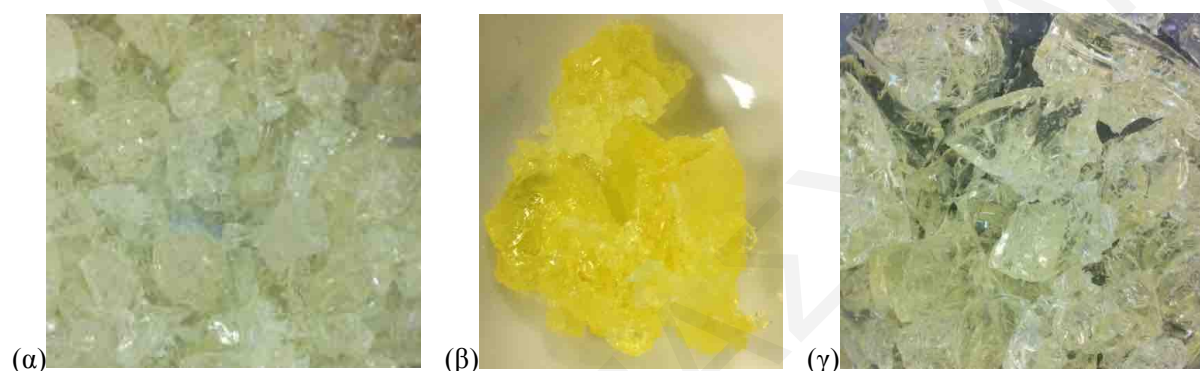
Εδώ ως σημειωθεί, ότι παραδόξως η ενδόθερμη κορυφή πριν τη διεργασία της αποσύνθεσης της μήτρας στην περίπτωση του Triton X-114 (μεσαίου μήκους αλυσίδας) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ενδόθερμη ενθαλπία και στο γράφημα TGA η καμπύλη του Triton X-114 είναι μετατοπισμένη σε πιο ψηλές θερμοκρασίες από ότι οι άλλες δύο. Αυτό ίσως να οφείλεται στο γεγονός ότι το μήκος του συγκεκριμένου επιφανειοδραστικού ευνοεί την καλύτερη διείδυση και δέσμευση της πολικής ουράς με τις ανόργανες ενώσεις που βρίσκονται στο εσωτερικό των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων. Όσο πιο ισχυρή είναι η αλληλεπίδραση της πολικής ουράς με τα ανόργανα είδη τόσο μεγαλύτερη πρόσληψη ενέργειας απαιτείται από το σύστημα για την έναρξη της αποσάθρωσης της μήτρας. Αυτό πιθανόν να εξηγεί και τη μειωμένη θερμική σταθερότητα των σωματιδίων τιτανίας του μεσαίου μήκους αλυσίδας τασιενεργού Triton X-114, όπως θα αναφερθεί στη συνέχεια.

Τέλος, παρατηρούνται δύο διαδοχικές μικρές απώλειες μάζας στις καμπύλες TGA των δύο μικρότερων επιφανειοδραστικών και ένα μόνο στάδιο στο μεγαλύτερο τασιενεργό στα θερμοκρασιακά εύρη που αναγράφονται στον Πίνακα 4.1.4. Το πρώτο στάδιο αποδίδεται στη συμπύκνωση των επιφανειακών υδροξυλομάδων της τιτάνιας προς αποβολή νερού ενώ το δεύτερο στάδιο αντιστοιχεί στη συμπύκνωση υπο-επιφανειακών υδροξυλομάδων με επαγόμενη αποβολή νερού προς μεγαλύτερο αριθμό δεσμών Ti-O-Ti στο κρυσταλλικό πλέγμα και οδηγεί στη σύντηξη των σωματιδίων. Το τελευταίο στάδιο δεν εμφανίζεται στο πήκτωμα από το μεγαλύτερο επιφανειοδραστικό, γεγονός που σχετίζεται με τη μεγάλη θερμική σταθερότητα που το χαρακτηρίζει.

Ας σημειωθεί ότι η επιπλέον εξώθερμη κορυφή (41.2 J/g) στο μικρότερο τασιενεργό αποδίδεται σε μετατροπή μιας λιγότερο κρυσταλλικής φάσης σε πιο κρυσταλλική φάση. Αυτή η μετατροπή στο πήκτωμα του μικρότερου τασιενεργού επισυμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι στις άλλες δύο περιπτώσεις και συνεπώς αυτό το στερεό είναι λιγότερο ανθεκτικό στη θερμική σύντηξη. Στα άλλα δύο στερεά η μετατροπή αυτή επισυμβαίνει σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, που βρίσκονται έξω από το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας του οργάνου (25 °C μέχρι 400 °C). Επίσης οι μικρές θερμοκρασιακές διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των δεδομένων TGA και DSC οφείλονται στο γεγονός ότι η προετοιμασία των δειγμάτων ήταν διαφορετική και ότι οι μετρήσεις έγιναν σε δύο διαφορετικά όργανα.

Γενικά τα δεδομένα TGA της παρούσας μελέτης βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα (Kluson et al., 2001; Kluson et al., 2003). Συγκεκριμένα, γύρω στους 200 °C ξεκινά μία απότομη πτώση που συνδέεται πρώτα με την οξείδωση της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας (υδρόφιλο μέρος του τασιενεργού Triton X-100) και μετέπειτα της τερματικής αλκυλ-ομάδας της υδρόφοβης κεφαλής (Lopez et al., 1992). Μετρήσεις φασματοσκοπίας μάζας έδειξαν παρουσία διοξειδίου του άνθρακα, που είναι προϊόν πλήρους οξείδωσης, και ακεταλδεΰδης και ακετόνης ως ενδιάμεσων προϊόντων. Η υδρόφοβη επιφανειοδραστική κεφαλή παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στην οξείδωση. Μέχρι και τη θερμοκρασία των 400 °C αυτή η κεφαλή σταθεροποιείται μέσω της δομής της κινόνης με μάζα των 134 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>=O). Πέραν των 400 °C η προαναφερθείσα δομή οξειδώνεται όπως φαίνεται και από τη μικρή πτώση στο αντίστοιχο θερμογράφημα TGA (Kluson et al., 2003). Αυτή η μικρή πτώση φαίνεται και στα θερμογραφήματα TGA του Σχήματος 4.1.4 και αποδίδεται στην προαναφερθείσα διεργασία. Η αποσύνθεση πρακτικά ολοκληρώνεται στους 550 °C όπου το στερεό μπορεί να χαρακτηριστεί απαλλαγμένο από οργανικά κατάλοιπα (Kluson et al., 2003).

Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τα τρία πηκτώματα του οξειδίου του τιτανίου που παρασκευάστηκαν μέσω των τριών διαφορετικών επιφανειοδραστικών ενώσεων Triton X-100, 114 και 45 παρουσιάζουν παρόμοια υφή και διαύγεια (Σχήμα 4.1.5). Όμως σε αντίθεση με τα άλλα δύο πηκτώματα που τα χαρακτηρίζει το ωχρό κίτρινο χρώμα, το πηκτώμα του Triton X-114 είναι έντονα κίτρινο. Αυτή η διαφορά πιθανόν να σχετίζεται με το γεγονός ότι οι υδρόφιλες ουρές του μεσαίου μήκους τασιενεργού διεισδύουν πιο πολύ στα επιφανειακά ανόργανα είδη των παραχθέντων σωματιδίων, στο εσωτερικό των αντίστροφων μικυλίων.



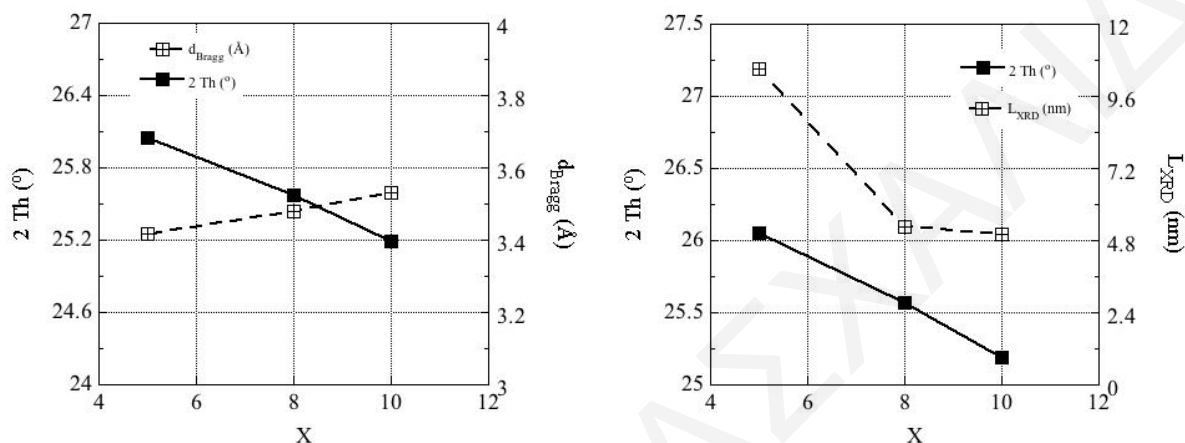
**Σχήμα 4.1.5:** Φωτογραφίες των παρασκευασθέντων πηκτωμάτων μέσω της χρήσης των εξής τασιενεργών: (α) Triton X-100, (β) Triton X-114 και (γ) Triton X-45.

Ας σημειωθεί ότι η μεγάλη διαύγεια που παρατηρείται και στα τρία πηκτώματα (Σχήμα 4.1.5) αποδίδεται στο γεγονός ότι ο σχηματισμός των σωματιδίων της τιτανίας επιτυγχάνεται αποκλειστικά στο εσωτερικό των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων. Αντιθέτως, εάν η υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης συνέβαινε έξω από τα μικύλια, πριν την εισδοχή της στους πυρήνες τότε τα πηκτώματα θα ήταν θολά με λασπώδη υφή. Όσον αφορά την τιμή του pH στο εσωτερικό των υδατικών πυρήνων των αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων στο προκύπτον λύμα αυτή αναμένεται να είναι σχετικά βασική, λόγω της παρουσίας του ισοπροποξειδίου του τιτανίου και πιθανόν της παρουσίας ιχνοποσοτήτων του ισοπροποξυ-νατρίου. Πειραματικά, το pH του λύματος προσδιορίστηκε με ειδικό πεχαμετρικό χαρτί και βρέθηκε γύρω στα 10-11.

#### **4.1.5 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων από πηκτώματα αντίστροφων μικυλίων**

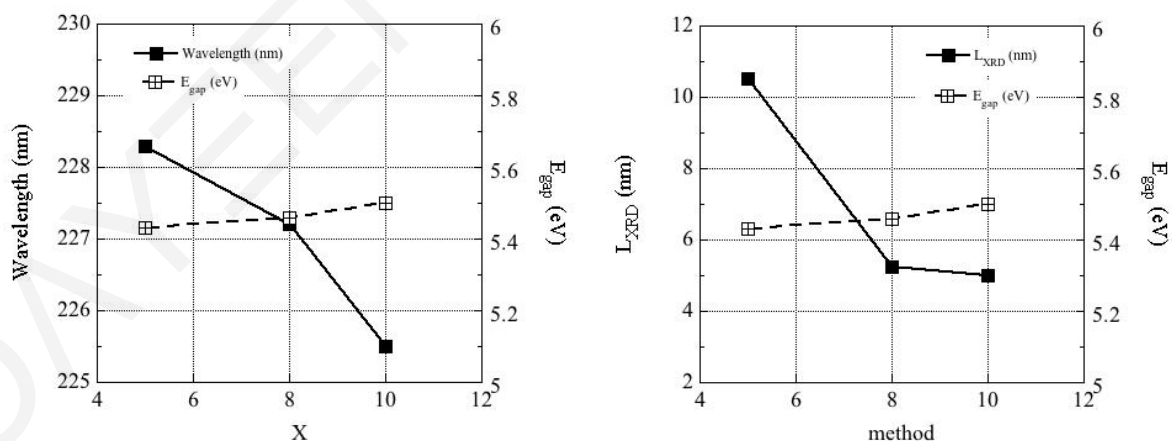
Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις XRD και UV-Vis των υπό μελέτη πηκτωμάτων συνοψίζονται διαγραμματικά στα Σχήματα 4.1.6 και 4.1.7. Στα διαγράμματα αυτά

συσχετίζεται ο αριθμός των αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής αλυσίδας των επιφανειοδραστικών ουσιών ( $X = 10 > 8 > 5 = \text{Triton X-100} > \text{Triton X-114} > \text{Triton X-45}$ , όπου  $X =$  επαναλαμβανόμενη ομάδα  $= -(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x$ ) με τις διάφορες παραμέτρους/μεγέθη που λήφθηκαν από τις μετρήσεις XRD και UV-Vis όπως είναι η γωνία  $2\theta$ , η ενδο-ατομική απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων ( $d_{\text{Bragg}}$ ), το μέγεθος κρυσταλλίτη ( $L_{\text{XRD}}$ ) των σωματιδίων και το ενεργειακό χάσμα.



**Σχήμα 4.1.6:** Συσχέτιση του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής ουράς των τασιενεργών ( $X$ ) με τη γωνία  $2\theta$ , την ενδο-ατομική απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων ( $d_{\text{Bragg}}$ ) και το μέγεθος του κρυσταλλίτη ( $L_{\text{XRD}}$ ) των σωματιδίων τιτάνιας στα ηηκτώματα.

Από το Σχήμα 4.1.6 είναι φανερό ότι όταν μικραίνει η γωνία  $2\theta$  αυξάνεται η απόσταση μεταξύ διαδοχικών επιπέδων των ατόμων στον κρύσταλλο, σύμφωνα με την εξίσωση Bragg.



**Σχήμα 4.1.7:** Συσχέτιση του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής ουράς των αμφιφίλων ( $X$ ) με το μήκος κύματος των μεγίστων των κορυφών, το ενεργειακό διάκενο και το μέγεθος του κρυσταλλίτη των στερεών  $\text{TiO}_2$  στο εσωτερικό των αντίστροφων μικυλίων.

Επομένως, με αύξηση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων ομάδων της πολικής αλυσίδας των τασιενεργών, αυξάνεται η διάμετρος των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων

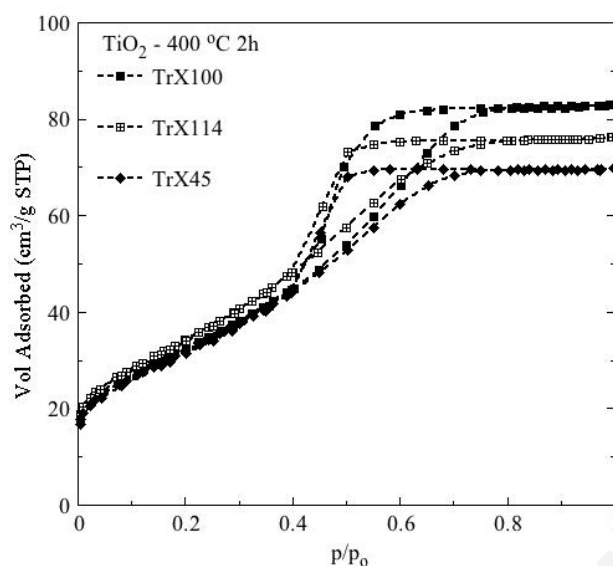
και ως εκ τούτου μειώνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών του οξειδίου του τιτανίου για το λόγο που προαναφέρθηκε. Σύμφωνα με το Σχήμα 4.1.7, αυξανόμενου του αριθμού των αιθερικών συνδέσμων της πολικής επιφανειοδραστικής ουράς μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές μήκους κύματος το μέγιστο της κορυφής στο γράφημα UV-Vis (Σχήμα 4.1.3). Αυτό σχετίζεται με αύξηση του ενεργειακού διάκενου/χάσματος και σμίκρυνση του σωματιδιακού μεγέθους.

#### **4.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός στερεών τιτάνιας από αντίστροφα μικρογαλακτώματα**

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των στερεών που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η συνθετική πορεία για την παρασκευή του οξειδίου του τιτανίου παίζει καθοριστικό ρόλο στις επιφανειακές και φυσικοχημικές ιδιότητες των παραγόμενων στερεών (Noh et al., 2016) και ως εκ τούτου μελέτες προς την κατεύθυνση αυτή είναι θεμελιώδους σημασίας.

##### **4.2.1 Επίδραση θερμοκρασίας πύρωσης των 400, 500 και 600 °C στο πορώδες των στερεών τιτάνιας**

Δείγματα των πηκτωμάτων πυρώθηκαν στους 400 °C για 2 ώρες για την απομάκρυνση της μήτρας με βάση τα σχετικά γραφήματα TGA (Σχήμα 4.1.4). Στο Σχήμα 4.2.1 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου των δειγμάτων οξειδίου του τιτανίου μετά από πύρωση των πηκτωμάτων, που λήφθηκαν με τη χρήση των τριών διαφορετικού μήκους υδρόφιλης αλυσίδας τασιενεργών Triton X-100, 114 και 45, στους 400 °C. Από τα γραφήματα των ισοθέμων είναι φανερό ότι πρόκειται για ισοθέμους τύπου IV με βρόχο υστέρησης H2, που αντιστοιχεί σε πόρους τύπου μελανοδοχείου, σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC (Theocharis, 1993) ή τύπου IV(a) με βρόχο H2(b) (Thommes et al., 2015). Τα στερεά της τιτάνιας που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίζονται ως μεσοπορώδη υλικά καθώς υπάρχει κλίση των ισοθέμων στην πολυστρωματική περιοχή που υποδηλώνει ότι γίνεται τριχοειδής συμπύκνωση σε μεσοπόρους. Ο βρόχος υστέρησης που παρουσιάζεται υποδεικνύει ότι η εκρόφηση ακολουθεί διαφορετική οδό από την προσρόφηση (Sing, 2001).



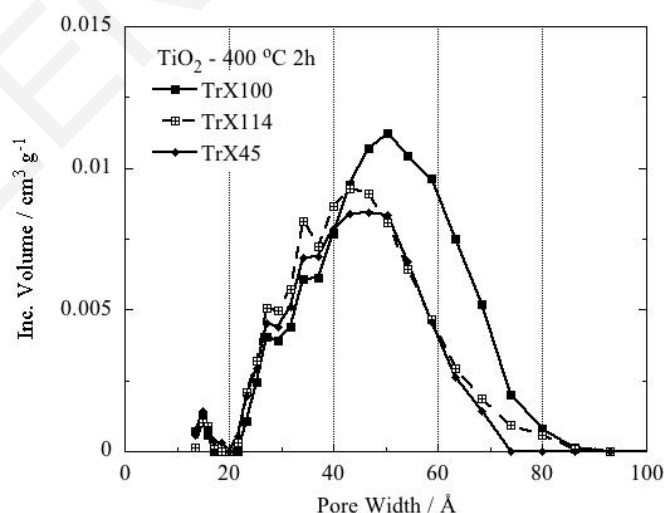
**Σχήμα 4.2.1:** Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  των στερεών τιτανίας που λήφθηκαν από την πύρωση των πηκτωμάτων μέσω των τασιενεργών Triton X-100, 114 και 45 στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 ώρες.

Από τις ισοθέρμους των δειγμάτων (Σχήμα 4.2.1) εξάγεται το συμπέρασμα πως με αύξηση του μήκους της πολικής ουράς της επιφανειοδραστικής ουσίας αυξάνονται η ειδική επιφάνεια, ο ειδικός όγκος και η διάμετρος των πόρων. Έτσι, με επιλογή κατάλληλου μήκους αλυσίδας τασιενεργών μορίων μπορεί σε μεγάλο βαθμό να προκαθορισθούν τα επιφανειακά χαρακτηριστικά πορωδών στερεών. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το δείγμα που λαμβάνεται από τα αντίστροφα μικύλια του μεσαίου μήκους υδρόφιλης αλυσίδας Triton X-114 παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET μετά από την πύρωση στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Τα δεδομένα από την ισοθερμική προσρόφηση, που συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.1, δείχνουν ότι με μείωση του μήκους της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του τασιενεργού μειώνεται ο ειδικός όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι καθώς αυξάνεται το μήκος της πολικής ουράς, αυξάνονται οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις μεταξύ των ανόργανων πρόδρομων ενώσεων και των πολυ-αιθερικών συνδέσμων των αλυσίδων που αλληλεπιδρούν με δυνάμεις Van der Waals' και δεσμούς υδρογόνου. Συνεπώς η μεταξύ τους απόσταση αυξάνεται και υπάρχει περισσότερος διαθέσιμος χώρος στους πόρους των στερεών και επομένως μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και περισσότερα ενεργά κέντρα για τυχόν καταλυτικές αντιδράσεις. Αντιθέτως, στο μικρότερο τασιενεργό, Triton X-45, οι αλυσίδες έχουν σχεδόν το μισό μήκος από εκείνες του μεγαλύτερου επιφανειοδραστικού και επομένως χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη κινητικότητα και διεισδύουν ευκολότερα στα συσσωματώματα ή ολιγομερή των ανόργανων πρόδρομων ενώσεων.

**Πίνακας 4.2.1:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης  $N_2$  για τα πυρωμένα στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για  $2\text{ h}$  δείγματα  $TiO_2$  προερχόμενα από τα τρία διαφορετικού μήκους ουράς αμφίφιλα Triton X-100, 114 και 45.

δείγμα	$S_p A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{Sp}$ ( $cm^3/g$ )	$d_{BJH}$ (nm)	$d_{DFT}$ (nm)	% microporosity
$TiO_2$ TrX-100 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	111.9	0.128	3.35	5.04	11.8
$TiO_2$ TrX-114 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	117.6	0.116	3.07	4.29	10.8
$TiO_2$ TrX-45 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	109.7	0.105	3.04	4.53	16.7

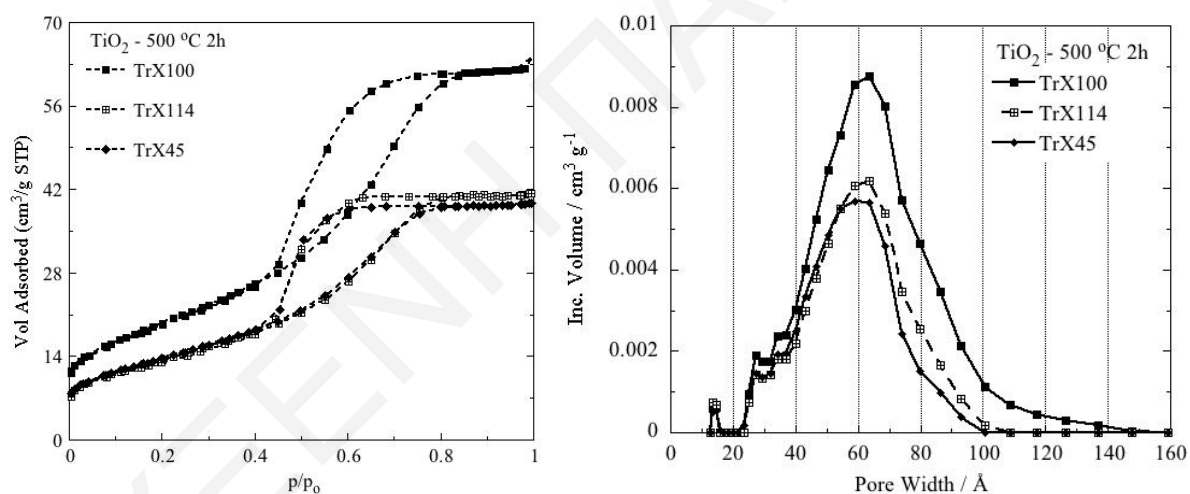
Γενικά τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι ο βρόχος υστέρησης αυξάνει με αύξηση του μήκους της πολικής ουράς. Όμως, στην περίπτωση του μεσαίου μήκους τασιενεργού, Triton X-114, φαίνεται ότι μάλλον το μήκος της αλυσίδας ευνοεί την καλύτερη διείσδυση και αλληλεπίδραση με τα ανόργανα πρόδρομα ολιγομερή κατευθύνοντας τη βέλτιστη διάταξη των μεσοπόρων μεγάλης εμβέλειας στην κρυσταλλική δομή των δειγμάτων με αποτέλεσμα τη βέλτιστη ειδική επιφάνεια. Εντούτοις, η διαφορά της ειδικής επιφάνειας των στερεών από το μεγαλύτερο και ενδιάμεσο αμφίφιλο είναι πολύ μικρή και ο λόγος είναι ότι τα σωματίδια από το μεγαλύτερο τασιενεργό Triton X-100 είναι πιο κρυσταλλικά (όπως θα διαφανεί και πιο κάτω από τις μετρήσεις XRD) από ότι εκείνα του ενδιάμεσου τασιενεργού οπότε η κρυσταλλικότητα αντισταθμίζει το μήκος της πολικής ουράς με αποτέλεσμα η ειδική επιφάνεια να είναι ελάχιστα πιο μικρή. Τα συμπεράσματα αυτά αναδεικνύονται σε μεγάλο βαθμό από την κατανομή μεγέθους πόρων με τη μέθοδο DFT (Dombrowski et al., 2000) των υλικών που πυρώθηκαν στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 ώρες (Σχήμα 4.2.2).



**Σχήμα 4.2.2:** Κατανομές μεγέθους πόρων για τα πηκτώματα που πυρώθηκαν στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 ώρες με τη χρήση των επιφανειοδραστικών Triton X-100, 114 και 45.

Οι μέσες τιμές των μεγίστων από την κατανομή, που κυμαίνονται στα 4-5 nm, διαφέρουν λίγο από τις υπολογισθείσες τιμές βάσει της μεθόδου BJH (Barrett et al., 1951). Από τα αριθμητικά δεδομένα τόσο της κατανομής του Σχήματος 4.2.2 όσο και του Πίνακα 4.2.1 η διάμετρος των πόρων των παραχθέντων υλικών βρίσκεται στο εύρος μεταξύ 2 και 50 nm και συνεπώς τα στερεά είναι μεσοπορώδη υλικά, σύμφωνα με την κατάταξη της IUPAC (Theocharis, 1993). Επίσης το εμβαδόν της κορυφής από το μεγαλύτερο προς το μικρότερο τασιενεργό μειώνεται σταδιακά υποδηλώνοντας τη σταδιακή μείωση του ειδικού όγκου και του εύρους κατανομής των πόρων. Τέλος, στο γράφημα κατανομής διακρίνεται και στα τρία δείγματα μικρό ποσοστό μικροπορώδους περιοχής, που κυμαίνεται γύρω στα 11-17 %.

Σύμφωνα με τις ισοθέρμους του Σχήματος 4.2.3 με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης από τους 400 °C στους 500 °C (τα προπυρωμένα στους 400 °C στερεά πυρώθηκαν ακόμη δύο ώρες στους 500 °C) η ειδική επιφάνεια ελαττώνεται, ενώ ο ειδικός όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων αυξάνονται, όπως υποδεικνύει η αύξηση του βρόχου υστέρησης των ισοθέρμων.



**Σχήμα 4.2.3:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου και κατανομές μεγέθους πόρων για τα προπυρωμένα στερεά  $\text{TiO}_2$ , που παρασκευάστηκαν με χρήση των τριών διαφορετικών αμφιφίλων και πυρώθηκαν περαιτέρω στους 500 °C για 2 h.

Οι ισοθέρμοι παραμένουν τύπου IV, που είναι χαρακτηριστικές μεσοπορώδων υλικών με βρόχο υστέρησης τύπου H2, ο οποίος αντιστοιχεί σε πραγματικούς μεσοπόρους μη ομοιόμορφου σχήματος μελανοδοχείου (Rouquerol et al., 2014). Είναι γεγονός πως με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης επέρχεται η σύντηξη και συσσωμάτωση με αποτέλεσμα να καταρρέει σταδιακά η μεγάλης εμβέλειας διάταξη μεσοπόρων στο υλικό. Επίσης, αξιοσημείωτη είναι η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στο εμβαδόν BET του δείγματος από το ενδιάμεσου μήκους τασιενεργό, Triton X-114. Υπάρχει μεγάλη πτώση της ειδικής



επιφάνειας σε ποσοστό μεγαλύτερο ακόμη και από το μικρότερο επιφανειοδραστικό (Πίνακας 4.2.2).

**Πίνακας 4.2.2:** Δεδομένα πορώδους για τα στερεά τιτάνιας, προπυρωμένων στους 400 °C για 2 h, που πυρώθηκαν περαιτέρω στους 500 °C για 2 h, για τα τρία διαφορετικά επιφανειοδραστικά.

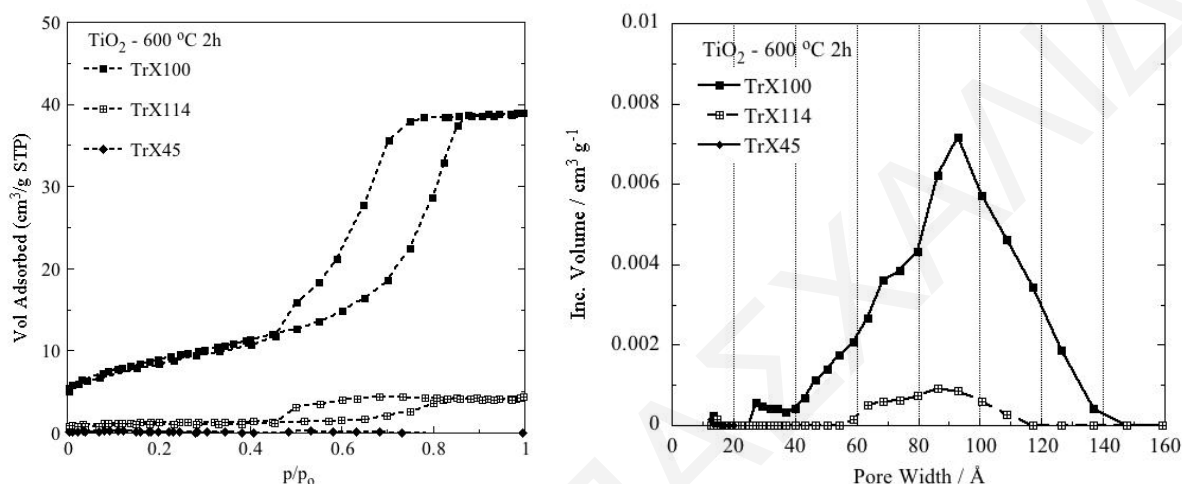
δείγμα	$S_{pABET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{Sp}$ ( $cm^3/g$ )	$d_{BJH}$ (nm)	$d_{DFT}$ (nm)	% microporosity
TiO <sub>2</sub> TrX-100 500 °C 2h	67.5	0.097	3.97	6.36	7.3
TiO <sub>2</sub> TrX-114 500 °C 2h	46.1	0.064	3.63	6.24	11.8
TiO <sub>2</sub> TrX-45 500 °C 2h	47.2	0.062	3.55	5.93	9.3

Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται προφανώς με το γεγονός ότι οι ενδιάμεσες πολικές ουρές διεισδύουν και αλληλεπιδρούν πιο ισχυρά με τα ανόργανα πρόδρομα είδη από ότι οι υπόλοιπες υπό μελέτη αλυσίδες και συνεπώς η απομάκρυνση της μήτρας κατά τη διάρκεια της πύρωσης είναι πολύ πιο δύσκολη διαδικασία. Έτσι εξηγείται και το γεγονός ότι στους 400 °C το πυρωμένο στερεό παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια καθώς η δυσκολία απομάκρυνσης της μήτρας προστατεύει τα σωματίδια του στερεού από τη συσσωμάτωση κατά την πύρωση στην εν λόγω θερμοκρασία. Όμως στους 500 °C επέρχεται μερική κατάρρευση του πορώδους λόγω μειωμένης ανθεκτικότητας του υλικού σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Αντιθέτως, το υλικό που προέρχεται από το μεγαλύτερο αμφίφιλο, Triton X-100, εμφανίζει την υψηλότερη θερμική σταθερότητα και ανθεκτικότητα στη σύντηξη στους 500 °C, καθώς παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Για τον χαρακτηρισμό του πορώδους των συντιθέμενων στερεών μελετήθηκε η κατανομή μεγέθους πόρων με τη μέθοδο DFT και όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.2.3 παρατηρείται μετακίνηση της κατανομής του μεγέθους των πόρων σε μεγαλύτερες τιμές και οι κατανομές γίνονται πιο στενές. Συγκεκριμένα, τα μέγιστα των κορυφών τοποθετούνται στα 6.36, 6.24 και 5.93 nm με φθίνουσα σειρά του μήκους των πολικών αλυσίδων των τασιενεργών. Από τα δεδομένα, γίνεται σαφές ότι η διαφορά εμβαδού κορυφής που αντιστοιχεί στο δείγμα από το μεγαλύτερο τασιενεργό, Triton X-100, είναι μεγαλύτερη από εκείνες των υπόλοιπων κορυφών. Συνεπώς, το στερεό που αντιστοιχεί στο μεγαλύτερο τασιενεργό χαρακτηρίζεται από μέγιστη θερμική σταθερότητα και αντίσταση στη συσσωμάτωση στους 500 °C, επειδή διατηρείται το σύστημα μεσοπόρων με στενή κατανομή και έχει το μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων. Παράλληλα παρατηρείται, μείωση του ποσοστού μικροπόρων στα παραχθέντα στερεά, που μετά την πύρωση στους 500 °C κυμαίνεται περίπου στα 7-12 %. Προφανώς, το

συνολικό ποσοστό μικροπόρων είναι πιο μικρό από ότι εκείνο στη θερμοκρασία πύρωσης στους 400 °C διότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πύρωσης το εύρος διαμέτρου των πόρων μετατοπίζεται από τη μεσοπορώδη στη μακροπορώδη περιοχή.

Η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης 600 °C στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών που προπυρώθηκαν στους 400 °C αντικατοπτρίζεται στις ισόθερμες προσρόφησης αζώτου που απεικονίζονται στο Σχήμα 4.2.4.



**Σχήμα 4.2.4:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου και κατανομές μεγέθους πόρων για τα προπυρωμένα στερεά  $\text{TiO}_2$ , που πυρώθηκαν περαιτέρω στους 600 °C για 2 h, για τα τρία διαφορετικά τασιενεργά.

Σε αυτή τη θερμοκρασία πύρωσης (600 °C) εμφανίζονται δραματικές αλλαγές στα στερεά από το ενδιάμεσο και μικρότερο αμφίφιλο. Η ειδική επιφάνεια BET μειώνεται σημαντικά και μικραίνει ο βρόχος υστέρησης της ισοθέρμου για το ενδιάμεσο Triton X-114 και προφανώς ο αντίστοιχος ειδικός όγκος. Για το μικρότερο τασιενεργό, Triton X-45, η ισόθερμος προσρόφησης αζώτου παρουσιάζει τιμές κοντά στο μηδέν και συνεπώς το αντίστοιχο στερεό έχει μηδαμινή ειδική επιφάνεια. Οι ισόθερμοι των δειγμάτων για το ενδιάμεσο και μεγαλύτερο αμφίφιλο είναι τύπου IV χαρακτηριστικές των μεσοπορωδών υλικών με βρόχο υστέρησης τύπου H2 που αντιστοιχεί σε πόρους τύπου μελανοδοχείου (Matějová et al., 2013). Είναι σαφές ότι ακόμη και μετά από έκθεση στους 600 °C τα στερεά αυτά διατηρούν τη μεσοπορώδη δομή τους, ενώ στο στερεό που αντιστοιχεί στο μικρότερο αμφίφιλο επέρχεται πλήρης κατάρρευση του μεσοπορώδους, που σχετίζεται με τη μικρή θερμική ανθεκτικότητα του στη σύντηξη.

Το υλικό που αντιστοιχεί στο μακρύτερης αλυσίδας επιφανειοδραστικό, Triton X-100, έχει εμβαδόν BET 31 m<sup>2</sup>/g που είναι πολύ πιο μεγάλο σε σχέση με τις άλλες τιμές που πλησιάζουν τη μονάδα. Επιπρόσθετα, ο βρόχος υστέρησης είναι πιο μεγάλος από ότι ο

αντίστοιχος στους 500 °C και ο ειδικός όγκος πόρων μικραίνει με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης, γεγονός που σημαίνει ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία πύρωσης επέρχεται σταδιακή κατάρρευση του πορώδους. Η μείωση της ειδικής επιφάνειας και κατά συνέπεια ο λιγότερο διαθέσιμος χώρος στους πόρους είναι σε συμφωνία με τα αριθμητικά δεδομένα του Πίνακα 4.2.3 και την αντίστοιχη κατανομή μεγέθους πόρων (Σχήμα 4.2.4), η οποία μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές διαμέτρου πόρων, που είναι περίπου 9.29 nm για το στερεό από το μεγαλύτερο τασιενεργό, και είναι πιο διευρυμένη από την αντίστοιχη στους 500 °C.

**Πίνακας 4.2.3:** Δεδομένα πορώδους για τα προπυρωμένα στερεά οξειδίου του τιτανίου, που πυρώθηκαν περαιτέρω στους 600 °C για 2 h, για τα τρία διαφορετικά αμφίφιλα.

δείγμα	$S_p A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{Sp}$ ( $cm^3/g$ )	$d_{BJH}$ (nm)	$d_{DFT}$ (nm)	% microporosity
TiO <sub>2</sub> TrX-100 600 °C 2h	31	0.06	4.85	9.29	3.3
TiO <sub>2</sub> TrX-114 600 °C 2h	4.6	0.006	3.31	8.6	14.7
TiO <sub>2</sub> TrX-45 600 °C 2h	0.7	0.000	2.64	-	-

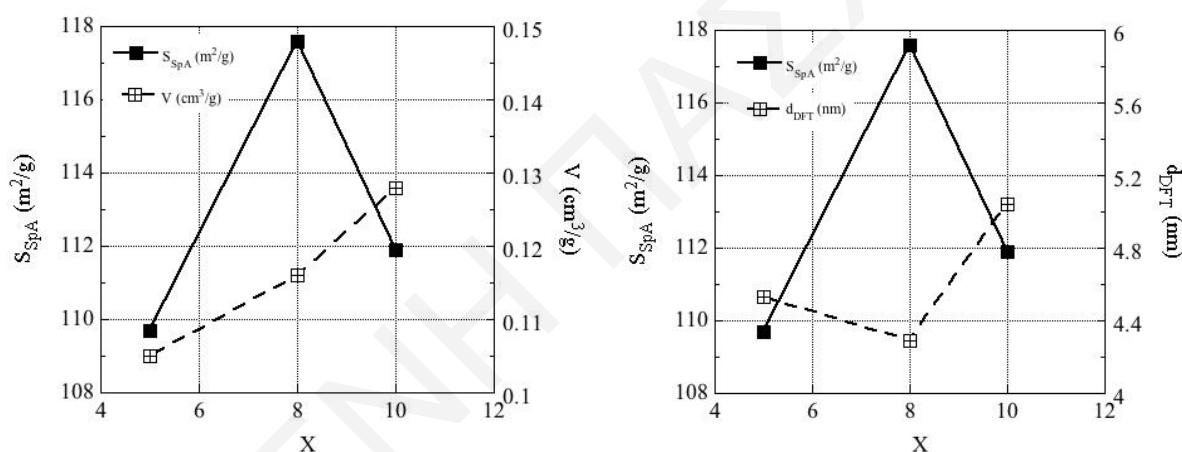
Το στερεό που αντιστοιχεί στο μεγαλύτερο τασιενεργό συνεχίζει να έχει τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα και αντίσταση στη συσσωμάτωση με μεγάλη διαφορά από τα στερεά που αντιστοιχούν στο ενδιάμεσο και μικρότερο αμφίφιλο. Η κατανομή για το δείγμα του ενδιάμεσου τασιενεργού είναι πολύ πιο διευρυμένη και το μέγιστο της κορυφής της βρίσκεται πολύ πιο χαμηλά από εκείνη του μεγαλύτερου τασιενεργού υποδεικνύοντας την εκτεταμένη κατάρρευση του μεσοπορώδους δικτύου. Για το μικρότερο τασιενεργό δεν υπάρχει κατανομή μεγέθους πόρων υποδεικνύοντας την πλήρη κατάρρευση των μεσοπόρων. Τέλος, με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης το ποσοστό του μικροπορώδους δικτύου μειώνεται στις περιπτώσεις των TrX-100 και 45, αλλά αυξάνεται στα δείγματα του ενδιάμεσου TrX-114 (Πίνακας 4.2.3).

Το στερεό από το Triton X-100 παρουσιάζει αυξημένη θερμική αντοχή για τους εξής λόγους: (α) η μακρύτερη πολική αλυσίδα εξαιτίας της μειωμένης εντροπίας αλληλεπιδρά ασθενέστερα με τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις και επομένως η μέση διάμετρος και ο ειδικός όγκος των πόρων παίρνουν μεγαλύτερες τιμές και έτσι επιβραδύνεται η διαδικασία της συσσωμάτωσης και (β) μακρύτερη αλυσίδα σημαίνει περισσότερα άτομα άνθρακα και επομένως καύση περισσότερων οργανικών καταλοίπων και συνεπώς λιγότερη έκθεση των σωματιδίων του στερεού στις υψηλές θερμοκρασίες πύρωσης, επιβραδύνοντας έτσι τη διαδικασία της σύντηξης. Η περίσσεια οργανικών καταλοίπων στην επιφάνεια των

σωματιδίων του οξειδίου του τιτανίου αφενός μειώνουν την ειδική επιφάνεια και τον αριθμό των ενεργών κέντρων, αφετέρου παρεμποδίζουν τη συσσωμάτωση κατά την έκθεση του υλικού σε ψηλές θερμοκρασίες πύρωσης.

#### 4.2.2 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων επίδρασης της θερμοκρασίας πύρωσης των 400, 500 και 600 °C στο πορώδες των στερεών τιτανίας

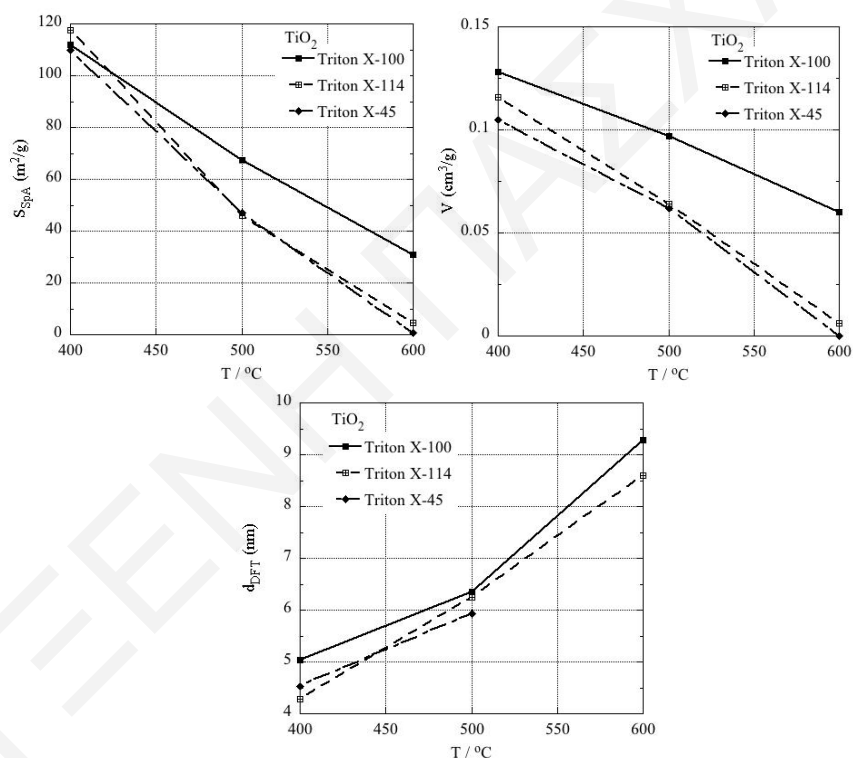
Στα Σχήματα 4.2.5 και 4.2.6 αποτυπώνονται παραστατικά η συνάρτηση της ειδικής επιφάνειας BET με τον ειδικό όγκο και τη μέση διάμετρο των πόρων για τα παρασκευασθέντα στερεά τιτανίας από τα τρία διαφορετικά τασιενεργά και η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στο πορώδες των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν από τα τρία διαφορετικά συστήματα των αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων.



**Σχήμα 4.2.5:** Γραφήματα ειδικής επιφάνειας, ειδικού όγκου πόρων και της κατανομής μεγέθους πόρων βάσει της μεθόδου DFT συναρτήσει του αριθμού των επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυμάδων, X, των πυρωμένων στερεών τιτανίας στους 400 °C για 2 ώρες, για τα τρία διαφορετικής πολικής αλυσίδας επιφανειοδραστικά.

Από το Σχήμα 4.2.5 γίνεται σαφές ότι με αλλαγή του μήκους των πολικών αλυσίδων των τασιενεργών αυξάνει η ειδική επιφάνεια και ο ειδικός όγκος πόρων. Επίσης, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι αν και το στερεό από το μεγαλύτερο τασιενεργό (X = 10) χαρακτηρίζεται από τον μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων εντούτοις το στερεό από το μεσαίο τασιενεργό (X = 8) παρουσιάζει τη μέγιστη ειδική επιφάνεια λόγω της καλύτερης διείσδυσης και αλληλεπίδρασης των ανόργανων πρόδρομων ενώσεων και των αιθερικών συνδέσμων των πολικών ουρών, με αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων τιτανίας με τις βέλτιστες επιφανειακές ιδιότητες. Το στερεό αυτό αν και έχει μικρότερο ειδικό όγκο πόρων έχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από το στερεό του μεγαλύτερου τασιενεργού και προφανώς το

δείγμα από το Triton X-114 χαρακτηρίζεται από περισσότερους πόρους με μικρότερο ειδικό όγκο και μικρότερη μέση διάμετρο πόρων ή από ένα ιδιαίτερο δίκτυο πόρων που ευνοεί τη μεγιστοποίηση της ειδικής επιφάνειας. Το φαινόμενο αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί επίσης στη δυσκολία απομάκρυνσης της μήτρας και παρεμπόδισης της συσσωμάτωσης των σωματιδίων κατά την πύρωση του υλικού. Στο γράφημα του Σχήματος 4.2.5 (δεξιά) φαίνεται ότι η ειδική επιφάνεια και η μέση διάμετρος των πόρων αυξάνονται παράλληλα και συνεπώς και ο ειδικός όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων. Εξαιρέση αποτελεί το δείγμα από το μεσαίο αμφίφιλο με κατά μέσο όρο οκτώ επαναλαμβανόμενες αιθυλενοξυ-ομάδες, το οποίο παρουσιάζει τη μικρότερη μέση διάμετρο πόρων και το μέγιστο εμβαδόν BET. Αυτό συμβαίνει επειδή το υλικό αυτό συνίσταται από περισσότερους πόρους με μικρότερη μέση διάμετρο και μεγαλύτερη επιφάνεια.



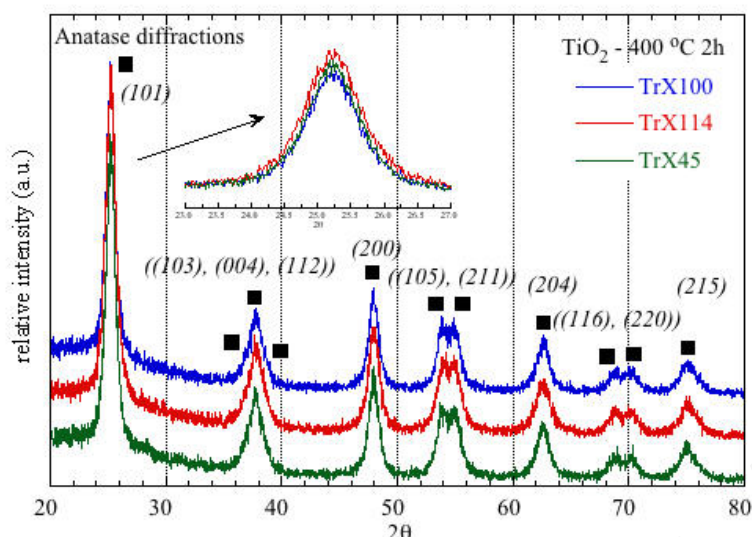
**Σχήμα 4.2.6:** Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στο πορώδες των πυρωμένων στερεών οξειδίου του τιτανίου προερχόμενα από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων.

Στα διαγράμματα του Σχήματος 4.2.6 περιγράφεται παραστατικά η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των παρασκευασθέντων στερεών. Στους 400 °C το στερεό του ενδιάμεσου Triton X-114 παρουσιάζει τη μέγιστη ειδική επιφάνεια μετά ακολουθεί το υλικό από το μεγαλύτερο αμφίφιλο, Triton X-100, και τέλος το δείγμα από το μικρότερο Triton X-45. Στους 500 °C τα υλικά από το ενδιάμεσο και μικρότερο τασιενεργό παρουσιάζουν παρόμοιο εμβαδόν BET ενώ υπερτερεί το δείγμα από

το μακρύτερης αλυσίδας επιφανειοδραστικό. Στην τελευταία θερμοκρασία πύρωσης, 600 °C, αυξάνεται η διαφορά της ειδικής επιφάνειας του υλικού από το μεγαλύτερο τασιενεργό από εκείνες των άλλων. Δεύτερο στη σειρά έρχεται το δείγμα από το ενδιάμεσο αμφίφιλο και τελευταίο το υλικό με χρήση του μικρότερου επιφανειοδραστικού. Τα ίδια ισχύουν και για τον ειδικό όγκο πόρων με τη μόνη διαφορά ότι και στις τρεις θερμοκρασίες πύρωσης το δείγμα από το μεγαλύτερο τασιενεργό υπερτερεί με μεγάλη διαφορά από τα υπόλοιπα. Στο τρίτο γράφημα του Σχήματος 4.2.6 ξεχωριστό ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι το υλικό από το ενδιάμεσο τασιενεργό έχει τη μικρότερη μέση διάμετρο πόρων βάσει της μεθόδου DFT. Στις υπόλοιπες θερμοκρασίες πύρωσης αυξανόμενου του μήκους της πολικής αλυσίδας του τασιενεργού μορίου αυξάνει και η μέση διάμετρος των πόρων. Καταληκτικά με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης μειώνονται η ειδική επιφάνεια και ο ειδικός όγκος πόρων ενώ αυξάνεται η μέση διάμετρος των πόρων και μεγαλώνει ο βρόχος υστέρησης της ισοθέρμου. Το γεγονός ότι αυτά τα στερεά παρουσιάζουν σχετικά μικρότερη ειδική επιφάνεια αλλά πολύ μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων οφείλεται στον τρόπο συσσωμάτωσης των πρωτοταγών σωματιδίων. Συγκεκριμένα, λόγω της έκθεσης των σωματιδίων σε υψηλή θερμοκρασία για μεγάλο χρονικό διάστημα είναι επόμενο ότι τα πρωτογενή σωματίδια συντήκονται σε μεγάλα συσσωματώματα και συνεπώς ο χώρος μεταξύ των δευτεροταγών σωματιδίων μεγαλώνει.

#### **4.2.3 Μετρήσεις XRD των στερεών τιτανίας μετά από πύρωση των δειγμάτων στους 400, 500 και 600 °C**

Για περαιτέρω κατανόηση της δομής και την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων που χαρακτηρίζουν τα παρασκευασμένα οξειδία του τιτανίου διεξήχθησαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X. Στο Σχήμα 4.2.7 παρατίθενται τα περιθλασογράμματα ακτίνων X των στερεών που λήφθηκαν από την πύρωση των τριών διαφορετικών πηκτωμάτων στους 400 °C για δύο ώρες. Οι κορυφές στο γράφημα αντιστοιχούν στα επίπεδα περίθλασης ακτίνων X των σωματιδίων του οξειδίου του τιτανίου, σύμφωνα με την κάρτα JCPDS Card Files, No. 77-0441 (Swarpa and Haridas, 2015). Υπάρχουν 11 κορυφές που τοποθετούνται κατά σειρά στις εξής τιμές  $2\theta$ : 25.25°, 36.96°, 37.83°, 39°, 47.97°, 53.91°, 54.78°, 62.61°, 68.7°, 70.14° και 75.07° και αντιστοιχούν στις εξής κρυσταλλικές έδρες: (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220) και (215).



**Σχήμα 4.2.7:** Περιθλασογράμματα XRD των στερεών τιτανίας που λήφθηκαν από την πύρωση των ηκτωμάτων για τα επιφανειοδραστικά Triton X-100, 114 και 45 στους 400 °C για 2 ώρες.

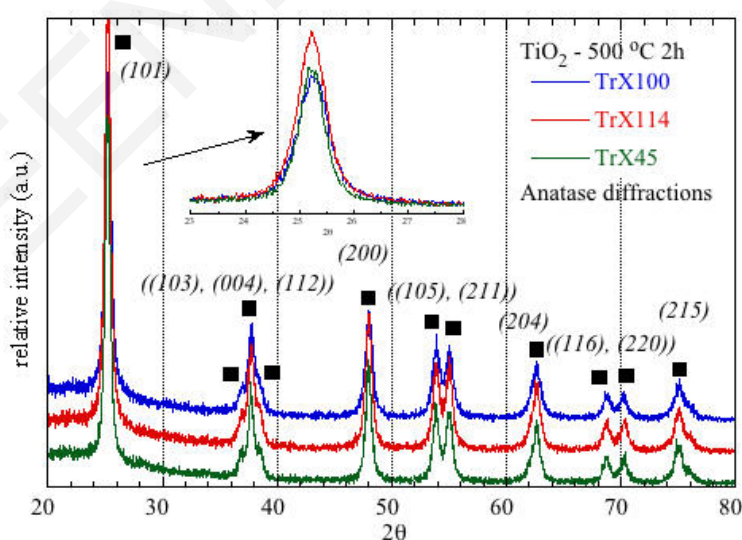
Αυτές οι κορυφές είναι χαρακτηριστικές της θερμικά μετασταθούς μορφής του ανατάση, που έχει τετραγωνική κρυσταλλική δομή και ομάδα χώρου (space group) I4/amd. Η δομή του ανατάση συνίσταται από συνεχόμενα οκτάεδρα  $TiO_6$  που μοιράζονται μεταξύ τους 4 άκρα (Hanaor and Sorrell, 2011). Η πρώτη και θεμελιώδους τάξεως κορυφή που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (101) διαφέρει ανάλογα με το τασιενεργό (Σχήμα 4.2.7). Η λιγότερο διευρυμένη και χαμηλότερης έντασης κορυφή αντιστοιχεί στο δείγμα της μεγαλύτερης διαμέτρου αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, η αμέσως επόμενη αντιστοιχεί στο μικρότερο αμφίφιλο Triton X-45 και η μεγαλύτερης έντασης και η πιο διευρυμένη κορυφή αντιστοιχεί στο ενδιάμεσο Triton X-114. Αυτά τα αποτελέσματα (Πίνακας 4.2.4) συμφωνούν με τα αντίστοιχα δεδομένα από την ανάλυση του πορώδους των στερεών. Συγκεκριμένα, το στερεό από το ενδιάμεσο επιφανειοδραστικό αποτελείται από τα πιο άμορφα σωματίδια με το μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος και επομένως τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση Debye-Scherrer (Swarna and Haridas, 2015) και ισούται με 8.03 nm.

**Πίνακας 4.2.4:** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων X για τα πυρωμένα στους 400 °C για 2 ώρες δείγματα προερχόμενα από τα τρία διαφορετικού μήκους αμφίφιλα Triton X-100, 114 και 45.

δείγμα	$S_p A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$2\theta_{Bragg}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{Bragg}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{XRD}$ (nm)
TiO <sub>2</sub> TrX-100 400 °C 2h	111.9	25.25	(101)	3.5244	0.98	8.68
TiO <sub>2</sub> TrX-114 400 °C 2h	117.6	25.25	(101)	3.5239	1.0603	8.03
TiO <sub>2</sub> TrX-45 400 °C 2h	109.7	25.26	(101)	3.5234	1.0047	8.47

Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύει την υπόθεση ότι υπάρχει καλύτερη διείσδυση και αλληλεπίδραση της πολικής ουράς του Triton X-114 με τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις, που έχει σαν αποτέλεσμα τη δύσκολη απομάκρυνση της μήτρας κατά την πύρωση και συνεπώς την επιβράδυνση της διαδικασίας συσσωμάτωσης. Στη σειρά ακολουθεί το στερεό από το Triton X-45 και μετά το στερεό από το Triton X-100, που παρουσιάζει και το μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών. Υπάρχουν αρκετές διαφορές από τα αντίστοιχα δεδομένα του Πίνακα 4.1.1 και αυτό οφείλεται μάλλον στη διαδικασία της πύρωσης και τον τρόπο καύσης της μήτρας, που προφανώς επιδρά στο μέγεθος των κρυσταλλικών σωματιδίων. Επίσης, οι διαφορές μπορεί να οφείλονται στον τρόπο πύρωσης των δειγμάτων που δεν ήταν σταδιακή αλλά τα δείγματα εξετίθεντο απευθείας στην υψηλή θερμοκρασία μέχρι την πλήρη απομάκρυνση της μήτρας κάτι που ευνοεί τη διαδικασία σύντηξης. Τη μεγαλύτερη διαφορά στις τιμές την παρουσιάζουν τα στερεά από το μεγαλύτερο τασιενεργό Triton X-100 και αυτό μάλλον οφείλεται στη μεγαλύτερη διάμετρο των αντίστοιχων αντίστροφων μικυλίων με αποτέλεσμα στο εσωτερικό τους να σχηματίζονται περισσότερα σωματίδια με μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος, που κατά την πύρωση και αποσάθρωση της μήτρας συντήκονται σε μεγαλύτερα κρυσταλλικά σωματίδια.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης των προπυρωμένων στερεών στους 500 °C οι κορυφές στο διάγραμμα XRD του Σχήματος 4.2.8 γίνονται πιο οξείες και αυξάνεται η έντασή τους.



**Σχήμα 4.2.8:** Περιθλασογράμματα XRD των υλικών  $TiO_2$  που πάρθηκαν από την πύρωση στους 500 °C για 2 ώρες των προπυρωμένων στους 400 °C στερεών για τα τασιενεργά Triton X-100, 114 και 45.

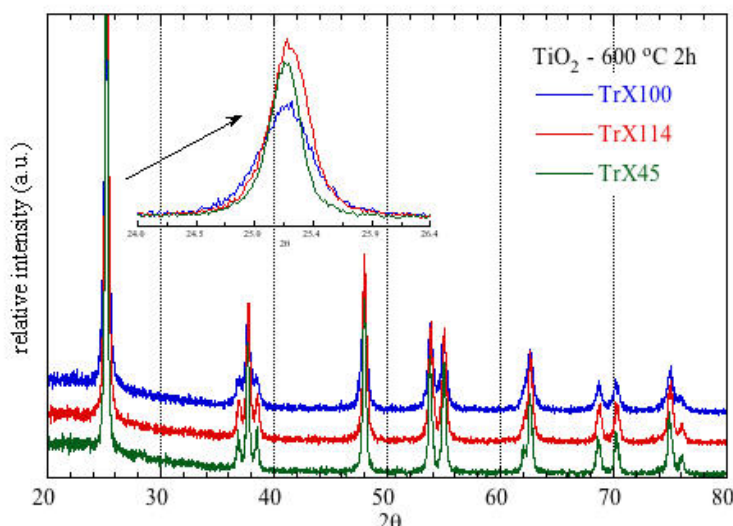


Επειδή με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης αυξάνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών λόγω του φαινομένου σύντηξης και οι κορυφές στο φάσμα μετατοπίζονται σε χαμηλότερες  $2\theta$  τιμές εξαιτίας της θερμικής διαστολής του πλέγματος (Chen and Mao, 2007). Οι κορυφές είναι ταυτόσημες των κορυφών που αντιστοιχούν στις περιθλάσεις της θερμικά μετασταθούς μορφής του ανατάση (Al-Omair et al., 2014). Η μεγέθυνση των θεμελιωδών κορυφών που αντιστοιχούν στην έδρα (101) δείχνει αύξηση της διαφοράς του στερεού που προέρχεται από το ενδιάμεσο στερεό από εκείνα των άλλων υλικών, επειδή το υλικό αυτό χαρακτηρίζεται από μειωμένη θερμική σταθερότητα και μειωμένη ανθεκτικότητα στη συσσωμάτωση. Σύμφωνα και με τα δεδομένα του Πίνακα 4.2.5 το κρυσταλλικό μέγεθος αυξάνεται με μείωση της πολικής ουράς των αμφιφίλων ως εξής:  $11.93 < 13.22 < 14.79$  nm. Μολονότι οι κορυφές των στερεών από το μεγαλύτερο και μικρότερο επιφανειοδραστικό είναι παρόμοιες, με αύξηση της πολικής αλυσίδας των τασιενεργών αυξάνει η θερμική σταθερότητα και η ανθεκτικότητα των σωματιδίων στη σύντηξη. Αυτό είναι αναμενόμενο επειδή με αύξηση των οργανικών καταλοίπων απαιτείται περισσότερη ώρα για αποσύνθεση και απομάκρυνση τους και επομένως λιγότευει ο χρόνος για σύντηξη τους. Επιπλέον, πιθανή παγίδευση οργανικών υπολειμμάτων στους πόρους των προπυρωμένων στερεών μπορεί να παρεμποδίσει τη σύντηξη των σωματιδίων.

**Πίνακας 4.2.5:** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων X για τα πυρωμένα στους  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  για 2 ώρες δείγματα προερχόμενα από τα προπυρωμένα στους  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  στερεά μέσω των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικυλίων.

δείγμα	$\text{SpA}_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$2\theta_{\text{Bragg}}$ ( $^{\circ}$ )	επίπεδο	$d_{\text{Bragg}}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^{\circ}$ )	$L_{\text{XRD}}$ (nm)
TiO <sub>2</sub> TrX-100 500 °C 2h	67.5	25.28	(101)	3.5202	0.7132	11.93
TiO <sub>2</sub> TrX-114 500 °C 2h	46.1	25.25	(101)	3.5239	0.6439	13.22
TiO <sub>2</sub> TrX-45 500 °C 2h	47.2	25.25	(101)	3.5243	0.5753	14.79

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι στους  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  τα πυρωμένα στερεά έχουν ακόμη την κρυσταλλική δομή του ανατάση (Σχήμα 4.2.9), ενώ για θερμοκρασία πύρωσης άνω των  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  αρχίζει ο μετασχηματισμός του ανατάση σε ρουτήλιο που αποτελεί την θερμικά και κινητικά σταθερότερη δομή του οξειδίου του τιτανίου (Deorsola and Vallauri, 2009).



**Σχήμα 4.2.9:** Περιθλασογράμματα ακτίνων X σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  που πυρώθηκαν στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 ώρες από προπυρωμένα στερεά στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , για τα τρία διαφορετικά αμφίφιλα.

Γενικά τιτάνια που παρασκευάστηκε χωρίς τη χρήση αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων με πύρωση στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  σταθεροποιείται στη δομή του ρουτηλίου (Mahshid et al., 2006; Lim et al., 2010; Niederberger et al., 2002). Όμως η παρουσία της μήτρας Triton X με τις διαφορετικού μήκους πολυ-αιθερικές αλυσίδες φαίνεται να ευνοεί τη σταθεροποίηση της θερμικά μετασταθούς δομής του ανατάση σε θερμοκρασίες άνω των  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (Inaba et al., 2006).

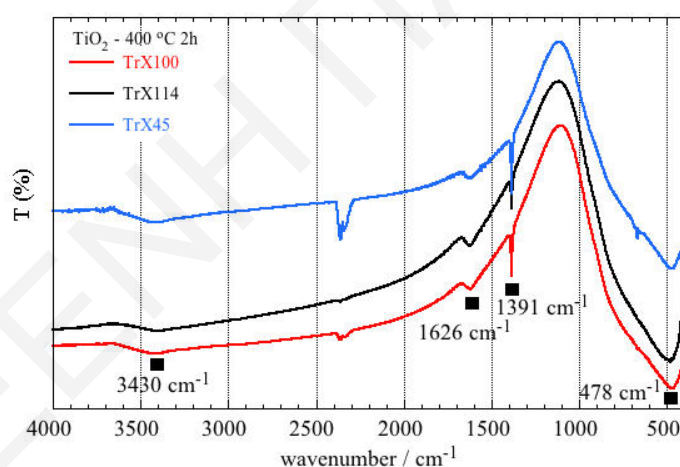
Όπως φαίνεται και από τα δεδομένα του Πίνακα 4.2.6 το μέσο κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος του στερεού από το μεγαλύτερο επιφανειοδραστικό είναι  $16.55\text{ nm}$  ενώ εκείνου του αμέσως μικρότερου τασιενεργού είναι σχεδόν έξι μονάδες πιο πάνω ( $22.55\text{ nm}$ ). Η μεγάλη διαφορά υποδεικνύει την αυξημένη θερμική σταθερότητα του υλικού με χρήση των αντίστροφων μικυλίων με τη μεγαλύτερη πολική ουρά. Επίσης, από το μεγαλύτερο τασιενεργό παράγονται στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  πιο κρυσταλλικά σωματίδια με συμπαγή δομή και από πόρους με παχύτερο/η τοίχωμα/σκελετική δομή καθότι απαρτίζονται από μεγαλύτερο αριθμό δεσμών Ti-O-Ti. Το δείγμα από το μικρότερο τασιενεργό χαρακτηρίζεται και από τη μικρότερη θερμική αντοχή,  $L_{\text{XRD}} = 28.72\text{ nm}$ .

**Πίνακας 4.2.6:** Δεδομένα XRD για τα πυρωμένα στερεά στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h μετά από προπύρωση στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , για τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια.

δείγμα	$\text{SpA}_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$2\theta_{\text{Bragg}}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{\text{Bragg}}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{\text{XRD}}$ (nm)
$\text{TiO}_2$ TrX-100 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	31	25.24	(101)	3.5254	0.5142	16.55
$\text{TiO}_2$ TrX-114 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	4.6	25.27	(101)	3.5211	0.3859	22.05
$\text{TiO}_2$ TrX-45 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	0.7	25.24	(101)	3.5262	0.2963	28.72

#### 4.2.4 Μετρήσεις FTIR των στερεών τιτανίας μετά από πύρωση των δειγμάτων στους 400, 500 και 600 °C

Στο Σχήμα 4.2.10 (Πίνακας 4.2.7) παρατίθενται τα υπέρυθρα φάσματα με μετασχηματισμό Fourier για τα δείγματα οξειδίου του τιτανίου που πυρώθηκαν στους 400 °C για δύο ώρες, για τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων. Η πλατιά κορυφή στους 3430  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται με τη δόνηση τάσης των επιφανειακών υδροξυλ-ομάδων ή του φυσιοροφημένου νερού στην επιφάνεια της παραχθείσας τιτανίας (Bagheri et al., 2012). Η κορυφή στους 1626  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση κάμψης του φυσιοροφημένου νερού (Beranek and Kisch, 2008). Η οξεία κορυφή στους 1391  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται μάλλον με οργανικά υπολείμματα που πιθανόν παγιδεύτηκαν στους πόρους κατά την πύρωση, όμως θα μπορούσε να αποδοθεί και σε δονήσεις Ti-OH (Al-Omair et al., 2014). Η παρουσία της διευρυμένης ζώνης γύρω στους 478  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στην παρουσία δονήσεων τάσης των δεσμών Ti-O και Ti-O-O στο κρυσταλλικό πλέγμα του οξειδίου του τιτανίου (Al-Omair et al., 2014; Kim and Hahn, 2001; Parra et al., 2008).



**Σχήμα 4.2.10:** Φάσματα FTIR των δειγμάτων τιτανίας από την πύρωση των τριών διαφορετικών πηκτωμάτων στους 400 °C για 2 ώρες.

Ας σημειωθεί ότι αυξανόμενης της πολικής αλυσίδας του αμφιφίλου από το Triton X-45 στο Triton X-100 η ζώνη στους 850-400  $\text{cm}^{-1}$  διευρύνεται σταδιακά, υποδεικνύοντας διαφορά στην ενδο-ατομική απόσταση του δεσμού Ti-O ανάλογα με το σύστημα αντίστροφων μικυλίων.

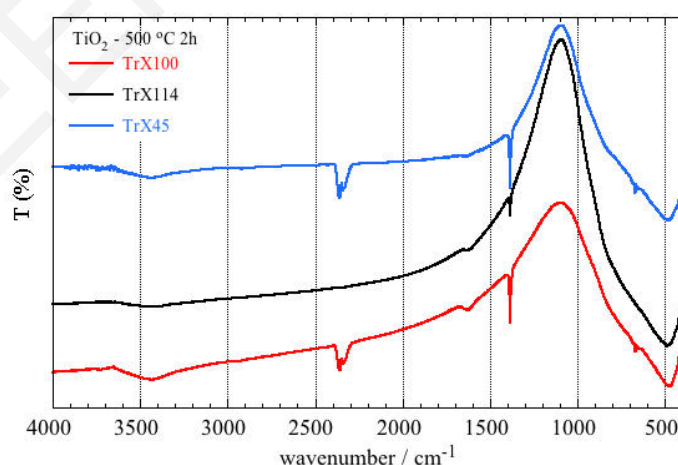
Οι κορυφές που αποδίδονται στα Triton X-100, 114 και 45 (Σχήμα 4.1.2) απουσιάζουν μετά την πύρωση των πηκτωμάτων στους 400 °C υποδεικνύοντας πετυχημένη απομάκρυνση της μήτρας.

**Πίνακας 4.2.7:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα FTIR των πυρωμένων στερεών τιτανίας για τα συστήματα αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 (Bagheri et al., 2012; Beranek and Kisch, 2008; Al-Omair et al., 2014; Parra et al., 2008).

functional group	bibliographical characteristic absorption (cm <sup>-1</sup> )	experimental characteristic absorption (cm <sup>-1</sup> )
stretching vibration of H <sub>2</sub> O	3400	3430
asymmetric stretch of CO <sub>2</sub>	2350	2346
stretching vibration of the hydrogen bonded C=O group	1715	1769
bending vibration of -OH <sup>-</sup>	1620	1626
stretching vibration of C-O-C at para-disub phenol	1500	1391
stretching vibration of COO & Ti-O-C (or Ti-OH)	1385 & 1280	1391
stretching vibration of the Ti-O-Ti	640	671
stretching vibration of the Ti-O & Ti-O-Ti	900-500 (846 & 640)	478
stretching vibration of the Ti-O & Ti-O-Ti in rutile structure	695 & 525	671 & 521

Οι ασθενείς κορυφές που υπάρχουν σε όλα τα φάσματα γύρω στους 2346 cm<sup>-1</sup> οφείλονται μάλλον στην παρουσία ανθρακικών, επειδή τα δείγματα είναι εκτεθειμένα στην ατμόσφαιρα και προσροφούν/αντιδρούν με το CO<sub>2</sub> (Bhattacharyya et al., 2015), λόγω των βασικών επιφανειακών ιόντων «O<sup>2-</sup>» (Chen et al., 2016).

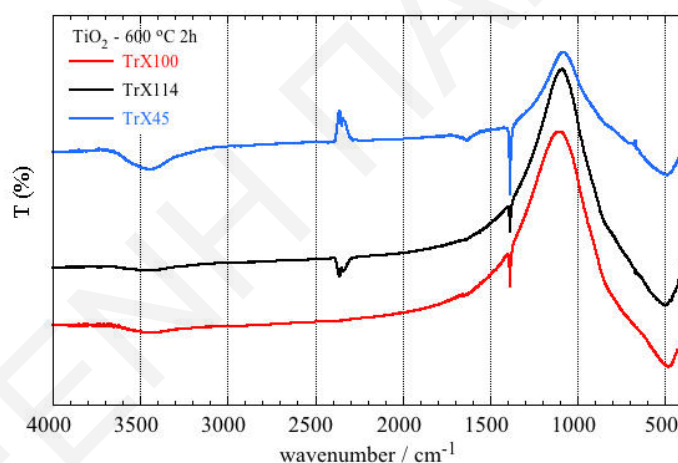
Τα φάσματα FTIR των προπυρωμένων στερεών μετά από πύρωση τους στους 500 °C παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.11.



**Σχήμα 4.2.11:** Φάσματα FTIR των στερεών τιτανίας που προέρχονται από την πύρωση στους 500 °C για 2 h των προπυρωμένων στερεών, για τα τρία διαφορετικά τασιενεργά.

Οι κορυφές των υπέρυθρων φασμάτων είναι σχεδόν πανομοιότυπες με τις αντίστοιχες των δειγμάτων πυρωμένων στους 400 °C. Η διαφορά είναι η μείωση της έντασης των κορυφών στους 1626  $\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται στη μείωση της ποσότητας του φυσιοροφημένου νερού στην επιφάνεια των στερεών με την πύρωση (Kim and Hahn, 2001). Οι κορυφές στους 1391  $\text{cm}^{-1}$  παραμένουν αναλλοίωτες υποδεικνύοντας ότι ακόμη και πάνω από τους 400 °C να μην απομακρύνονται πλήρως τα οργανικά υπολείμματα που εγκλωβίστηκαν στους πόρους και αντέδρασαν με επιφανειακές ομάδες (Al-Omair et al., 2014). Τέλος, η κορυφή στους 478  $\text{cm}^{-1}$  του στερεού από το μικρότερο Triton X-45 είναι λίγο πιο διευρυμένη από προηγουμένως ενώ οι δύο άλλες κορυφές παραμένουν ως έχουν.

Με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 500 °C στους 600 °C οι κορυφές στους 500  $\text{cm}^{-1}$  (Σχήμα 4.2.12) μετατοπίζονται σε μεγαλύτερους κυματάριθμους και διευρύνονται σταδιακά με το φαινόμενο να γίνεται εντονότερο με μείωση της πολικής τασιενεργής ουράς. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις ειδικής επιφάνειας BET και XRD όσον αφορά τη θερμική σταθερότητα των παραχθέντων στερεών.

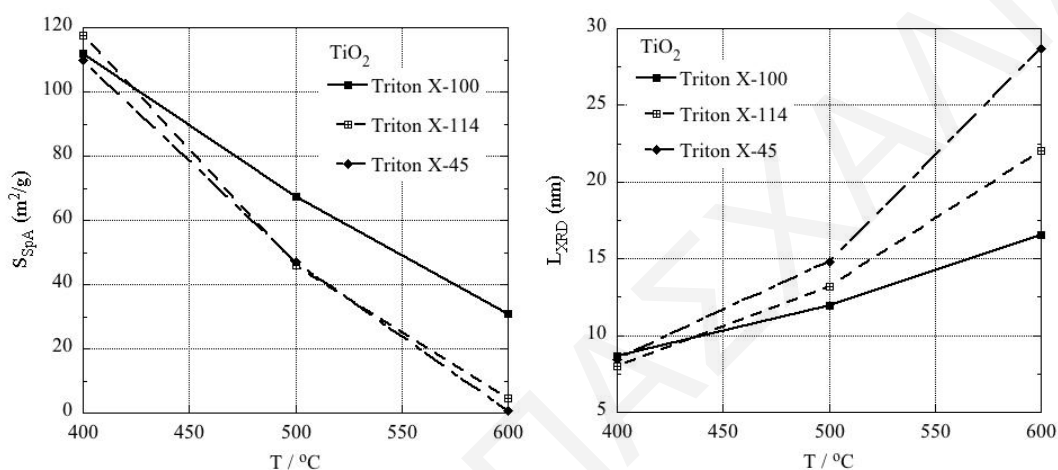


**Σχήμα 4.2.12:** Φάσματα FTIR των σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  που προέρχονται από την πύρωση των προπυρωμένων στερεών στους 600 °C για 2 h, για τα τρία διαφορετικά επιφανειοδραστικά.

Το στερεό που προέρχεται από το μικρότερο τασιενεργό χαρακτηρίζεται από τη μικρότερη θερμική σταθερότητα, το μεγαλύτερο κρυσταλλικό μέγεθος σωματιδίων και συνεπώς η κορυφή στους 500  $\text{cm}^{-1}$ , που σχετίζεται άμεσα με τη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος, είναι πιο διευρυμένη στα αντίστοιχα φάσματα. Επίσης, οι κορυφές στους 1391  $\text{cm}^{-1}$  ακόμη και στους 700 °C πύρωσης παραμένουν ως έχουν και διαφοροποιούνται μόνο στους 700 °C, υποδεικνύοντας πιθανή σχέση με το μετασχηματισμό φάσης από ανατάση σε ρουτίλιο (Πίνακας 4.2.7).

#### 4.2.5 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων επίδρασης της θερμοκρασίας πύρωσης των 400, 500 και 600 °C στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών τιτάνιας

Στο Σχήμα 4.2.13 παρατίθενται οι γραφικές παραστάσεις της ειδικής επιφάνειας BET και του κρυσταλλικού μεγέθους των σωματιδίων συναρτήσει της θερμοκρασίας πύρωσης για τα στερεά τιτάνιας από τη χρήση των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων.

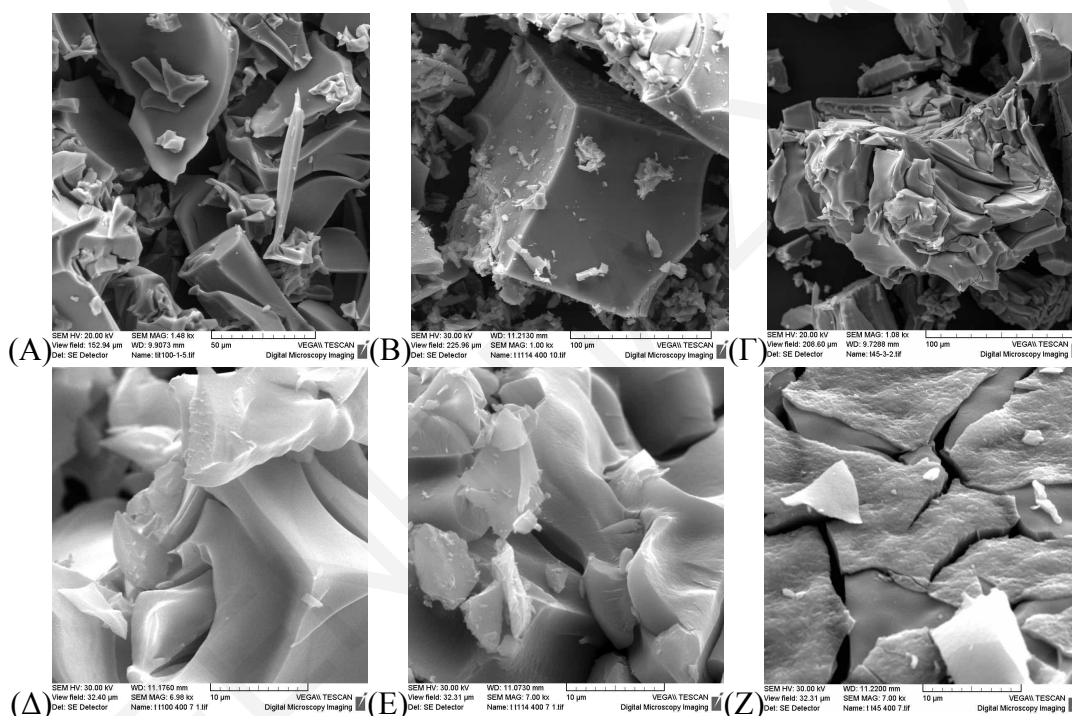


**Σχήμα 4.2.13:** Η ειδική επιφάνεια BET και το κρυσταλλικό μέγεθος σωματιδίων τιτάνιας συναρτήσει της θερμοκρασίας πύρωσης των στερεών για τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικρών.

Προφανώς, αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης μειώνεται η ειδική επιφάνεια ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται το κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος (Σχήμα 4.2.13). Εξαιρέση αποτελεί το στερεό από το ενδιάμεσο αμφίφιλο Triton X-114 που στους 400 °C χαρακτηρίζεται από το μικρότερο σωματιδιακό μέγεθος και επομένως τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Το στερεό από το μεγαλύτερο τασιενεργό έχει το μεγαλύτερο σωματιδιακό μέγεθος ακολουθούμενο από το στερεό του μικρότερου αμφιφίλου. Για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες πύρωσης αυξανόμενου του μήκους της πολικής επιφανειοδραστικής αλυσίδας αυξάνεται σταδιακά το κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος, υποδεικνύοντας ότι με αυτή τη σειρά μεγαλώνει η θερμική αντοχή και αυξάνεται η ανθεκτικότητα των υλικών στη συσσωμάτωση. Εν κατακλείδι το στερεό από το μεγαλύτερο τασιενεργό παρουσιάζει και το μεγαλύτερο ειδικό εμβαδόν με μεγάλη διαφορά από τα υπόλοιπα υλικά.

## 4.2.5.1 Μελέτες SEM των δειγμάτων τιτανίας πυρωμένων στους 400 °C

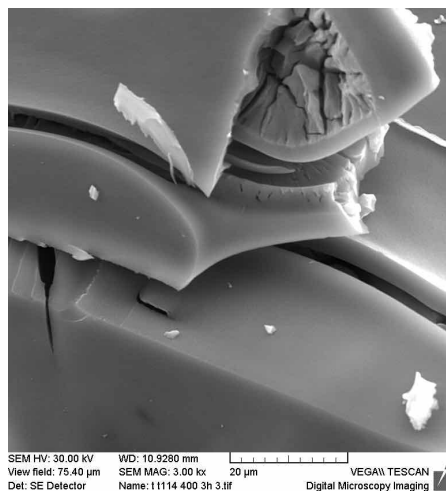
Στο Σχήμα 4.2.13.1 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των στερεών τιτανίας. Τα σωματίδια και στα τρία συστήματα αντίστροφων κυκλίων στους 400 °C χαρακτηρίζονται ως νιφάδες ακανόνιστων σχημάτων και μεγεθών. Από τις εικόνες με τη μεγαλύτερη μεγέθυνση φαίνεται ότι το στερεό από το μεγαλύτερο τασιενεργό TrX-100 (Σχήμα 4.2.13.1 Δ) παρουσιάζει τις λιγότερες ρωγμές ενώ το υλικό από το ενδιάμεσο αμφίφιλο (Σχήμα 4.2.13.1 Ε) τις περισσότερες ρωγμές, μάλλον λόγω των οργανικών υπολειμάτων. Στην περίπτωση του μικρότερου TrX-45 εμφανίζεται από τους 400 °C συσσωμάτωμα τύπου νιφάδας με πολλαπλά στρώματα λόγω της μειωμένης θερμικής σταθερότητας του (Σχήμα 4.2.13.1 Γ και Ζ).



**Σχήμα 4.2.13.1:** Εικόνες SEM των στερεών  $TiO_2$  από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων κυκλίων: (Α και Δ) Triton X-100, (Β και Ε) Triton X-114 και (Γ και Ζ) Triton X-45 πυρωμένων στους 400 °C για 2h και σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

Σταδιακή και αργή πύρωση (μία ώρα στους 350 °C και 3 ώρες στους 400 °C) του πηκτώματος από το ενδιάμεσο αμφίφιλο οδηγεί σε στερεά με πολύ μικρότερο αριθμό ρωγμών που οδηγεί όμως στη μείωση της ειδικής επιφάνειας από 117.6 m<sup>2</sup>/g σε 43.3 m<sup>2</sup>/g όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2.13.2.

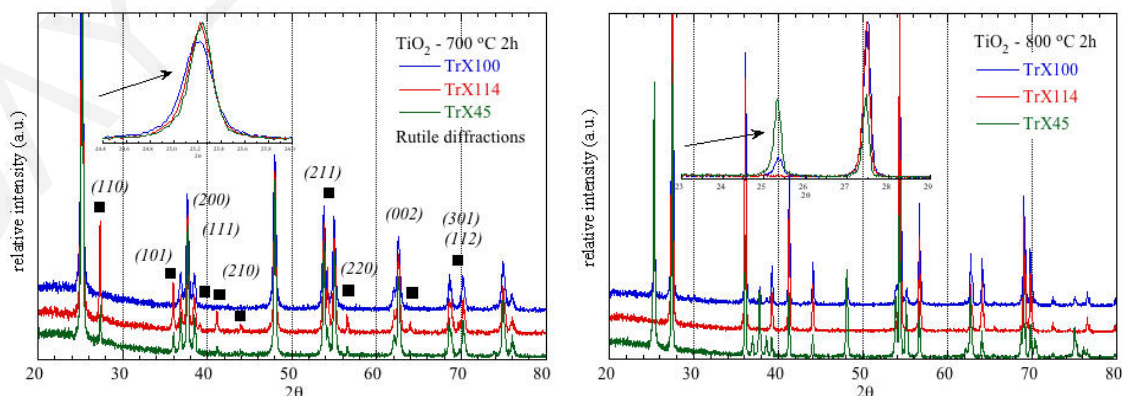




**Σχήμα 4.2.13.2:** Εικόνα SEM υλικού τιτανίας από το πήκτωμα του ενδιάμεσου Triton X-114 με σταδιακή και αργή πύρωση για μία ώρα στους 350 °C και κατόπιν για 3 ώρες στους 400 °C.

#### 4.2.6 Μετρήσεις XRD και FTIR των στερεών τιτανίας μετά από πύρωση των δειγμάτων στους 700 και 800 °C

Μετά από πύρωση των ήδη πυρωμένων στους 400 °C στερεών σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες (700 °C και 800 °C) δεν είναι δυνατή η μέτρηση των αντίστοιχων επιφανειακών χαρακτηριστικών, λόγω κατάρρευσης του πορώδους δικτύου των υλικών. Όμως τα στερεά αυτά μπορούν να μελετηθούν όσον αφορά τη δομή και τη μορφολογία τους με τις τεχνικές XRD και FTIR. Τα σχετικά περιθλασιγράμματα (Σχήμα 4.2.14) παρουσιάζουν πολλές διαφορές σε σχέση με εκείνα των στερεών που πυρώθηκαν στους 400, 500 και 600 °C, και ειδικότερα ο μετασχηματισμός του ανατάση σε ρουτίλιο για τα πυρωμένα στερεά στους 700 °C, που αντιστοιχούν στο ενδιάμεσο και μικρότερο τασιενεργό, Triton X-114 και 45.



**Σχήμα 4.2.14:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των προπυρωμένων στους 400 °C στερεών που πυρώθηκαν περαιτέρω σε υψηλότερες θερμοκρασίες, (αριστερά) 700 °C και (δεξιά) 800 °C, για τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων.



Οι κορυφές που αντανακλούν τις περιθλάσεις της θερμικά και κινητικά σταθερής φάσης του ρουτηλίου τοποθετούνται στις ακόλουθες τιμές  $2\theta$ :  $27.39^\circ$ ,  $35.94^\circ$ ,  $39.13^\circ$ ,  $41.15^\circ$ ,  $43.91^\circ$ ,  $54.2^\circ$ ,  $56.52^\circ$ ,  $63.91^\circ$ ,  $69.13^\circ$  και  $69.85^\circ$  και αντιστοιχούν στις εξής έδρες: (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (301) και (112) (Deorsola and Vallauri, 2009; Anukunprasert et al., 2007). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το στερεό που προέρχεται από το μεγαλύτερο τασιενεργό Triton X-100, το οποίο ακόμη και στους  $700^\circ\text{C}$  διατηρεί τη θερμικά μετασταθή φάση του ανατάση. Συνεπώς με χρήση του τασιενεργού με τη μεγαλύτερη πολική ουρά συντίθενται στερεά που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα όσον αφορά τη μετατροπή τους από ανατάση σε ρουτήλιο. Επιπρόσθετα, το φαινόμενο μετασχηματισμού από ανατάση σε ρουτήλιο είναι πιο έντονο στο υλικό από το ενδιάμεσο τασιενεργό Triton X-114 στη θερμοκρασία πύρωσης  $700^\circ\text{C}$ , καθώς οι αντίστοιχες κορυφές είναι μεγαλύτερης έντασης, επαληθεύοντας το γεγονός ότι το στερεό αυτό χαρακτηρίζεται από τη μικρότερη θερμική αντοχή. Οι θεμελιώδεις και μεγαλύτερης έντασης κορυφές των στερεών που αντιστοιχούν στο ενδιάμεσο και μικρότερο τασιενεργό είναι σχεδόν πανομοιότυπες, ενώ η κορυφή του στερεού από το μεγαλύτερο αμφίφιλο είναι η πιο πλατιά και έχει το μικρότερο μέγιστο. Το κρυσταλλικό μέγεθος των σωματιδίων (Πίνακας 4.2.8) αυξάνεται με τη μείωση του μήκους των πολικών αλυσίδων για τους  $700^\circ\text{C}$  ως εξής:  $28.72 < 35.12 < 38.31$  nm.

**Πίνακας 4.2.8:** Δεδομένα XRD για τα πυρωμένα στους  $700$  και  $800^\circ\text{C}$  για  $2$  h στερεά  $\text{TiO}_2$ , που προπυρώθηκαν στους  $400^\circ\text{C}$ , για τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικρογαλακτώματα.

δείγμα	$2\theta_{\text{Bragg}} (^\circ)$	επίπεδο	$d_{\text{Bragg}} (\text{\AA})$	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{\text{XRD}} (\text{nm})$
$\text{TiO}_2$ TrX-100 $700^\circ\text{C}$ 2h	25.23	(101)	3.5271	0.2963	28.72
$\text{TiO}_2$ TrX-114 $700^\circ\text{C}$ 2h	25.25	(101)	3.5246	0.2423	35.12
$\text{TiO}_2$ TrX-45 $700^\circ\text{C}$ 2h	25.26	(101)	3.523	0.2221	38.31
$\text{TiO}_2$ TrX-100 $800^\circ\text{C}$ 2h	27.51	(110)	3.2392	0.1695	50.44
$\text{TiO}_2$ TrX-114 $800^\circ\text{C}$ 2h	27.5	(110)	3.2413	0.1506	56.76
$\text{TiO}_2$ TrX-45 $800^\circ\text{C}$ 2h	27.48	(110)	3.2428	0.1405	60.84

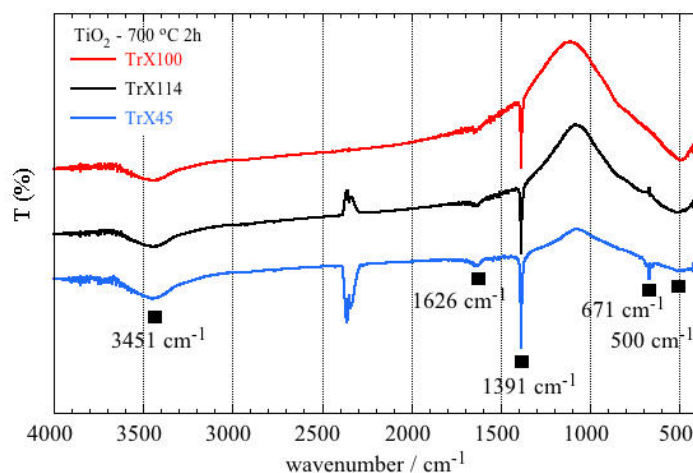
Τα περιθλασογράμματα των στερεών που πυρώθηκαν στους  $800^\circ\text{C}$  για δύο ώρες (Σχήμα 4.2.14) είναι εντελώς διαφορετικά από εκείνα των  $700^\circ\text{C}$ . Το στερεό από το ενδιάμεσο επιφανειοδραστικό (Triton X-114) παρουσιάζει μόνο τις κορυφές περίθλασης των επιπέδων της δομής του ρουτηλίου, επομένως το στερεό συνίσταται σχεδόν αποκλειστικά από ρουτήλιο (Πίνακας 4.2.4). Με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης τα στερεά από το ενδιάμεσο τασιενεργό τείνουν να παρουσιάζουν ολοένα και περισσότερο τις κορυφές

περίθλασης της δομής ρουτηλίου καθώς σε αυτή τη φάση το κρυσταλλικό πλέγμα χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη πυκνότητα,  $d_{\text{anatase}} = 3894 \text{ kg m}^{-3}$  Vs  $d_{\text{rutile}} = 4250 \text{ kg m}^{-3}$  (Hanaor and Sorrell, 2011).

Το υλικό από το μεγαλύτερο τασιενεργό παρουσιάζει σε μεγαλύτερο ποσοστό τη δομή του ρουτηλίου και σε μικρότερο ποσοστό τη δομή του ανατάση εφόσον συνυπάρχουν και τα δύο είδη κορυφών. Στην περίπτωση του μικρότερου αμφιφίλου υπερτερεί η ύπαρξη της δομής του ρουτηλίου όμως υπάρχει και σε σχετικά μεγάλο ποσοστό η φάση του ανατάση. Το κρυσταλλικό μέγεθος των σωματιδίων υπολογίζεται με βάση τη μεγαλύτερης έντασης κορυφή που αντιστοιχεί στο επίπεδο (110) του ρουτηλίου και για τα τρία στερεά προερχόμενα από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων. Το κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος (Πίνακας 4.2.8) αυξάνεται με τη μείωση του μήκους των πολικών αλυσίδων στους  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  ως εξής:  $50.44 < 56.76 < 60.84 \text{ nm}$ .

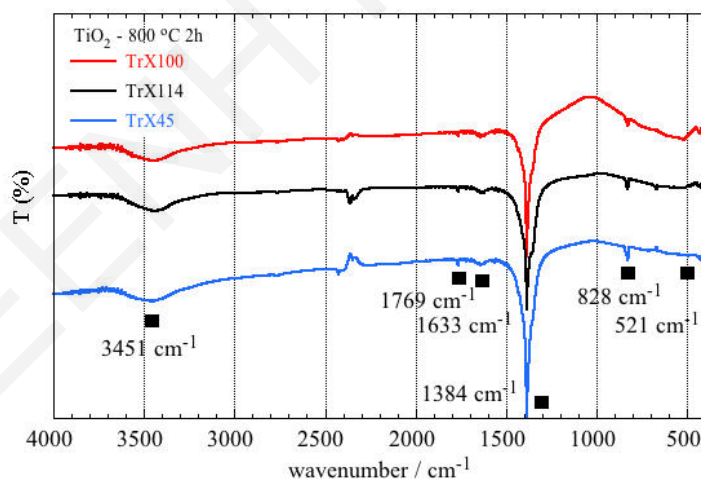
Τα φάσματα FTIR των στερεών τιτάνιας που πυρώθηκαν στους  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  (Σχήματα 4.2.15 και 4.2.16) δείχνουν ότι στους  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  επέρχεται περαιτέρω διεύρυνση των κορυφών στους  $500 \text{ cm}^{-1}$  και το φαινόμενο γίνεται εντονότερο με μείωση της πολικής ουράς των αντίστροφων μικυλίων. Η ζώνη στους  $500 \text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των δεσμών Ti-O-Ti και Ti-O-O (Al-Omair et al., 2014) και η διεύρυνση της υποδεικνύει αλλαγή των ενδο-ατομικών αποστάσεων που μάλλον σχετίζεται με το μετασχηματισμό της φάσης από ανατάση σε ρουτήλιο. Επίσης, στο υπέρυθρο φάσμα του στερεού από το μικρότερο τασιενεργό και συγκεκριμένα στους  $671 \text{ cm}^{-1}$  υπάρχει μία μικρή κορυφή που μάλλον σχετίζεται με την υδρόλυση του ισοπροποξειδίου του τιτανίου και το σχηματισμό Ti-O-Ti (Parra et al., 2008; Song and Pratsinis, 2000). Γενικά, μετά από πύρωση των στερεών στους  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  η οξεία κορυφή στους  $1391 \text{ cm}^{-1}$  αρχίζει να διευρύνεται και αυτό το φαινόμενο γίνεται εντονότερο με μείωση του μεγέθους της πολικής αλυσίδας των τασιενεργών, υποδεικνύοντας ότι αυτή η κορυφή σχετίζεται μάλλον με το μετασχηματισμό της φάσης από ανατάση σε ρουτήλιο (Πίνακας 4.2.7). Το στερεό από το μεγαλύτερο επιφανειοδραστικό Triton X-100 χαρακτηρίζεται από τη μέγιστη θερμική αντοχή, επειδή η διαδικασία σε αυτή την περίπτωση πραγματοποιείται με τον πιο αργό ρυθμό.

Τέλος, σε θερμοκρασία πύρωσης των  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  (Σχήμα 4.2.16), οι ζώνες στους  $521 \text{ cm}^{-1}$  διευρύνονται ακόμα πιο πολύ και μειώνεται σημαντικά η ένταση τους με αυτή που αντιστοιχεί στο τελευταίο αμφίφιλο να μην φαίνεται σχεδόν καθόλου. Η μικρή κορυφή στους  $671 \text{ cm}^{-1}$  μετατοπίστηκε τώρα στους  $828 \text{ cm}^{-1}$  και εμφανίζεται στα φάσματα και των τριών στερεών υποδεικνύοντας αποκλειστικά τη δομή του ρουτηλίου (Song and Pratsinis, 2000).



**Σχήμα 4.2.15:** Υπέρυθρα φάσματα των προπυρωμένων στερεών τιτανίας που πυρώθηκαν περαιτέρω στους 700 °C για δύο ώρες, για τα επιφανειοδραστικά Triton X-100, 114 και 45.

Επίσης, οι οξείες κορυφές που στην προηγούμενη θερμοκρασία πύρωσης εντοπίζονταν στους 1391 cm<sup>-1</sup>, τώρα έχουν μετατοπισθεί στους 1384 cm<sup>-1</sup>, προφανώς λόγω της κυρίαρχης δομής ρουτηλίου στα δείγματα (Πίνακας 4.2.7). Σε αυτή τη θερμοκρασία πύρωσης εμφανίζεται για πρώτη φορά και μια μικρότερη κορυφή στους 1769 cm<sup>-1</sup> και στα τρία στερεά, η οποία ίσως να οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών C=O στην επιφάνεια των στερεών (Parra et al., 2008).

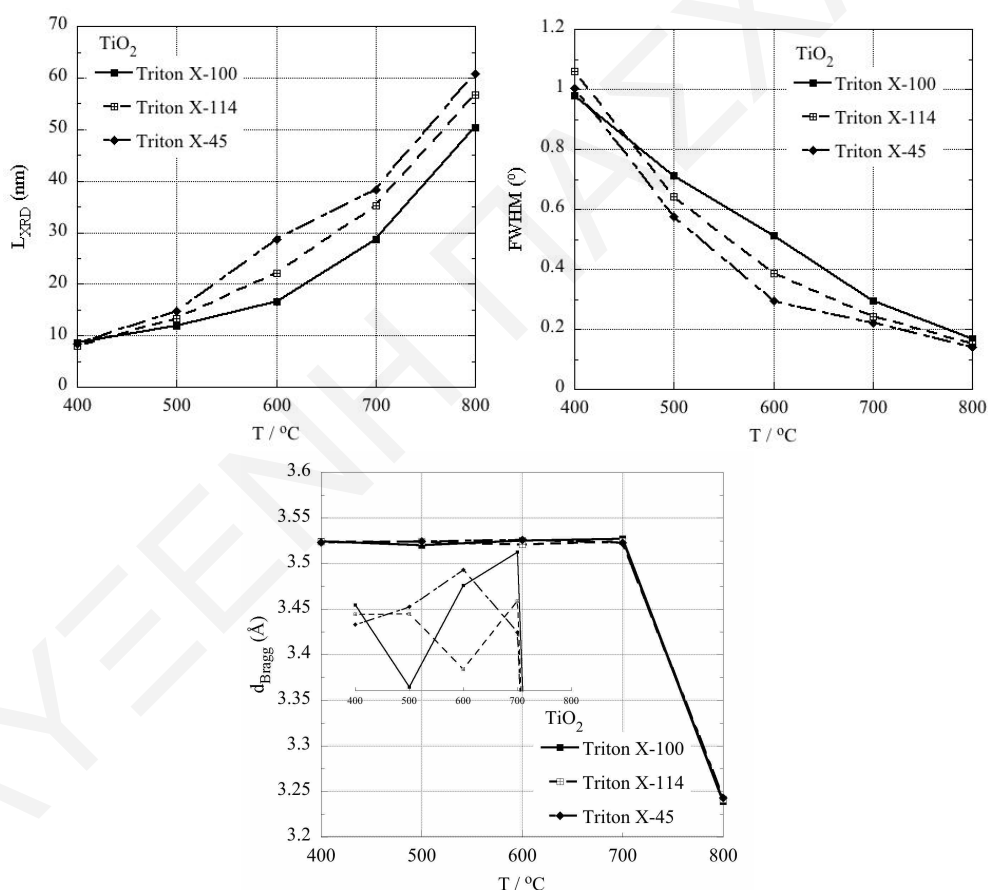


**Σχήμα 4.2.16:** Υπέρυθρα φάσματα των προπυρωμένων στερεών TiO<sub>2</sub> που πυρώθηκαν περαιτέρω στους 800 °C για δύο ώρες, για τα αμφίφιλα Triton X-100, 114 και 45.

#### 4.2.7 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων επίδρασης της θερμοκρασίας πύρωσης των 700 και 800 °C στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών τιτανίας

Στο Σχήμα 4.2.17 αποτυπώνεται παραστατικά η επίδραση των υψηλότερων θερμοκρασιών πύρωσης στα χαρακτηριστικά του κρυσταλλικού πλέγματος με βάση τις μετρήσεις XRD. Τα

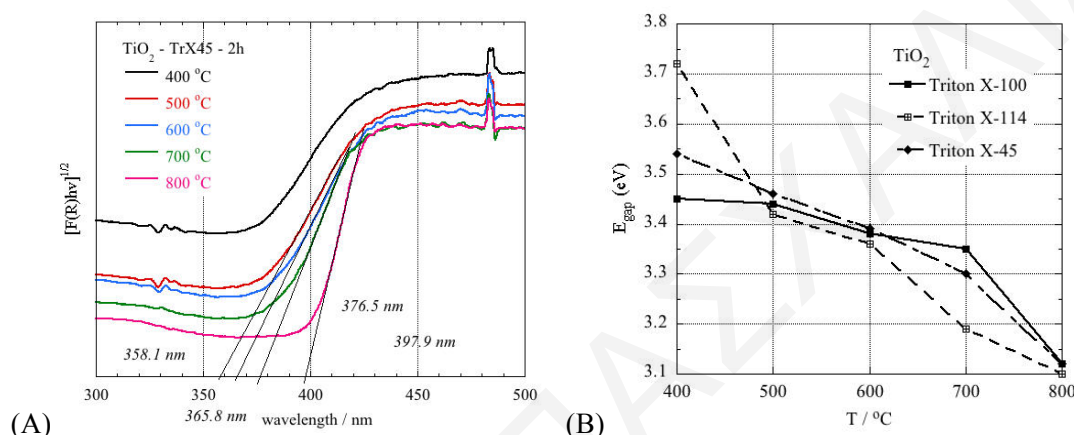
σχετικά γραφήματα δείχνουν ότι στη θερμοκρασία πύρωσης των 400 °C τα παραχθέντα στερεά οξειδίου του τιτανίου έχουν σχεδόν παρόμοιο κρυσταλλικό μέγεθος. Με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης αυξάνει το σωματιδιακό μέγεθος και μάλιστα αντιστρόφως ανάλογα με το μήκος της πολικής ουράς των αμφιφίλων. Πάνω από τους 700 °C το στερεό από το μεγαλύτερο Triton X-100 έχει πολύ μικρότερο σωματιδιακό μέγεθος από εκείνα των υπόλοιπων στερεών. Γενικά με πύρωση στους 400 °C και 700 °C τα σωματίδια από το μέγιστο αμφίφιλο παρουσιάζουν και τις μεγαλύτερες ενδο-ατομικές αποστάσεις, οι οποίες μειώνονται με τη μείωση του μήκους της πολικής ουράς. Στους 500, 600 και 800 °C υπερτερούν τα υλικά από το μικρότερο τασιενεργό. Τέλος, στους 800 °C μειώνονται απότομα οι τιμές  $d_{\text{Bragg}}$  και στα τρία υλικά, λόγω της εκτεταμένης σύντηξης των κρυσταλλιτών (Diebold, 2003; Bouras et al., 2004).



**Σχήμα 4.2.17:** Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στο κρυσταλλικό μέγεθος, στο FWHM και στην ενδο-ατομική απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων των στερεών τιτανίας από τα Triton X-100, 114 και 45.

### 4.2.7.1 Εξέταση της επίδρασης της θερμοκρασίας πύρωσης στα χαρακτηριστικά υφής των δειγμάτων $\text{TiO}_2$ με τις μεθόδους DRUV-Vis solid state και SEM

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.17.1 και στα φάσματα η απορρόφηση,  $F(R)$  υπολογίζεται από την ανάκλαση  $R$  με την εξίσωση του μοντέλου Kubelka-Munk (Castrejón-Sánchez et al., 2014). Γενικά με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης μεγαλώνει το σωματιδιακό μέγεθος και ως εκ τούτου μικραίνει το ενεργειακό χάσμα (Σχήμα 4.2.17.1, Πίνακας 4.2.8.1).



**Σχήμα 4.2.17.1:** (A) Φάσματα DRUV-Vis στερεάς κατάστασης των στερεών  $\text{TiO}_2$  από το Triton X-45 πυρωμένων σε διάφορες θερμοκρασίες και (B) επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στο ενεργειακό χάσμα των δειγμάτων τιτανίας από τα Triton X-100, 114 και 45.

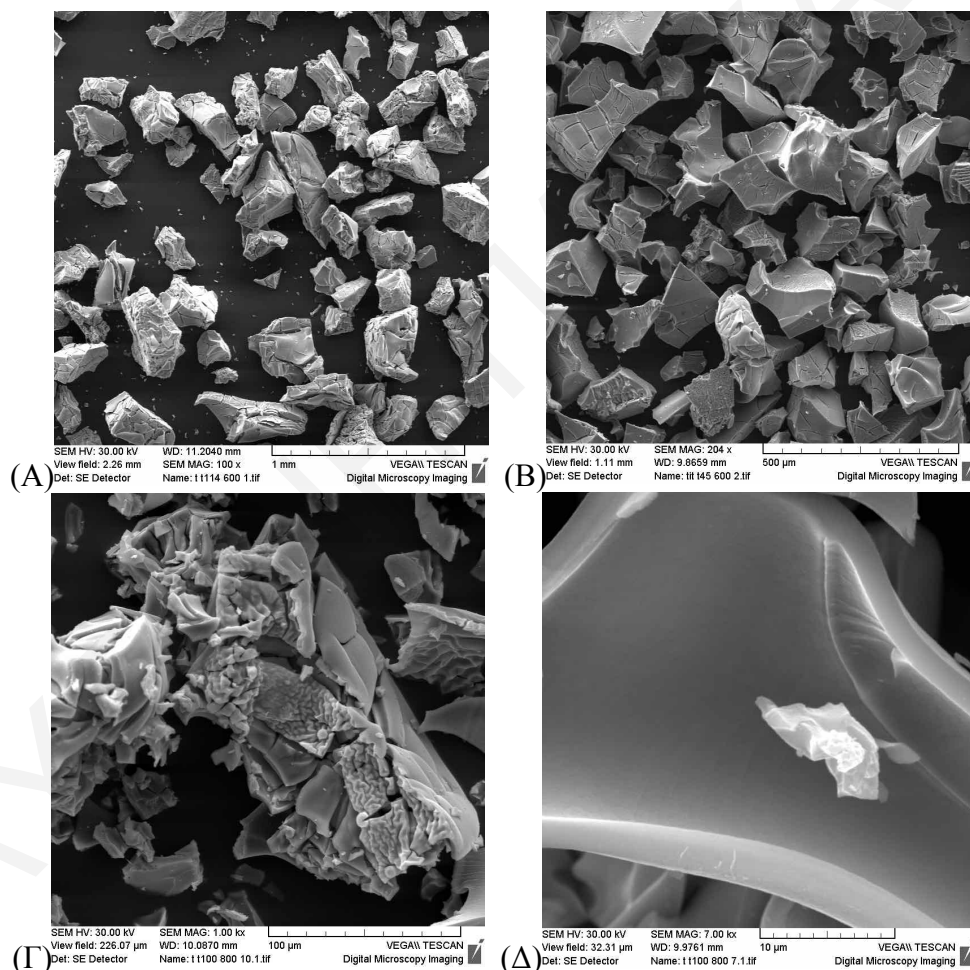
**Πίνακας 4.2.8.1:** Δεδομένα μετρήσεων DRUV-Vis στερεάς κατάστασης των σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  από τα Triton X-100, 114 και 45 πυρωμένων σε διάφορες θερμοκρασίες.

δείγμα	κορυφή $\text{TiO}_2$ (nm)	ενεργειακό χάσμα $\text{TiO}_2$ (eV)	$L_{\text{XRD}}$ (nm)
$\text{TiO}_2$ TrX-100 500 °C 2h	360.7	3.44	11.93
$\text{TiO}_2$ TrX-114 500 °C 2h	362.8	3.42	13.22
$\text{TiO}_2$ TrX-45 500 °C 2h	358.1	3.46	14.79
$\text{TiO}_2$ TrX-100 600 °C 2h	366.7	3.38	16.55
$\text{TiO}_2$ TrX-114 600 °C 2h	368.8	3.36	22.05
$\text{TiO}_2$ TrX-45 600 °C 2h	365.8	3.39	28.72
$\text{TiO}_2$ TrX-100 700 °C 2h	370.1	3.35	28.72
$\text{TiO}_2$ TrX-114 700 °C 2h	389.3	3.19	35.12
$\text{TiO}_2$ TrX-45 700 °C 2h	376.5	3.3	38.31
$\text{TiO}_2$ TrX-100 800 °C 2h	397.4	3.12	50.44
$\text{TiO}_2$ TrX-114 800 °C 2h	399.6	3.1	56.76
$\text{TiO}_2$ TrX-45 800 °C 2h	397.9	3.12	60.84

Όμως όπως φαίνεται το στερεό από το μικρότερο Triton X-45 παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά στη μέτρηση του ενεργειακού χάσματος καθώς στις ψηλότερες θερμοκρασίες πύρωσης συνυπάρχουν οι δύο δομές ανατάση και ρουτηλίου (Σχήμα 4.2.17.1). Η μείωση του

ενεργειακού χάσματος λόγω αύξησης του σωματιδιακού μεγέθους αντισταθμίζεται με την αύξηση του ενεργειακού χάσματος εξαιτίας της συνύπαρξης των δύο δομών και της αύξησης του ποσοστού της δομής ρουτηλίου στο στερεό (Castrejón-Sánchez et al., 2014).

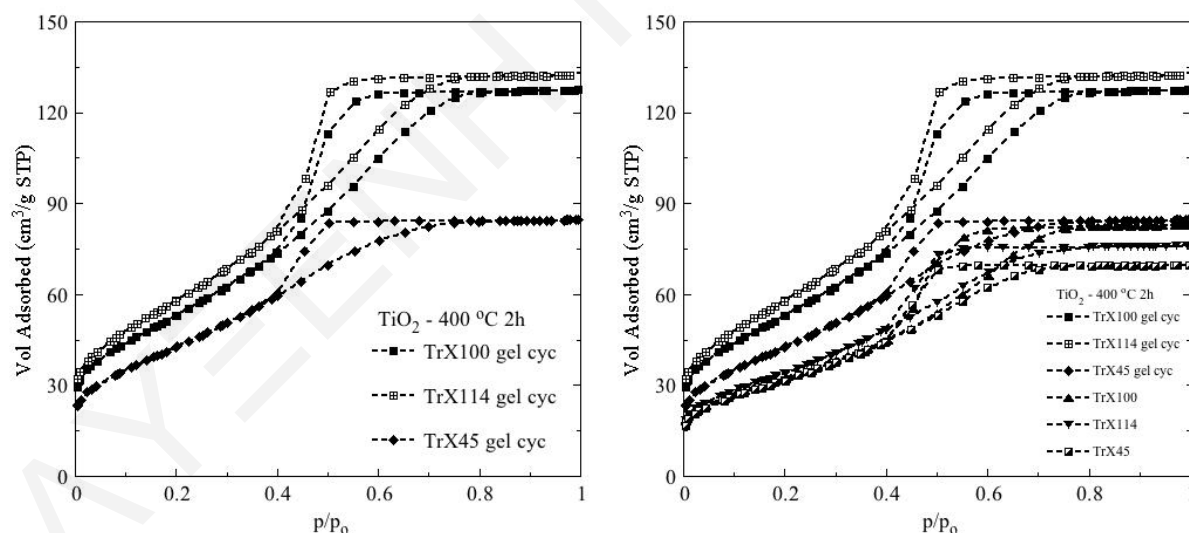
Στο Σχήμα 4.2.17.2 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM, που δείχνουν ότι με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης τα σωματίδια της τιτάνιας συντήκονται όλο και περισσότερο, μειώνεται ο αριθμός των ρωγμών και συνεπώς μειώνεται η ειδική επιφάνεια και ο ειδικός όγκος πόρων (Σχήμα 4.2.17.2 Α, Β και Δ). Μετά την πύρωση στους 800 °C εμφανίζεται η μορφολογία της νιφάδας με πολλαπλά στρώματα (Σχήμα 4.2.17.2 Γ) και στα τρία στερεά, με το φαινόμενο να είναι εντονότερο στο μικρότερο τασιενεργό. Ας σημειωθεί ότι η μορφολογία συνδέεται με τη δομή ρουτηλίου (Andersson et al., 2002).



**Σχήμα 4.2.17.2:** Εικόνες SEM των στερεών τιτάνιας από τα αντίστροφα μικύλια (Α) TrX-114 και (Β) TrX-45 πυρωμένων στους 600 °C για 2 h και (Γ) και (Δ) TrX-100 πυρωμένων στους 800 °C για 2 h σε δύο μεγεθύνσεις 1 και 7 kx, αντίστοιχα.

#### 4.2.8 Επίδραση της εκχύλισης των πηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτανίας

Ένα από τα μειονεκτήματα των στερεών τιτανίας που συντίθενται με τη χρήση μήτρας και συγκεκριμένα των αντίστροφων μικυλίων των επιφανειοδραστικών Triton X-100, 114 και 45 είναι η μειωμένη ειδική επιφάνεια BET λόγω της κάλυψης της εξωτερικής επιφάνειας των πόρων των σωματιδίων με παγιδευμένα οργανικά κατάλοιπα που εναπομένουν μετά την πύρωση των στερεών στη θερμοκρασία αποσάθρωσης της μήτρας και συγκεκριμένα στους 400 °C (Donegá et al., 2005; Park et al., 2007; Pinna and Niederberger, 2008). Για μείωση των οργανικών υπολειμμάτων (επιφανειοδραστική ένωση και οργανικά παραπροϊόντα του ισοπροποξειδίου του τιτανίου) έχει διεξαχθεί εκχύλιση των πηκτωμάτων με τον οργανικό διαλύτη (κυκλοεξάνιο). Στο Σχήμα 4.2.18 δίνονται οι ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου των στερεών τιτανίας μετά από πύρωση στους 400 °C για 2 h των πηκτωμάτων που προέκυψαν μετά από την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο και για τα τρία διαφορετικού μήκους τασιενεργά ( $X = 10, 8$  και  $5$ ). Για σκοπούς σύγκρισης παρατίθενται και οι αντίστοιχες ισόθερμοι προσρόφησης  $N_2$  για τα στερεά που λήφθηκαν από την πύρωση των πηκτωμάτων χωρίς την εκχύλιση με το κυκλοεξάνιο.



**Σχήμα 4.2.18:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  των στερεών τιτανίας που λήφθηκαν από την πύρωση των πηκτωμάτων μέσω των τασιενεργών Triton X-100, 114 και 45 στους 400 °C για 2 ώρες με και χωρίς την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο.

Οι ισόθερμοι (Σχήμα 4.2.18, Πίνακας 4.2.9) δείχνουν ότι η κατεργασία με κυκλοεξάνιο έχει σαν αποτέλεσμα τη δραματική αύξηση της ειδικής επιφάνειας BET και του βρόχου υστέρησης. Η αύξηση της επιφάνειας και του ειδικού όγκου των πόρων επιβεβαιώνει την απομάκρυνση των οργανικών καταλοίπων από τους πόρους των σωματιδίων. Όλοι οι

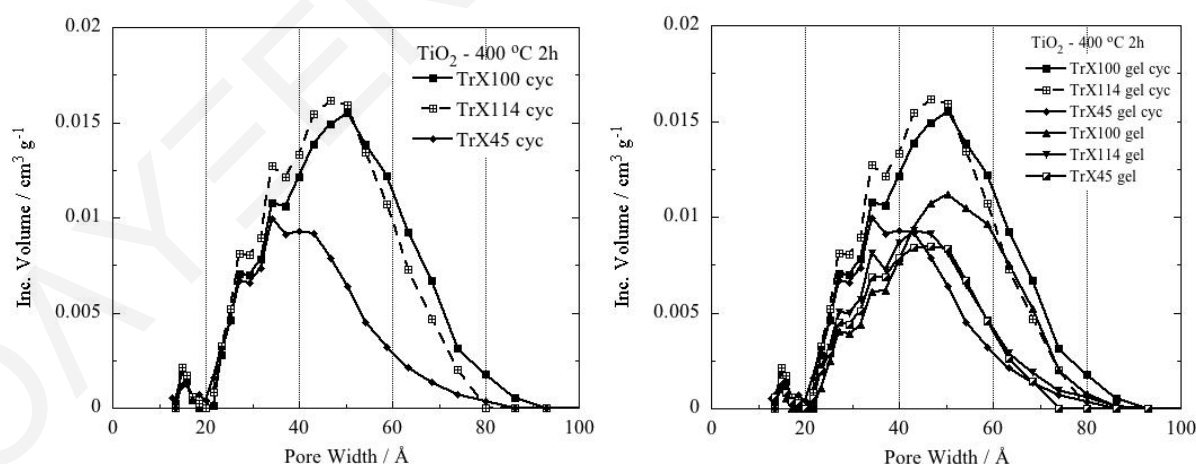


ισόθερμοι είναι όπως και πριν τύπου IV με βρόχο υστέρησης H<sub>2</sub>, σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC (Zubieta et al., 2011).

**Πίνακας 4.2.9:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης N<sub>2</sub> για τα πυρωμένα στους 400 °C για 2 ώρες δείγματα TiO<sub>2</sub> προερχόμενα από τα τρία πηκτώματα με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο.

δείγμα	SpA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Sp</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>BJH</sub> (nm)	d <sub>DFT</sub> (nm)
TiO <sub>2</sub> TrX-100 400 °C 2h	111.9	0.128	3.35	5.04
TiO <sub>2</sub> TrX-100 cyc 400 °C 2h	<b>182.2</b>	<b>0.196</b>	<b>3.26</b>	<b>5.04</b>
TiO <sub>2</sub> TrX-114 400 °C 2h	117.6	0.116	3.07	4.29
TiO <sub>2</sub> TrX-114 cyc 400 °C 2h	<b>199.3</b>	<b>0.201</b>	<b>3.14</b>	<b>4.67</b>
TiO <sub>2</sub> TrX-45 400 °C 2h	109.7	0.105	3.04	4.53
TiO <sub>2</sub> TrX-45 cyc 400 °C 2h	<b>146.3</b>	<b>0.124</b>	<b>2.92</b>	<b>3.4</b>

Εξαιρέση αποτελεί το στερεό που λήφθηκε από το ενδιάμεσο τασιενεργό, που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και ειδικό όγκο πόρων. Αυτό αποδίδεται στην αποτελεσματικότερη αλληλεπίδραση των τασιενεργών με τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις κατευθύνοντας τη βέλτιστη διάταξη των μεσοπόρων μεγάλης εμβέλειας αλλά και την αύξηση της μέσης διαμέτρου των πόρων μετά την εκχύλιση. Η αύξηση διαμέτρου των πόρων αποδίδεται στη μειωμένη ποσότητα των οργανικών καταλοίπων στο εσωτερικό των πόρων λόγω της εκχύλισης των πηκτωμάτων. Στο Σχήμα 4.2.19 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα κατανομών μεγέθους πόρων όπως υπολογίστηκαν με τη μέθοδο DFT.



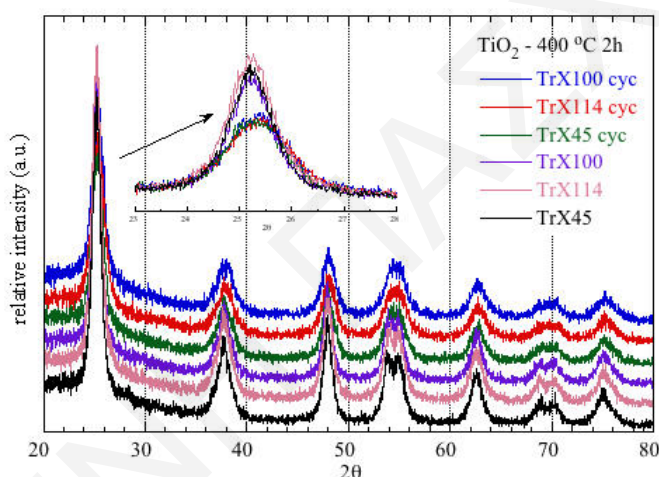
**Σχήμα 4.2.19:** Κατανομές μεγέθους πόρων DFT για τα πηκτώματα που πυρώθηκαν στους 400 °C για 2 ώρες με τη χρήση των τριών επιφανειοδραστικών με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο.

Το εμβαδόν των κορυφών μετά από εκχύλιση αυξάνει πολύ περισσότερο υποδεικνύοντας ότι αυξάνει ο ειδικός όγκος των πόρων και η μέση διάμετρος πόρων. Συνεπώς, λόγω της



μειωμένης ποσότητας παγιδευμένων οργανικών υπολειμμάτων στο εσωτερικό των πόρων τα στερεά μετά την πύρωση παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό πόρων με μεγαλύτερη διάμετρο. Το φαινόμενο αυτό είναι πολύ πιο εμφανές στην περίπτωση του στερεού που λήφθηκε από το ενδιάμεσο τασιενεργό. Τέλος, η αύξηση του εμβαδού των κορυφών είναι ευθέως ανάλογη της αύξησης του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων των τασιενεργών ( $X = 5, 8$  και  $10$ ).

Η εξέταση της δομής και κρυσταλλικότητας των στερεών που προέκυψαν από την πύρωση στους  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  για  $2\text{ h}$  των με κυκλοεξάνιο κατεργασμένων πηκτωμάτων έγινε με μετρήσεις XRD και τα αντίστοιχα φάσματα παρατίθενται στο Σχήμα 4.2.20. Επίσης για σκοπούς σύγκρισης στο ίδιο γράφημα δίνονται και τα περιθλασιγράμματα των δειγμάτων από την πύρωση των πηκτωμάτων χωρίς κατεργασία με κυκλοεξάνιο.



**Σχήμα 4.2.20:** Περιθλασιγράμματα XRD των στερεών τιτανίας που λήφθηκαν από την πύρωση των τριών πηκτωμάτων στους  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  για  $2$  ώρες με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο.

Από το σχετικό γράφημα είναι προφανές ότι οι κορυφές περίθλασης των στερεών που προέρχονται από την πύρωση των επεξεργασμένων με κυκλοεξάνιο πηκτωμάτων είναι μικρότερης έντασης, πιο διευρυμένες και μετατοπισμένες ελάχιστα σε μεγαλύτερες τιμές  $2\theta$ . Αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη πιο άμορφων σωματιδίων και για αυτό το λόγο αυτά τα στερεά παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Η ταυτοποίηση των κορυφών υποδεικνύει την παρουσία ανατάση (Andersson et al., 2002; Castro et al., 2008) και από την θεμελιώδους τάξης κορυφή (Σχήμα 4.2.20) σε  $2\theta$  ίσο με  $25.37^{\circ}$ ,  $25.39^{\circ}$ ,  $25.33^{\circ}$ ,  $25.25^{\circ}$ ,  $25.25^{\circ}$  και  $25.26^{\circ}$  υπολογίζεται το κρυσταλλικό μέγεθος ίσο με  $6.31$ ,  $5.89$ ,  $6.3$ ,  $8.68$ ,  $8.03$  και  $8.47\text{ nm}$ , αντίστοιχα (Πίνακας 4.2.10).

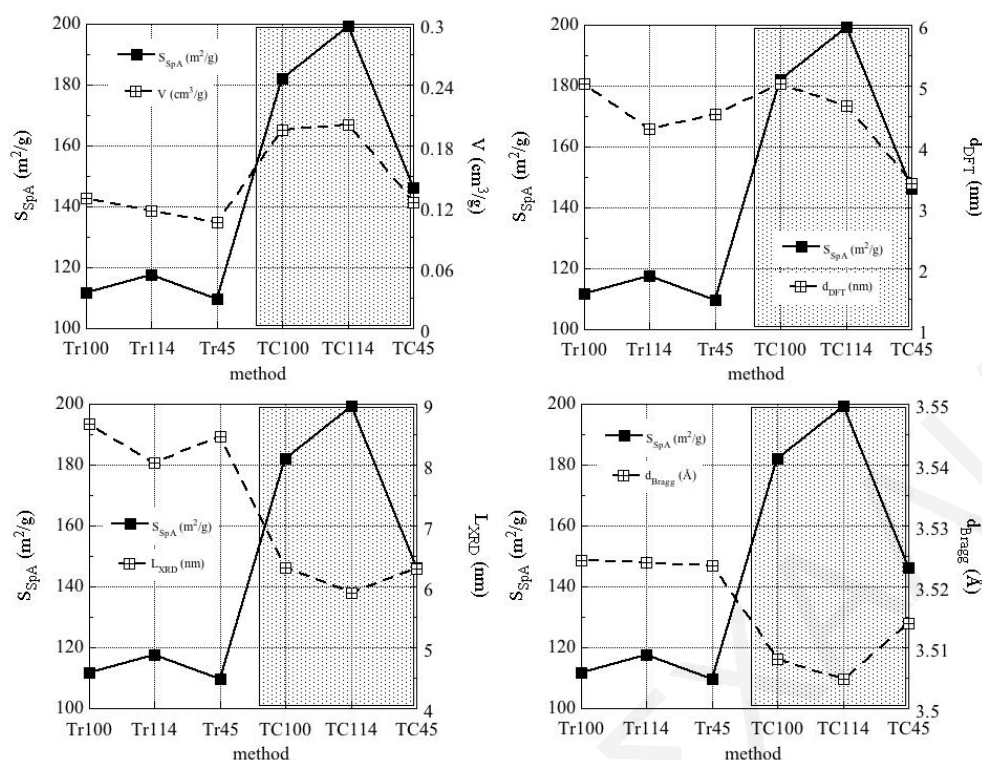
**Πίνακας 4.2.10:** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων X για τα πυρωμένα στους 400 °C για 2 ώρες δείγματα προερχόμενα από τα τρία πηκτώματα με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο.

δείγμα	SpA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	2θ <sub>Bragg</sub> (°)	επίπεδο	d <sub>Bragg</sub> (Å)	FWHM (°)	L <sub>XRD</sub> (nm)
TiO <sub>2</sub> TrX-100 400 °C 2h	111.9	25.25	(101)	3.5244	0.98	8.68
TiO <sub>2</sub> TrX-100 cyc 400 °C 2h	<b>182.2</b>	<b>25.37</b>	(101)	<b>3.5082</b>	<b>1.3491</b>	<b>6.31</b>
TiO <sub>2</sub> TrX-114 400 °C 2h	117.6	25.25	(101)	3.5239	1.0603	8.03
TiO <sub>2</sub> TrX-114 cyc 400 °C 2h	<b>199.3</b>	<b>25.39</b>	(101)	<b>3.5048</b>	<b>1.4457</b>	<b>5.89</b>
TiO <sub>2</sub> TrX-45 400 °C 2h	109.7	25.26	(101)	3.5234	1.0047	8.47
TiO <sub>2</sub> TrX-45 cyc 400 °C 2h	<b>146.3</b>	<b>25.33</b>	(101)	<b>3.5139</b>	<b>1.3514</b>	<b>6.3</b>

Ας σημειωθεί ότι το κρυσταλλικό μέγεθος των σωματιδίων είναι μικρότερο από το αντίστοιχο των στερεών που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων χωρίς τη διαδικασία της εκχύλισης με κυκλοεξάνιο. Το πιο μικρό κρυσταλλικό μέγεθος το έχουν τα σωματίδια από το ενδιάμεσο τασιενεργό (L<sub>XRD</sub> = 5.89 nm) που είναι και τα πιο άμορφα και επομένως έχουν τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Η διαφορά του κρυσταλλικού μεγέθους των σωματιδίων μεταξύ του μεγαλύτερου και μικρότερου τασιενεργού είναι πιο μικρή αυτή τη φορά καθώς με την απομάκρυνση μεγάλης ποσότητας της μήτρας μειώνεται η θερμική σταθερότητα του στερεού από το μικρότερο επιφανειοδραστικό Triton X-45. Σύμφωνα με την εξίσωση Bragg η μετατόπιση της θεμελιώδους τάξης κορυφής σε μεγαλύτερες γωνίες 2θ δείχνει ότι η ενδο-ατομική απόσταση μεταξύ των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος είναι πιο μικρή (West, 1988) και ως εκ τούτου αυτά τα σωματίδια χαρακτηρίζονται από βελτιωμένο σύστημα μεσοπόρων.

#### 4.2.9 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων της επίδρασης της εκχύλισης των πηκτωμάτων στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας

Στο Σχήμα 4.2.21 παρουσιάζονται γραφήματα που συνοψίζουν την επίδραση της εκχύλισης των πηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων (ειδική επιφάνεια BET-S<sub>SpA</sub>, ειδικός όγκος-V και κατανομή μεγέθους πόρων-d<sub>DFT</sub>, κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος-L<sub>XRD</sub> και ενδο-ατομική απόσταση μεταξύ διαδοχικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος-d<sub>Bragg</sub>). Από τα διαγράμματα είναι προφανές ότι η διαδικασία της εκχύλισης των πηκτωμάτων με τον οργανικό διαλύτη κυκλοεξάνιο αλλάζει δραματικά τις επιφανειακές ιδιότητες των παραχθέντων στερεών τιτάνιας.

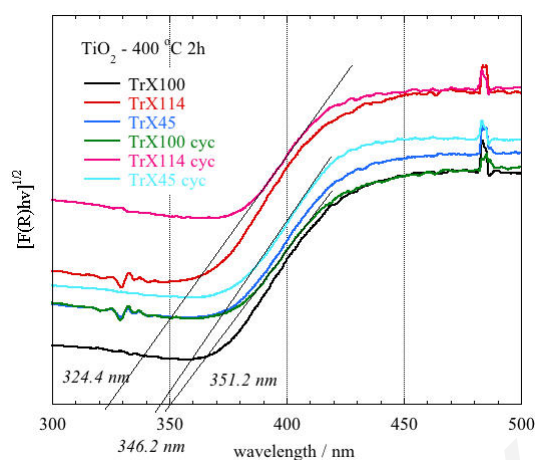


**Σχήμα 4.2.21:** Γραφήματα ειδικής επιφάνειας, ειδικού όγκου και κατανομής μεγέθους πόρων DFT, κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους XRD και ενδο-ατομικής απόστασης μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων των στερεών τιτάνιας που προέκυψαν πριν (Tr100, Tr114 & Tr45) και μετά (TC100, TC114 & TC45) την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο και επακόλουθη πύρωση των πηκτωμάτων στους 400 °C για 2 h.

#### 4.2.9.1 Μελέτες DRUV-Vis solid state και SEM των δειγμάτων TiO<sub>2</sub> μετά από εκχύλιση των πηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο

Το Σχήμα 4.2.21.1 δείχνει τα φάσματα υπεριώδους - ορατού διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των στερεών τιτάνιας πριν και μετά την εκχύλιση για τα τρία διαφορετικού μήκους αμφίφιλα. Το ενεργειακό χάσμα προσδιορίζεται από την προέκταση του γραμμικού τμήματος της καμπύλης στο σημείο  $[F(R)h\nu]^{1/2}=0$  βάσει του μοντέλου Kubelka-Munk (Castrejón-Sánchez et al., 2014). Τα στερεά μετά την εκχύλιση των πηκτωμάτων απορροφούν σε μικρότερα μήκη κύματος (Πίνακας 4.2.10.1) και η μπλε-μετατόπιση των καμπυλών οφείλεται στην επίδραση του κβαντικού μεγέθους (quantum size effect). Σύμφωνα με αυτό το φαινόμενο μικρότερο σωματιδιακό μέγεθος σημαίνει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα επειδή λιγότερα μοριακά τροχιακά προστίθενται σε πιθανές ενεργειακές καταστάσεις του σωματιδίου και ως εκ τούτου, η απορρόφηση μετατοπίζεται σε ψηλότερες ενέργειες (Bagheri et al., 2012; Belhekar et al., 2002). Οι τιμές των ενεργειακών χασμάτων (Πίνακας 4.2.10.1) είναι μεγαλύτερες από την τιμή ~ 3 eV, που αντιστοιχεί στη δομή ρουτηλίου, και

υποδηλώνουν ότι σε όλα τα δείγματα των 400 °C κυριαρχεί η φάση του ανατάση (~ 3.59 eV) (Hanaor and Sorrell, 2011).

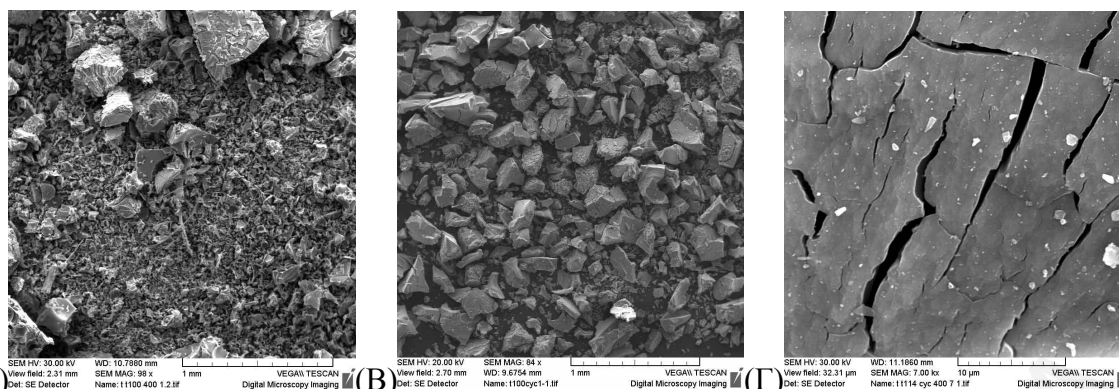


**Σχήμα 4.2.21.1:** Φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των στερεών  $\text{TiO}_2$  πυρωμένων στους 400 °C για 2 h πριν και μετά την εκχύλιση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μήκους Triton-X.

**Πίνακας 4.2.10.1:** Αποτελέσματα DRUV-Vis στερεάς κατάστασης των σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  πυρωμένων στους 400 °C για 2 h πριν και μετά την εκχύλιση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μεγέθους Triton-X.

δείγμα	κορυφή $\text{TiO}_2$ (nm)	ενεργειακό χάσμα $\text{TiO}_2$ (eV)	$L_{\text{XRD}}$ (nm)
$\text{TiO}_2$ TrX-100 400 °C 2h	359.8	3.45	8.68
$\text{TiO}_2$ TrX-100 cyc 400 °C 2h	<b>351.2</b>	<b>3.53</b>	<b>6.31</b>
$\text{TiO}_2$ TrX-114 400 °C 2h	333.8	3.72	8.03
$\text{TiO}_2$ TrX-114 cyc 400 °C 2h	<b>324.4</b>	<b>3.82</b>	<b>5.89</b>
$\text{TiO}_2$ TrX-45 400 °C 2h	350	3.54	8.47
$\text{TiO}_2$ TrX-45 cyc 400 °C 2h	<b>346.2</b>	<b>3.58</b>	<b>6.3</b>

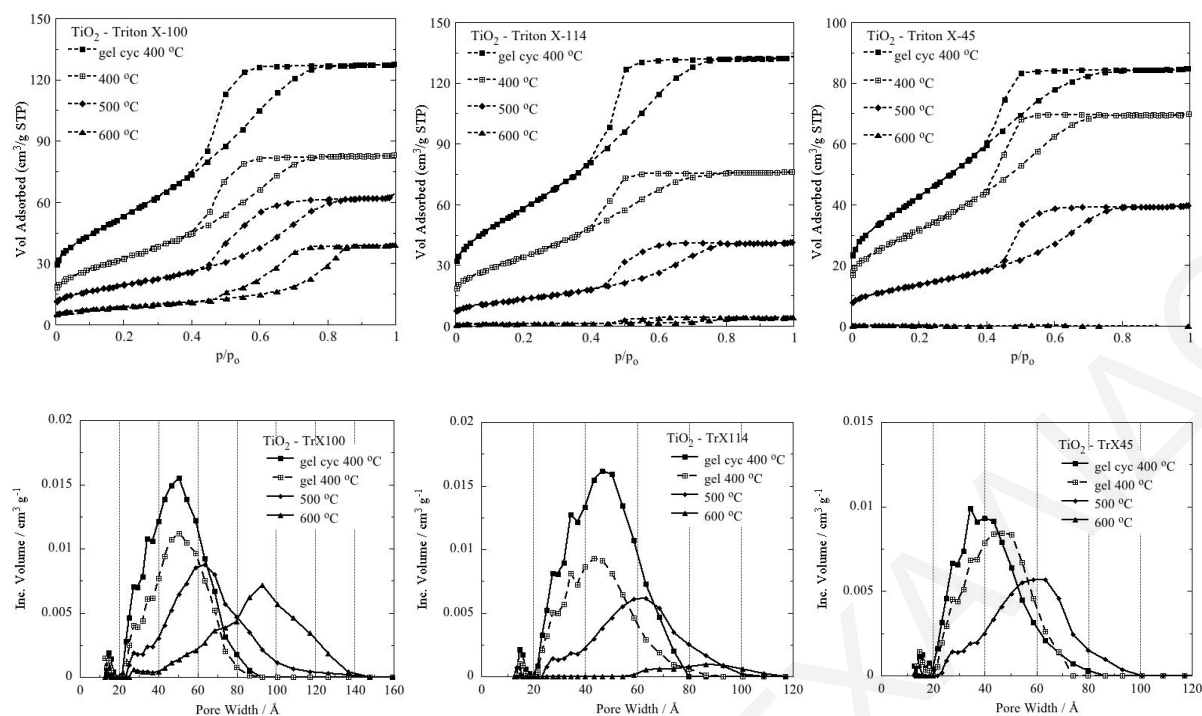
Σύμφωνα με φωτογραφίες SEM (Σχήμα 4.2.21.2) μετά την εκχύλιση των πηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο τα σωματίδια γίνονται πολύ πιο μικρά και ομοιόμορφα. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι το μέσο μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται με τη μείωση της διαμέτρου των αντίστροφων μικυλίων Triton-X, με την εξής σειρά: 150 > 140 > 111 μm για TrX-100 > 114 > 45. Το δείγμα από το ενδιάμεσο επιφανειοδραστικό, που αποτελείται από μικρότερα σωματίδια και έχει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, παρουσιάζει τις περισσότερες ρωγμές.



**Σχήμα 4.2.21.2:** Εικόνες SEM των δειγμάτων τιτάνιας (A) από το Triton X-100 πυρωμένο στους 400 °C για 2 h χωρίς την εκχύλιση του πηκτώματος με κυκλοεξάνιο, (B) από το Triton X-100 πυρωμένο στους 400 °C για 2 h μετά από την εκχύλιση του πηκτώματος με κυκλοεξάνιο και (Γ) από το Triton X-114 πυρωμένο στους 400 °C για 2 h μετά από την εκχύλιση του πηκτώματος με κυκλοεξάνιο σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.

#### 4.2.10 Επίδραση των συνθετικών παραμέτρων και της θερμοκρασίας πύρωσης για κάθε αμφίφιλο χωριστά στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας

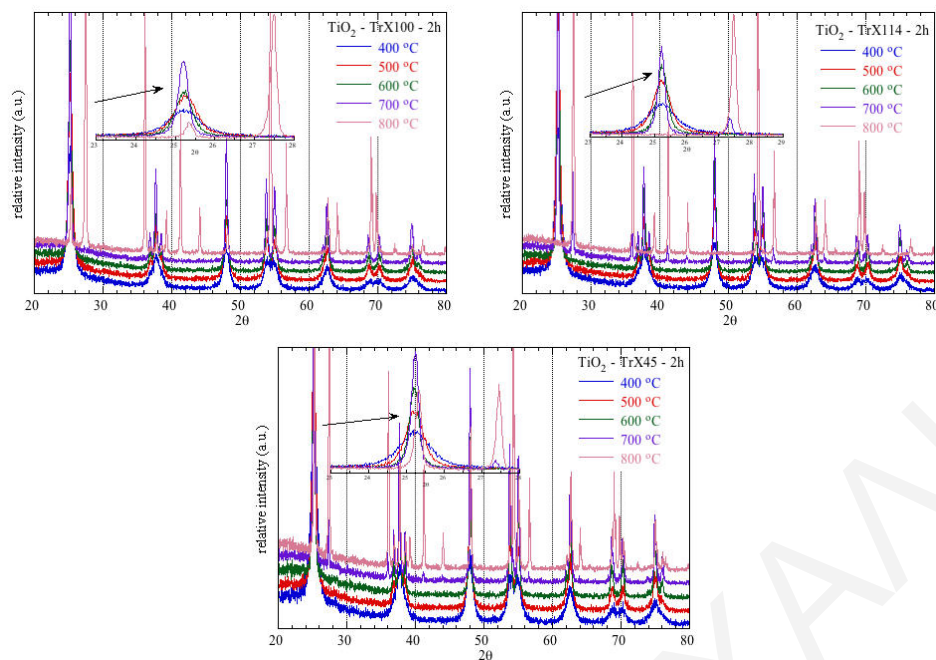
Ακολούθως, παρουσιάζεται σχηματικά η επίδραση της κάθε παραμέτρου σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης στα χαρακτηριστικά πορώδους και δομής/μορφολογίας των δειγμάτων του κάθε αμφιφίλου χωριστά με βάση τα δεδομένα που λήφθηκαν από τις διάφορες τεχνικές φυσικοχημικού χαρακτηρισμού. Η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στο πορώδες των παραχθέντων στερεών τιτάνιας με χρήση των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικυλίων και μετά από εκχύλιση των πηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο αντικατοπτρίζεται χαρακτηριστικά στις αντίστοιχες ισοθέρμους προσρόφησης και κατανομές μεγέθους πόρων (Σχήμα 4.2.22). Από τις ισοθέρμους προσρόφησης αζώτου και τις αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων του Σχήματος 4.2.22 φαίνεται ξεκάθαρα ότι το στερεό τιτάνιας από το μεγαλύτερο αμφίφιλο Triton X-100 χαρακτηρίζεται από τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα, ακολουθούμενο από το υλικό από το ενδιάμεσο τασιενεργό και ακολούθως από το δείγμα του μικρότερου Triton X-45. Η μείωση της ειδικής επιφάνειας και η αλλαγή της μέσης διαμέτρου και του ειδικού όγκου πόρων με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης στην περίπτωση του Triton X-100 είναι σχετικά μικρή. Για τα στερεά από το Triton X-114 οι εν λόγω αλλαγές είναι μεγαλύτερες αλλά είναι πάλι ομοιόμορφες και στην τρίτη περίπτωση του μικρότερου τασιενεργού (Triton X-45) οι αλλαγές είναι δραματικές.



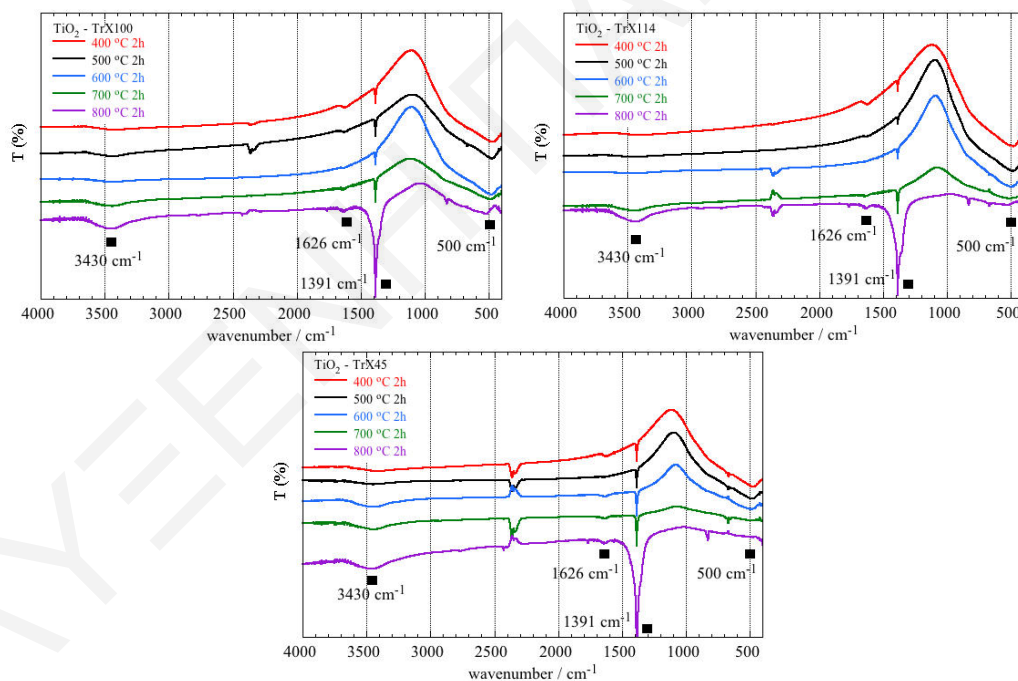
**Σχήμα 4.2.22:** Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στο πορώδες των στερεών οξειδίου του τιτανίου που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο: (πάνω) ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου και (κάτω) αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων.

Από τα αντίστοιχα περιθλασογράμματα (Σχήμα 4.2.23) εξάγονται τα εξής: α) ο μετασχηματισμός της φάσης από ανατάση σε ρουτηλίο επισυμβαίνει στο στερεό του μεγαλύτερου αμφιφίλου Triton X-100 στους 800 °C, χαρακτηριστικό της αυξημένης του θερμικής αντοχής, ενώ για τα υπόλοιπα τασιενεργά λαμβάνει χώρα από τους 700 °C και εμφανίζεται πιο έντονα στα σωματίδια του ενδιάμεσου Triton X-114, β) η απόσταση ανάμεσα στη θεμελιώδους τάξης κορυφή της δομής ανατάση (101) και σε εκείνη της φάσης του ρουτηλίου (110) μειώνεται με τη μείωση της πολικής επιφανειοδραστικής αλυσίδας και γ) η ένταση της θεμελιώδους τάξης κορυφής του ανατάση (101) είναι πολύ μικρή στο μέγιστο αμφίφιλο, παίρνει μηδενική τιμή στην περίπτωση του ενδιάμεσου Triton X-114 και στο μικρότερο Triton X-45 είναι ελάχιστα πιο μικρή από εκείνη του ρουτηλίου.

Από τα υπέρυθρα φάσματα (Σχήμα 4.2.24) εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα: α) η ζώνη απορρόφησης στους 500  $\text{cm}^{-1}$  διευρύνεται με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης, β) η κορυφή στους 1391  $\text{cm}^{-1}$  από οξεία διευρύνεται απότομα στους 800 °C και γ) η εμφάνιση κορυφών που αποδίδονται στις δονήσεις δεσμών Ti-O-Ti στη δομή ρουτηλίου επέρχεται σε θερμοκρασίες πύρωσης πάνω από 700 °C.



**Σχήμα 4.2.23:** Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων τιτανίας βάσει των μετρήσεων XRD για το κάθε σύστημα αντίστροφων μικυλίων χωριστά.

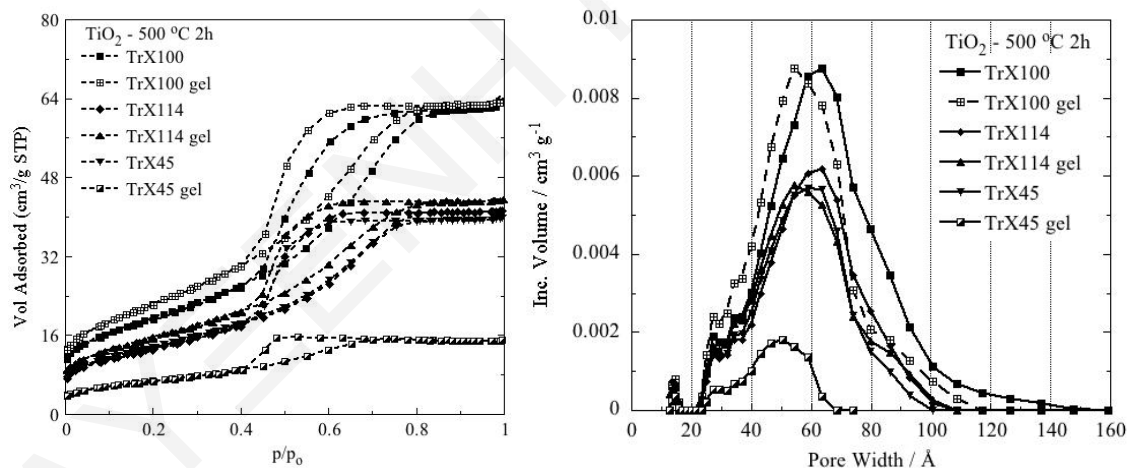


**Σχήμα 4.2.24:** Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά χαρακτηριστικά των υλικών  $\text{TiO}_2$  όπως φαίνονται στα υπέρυθρα φάσματα FTIR για το κάθε σύστημα αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων χωριστά.



#### 4.2.11 Επίδραση της απευθείας πύρωσης των πηκτωμάτων στους 500 και 600 °C στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων στους 500 και 600 °C. Στο Σχήμα 4.2.25 παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις ισοθέμων προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου των στερεών που παράχθηκαν από την πύρωση των προπυρωμένων στερεών και εκείνων από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων στους 500 °C για 2 h, καθώς επίσης και οι αντίστοιχες κατανομές διαμέτρου πόρων. Όταν τα πηκτώματα πυρώνονται απευθείας στους 500 °C τα στερεά που προκύπτουν παρουσιάζουν λίγο μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, καθώς η αντίστοιχη ισόθεμος τύπου IV τοποθετείται λίγο πιο ψηλά (Πίνακας 4.2.11) και παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερο βρόχο υστέρησης τύπου H2 (Rouquerol et al., 2014), που συνεπάγεται ότι χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων. Αντίθετα είναι τα αποτελέσματα για το στερεό από το μικρότερο τασιενεργό Triton X-45 όπου με την απευθείας πύρωση του πηκτώματος στους 500 °C επέρχεται δραματική μείωση στην ειδική επιφάνεια BET, στον ειδικό όγκο πόρων και στο μέγεθος του βρόχου υστέρησης υποδηλώνοντας πολύ μειωμένη θερμική σταθερότητα και ανθεκτικότητα στη συσσωμάτωση.



**Σχήμα 4.2.25:** Ισόθεμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου των στερεών τιτάνιας που παρασκευάστηκαν από την πύρωση των προπυρωμένων στους 400 °C για 2 h στερεών και εκείνων από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων στους 500 °C για 2 h και οι αντίστοιχες κατανομές διαμέτρου πόρων.

Με την πύρωση του προπυρωμένου στερεού στους 500 °C τα σωματίδια που προκύπτουν παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερο ειδικό εμβαδόν BET, βρόχο υστέρησης, ειδικό όγκο και διάμετρο πόρων, υποδεικνύοντας αυξημένη θωράκιση στη θερμική σταθερότητα και σύντηξη.

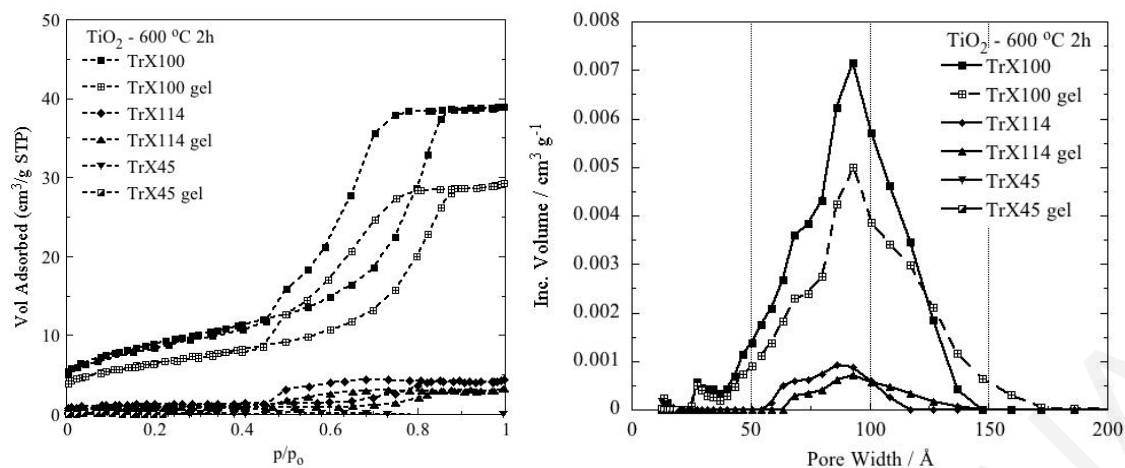


**Πίνακας 4.2.11:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης οξειδίων του τιτανίου που σχηματίστηκαν από την απευθείας και τη μη απευθείας πύρωση των τριών διαφορετικών τζιελιών στους 500 °C για 2 h.

δείγμα	$S_p A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{Sp}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$d_{BJH}$ (nm)	$d_{DFT}$ (nm)
TiO <sub>2</sub> TrX-100 500 °C 2h	67.5	0.097	3.97	6.36
TiO <sub>2</sub> TrX-100 gel 500 °C 2h	77.2	0.099	3.58	5.44
TiO <sub>2</sub> TrX-114 500 °C 2h	46.1	0.064	3.63	6.24
TiO <sub>2</sub> TrX-114 gel 500 °C 2h	53.9	0.068	3.54	5.39
TiO <sub>2</sub> TrX-45 500 °C 2h	47.2	0.062	3.55	5.93
TiO <sub>2</sub> TrX-45 gel 500 °C 2h	23.6	0.022	3.19	5.05

Αντιθέτως όταν το ίδιο πήκτωμα πυρώνεται σε ψηλότερη θερμοκρασία απομακρύνεται η μήτρα με πιο γρήγορο ρυθμό και τα σωματίδια εκτίθενται άμεσα στις ψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα τη μερική κατάρρευση του μεσοπορώδους συστήματος. Όπως φαίνεται από την αντίστοιχη κατανομή μεγέθους πόρων (Σχήμα 4.2.25, δεξιά) τα στερεά που προέρχονται από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων παρουσιάζουν μικρότερη μέση διάμετρο και στενότερη κατανομή μεγέθους πόρων (Πίνακας 4.2.11). Εξαίρεση αποτελεί το στερεό από το μικρότερο αμφίφιλο που εμφανίζει πολύ μικρό εμβαδόν και πολύ μικρότερο εύρος κατανομής μεγέθους πόρων, με μέση διάμετρος πόρων  $d = 5.05$  nm. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι τα στερεά προέρχονται από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων και συνεπώς τα σωματίδια προστατεύονται από τα οργανικά κατάλοιπα της μήτρας κατά τη διάρκεια της πύρωσης με αποτέλεσμα να επιβραδύνεται/παρεμποδίζεται η σύντηξη τους και παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Ενώ τα σωματίδια που προέρχονται από την πύρωση προπυρωμένων στερεών αν και έχουν υποστεί μερική σύντηξη εντούτοις παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα όπως φαίνεται από σχετικά δεδομένα των στερεών που πυρώθηκαν στους 600 °C (Σχήμα 4.2.26).

Η πύρωση στους 600 °C αλλάζει δραματικά τις ιδιότητες και τα παραγόμενα στερεά παρουσιάζουν καλύτερα επιφανειακά χαρακτηριστικά. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Σχήματος 4.2.26 οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου τύπου IV (Brunauer et al., 1938) παρουσιάζουν ψηλότερες τιμές και μεγαλύτερους βρόχους υστέρησης H<sub>2</sub> (Sing et al., 1985) και συνεπώς χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων (Πίνακας 4.2.12). Οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου για το στερεό από το μικρότερο τασιενεργό παίρνουν ουσιαστικά μηδενικές τιμές, επέρχεται πλήρης κατάρρευση του μεσοπορώδους δικτύου.



**Σχήμα 4.2.26:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου των οξειδίων τιτανίου που προέκυψαν από την πύρωση των προπυρωμένων στερεών και εκείνων από την απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων στους 600 °C για 2 h και (δεξιά) οι αντίστοιχες κατανομές διαμέτρου πόρων.

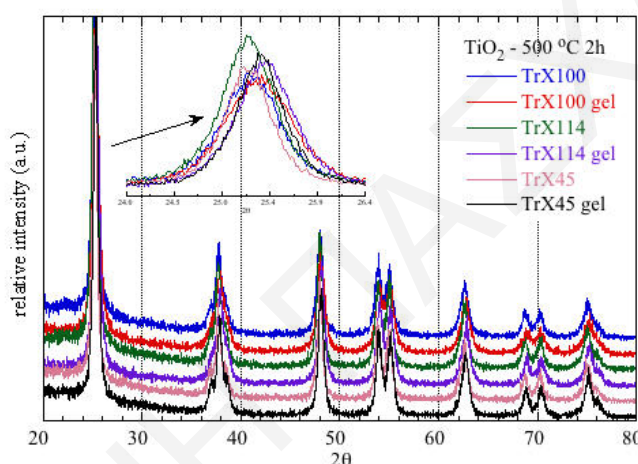
**Πίνακας 4.2.12:** Δεδομένα πορώδους των στερεών  $TiO_2$  που προήλθαν από την απευθείας και τη σταδιακή πύρωση των τριών διαφορετικών ηηκτωμάτων στους 600 °C για 2 h.

δείγμα	$SpA_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{Sp}$ ( $cm^3/g$ )	$d_{BJH}$ (nm)	$d_{DFT}$ (nm)
$TiO_2$ TrX-100 600 °C 2h	31	0.06	4.85	9.29
$TiO_2$ TrX-100 gel 600 °C 2h	22.5	0.045	4.8	9.3
$TiO_2$ TrX-114 600 °C 2h	4.6	0.006	3.31	8.6
$TiO_2$ TrX-114 gel 600 °C 2h	3.1	0.005	3.54	9.25
$TiO_2$ TrX-45 600 °C 2h	0.7	0.000	2.64	-
$TiO_2$ TrX-45 gel 600 °C 2h	0.2	-	-	-

Εν κατακλείδι τα υλικά που προέρχονται από την πύρωση των προπυρωμένων στους 400 °C στερεών σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζουν βελτιωμένη θερμική σταθερότητα και μεγάλη αντίσταση στη συσσωμάτωση επειδή προφανώς τα προπυρωμένα στερεά παρουσιάζουν σταθερότερη σκελετική δομή και βελτιωμένη μεσοπορώδη υφή. Στη διάρκεια της προπύρωσης στους 400 °C ολοκληρώνεται η μετατροπή των πρόδρομων ανόργανων ειδών σε σωματίδια οξειδίου του τιτανίου και αυξάνεται ο αριθμός δεσμών Ti-O-Ti, που προσδίδουν αυξημένη θερμική σταθερότητα και ανθεκτικότητα στη σύντηξη. Ως εκ τούτου η προπύρωση των δειγμάτων παρουσιάζει πλεονεκτήματα που την κάνουν πιο ελκυστική, όσον αφορά την παρασκευή νανοςωματιδίων τιτανίας. Τα αντίστοιχα δεδομένα κατανομής μεγέθους πόρων στο Σχήμα 4.2.26 συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τα προηγούμενα αποτελέσματα. Το στερεό που λαμβάνεται από το μεγαλύτερο Triton X-100 και με σταδιακή πύρωση του αντίστοιχου ηηκτώματος παρουσιάζει στενότερη κατανομή διαμέτρων πόρων με μεγαλύτερο εμβαδόν και υψηλότερη τιμή μεγίστου και συνεπώς μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων (Πίνακας 4.2.12). Επιπλέον, οι κατανομές των στερεών από

την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων είναι μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες τιμές διαμέτρων πόρων υποδηλώνοντας αυξημένη σύντηξη των σωματιδίων. Ανάλογα αποτελέσματα, αλλά με τα μέγιστα κορυφών να τοποθετούνται σε πολύ πιο χαμηλές τιμές ειδικού όγκου πόρων και με τα αντίστοιχα διαστήματα μεγέθους πόρων να είναι μικρότερα, παρουσιάζουν τα στερεά που προέρχονται από το ενδιάμεσο αμφίφιλο Triton X-114.

Οι κρυσταλλικές δομές των οξειδίων του τιτανίου που έχουν παρασκευασθεί με την απευθείας ή τη σταδιακή πύρωση των πηκτωμάτων προερχομένων από τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια έχουν μετρηθεί με περίθλαση ακτίνων X στην περιοχή  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ . Τα περιθλασιγράμματα των πυρωμένων δειγμάτων στους 500 και 600 °C για 2 ώρες φαίνονται στα Σχήματα 4.2.27 και 4.2.28.



**Σχήμα 4.2.27:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των στερεών τιτανίας που σχηματίστηκαν από την πύρωση των προπυρωμένων στους 400 °C για 2 h υλικών και εκείνων από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων στους 500 °C για 2 h.

Οι κορυφές και στις δύο θερμοκρασίες πύρωσης είναι πανομοιότυπες και αντιστοιχούν αποκλειστικά στα επίπεδα κρυσταλλικής δομής του θερμικά μετασταθούς ανατάση και συνεπώς τα σχετικά στερεά είναι καθαρά οξείδια του τιτανίου (Šolcová et al., 2008). Οι κορυφές των στερεών από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων είναι πιο διευρυμένες, μικρότερης έντασης και μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες τιμές 2θ, υποδηλώνοντας ότι τα αντίστοιχα σωματίδια είναι πιο άμορφα, με μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος (Πίνακας 4.2.13), και ως εκ τούτου παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET. Αντίθετα, από τις κορυφές θεμελιώδους τάξης (Σχήμα 4.2.27) είναι σαφές ότι τα υλικά που προέρχονται από την πύρωση των προπυρωμένων στερεών παρουσιάζουν πιο οξείες, μεγαλύτερης έντασης κορυφές και μετατοπισμένες σε μικρότερες τιμές 2θ, υποδηλώνοντας ότι συνίστανται από μεγαλύτερου μεγέθους κρυσταλλικά σωματίδια (Πίνακας 4.2.13). Αυτό

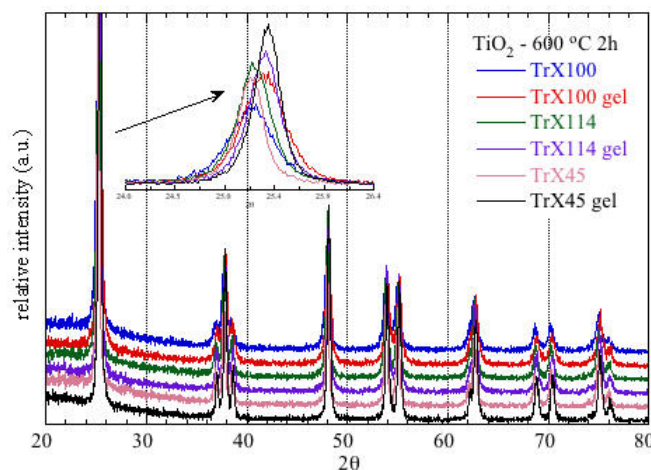
έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα μετρήσεων επιφανειακής ανάλυσης, που δείχνουν μικρότερη ειδική επιφάνεια στα αντίστοιχα στερεά.

**Πίνακας 4.2.13:** Δεδομένα XRD των δειγμάτων  $TiO_2$  από την απευθείας και τη σταδιακή πύρωση των τριών διαφορετικών τζιελιών στους  $500^\circ C$  για 2 h.

δείγμα	$SpA_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$2\theta_{Bragg}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{Bragg}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{XRD}$ (nm)
$TiO_2$ TrX-100 $500^\circ C$ 2h	67.5	25.28	(101)	3.5202	0.7132	11.93
$TiO_2$ TrX-100 gel $500^\circ C$ 2h	77.2	25.36	(101)	3.5092	0.8426	10.1
$TiO_2$ TrX-114 $500^\circ C$ 2h	46.1	25.25	(101)	3.5239	0.6439	13.22
$TiO_2$ TrX-114 gel $500^\circ C$ 2h	53.9	25.42	(101)	3.5012	0.7082	12.02
$TiO_2$ TrX-45 $500^\circ C$ 2h	47.2	25.25	(101)	3.5243	0.5753	14.79
$TiO_2$ TrX-45 gel $500^\circ C$ 2h	23.6	25.37	(101)	3.5078	0.5793	14.69

Όμως, στην περίπτωση του στερεού από το μικρότερο αμφίφιλο Triton X-45 τα δεδομένα διαφέρουν σημαντικά. Η κορυφή των σωματιδίων που προέρχονται από την απευθείας πύρωση του πηκτώματος είναι λίγο μεγαλύτερης έντασης και έχει περίπου το ίδιο εύρος με την αντίστοιχη του στερεού από την προπύρωση του πηκτώματος. Το κρυσταλλικό μέγεθος των σωματιδίων από την απευθείας πύρωση του πηκτώματος είναι 14.69 nm ενώ των άλλων είναι οριακά μεγαλύτερο και ίσο με 14.79 nm. Συνεπώς, στην περίπτωση του μικρότερου τασιενεργού το στερεό που προέρχεται από την απευθείας πύρωση του πηκτώματος χαρακτηρίζεται από μειωμένη θερμική σταθερότητα και πολύ μικρή αντίσταση στη συσσωμάτωση και για αυτό το λόγο υπάρχει δραματική μείωση στο ειδικό εμβαδόν BET.

Τα δεδομένα XRD των δειγμάτων που πυρώθηκαν στους  $600^\circ C$  για δύο ώρες βρίσκονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα των μετρήσεων του πορώδους. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2.28 οι κορυφές περίθλασης των στερεών που πυρώθηκαν απευθείας από τα πηκτώματα είναι πιο οξείες, μεγαλύτερης έντασης και μετατοπισμένες πιο δεξιά. Επομένως αυτά τα υλικά είναι πολύ πιο κρυσταλλικά, απαρτίζονται από σωματίδια πολύ μεγαλύτερου κρυσταλλικού μεγέθους (Πίνακας 4.2.14) και ως εκ τούτου παρουσιάζουν πολύ μικρότερη ειδική επιφάνεια (Σχήμα 4.2.28). Η αξιολόγηση των δεδομένων δείχνει σαφώς ότι η πύρωση σε ψηλότερες θερμοκρασίες των σε θερμοκρασία καύσης της μήτρας (για δύο ώρες σε  $400^\circ C$ ) προπυρωμένων υλικών οδηγεί σε στερεά που χαρακτηρίζονται από πολύ μεγαλύτερη θερμική αντοχή και αντίσταση στη σύντηξη σε σχέση με εκείνα που παράγονται από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων.



**Σχήμα 4.2.28:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των στερεών οξειδίου του τιτανίου από την πύρωση των προπυρωμένων στερεών και των στερεών που λήφθηκαν από την απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων στους 600 °C για 2 h.

Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στην περίπτωση του μικρότερου τασιενεργού Triton X-45 όπου η πολική ουρά είναι η μισή σε σχέση με τα άλλα αμφίφιλα. Επιπρόσθετα, τα στερεά τιτάνιας που πυρώνονται απευθείας από τα ηηκτώματα παρουσιάζουν μικρότερη ενδοατομική απόσταση μεταξύ διαδοχικών επιπέδων,  $d_{\text{Bragg}}$ , γεγονός που δείχνει ότι το κρυσταλλικό πλέγμα των σωματιδίων παρουσιάζει μεγαλύτερη συστολή και επομένως μειωμένη θερμική αντοχή.

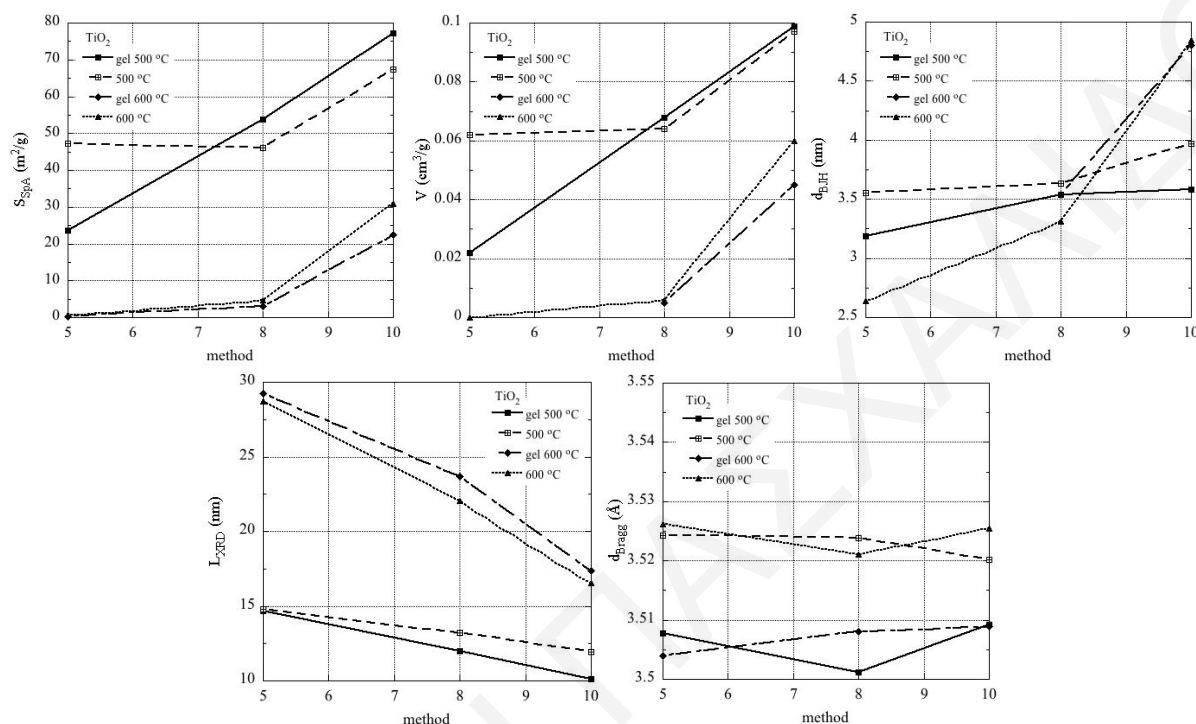
**Πίνακας 4.2.14:** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων τιτάνιας από την απευθείας και τη μη απευθείας πύρωση των τριών διαφορετικών τζιελιών στους 600 °C για 2 h.

δείγμα	$S_p A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$2\theta_{\text{Bragg}}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{\text{Bragg}}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{\text{XRD}}$ (nm)
TiO <sub>2</sub> TrX-100 600 °C 2h	31	25.24	(101)	3.5254	0.5142	16.55
TiO <sub>2</sub> TrX-100 gel 600 °C 2h	22.5	25.36	(101)	3.5089	0.4897	17.38
TiO <sub>2</sub> TrX-114 600 °C 2h	4.6	25.27	(101)	3.5211	0.3859	22.05
TiO <sub>2</sub> TrX-114 gel 600 °C 2h	3.1	25.37	(101)	3.508	0.359	23.71
TiO <sub>2</sub> TrX-45 600 °C 2h	0.7	25.24	(101)	3.5262	0.2963	28.72
TiO <sub>2</sub> TrX-45 gel 600 °C 2h	0.2	25.4	(101)	3.504	0.2908	29.27

#### 4.2.12 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων της επίδρασης της απευθείας πύρωσης των ηηκτωμάτων στους 500 και 600 °C στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας

Στο Σχήμα 4.2.29 συνοψίζονται παραστατικά οι διαφορές στα χαρακτηριστικά των στερεών που παράγονται από τους δύο διαφορετικούς τρόπους πύρωσης των δειγμάτων. Στα

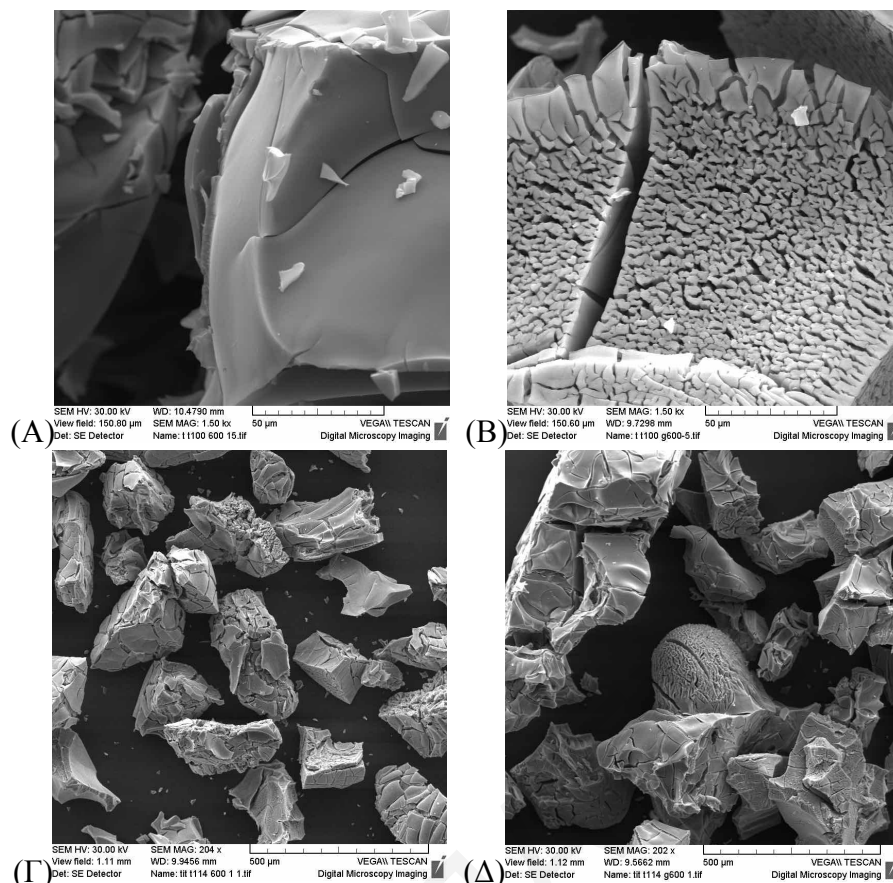
γραφήματα συσχετίζονται η θερμοκρασία πύρωσης με την ειδική επιφάνεια και το κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος (συμπεριλαμβανομένου και των παραμέτρων  $d_{\text{Bragg}}$  και FWHM), για τα στερεά από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων και για τους δύο τρόπους πύρωσης.



**Σχήμα 4.2.29:** Συσχέτιση του πορώδους ( $S_{\text{SpA}}$ ,  $V_{\text{sp}}$  και  $d_{\text{BJH}}$ ) και των χαρακτηριστικών XRD ( $L_{\text{XRD}}$  και  $d_{\text{Bragg}}$ ) των στερεών τιτανίας που προέκυψαν από την απευθείας και τη σταδιακή πύρωση των τριών διαφορετικών πηκτωμάτων στους 500 και 600 °C για 2 h.

#### 4.2.12.1 Μελέτη της μορφολογίας των σωματιδίων $\text{TiO}_2$ με τη μέθοδο SEM από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων στους 600 °C

Από τις εικόνες SEM του Σχήματος 4.2.29.1 Α και Β για τα δείγματα τιτανίας από τη σταδιακή και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων στους 600 °C του TrX-100, διαπιστώνεται ότι τα σωματίδια από την απευθείας πύρωση χαρακτηρίζονται από πολύ περισσότερες ρωγμές. Επίσης, το μέσο μέγεθος των συσσωματωμάτων στην απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων στους 600 °C είναι μεγαλύτερο από εκείνων της σταδιακής πύρωσης. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με το Σχήμα 4.2.29.1 Γ Vs Δ το μέσο μέγεθος είναι 137  $\mu\text{m}$  και 178  $\mu\text{m}$  για τη σταδιακή και απευθείας πύρωση του πηκτώματος TrX-114, αντίστοιχα.

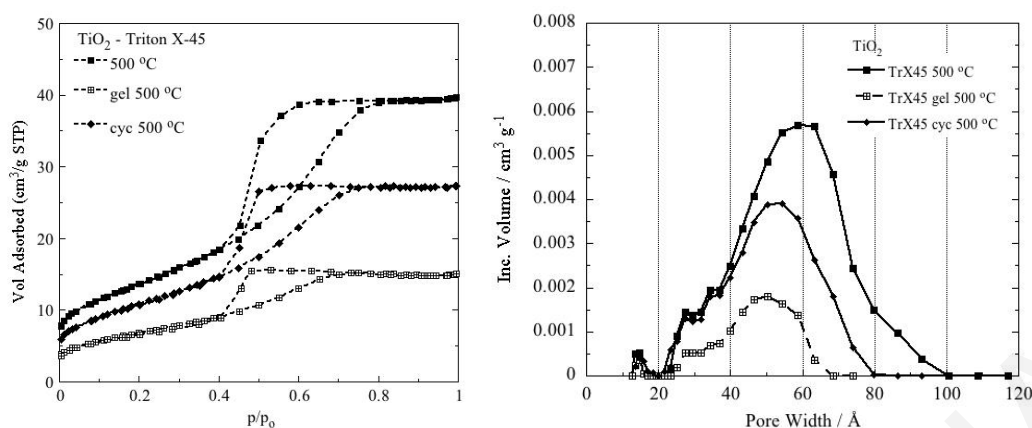


**Σχήμα 4.2.29.1:** Εικόνες SEM των στερεών τιτανίας από (Α) τη σταδιακή και (Β) απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων TrX-100 και (Γ) από τη σταδιακή και (Δ) απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων TrX-114 στους 600 °C για δύο ώρες.

#### 4.2.13 Επίδραση των συνθετικών παραμέτρων και της θερμοκρασίας πύρωσης στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτανίας για το μικρότερο Triton X-45

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν για τα στερεά  $\text{TiO}_2$ , τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο των αντίστροφων μικυλίων του μικρότερου τασιενεργού Triton X-45 και πυρώθηκαν στους 500 °C για δύο ώρες με τους εξής τρεις διαφορετικούς τρόπους: α) μετά από καύση της μήτρας στους 400 °C για 2 ώρες (500 °C), β) απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων χωρίς προπύρωση (gel 500 °C) και γ) μετά από εκχύλιση των πηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο και καύση της μήτρας στους 400 °C για 2 ώρες (cyc 500 °C). Στο Σχήμα 4.2.30 φαίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου για τα στερεά που συντέθηκαν με τους τρεις διαφορετικούς τρόπους, καθώς επίσης και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων βάσει της μεθόδου DFT (Dombrowski et al., 2000).





**Σχήμα 4.2.30:** Επίδραση του τρόπου σύνθεσης στο πορώδες (αριστερά) και στην κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) των οξειδίων του τιτανίου για τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια: α) όταν το δείγμα που προέρχεται από την πύρωση κανονικού πηκτώματος (χωρίς καμιά επεξεργασία) στους 400 °C για 2 h και πυρώνεται περαιτέρω στους 500 °C για 2 h (500 °C), β) στην περίπτωση που το πήκτωμα (χωρίς καμιά επεξεργασία) πυρώνεται απευθείας στους 500 °C για 2 h (gel 500 °C) και γ) όταν μέρος του πηκτώματος που έχει υποστεί την επεξεργασία της εκχύλισης με κυκλοεξάνιο πυρωθεί στους 400 °C για 2 h και στη συνέχεια το στερεό που προκύπτει πυρώνεται περαιτέρω στους 500 °C για 2 h (cyc 500 °C).

Το στερεό που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET, το μεγαλύτερο βρόχο υστέρησης και επομένως το μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων προέρχεται από τη σταδιακή πύρωση του πηκτώματος χωρίς καμιά επεξεργασία (500 °C), δεύτερο στη σειρά έρχεται το δείγμα από τη σταδιακή πύρωση του πηκτώματος που εκχυλίστηκε με κυκλοεξάνιο (cyc 500 °C) και τελευταίο είναι το υλικό που προέρχεται από την απευθείας πύρωση του πηκτώματος χωρίς καμιά επεξεργασία (gel 500 °C). Όλοι οι ισόθερμοι είναι τύπου IV με βρόχο υστέρησης τύπου H2 (Matějová et al., 2010; Šolcová et al., 2011) όμως οι τιμές της μιας διαφέρουν σημαντικά από τις αντίστοιχες τιμές της άλλης. Το στερεό που προέρχεται από την επεξεργασία με κυκλοεξάνιο παρουσιάζει μικρότερη ειδική επιφάνεια διότι μπορεί η επεξεργασία με κυκλοεξάνιο να οδηγεί σε υλικά με μεγαλύτερη επιφάνεια όμως τα σωματίδια αυτά χαρακτηρίζονται από μειωμένη θερμική σταθερότητα σε ψηλότερες θερμοκρασίες πύρωσης. Προφανώς η απομάκρυνση των οργανικών καταλοίπων από το πήκτωμα λόγω της εκχύλισης με κυκλοεξάνιο ευνοεί τη συσσωμάτωση των σωματιδίων σε ψηλότερες θερμοκρασίες. Τα στερεά από τη σταδιακή πύρωση των πηκτωμάτων χαρακτηρίζονται από αυξημένη θερμική αντοχή και ανθεκτικότητα στη σύντηξη εξαιτίας του παχύτερου τοιχώματος και της βελτιωμένης μεσοπορώδους υφής που σχετίζεται με το μεγαλύτερο βαθμό συμπύκνωσης και πολυμερισμού των δεσμών Ti-O-Ti. Τα προαναφερθέντα βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των κατανομών μεγέθους πόρων (Σχήμα 4.2.30, Πίνακας 4.2.15).

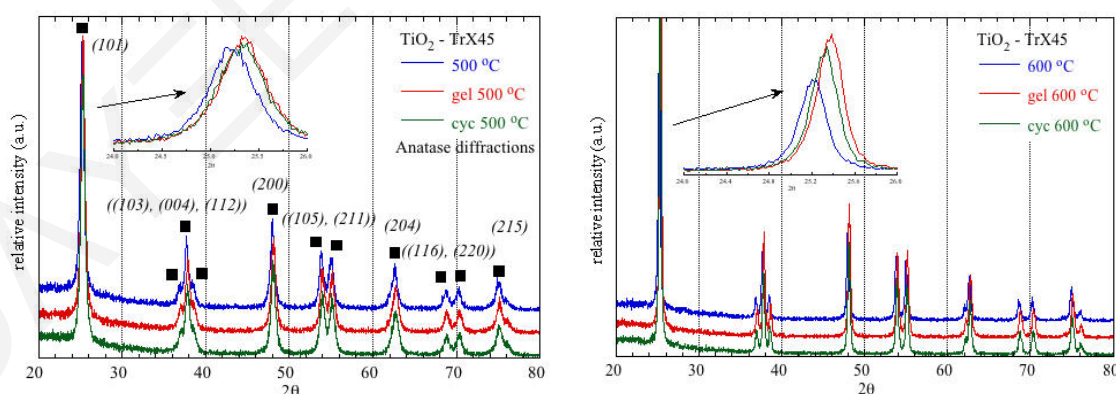


**Πίνακας 4.2.15:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών  $TiO_2$  που σχηματίζονται όταν α) το δείγμα που προέρχεται από την πύρωση κανονικού πηκτώματος (χωρίς καμιά επεξεργασία) στους  $400^\circ C$  για 2 h πυρώνεται περαιτέρω στους  $500$  και  $600^\circ C$  για 2 h, β) στην περίπτωση που το πήκτωμα (χωρίς καμιά επεξεργασία) πυρώνεται απευθείας στους  $500$  και  $600^\circ C$  για 2 h και γ) όταν μέρος του πηκτώματος που έχει υποστεί την επεξεργασία της εκχύλισης με κυκλοεξάνιο πυρωθεί στους  $400^\circ C$  για 2 h και στη συνέχεια το στερεό που προκύπτει πυρώνεται περαιτέρω στους  $500$  και  $600^\circ C$  για 2 h.

δείγμα	$S_p A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{Sp}$ ( $cm^3/g$ )	$d_{BJH}$ (nm)	$d_{DFT}$ (nm)
$TiO_2$ TrX-45 $500^\circ C$ 2h	47.2	0.062	3.55	5.93
$TiO_2$ TrX-45 gel $500^\circ C$ 2h	23.6	0.022	3.19	5.05
$TiO_2$ TrX-45 cyc $500^\circ C$ 2h	37.5	0.042	3.27	5.23
$TiO_2$ TrX-45 $600^\circ C$ 2h	0.7	0.000	2.64	-
$TiO_2$ TrX-45 gel $600^\circ C$ 2h	0.2	-	-	-
$TiO_2$ TrX-45 cyc $600^\circ C$ 2h	0.4	-	-	-

Το στερεό από τη σταδιακή πύρωση του πηκτώματος παρουσιάζει την πιο διευρυμένη, μεγαλύτερης έντασης και μεγαλύτερου εμβαδού κατανομή μεγέθους πόρων, με το πιο μεγάλο μέσο άνοιγμα πόρων να κυμαίνεται γύρω στα 5.93 nm. Καθώς μειώνεται η ειδική επιφάνεια των στερεών η κατανομή γίνεται πιο στενή, μικρότερης έντασης και οι μέσες διαμέτροι των πόρων μετατοπίζονται σε χαμηλότερες τιμές (Πίνακας 4.2.15). Η μείωση είναι ευθέως ανάλογη της μείωσης της ειδικής επιφάνειας και όλα τα στερεά ανήκουν στη μεσοπορώδη περιοχή (Khomane, 2011; Matějová et al., 2014).

Στο Σχήμα 4.2.31 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των στερεών της τιτάνιας που παρασκευάστηκαν με τους τρεις διαφορετικούς τρόπους στις θερμοκρασίες πύρωσης  $500$  και  $600^\circ C$ , αντίστοιχα.



**Σχήμα 4.2.31:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των υλικών τιτάνιας που παρασκευάστηκαν με τους εξής τρεις τρόπους: α) το δείγμα που προέρχεται από την πύρωση κανονικού πηκτώματος (χωρίς καμιά επεξεργασία) στους  $400^\circ C$  για 2 h πυρώνεται περαιτέρω στους  $500$  και  $600^\circ C$  για 2 h ( $500$  &  $600^\circ C$ ), β) το πήκτωμα (χωρίς καμιά επεξεργασία) πυρώνεται απευθείας στους  $500$  και  $600^\circ C$  για 2 h (gel  $500^\circ C$  & gel  $600^\circ C$ ) και γ) μέρος του πηκτώματος που έχει υποστεί την επεξεργασία της εκχύλισης με κυκλοεξάνιο πυρώνεται στους  $400^\circ C$  για 2 h και στη συνέχεια το στερεό που προκύπτει πυρώνεται περαιτέρω στους  $500$  και  $600^\circ C$  για 2 h (cyc(lohexane)  $500^\circ C$  & cyc(lohexane)  $600^\circ C$ ), αντίστοιχα.

Οι κορυφές και στις δύο θερμοκρασίες πύρωσης αντιστοιχούν αποκλειστικά στις περιθλάσεις των επιπέδων της κρυσταλλικής δομής του θερμικά μετασταθούς ανατάση (Sui et al., 2004; Matějová et al., 2012; Kočí et al., 2009). Από τα δεδομένα είναι σαφές ότι και στις δύο θερμοκρασίες πύρωσης τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις XRD έρχονται σε συμφωνία με εκείνα της επιφανειακής ανάλυσης. Με τη σειρά των δειγμάτων 500 °C > cyclohexane 500 °C > gel 500 °C η αντίστοιχη κορυφή της θεμελιώδους τάξης (Σχήματα 4.2.31) γίνεται πιο οξεία, αυξάνεται η ένταση της και μετατοπίζεται ελάχιστα σε μεγαλύτερες τιμές 2θ. Επίσης, αυξάνει το κρυσταλλικό μέγεθος των σωματιδίων και αυτή η αύξηση της κρυσταλλικότητας (Reli et al., 2015) μπορεί να αποδοθεί στη βαθμιαία μείωση της θερμικής αντοχής και της ανθεκτικότητας των στερεών στη σύντηξη (Πίνακας 4.2.16).

**Πίνακας 4.2.16:** Δεδομένα XRD των σωματιδίων TiO<sub>2</sub> που προκύπτουν όταν α) το δείγμα που προέρχεται από την πύρωση κανονικού πηκτώματος (χωρίς καμιά επεξεργασία) στους 400 °C για 2 h πυρώνεται περαιτέρω στους 500 και 600 °C για 2 h, β) στην περίπτωση που το πηκτώμα (χωρίς καμιά επεξεργασία) πυρώνεται απευθείας στους 500 και 600 °C για 2 h και γ) όταν μέρος του πηκτώματος που έχει υποστεί την επεξεργασία της εκχύλισης με κυκλοεξάνιο πυρωθεί στους 400 °C για 2 h και στη συνέχεια το στερεό που προκύπτει πυρώνεται περαιτέρω στους 500 και 600 °C για 2 h.

δείγμα	SpA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	2θ <sub>Bragg</sub> (°)	επίπεδο	d <sub>Bragg</sub> (Å)	FWHM (°)	L <sub>XRD</sub> (nm)
TiO <sub>2</sub> TrX-45 500 °C 2h	47.2	25.25	(101)	3.5243	0.5753	14.79
TiO <sub>2</sub> TrX-45 gel 500 °C 2h	23.6	25.37	(101)	3.5078	0.5793	14.69
TiO <sub>2</sub> TrX-45 cyc 500 °C 2h	37.5	25.35	(101)	3.5106	0.6109	13.93
TiO <sub>2</sub> TrX-45 600 °C 2h	0.7	25.24	(101)	3.5262	0.2963	28.72
TiO <sub>2</sub> TrX-45 gel 600 °C 2h	0.2	25.4	(101)	3.504	0.2908	29.27
TiO <sub>2</sub> TrX-45 cyc 600 °C 2h	0.4	25.34	(101)	3.5114	0.2935	29

Σύμφωνα με την εξίσωση Bragg (West, 1988) όταν η γωνία περίθλασης 2θ μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές η απόσταση μεταξύ ατομικών επιπέδων στο κρυσταλλικό πλέγμα μειώνεται και άρα επέρχεται συστολή του κρυσταλλικού πλέγματος. Ακριβώς αυτό συμβαίνει στην προκειμένη περίπτωση για τη σειρά των στερεών 500 °C > cyclohexane 500 °C > gel 500 °C καθώς μικραίνει η θερμική αντοχή και ευνοείται η σύντηξη με αποτέλεσμα την κλιμακωτή συρρίκνωση του κρυσταλλικού πλέγματος (Rajalakshmi et al., 2012). Το φαινόμενο αυτό γίνεται πιο έντονο στη θερμοκρασία πύρωσης των 600 °C.

Τα παρασκευασθέντα στερεά οξειδίου του τιτανίου βρίσκονται στη μορφή λευκής σκόνης που αποτελείται από λεπτόκοκκα ομοιόμορφα κρυσταλλικά σωματίδια. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ίσες ποσότητες των στερεών που παρασκευάστηκαν από τη χρήση των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων μετά από την πύρωση των

πηκτωμάτων στους 400 °C για δύο ώρες καταλαμβάνουν διαφορετικό όγκο. Συγκεκριμένα με αύξηση της πολικής αλυσίδας στις επιφανειοδραστικές ενώσεις (Triton X-45 < 114 < 100) αυξάνεται ευθέως ανάλογα ο όγκος του αντίστοιχου στερεού.

#### 4.2.14 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων TiO<sub>2</sub> με βιβλιογραφικά δεδομένα

Τα πειραματικά αποτελέσματα της ειδικής επιφάνειας και του σωματιδιακού μεγέθους των συντιθέμενων δειγμάτων τιτανίας συγκρίνονται με βιβλιογραφικά δεδομένα όπως αυτά συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.17.

**Πίνακας 4.2.17:** Σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων των συντιθέμενων δειγμάτων της τιτανίας με βιβλιογραφικά δεδομένα.

Method	Temperature condition (°C)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Particle size (nm)	References
TiO <sub>2</sub> TrX-100 cyc	400	182.2	6.31	-
TiO <sub>2</sub> TrX-114 cyc	400	199.3	5.89	-
TiO <sub>2</sub> TrX-45 cyc	400	146.3	6.3	-
cyclohexane/Triton X-114/water/Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> = 11/1/1/1 (volume ratio TrX-114/cyclohexane = 0.49)	400	139	6.3	Matějová et al., 2010
TiO <sub>2</sub> film TiCl <sub>4</sub> /Triton X-100/water	~ 400	44.6	60	Al-Omair et al., 2014
RM-TiO <sub>2</sub> : cyclohexane/Triton X-114/water/Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> = 11/1/1/1 24 hrs. gel	400	48	12	Rajalakshmi et al., 2012
sol-gel: cyclohexane/Triton X-114/water/Ti(IV) n-butoxide = 11/1/1/1 (volume ratio TrX-114/cyclohexane = 0.49)	400	106	6	Kočí et al., 2009

Από τη σύγκριση γίνεται σαφές ότι οι συνθήκες σύνθεσης που εφαρμόστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής δίνουν προϊόντα με πολύ καλύτερα επιφανειακά χαρακτηριστικά. Επιπρόσθετα, αυτές οι συνθετικές πορείες παρέχουν τη δυνατότητα της ενίσχυσης και της ρύθμισης του πορώδους των στερεών με τη χρήση αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου μεγέθους Triton-X και της πρόδρομης ένωσης τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου.

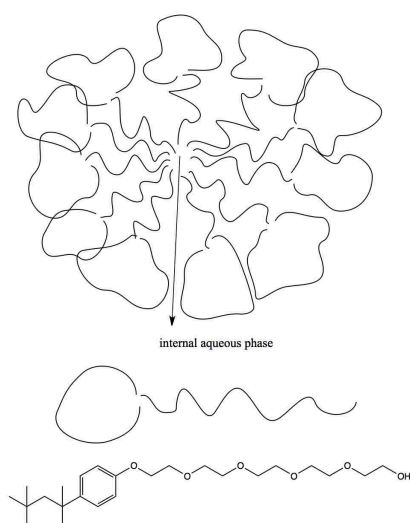
### 4.3 Μηχανισμός σχηματισμού σωματιδίων τιτάνιας μέσω των αντίστροφων μικυλίων

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται περιγραφή του πιθανού μηχανισμού που λαμβάνει χώρα κατά τη σύνθεση των αντίστροφων μικυλίων και στη συνέχεια την ανάπτυξη των σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στο εσωτερικό των υδάτινων πυρήνων των μικυλίων.

Ο σχηματισμός αντίστροφων μικυλίων (Σχήμα 4.3.1) με σχετικά μικρή διάμετρο (της τάξης μερικών nm) που αποτελεί έναν από τους βασικούς συνθετικούς στόχους απαιτεί: 1) προσθήκη ιχνοποσοτήτων νερού, 2) χρήση σχετικά μεγάλης ποσότητας οργανικού διαλύτη (κυκλοεξάνιο), ώστε να αποτελεί την προεξέχουσα φάση και 3) ποσότητα της επιφανειοδραστικής ουσίας πολύ μεγαλύτερης από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης ( $\text{CMC}_{\text{Triton-X}} = 0.2\text{-}0.9 \text{ mM}$ ,  $20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Jaiswal et al., 2016; Bumajdad et al., 2009). Μετά την καλή ανάμιξη των τριών προαναφερθέντων συστατικών, το νερό διασπείρεται ομοιογενώς στο εσωτερικό των αντίστροφων μικυλίων. Έτσι οι πολικές αλυσίδες του τασιενεργού Triton X διευθετούνται προς τα μέσα (υδατική φάση) όπου αλληλεπιδρούν με τα μόρια του νερού και οι μη-πολικές κεφαλές διευθετούνται προς τα έξω και αλληλεπιδρούν με τα μόρια της οργανικής φάσης (Kluson et al., 2001). Στην περίπτωση των επιφανειοδραστικών μορίων Triton X-100, 114 και 45 η κινητήρια δύναμη για τη διευθέτηση και αυτο-οργάνωση των αμφιφίλων μορίων βασίζεται σε διαφορετικές αλληλεπιδράσεις. Έτσι οι πολικές αλυσίδες που απαρτίζονται από τις πολυ-αιθυλενοξυ-ομάδες και είναι υδρόφιλες αλληλεπιδρούν με το νερό με δεσμούς υδρογόνου και ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb. Από την άλλη πλευρά, οι μη-πολικές κεφαλές που αποτελούνται από τετραμεθυλ-βουτυλ-φαινυλ-ομάδες είναι υδρόφοβες και αλληλεπιδρούν με τα μόρια του διαλύτη (κυκλοεξάνιο) με υδροφοβικές δυνάμεις τύπου van der Waals (Malik et al., 2012). Οι σχετικές αλληλεπιδράσεις των αντίστροφων μικυλίων απεικονίζονται παραστατικά στο Σχήμα 4.3.1.

Η θερμοκρασία που εφαρμόζεται για το σχηματισμό των μικυλίων είναι  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  για κινητοποίηση των επιφανειοδραστικών μορίων προς σχηματισμό των αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων και διασποράς του νερού σε όσο το δυνατόν περισσότερα μικύλια. Εφαρμογή ψηλότερης θερμοκρασίας θα είχε σαν αποτέλεσμα την χαλάρωση και καταστροφή των μικυλίων. Επιπρόσθετα, το αντιδρόν μίγμα βρίσκεται κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου για να διασφαλίζεται η προστασία των τασιενεργών μορίων από πιθανή οξείδωση τους από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας λόγω της έντονης ανάδευσης και της σχετικά αυξημένης θερμοκρασίας ( $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

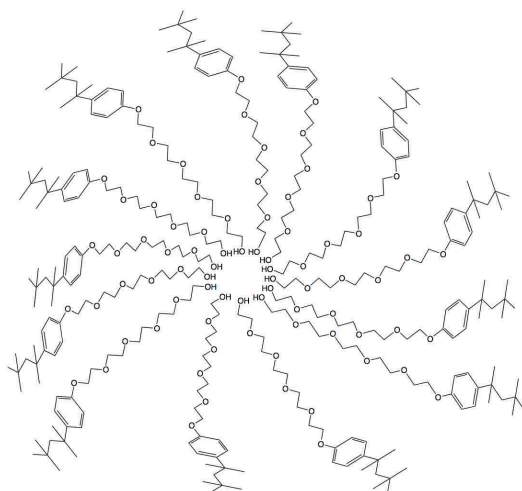
external organic phase



**Σχήμα 4.3.1:** Απεικόνιση ενός τυπικού αντίστροφου μικυλίου των τασιενεργών μορίων Triton X-45. Οι πολικές ουρές κατευθύνονται προς τα μέσα αλληλεπιδρώντας με την υδατική φάση και οι μη-πολικές κεφαλές κατευθύνονται προς τα έξω εγγίζοντας την οργανική φάση.

Επιπρόσθετα, γίνεται χρήση του αζώτου για να αποφευχθεί η ύπαρξη επιφανειοδραστικών μορίων στη διεπιφάνεια υγρού και ατμοσφαιρικού αέρα λόγω της ύπαρξης οξυγόνου και υγρασίας, με αποτέλεσμα την πιθανή ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους (Eastoe et al., 2006).

Ο αριθμός συσσωμάτωσης για το σχηματισμό του αντίστροφου μικυλίου ισούται με 100-155 και συνεπώς απαιτούνται τουλάχιστον 100 αμφίφιλα μόρια για να δημιουργήσουν ένα μικύλιο (Johnson, 2016). Η διάμετρος των υδατικών πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων διαφέρει από τασιενεργό σε τασιενεργό διαφορετικού μήκους πολικής αλυσίδας (Khadzhiev et al., 2013). Είναι προφανές ότι τα τασιενεργά μόρια Triton X-100 με το μεγαλύτερο μήκος πολικής αλυσίδας σχηματίζουν μικύλια με τη μεγαλύτερη διάμετρο επειδή βάσει των φαινομένων εντροπίας οι πολικές ουρές δεν είναι εκτεταμένες αλλά συρρικνωμένες σε μορφή ζικ-ζακ όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.3.1. Επίσης, λόγω στερικών παρεμποδίσεων και άπωσης μεταξύ των αλυσίδων η διάμετρος των εσωτερικών πυρήνων είναι σχετικά μεγάλη. Αντίθετα, με τη μείωση του μήκους της πολικής αλυσίδας οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις μειώνονται και συνεπώς μειώνεται και η διάμετρος των αντίστροφων μικυλίων (Σχήμα 4.3.2).

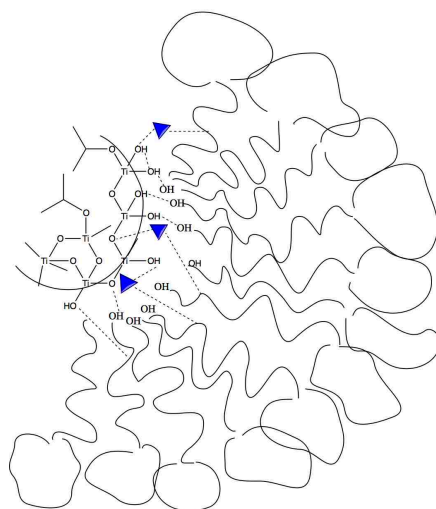


**Σχήμα 4.3.2:** Σχηματική παράσταση αντίστροφου μικυλίου που σχηματίζουν τα αμφίφιλα μόρια με τη μικρότερη πολική αλυσίδα Triton X-45. Εδώ, οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις είναι ελάχιστες.

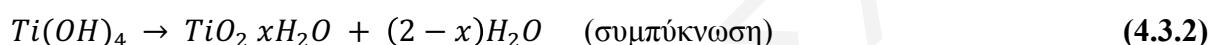
Όμως, πέρα από τις στερεοχημικές παρεμποδίσεις αναπτύσσονται και ελκτικές αλληλεπιδράσεις συνοχής μεταξύ των γειτονικών μη-πολικών κεφαλών, οι οποίες βασίζονται εκτός από τις υδροφοβικές δυνάμεις van der Waals και σε δυνάμεις π-π stacking που διακρίνονται σε face-to-face και edge-to-face (C-H-π interactions) εξαιτίας της παρουσίας των τετραμεθυλ-βουτυλ-φαινυλ-ομάδων. Οι δυνάμεις π-π stacking εμφανίζονται μόνο όταν υπάρχουν βενζόλια ή υποκατεστημένα βενζόλια (Steed and Atwood, 2009). Επιπλέον, αναπτύσσονται δυνάμεις μεταξύ των πολικών αλυσίδων και οι οποίες διακρίνονται σε δεσμούς υδρογόνου, van der Waals, ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb και διπόλου-διπόλου (Hoffmann et al., 2006).

Όταν το διάλυμα των αντίστροφων μικυλίων είναι έτοιμο τότε προστίθεται σε αυτό η υπολογισθείσα ποσότητα της πρόδρομης ένωσης (σε υγρή μορφή), που στην προκειμένη περίπτωση είναι το ισοπροποξείδιο του τιτανίου, υπό έντονη ανάδευση για να διεσπαρεί ομοιόμορφα στους εσωτερικούς υδάτινους πυρήνες των αντίστροφων μικυλίων και να ξεκινήσει η διεργασία της υδρόλυσης, πολυσυμπύκνωσης και πολυμερισμού όπως απεικονίζεται παραστατικά στο Σχήμα 4.3.3 και περιγράφεται με τις Εξισώσεις 4.3.1 και 4.3.2 (Simonsen and Søgaard, 2010).

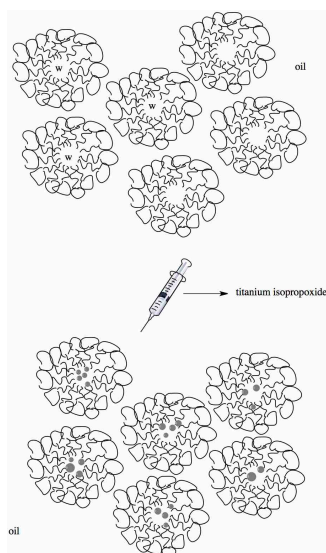




**Σχήμα 4.3.3:** Σχηματική περιγραφή των αλληλεπιδράσεων των δεσμών υδρογόνου που επισυμβαίνουν μεταξύ των ανόργανων πρόδρομων ειδών της τιτάνιας, των μορίων του νερού (μπλε τριγωνάκια) και των πολικών αλυσίδων των επιφανειοδραστικών Triton X-100, 114 και 45.



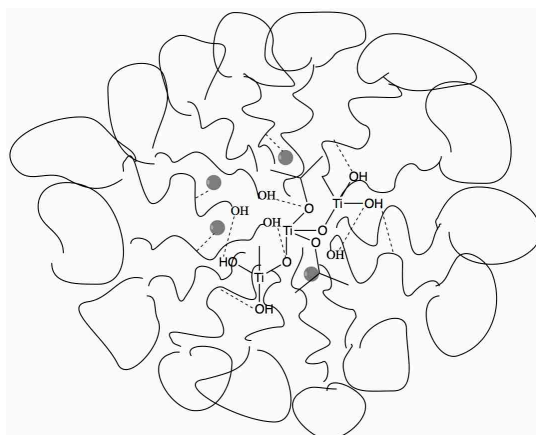
Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής εφαρμόζεται η απλή μέθοδος σύνθεσης αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων (Σχήμα 4.3.4), καθώς παράγεται ένα σύστημα αντίστροφων μικυλίων και στη συνέχεια προστίθεται σε αυτό το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης (Bumajdad et al., 2009). Η ανάμιξη του ισοπροποξειδίου του τιτανίου με νερό οδηγεί άμεσα στην καταβύθιση άμορφου/κολλοειδούς ιζήματος οξειδίου του τιτανίου ( $[(\text{TiOH}_x) \cdot y\text{H}_2\text{O}]^z$ ), χωρίς κανένα έλεγχο του ρυθμού υδρόλυσης και συμπύκνωσης. Αντίθετα, ο ρυθμός υδρόλυσης, πολυσυμπύκνωσης και πολυμερισμού του ισοπροποξειδίου του τιτανίου στο εσωτερικό των αντίστροφων μικυλίων είναι σε μεγάλο βαθμό ελεγχόμενος επειδή η παρουσία των ισοπροπυλ-ομάδων του τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου δρα μερικώς ως μέσο κατεύθυνσης της δομής καθώς μέσα στον υδατινό πυρήνα ο χώρος είναι πολύ περιορισμένος και συνεπακόλουθα ευνοεί τη βέλτιστη στερική σταθεροποίηση (Paul and Moulík, 2001). Μόλις διεσπαρεί το ισοπροποξείδιο του τιτανίου στην εσωτερική υδατική φάση των αντίστροφων μικυλίων αναπτύσσονται ελκτικές αλληλεπιδράσεις μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πολικών αλυσίδων της μήτρας (πολυαιθυλενοξυ-ομάδες) και των ισοπροπυλ-ομάδων του τιτανίου, επίσης παρεμβάλλονται και τα μόρια του νερού (μπλε τριγωνάκια στο Σχήμα 4.3.3). Παράλληλα, ξεκινά και η υδρόλυση του ισοπροποξειδίου του τιτανίου, η πολυσυμπύκνωση και ο πολυμερισμός και κατ' επέκταση η ανάπτυξη σωματιδίων από τους πρώτους πυρήνες (ολιγομερή) τιτάνιας (Stathatos et al., 1997).



**Σχήμα 4.3.4:** Σχηματική παράσταση της απλής μεθόδου (*single-method*) σύνθεσης αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων. Πρώτα δημιουργείται ένα σύστημα αντίστροφων μικυλίων και στη συνέχεια προστίθεται σε αυτό το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης.

Δεδομένου ότι η συγκέντρωση της επιφανειοδραστικής ουσίας όπως επίσης και η ποσότητα της προστιθέμενης πρόδρομης ένωσης είναι πανομοιότυπη και στα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων αναμένεται ότι στην περίπτωση του μεγαλύτερου τασιενεργού (Triton X-100) θα υπάρχει περισσότερος διαθέσιμος χώρος και συνεπώς θα αναπτυχθούν λιγότερα σωματίδια με μεγαλύτερο κρυσταλλικό μέγεθος, επειδή η διάμετρος των αντίστοιχων αντίστροφων μικυλίων είναι η μεγαλύτερη. Τα πειραματικά αποτελέσματα για τα πηκτώματα και τα στερεά της τιτάνιας, που πυρώθηκαν στους 400 °C για δύο ώρες, βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με το μηχανισμό αυτό. Όσο μικραίνει η διάμετρος των αντίστροφων μικυλίων λόγω περιορισμού του διαθέσιμου χώρου μικραίνει και το μέγεθος των σωματιδίων. Όμως στην περίπτωση του ενδιάμεσου τασιενεργού Triton X-114 παράγονται σωματίδια με το μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος και αυτό πιθανόν να οφείλεται στη μεγαλύτερη διείσδυση και εντονότερη αλληλεπίδραση των πολικών αλυσίδων με τις πρόδρομες ανόργανες ενώσεις λόγω των ευνοϊκών συνθηκών που παρέχει το συγκεκριμένο μήκος της αλυσίδας, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.3.5. Είναι προφανές ότι το μικροπεριβάλλον της αντίδρασης, δηλαδή ο διαθέσιμος χώρος (σχήμα, μέγεθος, μορφή), ο τρόπος αλληλεπίδρασης των ανόργανων πρόδρομων ενώσεων με τη μήτρα και οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις που υφίστανται από τις ισοπροπυλ-ομάδες και τις οργανικές ομάδες από τα επιφανειοδραστικά μόρια των μικυλίων επιδρούν στον τρόπο ανάπτυξης των σωματιδίων και καθορίζουν το σχήμα, τη μορφολογία, την κρυσταλλική δομή και το πορώδες των παραγομένων στερεών (Zielinska-Jurek et al., 2012).





**Σχήμα 4.3.5:** Σχηματική παράσταση των ιδιαίτερων αλληλεπιδράσεων (μεγαλύτερη διείσδυση και σε μεγαλύτερο βαθμό) των πολικών αλυσίδων του μεσαίου επιφανειοδραστικού Triton X-114 με τα ανόργανα πρόδρομα είδη τιτάνιας εξαιτίας των ευνοϊκών συνθηκών που παρέχει το κατάλληλο αυτό μήκος αλυσίδας.

Όπως προαναφέρθηκε (Κεφάλαιο 4.1) το pH στο εσωτερικό των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων στα υπό μελέτη πηκτώματα κυμαίνεται μεταξύ 10-11 και συνεπώς επικρατούν βασικές συνθήκες στο αντιδρόν μίγμα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη συνεχόμενη αύξηση του ρυθμού πυρηνογένεσης και μείωση της διαλυτότητας που υποβοηθεί τη μείωση του ρυθμού της κρυσταλλικής ανάπτυξης, λόγω της αυξανόμενης καταβύθισης των συμμετεχόντων ανιόντων ( $\text{OH}^-$ ). Κάτω από βασικές συνθήκες, το γινόμενο διαλυτότητας είναι πολύ μεγαλύτερο από τη σταθερά του γινομένου διαλυτότητας και συνεπώς ο υπερκορεσμός ( $S$ ) σύμφωνα με την Εξίσωση 4.3.3 είναι σχετικά μεγάλος (Zhou et al., 2002).

$$S = \frac{[\text{Ti}^{4+}][\text{OH}^-]^4}{K_{SP}} \quad (4.3.3)$$

όπου,

$S$ : αριθμητική τιμή υπερκορεσμού διαλύματος και

$K_{SP}$ : σταθερά γινομένου διαλυτότητας του  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ .

Μεγάλες τιμές υπερκορεσμού σχετίζονται με αυξημένο αριθμό πυρήνων λόγω δευτερογενούς πυρήνωσης που οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού καταβύθισης των συμμετεχόντων ανιόντων και μείωση της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Επομένως, το μέγεθος των κρυσταλλιτών και το σωματιδιακό μέγεθος της τιτάνιας μειώνεται και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της διαμέτρου των πόρων και την αύξηση της ειδικής επιφάνειας (Oh et al., 2010). Συνοπτικά, ο ρυθμός πυρηνογένεσης παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του στερεού και εξαρτάται άμεσα και με ευθέως ανάλογο τρόπο από τον υπερκορεσμό του διαλύματος και με τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας που αντιστοιχεί στο ίζημα το οποίο καταβυθίζεται.

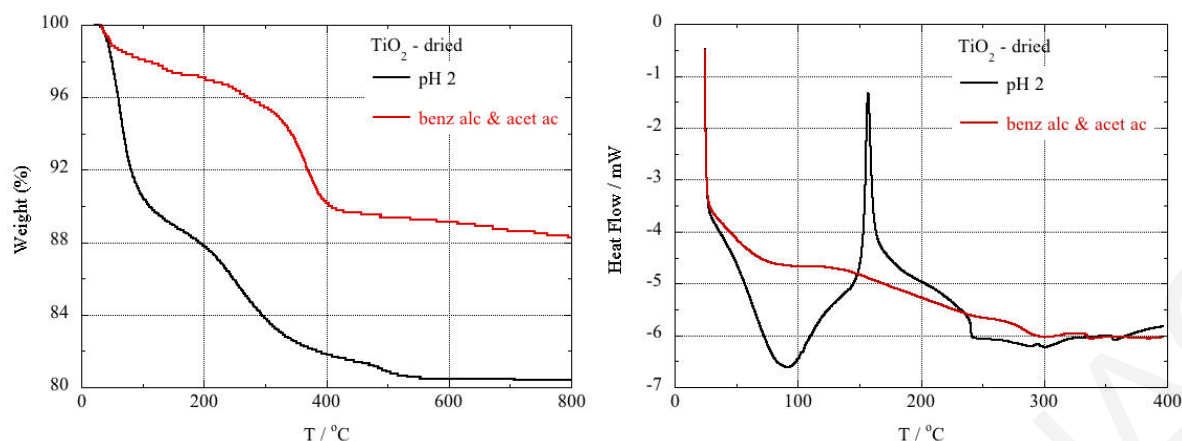
#### 4.4 Παρασκευή οξειδίων του τιτανίου χωρίς χρήση μήτρας σε μη-υδατική και υδατική φάση

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, παρασκευάστηκαν στερεά τιτανίας σε υδατική και μη υδατική φάση χωρίς τη χρήση μήτρας με απώτερο στόχο τη μελέτη των επιφανειακών τους ιδιοτήτων και τη σύγκρισή τους με τα σωματίδια οξειδίου του τιτανίου που συντέθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων. Η επιλογή των συνθετικών μονοπατιών τόσο των κolloειδών υδατικών διαλυμάτων (Mahshid et al., 2006) με καταβύθιση σε  $\text{pH} = 2$  όσο και της διαλυτοθερμικής μεθόδου (solvothermal method) σε μη-υδατική φάση με χρήση βενζυλικής αλκοόλης και ξηρού οξικού οξέος (Marco et al., 2010) βασίζεται στο γεγονός ότι αυτές οι μέθοδοι παρασκευής είναι αντιπροσωπευτικές πολλών συνθετικών διαδικασιών που υπάρχουν στη βιβλιογραφία και όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφική ανασκόπηση (Κεφάλαιο 2) δίνουν στερεά με βελτιωμένα επιφανειακά χαρακτηριστικά (Gupta and Tripathi, 2012; Pucci and Pinna, 2010; Pinna and Niederberger, 2008). Οι σχετικοί μηχανισμοί που οδηγούν στη σύνθεση των υλικών περιγράφονται και συζητώνται στα Κεφάλαια 4.5 και 4.6.

##### 4.4.1 Μετρήσεις TGA και DSC

Μετά την απομόνωση και ξήρανση των στερεών (βλ. Κεφάλαια 3.1.2 και 3.1.3), πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για την εύρεση της βέλτιστης θερμοκρασίας πύρωσης των στερεών κατά την οποία καίγονται όλα τα οργανικά υπολείμματα και προκύπτουν καθαρά στερεά  $\text{TiO}_2$ , καθώς επίσης και για την περιγραφή τυχόν ενδόθερμων και εξώθερμων διαδικασιών κατά τη διάρκεια της πύρωσης.

Στα Σχήματα 4.4.1 και 4.4.2 δίνονται τα θερμογραφήματα TGA και DSC, αντίστοιχα, των ξηραμένων στερεών από τις δύο μεθόδους σε υδατική και μη-υδατική φάση χωρίς τη χρήση μήτρας. Σύμφωνα και με τα αντίστοιχα δεδομένα των Πινάκων 4.4.1 και 4.4.2 οι απώλειες μάζας με τις συνοδευόμενες ενδόθερμες ή εξώθερμες κορυφές χωρίζονται σε τρεις θερμοκρασιακές περιοχές.



**Σχήματα 4.4.1:** Θερμογραφήματα TGA και **4.4.2:** DSC για τα ξηραμένα δείγματα τιτανίας από τις δύο μεθόδους χωρίς τη χρήση μήτρας σε υδατική (pH 2) και μη-υδατική φάση (διαλυτοθερμική μέθοδος με βενζυλική αλκοόλη και ξηρό οξικό οξύ).

Στο πρώτο εύρος θερμοκρασιών (25 - 150) °C οι απώλειες βάρους TGA και οι κορυφές DSC οφείλονται στις ενδόθερμες διαδικασίες εκρόφησης προσροφημένων μορίων νερού και άλλων πτητικών ενώσεων (π.χ. ισοπροπανόλη). Στο εύρος θερμοκρασιών από 150-400 °C λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες οξειδωσης και καύσης (εξώθερμες κορυφές DSC) των (οργανικών) καταλοίπων όπως π.χ. ισοπροπυλ-ομάδες, νιτρικές ομάδες για τα υδατικά κολλοειδή συστήματα σε pH 2, βενζυλική αλκοόλη και οξικό οξύ για τη διαλυτοθερμική μέθοδο. Επίσης, σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών αρχίζει και η συμπύκνωση των επιφανειακών υδροξυλομάδων (ενδόθερμο φαινόμενο) των νανο-σωματιδίων και της επακόλουθης κρυσταλλικής ανάπτυξης/σύντηξης των σωματιδίων (εξώθερμο φαινόμενο). Στο τελευταίο εύρος θερμοκρασιών (400 <) °C πραγματοποιείται περαιτέρω συμπύκνωση υπο-επιφανειακών υδροξυλομάδων και συσσωμάτωση των σωματιδίων τιτανίας (Uekawa et al., 2012; Parra et al., 2008).

**Πίνακες 4.4.1:** και **4.4.2:** Δεδομένα TGA και DSC για τα ξηραμένα στερεά TiO<sub>2</sub> από τις δύο μεθόδους χωρίς τη χρήση μήτρας σε υδατική (pH 2) και μη-υδατική φάση (διαλυτοθερμική μέθοδος με βενζυλική αλκοόλη και ξηρό οξικό οξύ).

TGA - δείγμα - TiO <sub>2</sub>	θερμοκρασιακό εύρος (°C)	απώλεια βάρους (%)*
pH 2 - dried	22.2 - 127.9	9.78
	127.9 - 402.6	7.09
	402.6 - 566.3	1.29
benz alc & acet ac - dried	30.7 - 179.1	3.43
	179.1 - 406	9.2
	406 - 600.4	1.09
	600.4 - 769.3	0.95

\* Οι τιμές της απώλειας βάρους είναι κανονικοποιημένες.

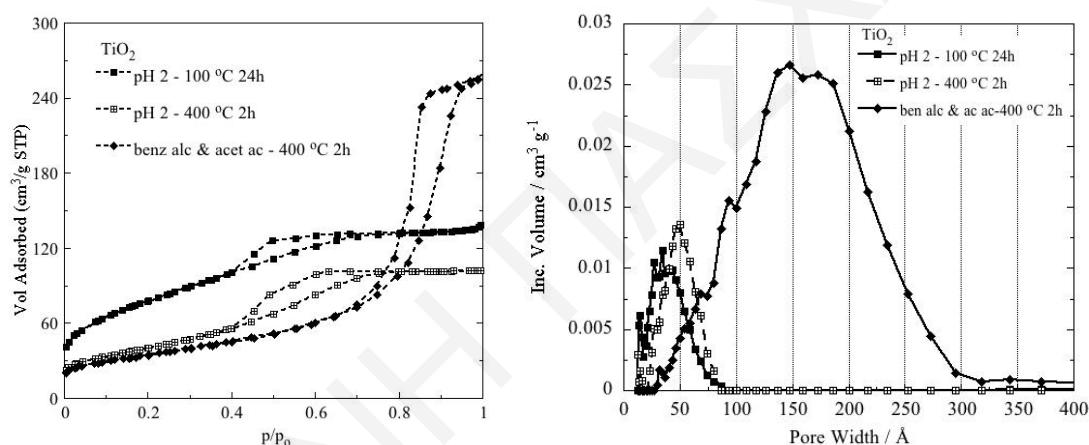
DSC - δείγμα - TiO <sub>2</sub>	θερμοκρασιακό εύρος (°C)	θερμοκρασία μεγίστου κορυφής (°C)	ενθαλπία (J/g)
pH 2 - dried	70.1 - 115.4	91.8	endo: 28.7
	132.7 - 195.9	157.2	exo: 55.9
	232.3 - 321.8	242.8	endo: 34.9
	352.8 - 372.5	358.1	endo: 1.2
benz alc & acet ac - dried	52.8 - 94	71.2	endo: 4.6
	99.3 - 224	141.2	exo: 17
	247.2 - 295.5	269.5	exo: 2.7
	330.1 - 346.8	337.3	endo: 0.6

Το πρώτο βήμα απώλειας βάρους στην καμπύλη TGA (Σχήμα 4.4.1) και η πρώτη ενδόθερμη κορυφή DSC (Σχήμα 4.4.2) του δείγματος από την υδατική φάση σε pH 2 είναι μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα του στερεού της διαλυτοθερμικής μεθόδου. Το προαναφερθέν είναι αποτέλεσμα της χρήσης μεγάλων ποσοτήτων νερού κατά τη διάρκεια της σύνθεσης (βλ. Κεφάλαιο 3.1.2). Επιπρόσθετα, το δείγμα από τη διαλυτοθερμική μέθοδο, λόγω της χρήσης βενζυλικής αλκοόλης και ξηρού οξικού οξέος που δρουν μερικώς ως μέσο κατεύθυνσης δομής και λόγω των έντονων συνθηκών σύνθεσης (υψηλή πίεση και θερμοκρασία - βλ. Κεφάλαιο 3.1.3), παρουσιάζει μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα. Επομένως σε αυτό το στερεό οι απώλειες μάζας στην καμπύλη TGA και οι εξώθερμες και οι ενδόθερμες κορυφές στο θερμογράφημα DSC είναι μικρότερες και μετατοπισμένες σε υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι εκείνες του δείγματος από τα υδατικά κolloειδή συστήματα (Σχήματα και Πίνακες 4.4.1 και 4.4.2). Αντιθέτως, το υλικό από την υδατική υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης σε pH 2 απαρτίζεται από πολύ λιγότερα οργανικά υπολείμματα και επομένως χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη εξώθερμη κορυφή (Πίνακες 4.4.1 και 4.4.2) καθώς γίνεται πλήρης καύση των οργανικών καταλοίπων και ξεκινά πιο γρήγορα η διαδικασία της κρυστάλλωσης των σωματιδίων (μικρότερη θερμική σταθερότητα).

Από τη σύγκριση των θερμογραφημάτων TGA και DSC των δειγμάτων τιτανίας από τις δύο μεθόδους χωρίς τη χρήση μήτρας (Σχήματα και Πίνακες 4.4.1 και 4.4.2) με τα αντίστοιχα των στερεών TiO<sub>2</sub> με χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton-X μεταβαλλόμενου μεγέθους (Σχήμα 4.1.4 και Πίνακας 4.1.4) είναι σαφές ότι τα δείγματα από τις μεθόδους χωρίς τη χρήση μήτρας αποτελούνται από πολύ λιγότερα οργανικά κατάλοιπα και ως εκ τούτου χαρακτηρίζονται από πολύ μικρότερες απώλειες βάρους και μικρότερες εξώθερμες και ενδόθερμες κορυφές, που είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

#### 4.4.2 Επίδραση της πορείας σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης των 400 °C στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτανίας - μετρήσεις XRD και FTIR

Στο Σχήμα 4.4.3 απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων των στερεών  $\text{TiO}_2$ . Τα στερεά έχουν ληφθεί μετά από ξήρανση στους 100 °C για 24 ώρες των ιζημάτων που παράχθηκαν μέσω της υδρόλυσης διαλύματος ισοπροποξειδίου του τιτανίου σε όξινο (pH = 2) υδατικό σύστημα στους 65 °C για 24 ώρες. Στο ίδιο γράφημα περιλαμβάνονται οι ισόθερμοι των στερεών που λήφθηκαν μετά από πύρωση στους 400 °C καθώς επίσης και των στερεών που λήφθηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής σύνθεσης με χρήση της βενζυλικής αλκοόλης και οξικού οξέος σε μη-υδατική φάση μετά από πύρωση για 2 h στους 400 °C.



**Σχήμα 4.4.3:** Ισόθερμοι προσρόφησης και κατανομές μεγέθους πόρων των στερεών  $\text{TiO}_2$  από την ξήρανση στους 100 °C για 24 h των στερεών τιτανίας μέσω της υδρόλυσης, των πυρωμένων στερεών στους 400 °C για 2 h και των στερεών διαλυτοθερμικής σύνθεσης μετά από πύρωση στους 400 °C.

Από τις γραφικές παραστάσεις παρατηρείται ότι οι ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης του αζώτου για τα ξηραμένα και πυρωμένα στους 400 °C σωματίδια τιτανίας που προήλθαν από τα κολλοειδή συστήματα είναι τύπου IV (Brunauer et al., 1938) με βρόχο υστέρησης  $\text{H}_2$  (Sing et al., 1985) ή τύπου IV(a) με βρόχο  $\text{H}_2$ (b) (Thommes et al., 2015). Η ισόθερμος του οξειδίου του τιτανίου που παράχθηκε από τη διαλυτοθερμική μέθοδο είναι επίσης τύπου IV και παρουσιάζει μεγαλύτερο βρόχο υστέρησης τύπου  $\text{H}_2$ , μετατοπισμένο σε μεγαλύτερες μερικές πιέσεις. Όπως φαίνεται από τις αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων (Σχήμα 4.4.3, Πίνακας 4.4.3) τα πυρωμένα στους 400 °C σωματίδια της διαλυτοθερμικής μεθόδου παρουσιάζουν ευρεία κατανομή διαμέτρου πόρων, με τη μέση διάμετρο να κυμαίνεται γύρω στα 16 nm (Dombrowski et al., 2000). Ο ειδικός όγκος πόρων του υλικού φθάνει στα 0.393

$\text{cm}^3/\text{g}$  και η ειδική επιφάνεια ισούται με  $121.1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Η μέτρηση του πορώδους του στον αέρα ξηραμένου στερεού που λήφθηκε από τη διαλυτοθερμική διαδικασία δεν ήταν εφικτή επειδή οι πόροι του υλικού ήταν πληρωμένοι με οργανικά κατάλοιπα βενζυλικής αλκοόλης και οξικού οξέος.

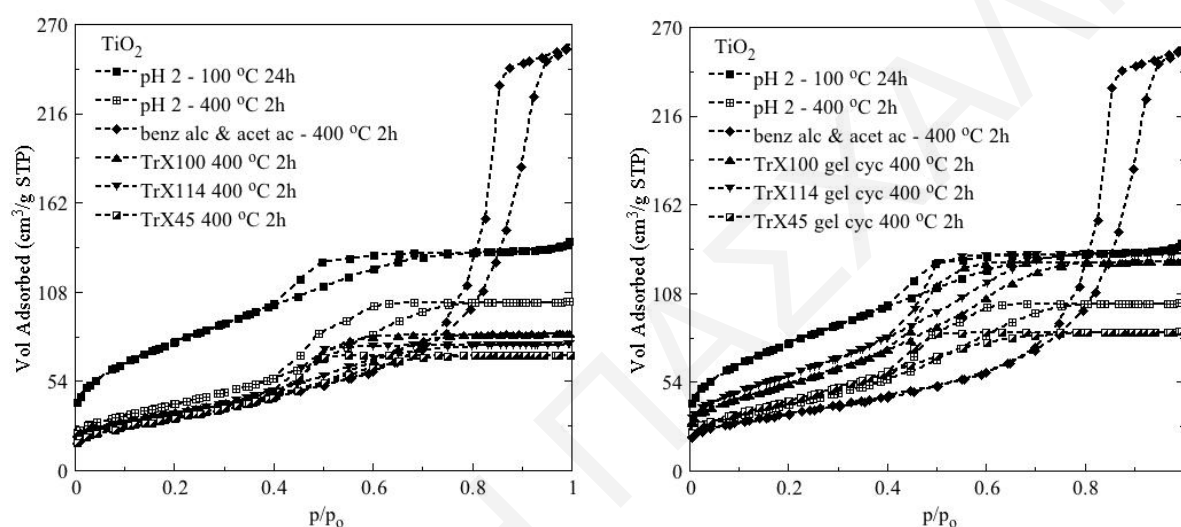
**Πίνακας 4.4.3:** Δεδομένα πορώδους των στερεών  $\text{TiO}_2$  από την ξήρανση στους  $100^\circ\text{C}$  για 24 h των στερεών τιτανίας μέσω της υδρόλυσης, των πυρωμένων στερεών στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 h και των στερεών διαλυτοθερμικής σύνθεσης μετά από πύρωση στους  $400^\circ\text{C}$ .

δείγμα	$S_p A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{Sp}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$d_{\text{BJH}}$ (nm)	$d_{\text{DFT}}$ (nm)
$\text{TiO}_2$ pH = 2 $100^\circ\text{C}$ 24h	270.7	0.167	2.97	3.37
$\text{TiO}_2$ pH = 2 $400^\circ\text{C}$ 2h	139	0.158	3.38	5.06
$\text{TiO}_2$ benz alc & ac ac $400^\circ\text{C}$ 2h	121.1	0.393	10.01	16

Με μεγάλη διαφορά ακολουθεί το πυρωμένο στους  $400^\circ\text{C}$  στερεό οξειδίου του τιτανίου από τα κολλοειδή συστήματα (σε pH 2). Το υλικό αυτό παρουσιάζει πολύ στενότερη και πολύ μικρότερου εμβαδού κατανομή, με τη μέση διάμετρο πόρων να ισούται  $5.06 \text{ nm}$ . Η τιμή αυτή είναι πολύ πιο μικρή από εκείνη του υλικού από τη διαλυτοθερμική μέθοδο και το εμβαδόν BET είναι ίσο με  $139 \text{ m}^2/\text{g}$ , ενώ ο ειδικός όγκος πόρων είναι ο μισός εκείνου της διαλυτοθερμικής μεθόδου και είναι ίσος με  $0.158 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Τέλος το ξηραμένο στους  $100^\circ\text{C}$  στερεό τιτανίας από τα κολλοειδή συστήματα παρουσιάζει τη μέγιστη ειδική επιφάνεια που ισούται με  $271 \text{ m}^2/\text{g}$  και έχει τη μικρότερη μέση διάμετρο ( $3.37 \text{ nm}$ ) με το μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων ( $0.167 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Ας σημειωθεί ότι η μέθοδος κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε όξινες συνθήκες και κάτω από ήπια θέρμανση οδηγεί σε στερεά  $\text{TiO}_2$  με μικρότερη μέση διάμετρο και μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων, που συνεπάγεται και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια.

Από την άλλη πλευρά κατά τη διαλυτοθερμική μέθοδο ο σχηματισμός των σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  λαμβάνει χώρα κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης ( $3 \text{ MPa}$ ) και μεγάλης θερμοκρασίας ( $150^\circ\text{C}$ ) με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα, μικρότερη ειδική επιφάνεια με πολύ μεγαλύτερο ειδικό όγκο και μέση διάμετρο πόρων. Έτσι, ο αντίστοιχος βρόχος υστέρησης (Σχήμα 4.4.3) μετατοπίζεται σε υψηλότερες μερικές πιέσεις και μεγαλύτερους ειδικούς όγκους καθώς απαιτείται περισσότερο άζωτο για να γεμίσουν οι πόροι μέχρι την πίεση κορεσμού. Εντούτοις η ειδική επιφάνεια είναι σχετικά μεγάλη ( $121.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) καθώς τα σύμπλοκα βενζυλικής αλκοόλης και ξηρού οξικού οξέος δρουν μερικώς ως μέσο κατεύθυνσης δομής (μήτρα) και επομένως καθορίζουν την κρυσταλλική δομή και τα πορώδη χαρακτηριστικά των παραγομένων οξειδίων του τιτανίου.

Για σκοπούς σύγκρισης στο Σχήμα 4.4.4 παρατίθενται τα γραφήματα ισοθέμων προσρόφησης  $N_2$  των στερεών τιτανίας από κολλοειδή συστήματα σε όξινες συνθήκες στους 100 και 400 °C, από τη διαλυτοθερμική μέθοδο και τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων πυρωμένα στους 400 °C. Από το Σχήμα 4.4.4 και τα σχετικά δεδομένα που συνοψίζονται στον Πίνακα 4.4.4 είναι φανερό ότι τα στερεά  $TiO_2$  από τη σύνθεση χωρίς τη χρήση μήτρας υπερτερούν όσον αφορά το πορώδες σε θερμοκρασία πύρωσης στους 400 °C και η σειρά είναι: pH 2 > solvothermal method > Triton X-100 > Triton X-114 > Triton X-45.



**Σχήμα 4.4.4:** Ισόθερμοι προσρόφησης  $N_2$  των στερεών  $TiO_2$  πυρωμένων στους 400 °C που παράχθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων (με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο) και των στερεών της υδρόλυσης σε υδατικό σύστημα πριν και μετά την πύρωση στους 400 °C και των στερεών της διαλυτοθερμικής σύνθεσης μετά από πύρωση στους 400 °C.

Όλα τα υλικά παρουσιάζουν παρόμοιες ισόθερμες τύπου IV με βρόχο υστέρησης  $H_2$  (Uekawa et al., 2012) με σχετικά μικρό βρόχο υστέρησης και ύψος, υποδηλώνοντας ότι οι ειδικοί όγκοι και οι μέσες διαμέτροι πόρων έχουν παραπλήσιες διαστάσεις (Πίνακας 4.4.4). Γενικά τα σωματίδια οξειδίου του τιτανίου από το συνθετικό μονοπάτι με χρήση μήτρας παρουσιάζουν μικρότερη ειδική επιφάνεια από εκείνα που συντέθηκαν χωρίς τη χρήση μήτρας. Στο Σχήμα 4.4.4 δίνονται οι ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  των στερεών τιτανίας από τα κολλοειδή συστήματα σε όξινες συνθήκες στους 100 και 400 °C, από τη διαλυτοθερμική μέθοδο και τα τρία διαφορετικά πηκτώματα των αντίστροφων μικυλίων επεξεργασμένα με την εκχύλιση κυκλοεξανίου και πυρωμένα στους 400 °C. Από το Σχήμα 4.4.4 και τα δεδομένα του Πίνακα 4.4.4 είναι σαφές ότι τα στερεά  $TiO_2$  που παράγονται από αντίστροφα μικύλια παρουσιάζουν με μεγάλη διαφορά τις μεγαλύτερες τιμές ειδικής επιφάνειας και ειδικού όγκου πόρων και έχουν τη μικρότερη μέση διάμετρο πόρων έναντι



των στερεών  $\text{TiO}_2$  που λήφθηκαν από τις συνθετικές πορείες χωρίς τη χρήση μήτρας και για θερμοκρασία πύρωσης  $400^\circ\text{C}$ .

**Πίνακας 4.4.4:** Δεδομένα παρόδους των στερεών  $\text{TiO}_2$  που παράχθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων (με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο) και των στερεών της υδρόλυσης σε υδατικό σύστημα πριν και μετά την πύρωση στους  $400^\circ\text{C}$  και των στερεών της διαλυτοθερμικής σύνθεσης μετά από πύρωση στους  $400^\circ\text{C}$ .

δείγμα	$S_p A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{Sp}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$d_{\text{BJH}}$ (nm)	$d_{\text{DFT}}$ (nm)
$\text{TiO}_2$ pH = 2 $100^\circ\text{C}$ 24h	270.7	0.167	2.97	3.37
$\text{TiO}_2$ pH = 2 $400^\circ\text{C}$ 2h	139	0.158	3.38	5.06
$\text{TiO}_2$ benz alc & ac ac $400^\circ\text{C}$ 2h	121.1	0.393	10.01	16
$\text{TiO}_2$ TrX-100 $400^\circ\text{C}$ 2h	111.9	0.128	3.35	5.04
$\text{TiO}_2$ TrX-100 cyc $400^\circ\text{C}$ 2h	<b>182.2</b>	<b>0.196</b>	<b>3.26</b>	<b>5.04</b>
$\text{TiO}_2$ TrX-114 $400^\circ\text{C}$ 2h	117.6	0.116	3.07	4.29
$\text{TiO}_2$ TrX-114 cyc $400^\circ\text{C}$ 2h	<b>199.3</b>	<b>0.201</b>	<b>3.14</b>	<b>4.67</b>
$\text{TiO}_2$ TrX-45 $400^\circ\text{C}$ 2h	109.7	0.105	3.04	4.53
$\text{TiO}_2$ TrX-45 cyc $400^\circ\text{C}$ 2h	<b>146.3</b>	<b>0.124</b>	<b>2.92</b>	<b>3.4</b>

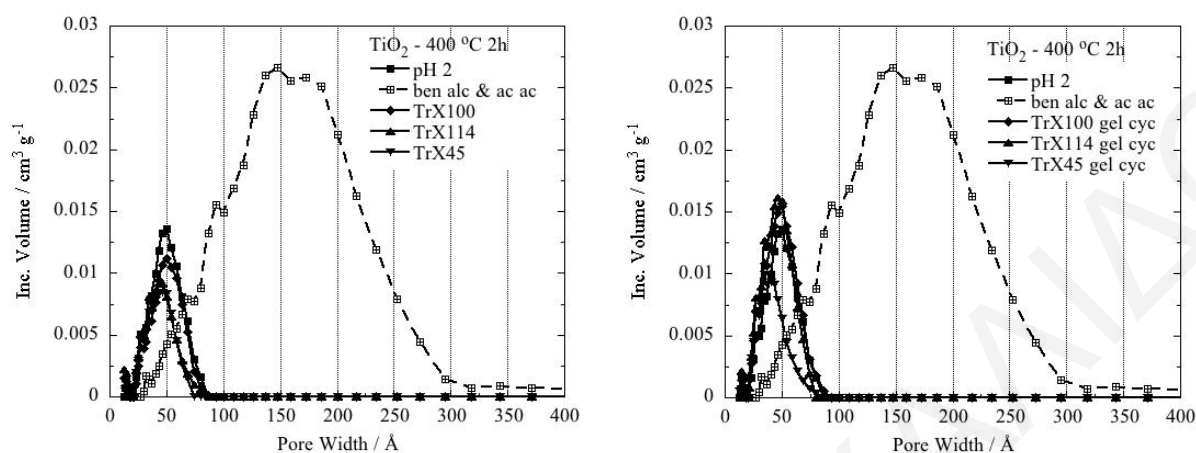
Η σειρά είναι Triton X-114 > Triton X-100 > Triton X-45 > pH 2 > solvothermal method. Η αλλαγή στη σειρά οφείλεται στην εκχύλιση των πηκτωμάτων με το κυκλοεξάνιο, επειδή μεγάλη ποσότητα οργανικών υπολειμμάτων μεταφέρεται από τα πηκτώματα και συγκεκριμένα από το εσωτερικό των πόρων των σωματιδίων της τιτάνιας στην οργανική φάση (Masson et al., 2009).

Στην περίπτωση των σωματιδίων τιτάνιας από τη διαλυτοθερμική μέθοδο η αντίστοιχη ισόθερμος προσρόφησης/εκρόφησης  $\text{N}_2$  παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερο βρόχο υστέρησης από ότι οι άλλες ισόθερμοι. Το γεγονός ότι αυτά τα στερεά παρουσιάζουν σχετικά μικρότερη ειδική επιφάνεια αλλά πολύ μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων οφείλεται στον τρόπο συσσωμάτωσης των πρωτοταγών σωματιδίων. Επιπρόσθετα στην προαναφερθείσα ισόθερμο δεν σχηματίζεται πλατό στην πίεση κορεσμού διαπίστωση που υποδηλώνει ότι οι δυνάμεις συνοχής ανάμεσα στα συσσωματώματα είναι ασθενέστερες.

Αντιθέτως, στις ισόθερμους των στερεών τιτάνιας από την υδροθερμική μέθοδο και τη χρήση αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων παρατηρείται πλατό που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των πρωτοταγών σωματιδίων και των συσσωματωμάτων είναι ισχυρότερες και ως εκ τούτου δεν είναι δυνατή περαιτέρω συμπύκνωση υγρού στους πόρους στην πίεση κορεσμού (Theocharis, 1993).



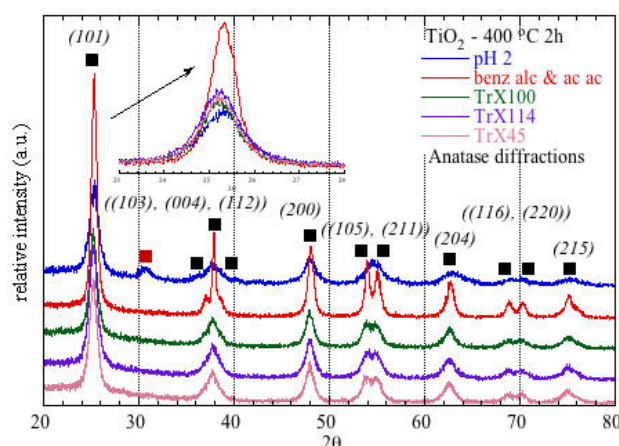
Τα προαναφερθέντα συμφωνούν με τις μετρήσεις κατανομής διαμέτρου πόρων βάσει της θεωρίας DFT (Dombrowski et al., 2000), που συνοψίζονται γραφικά στο Σχήμα 4.4.5.



**Σχήμα 4.4.5:** Κατανομές διαμέτρου πόρων των στερεών  $\text{TiO}_2$  που παράχθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων (με και χωρίς εκχύλιση με κυκλοεξάνιο) και των στερεών της υδρόλυσης σε υδατικό σύστημα πριν και μετά την πύρωση στους  $400^\circ\text{C}$  και των στερεών της διαλυτοθερμικής σύνθεσης μετά από πύρωση στους  $400^\circ\text{C}$ .

Οι κατανομές μεγέθους πόρων για τα στερεά οξειδίου του τιτανίου από κολλοειδή συστήματα και αντίστροφα μικύλια είναι πολύ πιο στενές, έχουν μικρότερο ειδικό όγκο πόρων, είναι μετατοπισμένες σε πολύ χαμηλότερες τιμές διαμέτρου πόρων και περιέχουν μικρό ποσοστό μικροπόρων. Επίσης, μετά την εκχύλιση των πηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο το εμβαδό και το ύψος των κορυφών κατανομής των υλικών  $\text{TiO}_2$  με χρήση μήτρας γίνονται μεγαλύτερα από εκείνα των δειγμάτων από τα κολλοειδή συστήματα σε όξινες συνθήκες. Αντίθετα, η κατανομή που αντιστοιχεί στα υλικά από τη διαλυτοθερμική μέθοδο παρουσιάζει καλύτερα χαρακτηριστικά λόγω εφαρμογής της υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των σωματιδίων  $\text{TiO}_2$ . Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 4.4.4 η σειρά της μέσης διαμέτρου πόρων για τις περιπτώσεις χωρίς και με εφαρμογή της διαδικασίας εκχύλισης με κυκλοεξάνιο στα πηκτώματα είναι η εξής: α)  $\text{TrX-114} < \text{TrX-45} < \text{TrX-100} < \text{pH 2} \ll \text{solvothermal}$  και β)  $\text{TrX-45} < \text{TrX-114} < \text{TrX100} < \text{pH 2} \ll \text{solvothermal}$ .

Οι κορυφές περίθλασης των γραφημάτων XRD (Σχήμα 4.4.6) αντανακλούν τα κρυσταλλικά επίπεδα των στερεών  $\text{TiO}_2$  από τα κολλοειδή συστήματα σε pH 2 μετά από ξήρανση και ακολούθως πύρωση στους  $400^\circ\text{C}$  και των στερεών από τη διαλυτοθερμική μέθοδο που πυρώθηκαν στους  $400^\circ\text{C}$  για δύο ώρες.



**Σχήμα 4.4.6:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  πυρωμένων στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 h μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων, των πυρωμένων σωματιδίων στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 h των κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε pH 2 και των στερεών της διαλυτοθερμικής σύνθεσης που πυρώθηκαν στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 h.

Οι μετρήσεις (Σχήμα 4.4.6) δείχνουν ότι και οι κορυφές περίθλασης των στερεών χωρίς τη χρήση μήτρας όπως και εκείνες με χρήση μήτρας ταυτίζονται με εκείνες της θερμικά μετασταθούς δομής του ανατάση (Marco et al., 2010). Όμως στο γράφημα περίθλασης ακτίνων X των στερεών τιτανίας από τα κολλοειδή συστήματα εμφανίζεται ευδιάκριτα μία επιπλέον κορυφή στις  $30.58^\circ$  η οποία πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία μικρών ποσοστών ρουτηλίου. Το υλικό από τα κολλοειδή συστήματα σε όξινες συνθήκες είναι το μόνο που παρουσιάζει κάποια διαφορετική κρυσταλλική δομή και μορφολογία σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Επιπλέον, οι κορυφές περίθλασης των στερεών από τα κολλοειδή συστήματα είναι πολύ διευρυμένες και με μικρότερη ένταση, λόγω των άμορφων/κολλοειδών σωματιδίων που σχηματίζονται.

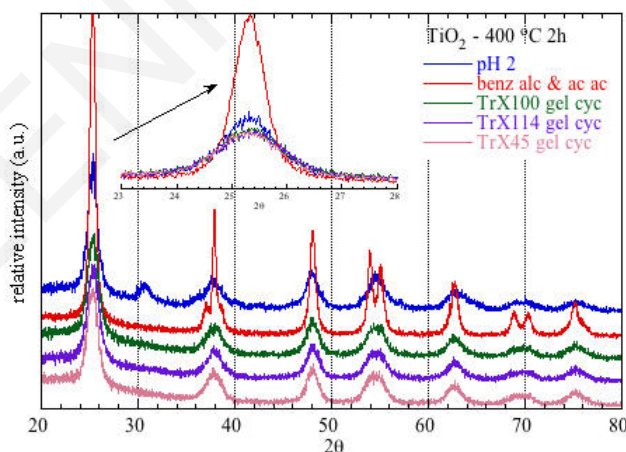
Αντίθετα, οι κορυφές περίθλασης των δειγμάτων από τη διαλυτοθερμική μέθοδο είναι οι πιο οξείες και υψηλότερης έντασης υποδεικνύοντας σχηματισμό κρυσταλλικών σωματιδίων κάτω από τις συνθήκες σύνθεσης. Η μεγέθυνση της θεμελιώδους τάξης κορυφής που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο περίθλασης (101) φανερώνει ότι η κορυφή των σωματιδίων από κολλοειδή συστήματα είναι πιο διευρυμένη από εκείνη που λήφθηκαν από τη διαλυτοθερμική μέθοδο. Η κρυσταλλικότητα των στερεών από τα αντίστροφα μικύλια βρίσκεται στη μέση και πλησιέστερα με εκείνη των κολλοειδών συστημάτων. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 4.4.5 το κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος αυξάνεται με την εξής σειρά: pH 2 < TrX-114 < TrX-45 < TrX-100 < solvothermal.

Όταν τα πηκτώματα εκχυλίζονται με κυκλοεξάνιο τα πράγματα αλλάζουν σημαντικά (Σχήμα 4.4.7).

**Πίνακας 4.4.5:** Δεδομένα μετρήσεων XRD των στερεών  $TiO_2$  πυρωμένων στους  $400\text{ }^\circ C$  για 2 h μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων, των πυρωμένων σωματιδίων στους  $400\text{ }^\circ C$  για 2 h των κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε pH 2 και των στερεών της διαλυτοθερμικής σύνθεσης που πυρώθηκαν στους  $400\text{ }^\circ C$  για 2 h.

δείγμα	$SpA_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$2\theta_{Bragg}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{Bragg}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{XRD}$ (nm)
$TiO_2$ pH = 2 $100\text{ }^\circ C$ 24h	270.7	25.33	(101)	3.513	1.556	5.47
$TiO_2$ pH = 2 $400\text{ }^\circ C$ 2h	139	25.34	(101)	3.5122	1.1633	7.32
$TiO_2$ benz alc & ac ac dried	-	25.33	(101)	3.5137	0.7838	10.86
$TiO_2$ benz alc & ac ac $400\text{ }^\circ C$ 2h	121.1	25.35	(101)	3.5111	0.6904	12.33
$TiO_2$ TrX-100 $400\text{ }^\circ C$ 2h	111.9	25.25	(101)	3.5244	0.98	8.68
$TiO_2$ TrX-100 cyc $400\text{ }^\circ C$ 2h	<b>182.2</b>	<b>25.37</b>	(101)	<b>3.5082</b>	<b>1.3491</b>	<b>6.31</b>
$TiO_2$ TrX-114 $400\text{ }^\circ C$ 2h	117.6	25.25	(101)	3.5239	1.0603	8.03
$TiO_2$ TrX-114 cyc $400\text{ }^\circ C$ 2h	<b>199.3</b>	<b>25.39</b>	(101)	<b>3.5048</b>	<b>1.4457</b>	<b>5.89</b>
$TiO_2$ TrX-45 $400\text{ }^\circ C$ 2h	109.7	25.26	(101)	3.5234	1.0047	8.47
$TiO_2$ TrX-45 cyc $400\text{ }^\circ C$ 2h	<b>146.3</b>	<b>25.33</b>	(101)	<b>3.5139</b>	<b>1.3514</b>	<b>6.3</b>

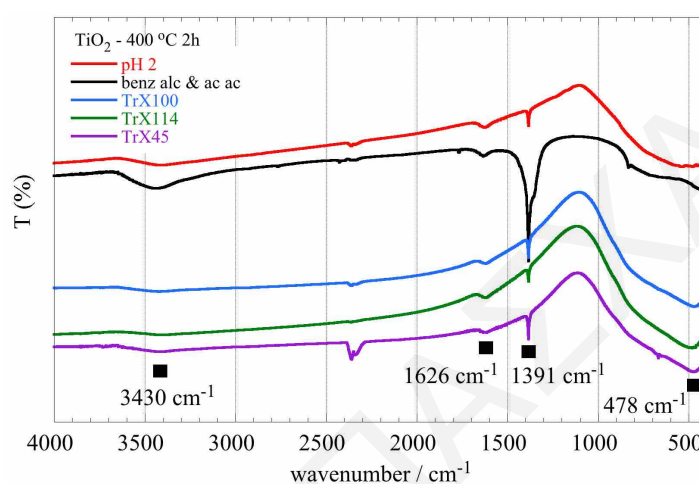
Συγκεκριμένα, οι κορυφές περίθλασης των οξειδίων του τιτανίου από τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια είναι οι πιο διευρυμένες και συνεπώς τα αντίστοιχα στερεά είναι άμορφα με πολύ μικρό κρυσταλλικό μέγεθος. Εδώ το κρυσταλλικό μέγεθος (Πίνακας 4.4.5) βάσει των μετρήσεων XRD αυξάνεται με την εξής σειρά: TrX-114 < TrX-45 < TrX-100 < pH 2 < solvothermal.



**Σχήμα 4.4.7:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των δειγμάτων  $TiO_2$  πυρωμένων στους  $400\text{ }^\circ C$  για 2 h από τα τρία διαφορετικά πηκτώματα μετά από εκχύλιση με κυκλοεξάνιο, των πυρωμένων σωματιδίων στους  $400\text{ }^\circ C$  των κολλοειδών υδατικών συστημάτων και των στερεών της διαλυτοθερμικής σύνθεσης μετά από πύρωση στους  $400\text{ }^\circ C$ .

Στο Σχήμα 4.4.8 δίνονται τα υπέρυθρα φάσματα για όλα τα στερεά και από τις πέντε συνθετικές μεθόδους στη θερμοκρασία πύρωσης των  $400\text{ }^\circ C$  για δύο ώρες. Στα φάσματα

όλων των δειγμάτων εμφανίζονται οι πέντε χαρακτηριστικές κορυφές στους  $3430\text{ cm}^{-1}$ ,  $2346\text{ cm}^{-1}$ ,  $1626\text{ cm}^{-1}$ ,  $1391\text{ cm}^{-1}$  και  $478\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των επιφανειακών υδροξυλ-ομάδων, στις δονήσεις των προσροφημένων ανθρακικών ομάδων, στις δονήσεις κάμψης του φυσιοροφημένου νερού, στις επιφανειακές υπολειμματικές οργανικές ομάδες ή στις δονήσεις Ti-OH και στις δονήσεις τάσης των δεσμών Ti-O στο κρυσταλλικό πλέγμα του οξειδίου του τιτανίου, αντίστοιχα. Τα δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.4.6 (Bhattacharyya et al., 2015; Parra et al., 2008).



**Σχήμα 4.4.8:** Υπέρυθρα φάσματα των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  πυρωμένων στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h από τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

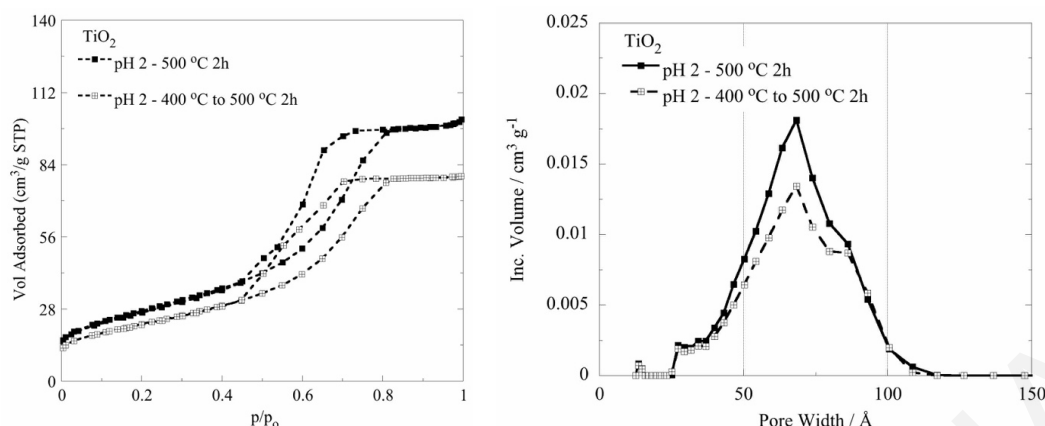
Η κορυφή στους  $1391\text{ cm}^{-1}$  για το στερεό οξειδίου του τιτανίου που συντέθηκε μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου με βενζυλική αλκοόλη και παγόμορφο οξικό οξύ παρουσιάζεται ως ζώνη και σε πολύ μεγαλύτερη ένταση από ότι οι αντίστοιχες των άλλων στερεών. Επειδή τα σχετικά στερεά είναι τα πλέον κρυσταλλικά η ζώνη στους  $478\text{ cm}^{-1}$  είναι πολύ διευρυμένη και κάπως παραμορφωμένη καθώς ο αριθμός των δεσμών μεταξύ Ti-O-Ti αυξάνεται δραματικά με τη συμπύκνωση των Ti-OH. Επίσης η βενζυλική αλκοόλη με το οξικό οξύ σχηματίζουν οξικό βενζυλεστέρα που δρα μερικώς ως μέσο κατεύθυνσης δομής και πιθανότατα σχηματίζει δεσμούς τύπου Ti-O-C-R ή R-C-Ti-O. Γενικά, τα στερεά μέσω των συνθετικών μονοπατιών χωρίς τη χρήση μήτρας παρουσιάζουν πιο πεπλατυσμένη ζώνη στους  $478\text{ cm}^{-1}$  από ότι τα υλικά με τη χρήση μήτρας. Στην περίπτωση των στερεών από τα κολλοειδή συστήματα σε όξινες συνθήκες τα σωματίδια απαρτίζονται από μεγαλύτερο αριθμό δεσμών Ti-O-Ti και Ti-OH (Socrates, 2004; Colomer et al., 2006).

**Πίνακας 4.4.6:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα των κορυφών FTIR των στερεών  $TiO_2$  από τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια, των κolloειδών υδατικών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης (Bhattacharyya et al., 2015; Parra et al., 2008; Socrates, 2004; Colomer et al., 2006).

functional group	bibliographical characteristic absorption ( $cm^{-1}$ )	experimental characteristic absorption ( $cm^{-1}$ )
stretching vibration of $H_2O$	3400	3430
asymmetric stretch of $CO_2$	2350	2346
bending vibration of $-OH^-$	1620	1626
stretching vibration of $COO^-$ & $Ti-O-C$ (or $Ti-OH$ )	1385 & 1280	1391
stretching vibration of the $Ti-O$ & $Ti-O-Ti$	846 & 640	478
stretching vibration of the $Ti-O$ & $Ti-O-Ti$ in rutile structure	695 & 525	671 & 521

#### 4.4.3 Επίδραση της πορείας σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης των 500 °C στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας - μετρήσεις XRD και FTIR

Στο Σχήμα 4.4.9 δίνονται οι ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων που αντιστοιχούν στα στερεά τιτάνια από τα κolloειδή συστήματα σε όξινες συνθήκες που παράχθηκαν με δύο διαφορετικούς τρόπους πύρωσης: α) απευθείας πύρωση του ξηραμένου δείγματος στους 500 °C για 2 h και β) μετά από πύρωση στους 500 °C για δύο ώρες του προπυρωμένου στους 400 °C υλικού. Και οι δύο ισόθερμοι είναι τύπου IV με βρόχο υστέρησης τύπου H2 (Guo et al., 2003). Σύμφωνα με τα δεδομένα για το πορώδες (Πίνακας 4.4.7) η ειδική επιφάνεια μειώνεται μόνο κατά 17.8  $m^2/g$ , ο ειδικός όγκος πόρων 0.031  $cm^3/g$  και η μέση διάμετρος των πόρων αυξάνεται κατά 0.02 nm. Στο Σχήμα 4.4.9 παρατίθενται οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων βάσει της μεθόδου DFT για τα στερεά  $TiO_2$  από τα κolloειδή συστήματα που πυρώθηκαν με τους διαφορετικούς τρόπους στους 500 °C και τα αποτελέσματα συμφωνούν με εκείνα των ισόθερμων προσρόφησης. Στην έμμεση πύρωση το μέγιστο της αντίστοιχης κατανομής εμφανίζεται σε πιο χαμηλές τιμές, καταλαμβάνει μικρότερο εμβαδόν επειδή ο ειδικός όγκος είναι μικρότερος και το εύρος τιμών διαμέτρου πόρων ταυτίζεται με εκείνο της απευθείας πύρωσης στους 500 °C.



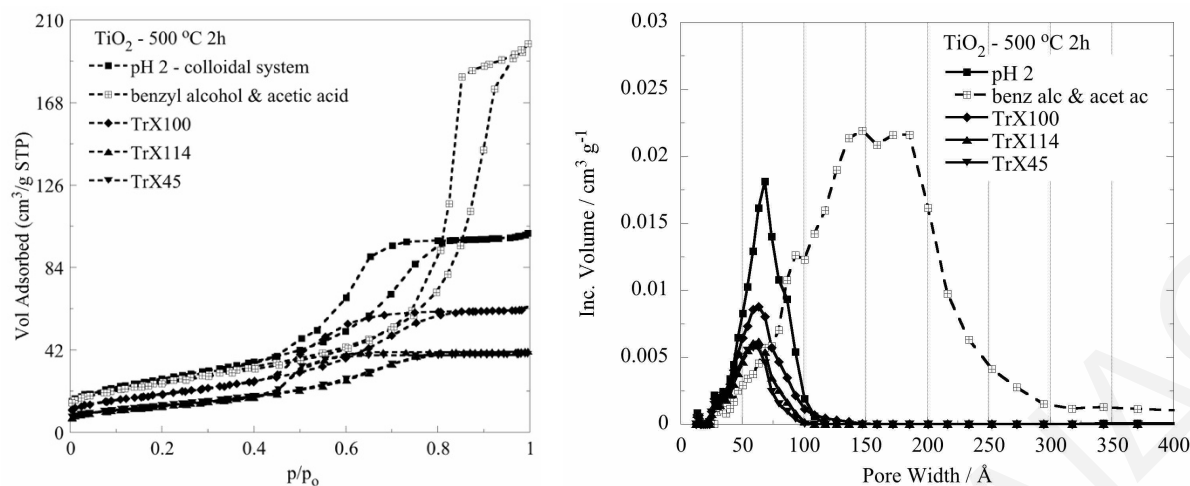
**Σχήμα 4.4.9:** Ισόθερμοι προσρόφησης και κατανομές διαμέτρου πόρων των στερεών  $TiO_2$  από τα κολλοειδή συστήματα σε όξινες συνθήκες με τους δύο τρόπους πύρωσης: α) απευθείας πύρωση του ξηραμένου στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h και β) σταδιακή πύρωση του προπυρωμένου στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h υλικού στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h.

**Πίνακας 4.4.7:** Δεδομένα πορώδους των στερεών  $TiO_2$  από τα κολλοειδή συστήματα σε όξινες συνθήκες με τους δύο τρόπους πύρωσης: α) απευθείας πύρωση του ξηραμένου στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h και β) σταδιακή πύρωση του προπυρωμένου στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h υλικού στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h.

δείγμα	$S_{pA_{BET}}$ ( $m^2/g$ )	$V_{Sp}$ ( $cm^3/g$ )	$d_{BJH}$ (nm)	$d_{DFT}$ (nm)
$TiO_2$ pH = 2 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	94.2	0.156	4.61	6.81
$TiO_2$ pH=2 $400\text{ }^\circ\text{C}$ @ $500\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	76.4	0.125	4.4	6.83

Για σκοπούς σύγκρισης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.4.10 οι ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου για τα στερεά τιτανίας με τους πέντε διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης μετά από πύρωση στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  και οι αντίστοιχες κατανομές διαμέτρου πόρων. Όλοι οι ισόθερμοι είναι τύπου IV με βρόχο υστέρησης τύπου H2 (Chowdhury et al., 2016). Οι βρόχοι υστέρησης των ισοθερμών των δειγμάτων από τα αντίστροφα μικύλια είναι οι πιο μικροί και πεπλατυσμένοι καθώς αντιστοιχούν σε στερεά με μικρότερο ειδικό όγκο πόρων. Κυρίαρχη θέση όσον αφορά την ειδική επιφάνεια BET καταλαμβάνουν τα στερεά από τα συνθετικά μονοπάτια χωρίς τη χρήση μήτρας όπως δείχνουν τα πειραματικά δεδομένα (Πίνακας 4.4.8) και η σειρά έχει ως εξής: pH 2 > solvothermal > TrX-100 > TrX-114 > TrX-45. Η σειρά αυτή είναι αναμενόμενη επειδή ακόμη και με την πύρωση τα οργανικά κατάλοιπα από τα αντίστροφα μικύλια που παγιδεύονται στους πόρους του οξειδίου του τιτανίου είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθούν. Επιπλέον, η μέση διάμετρος πόρων για τα στερεά με χρήση μήτρας είναι μικρότερη από εκείνη των υλικών χωρίς τη χρήση μήτρας.





**Σχήμα 4.4.10:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης N<sub>2</sub> και αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων των στερεών TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 500 °C για 2 h, που παράχθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων, των υδατικών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

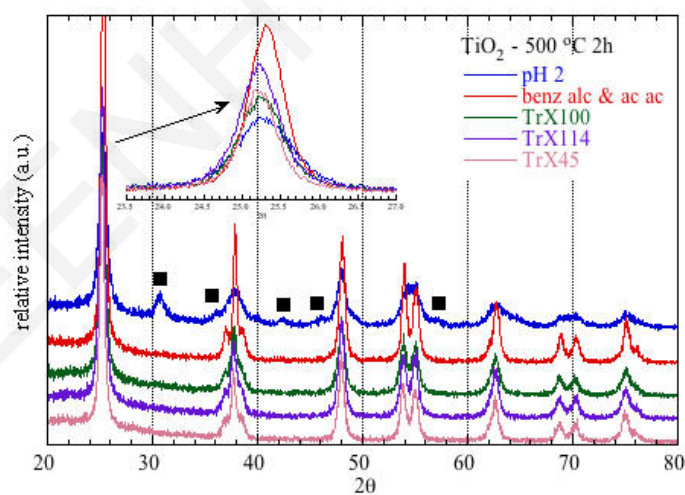
**Πίνακας 4.4.8:** Δεδομένα πορώδους των στερεών TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 500 °C για 2 h που συντέθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων, των υδατικών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

δείγμα	SpA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Sp</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>BJH</sub> (nm)	d <sub>DFT</sub> (nm)
TiO <sub>2</sub> pH = 2 500 °C 2h	94.2	0.156	4.61	6.81
TiO <sub>2</sub> benz alc & ac ac 500 °C 2h	87.9	0.302	10.52	15.9
TiO <sub>2</sub> TrX-100 500 °C 2h	67.5	0.097	3.97	6.36
TiO <sub>2</sub> TrX-114 500 °C 2h	46.1	0.064	3.63	6.24
TiO <sub>2</sub> TrX-45 500 °C 2h	47.2	0.062	3.55	5.93

Αυτό υποδεικνύει ότι η χρήση διαφορετικού μήκους πολικής αλυσίδας τασιενεργών ρυθμίζει με συγκεκριμένο τρόπο το πορώδες και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των παραγομένων στερεών. Σύμφωνα με τα δεδομένα των μετρήσεων XRD το κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος ρυθμίζεται από το είδος του τασιενεργού. Συγκεκριμένα, με μείωση της πολικής αλυσίδας των αντίστροφων μικυλίων μειώνονται η ειδική επιφάνεια, ο ειδικός όγκος και το μέσο άνοιγμα των πόρων. Αντίθετα, τα στερεά που συντίθενται χωρίς τη χρήση μήτρας παρουσιάζουν τυχαία χαρακτηριστικά πορώδους με μεγαλύτερη μέση διάμετρο πόρων. Οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων (Σχήμα 4.4.10) ακολουθούν την ίδια σειρά όσον αφορά τη μείωση του εύρους διαμέτρου πόρων, ύψους των κορυφών και του εμβαδού της επιφάνειας των κατανομών, καθώς επίσης και τη μετατόπιση της διαμέτρου πόρων σε χαμηλότερες τιμές. Η σειρά είναι ως εξής: pH 2 > solvothermal > TrX-100 > TrX-114 > TrX-45.

Τα δεδομένα από τα περιθλασογράμματα ακτίνων X για τα πέντε δείγματα τιτανίας από τα πέντε διαφορετικά συνθετικά μονοπάτια με και χωρίς τη χρήση μήτρας και μετά από

πύρωση στους 500 °C για δύο ώρες (Σχήμα 4.4.11) βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με όσα έχουν προαναφερθεί. Για τα δείγματα που λήφθηκαν από τη διαλυτοθερμική μέθοδο και τα αντίστροφα μικύλια οι κορυφές είναι πιο οξείες, υψηλότερης έντασης και αντιστοιχούν στη δομή του ανατάση (Suprabha et al., 2009). Όμως, για το στερεό από τα κολλοειδή συστήματα σε pH 2 με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης εμφανίζονται περισσότερες κορυφές περίθλασης, που η ένταση τους αυξάνεται σταδιακά και αντιστοιχούν σε κρυσταλλικά επίπεδα του ρουτηλίου (Prasad et al., 2010). Τα μαύρα τετραγωνάκια πάνω από τις κορυφές στις 30.58°, 36.09°, 42.46°, 45.94° και 57.1° αποδίδονται στα επίπεδα (101), (200), (111), (210) και (220), αντίστοιχα. Η ταυτοποίηση των κορυφών σε ψηλές θερμοκρασίες πύρωσης γίνεται με κάποια επιφύλαξη λόγω μετατόπισης των κορυφών με αύξηση της θερμοκρασίας. Οι κορυφές του ρουτηλίου σε θερμοκρασία πύρωσης 700 °C βρίσκονται σε τιμές 2θ: 27.39°, 35.94°, 39.13°, 41.15°, 43.91°, 54.2°, 56.52°, 63.91°, 69.13° και 69.85° και αντιστοιχούν στις εξής έδρες: (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (301) και (112). Εν κατακλείδι, με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης το στερεό του οξειδίου του τιτανίου που προέρχεται από την υδρόλυση και χώνευση διαλύματος ισοπροποξειδίου του τιτανίου σε όξινο υδατικό σύστημα (pH = 2) μετατρέπεται σταδιακά από ανατάση σε ρουτήλιο.



**Σχήμα 4.4.11:** Διαγράμματα XRD των σωματιδίων  $TiO_2$  πυρωμένων στους 500 °C για 2 h που παράχθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων, των υδατικών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

Από τα δεδομένα του Πίνακα 4.4.9 είναι προφανές ότι επέρχεται διαπλάτυνση και μείωση της έντασης της κορυφής και συνεπώς μείωση της κρυσταλλικότητας των σωματιδίων, που ακολουθεί την εξής σειρά: solvothermal > TrX-114 > TrX-45 > TrX-100 > pH 2.

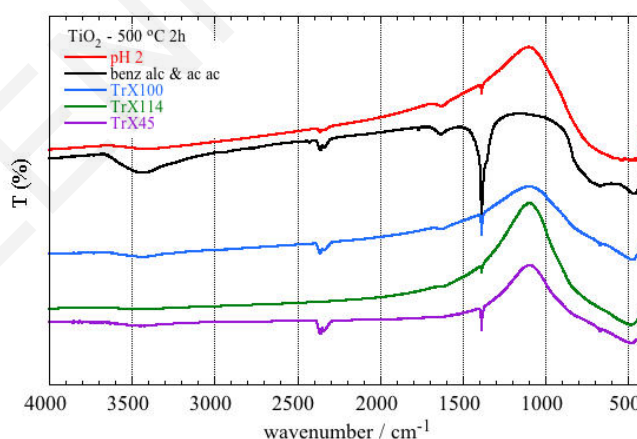


**Πίνακας 4.4.9:** Δεδομένα XRD των στερεών  $TiO_2$  πυρωμένων στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h από τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια, την υδροθερμική μέθοδο και τη διαλυτοθερμική σύνθεση.

δείγμα	$S_p A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$2\theta_{Bragg}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{Bragg}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{XRD}$ (nm)
$TiO_2$ pH = 2 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	94.2	25.32	(101)	3.5151	0.8984	9.47
$TiO_2$ benz alc & ac ac $500\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	87.9	25.34	(101)	3.5115	0.5718	14.88
$TiO_2$ TrX-100 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	67.5	25.28	(101)	3.5202	0.7132	11.93
$TiO_2$ TrX-114 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	46.1	25.25	(101)	3.5239	0.6439	13.22
$TiO_2$ TrX-45 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	47.2	25.25	(101)	3.5243	0.5753	14.79

Όσον αφορά το κρυσταλλικό μέγεθος η σειρά έχει ως εξής: pH 2 < TrX-100 < TrX-114 < TrX-45 < solvothermal. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα προηγούμενα και δείχνουν ότι τα στερεά που προέρχονται από τα κolloειδή συστήματα παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από τα αντίστοιχα που παράγονται από τη διαλυτοθερμική μέθοδο. Τα οξείδια του τιτανίου από το μεγαλύτερο αμφίφιλο Triton X-100 και από τη διαλυτοθερμική μέθοδο χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη θερμική αντοχή και ανθεκτικότητα στη συσσωμάτωση.

Τα φάσματα FTIR των πέντε δειγμάτων  $TiO_2$  που λήφθηκαν από τους πέντε διαφορετικούς τρόπους παρασκευής και μετά από πύρωση στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για δύο ώρες συνοψίζονται στο Σχήμα 4.4.12.



**Σχήμα 4.4.12:** Υπέρυθρα φάσματα FTIR των υλικών  $TiO_2$  πυρωμένων στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων, των υδατικών κolloειδών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

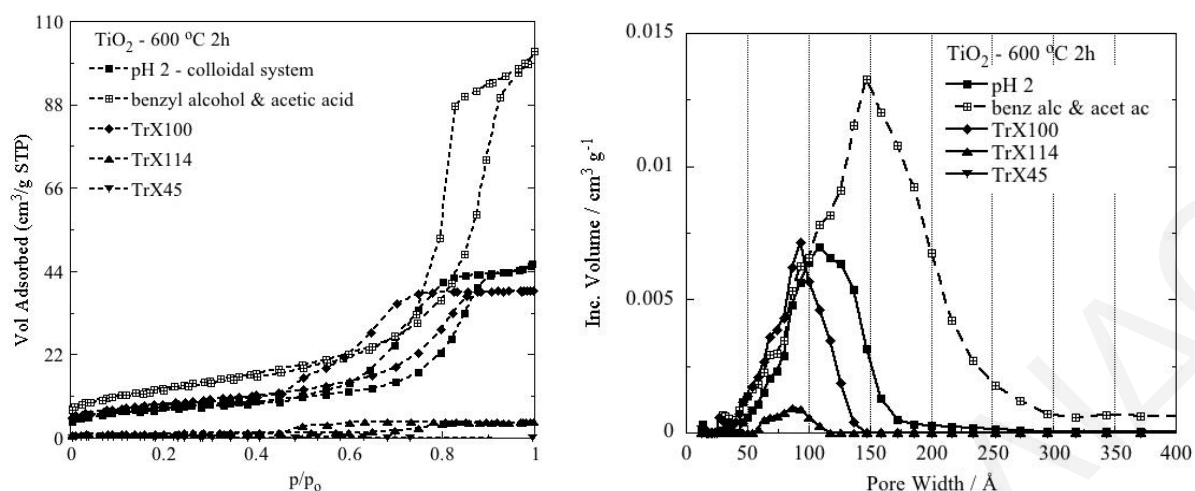
Από τα φάσματα είναι προφανές ότι η ζώνη γύρω στους  $500\text{ cm}^{-1}$  είναι πιο διευρυμένη για τα στερεά από τα αντίστροφα μικρογαλακτώματα σε σχέση με τα στερεά από τα συνθετικά μονοπάτια χωρίς τη χρήση μήτρας. Επιπρόσθετα, εμφανίζονται δύο κορυφές παρόμοιας

έντασης στους  $671\text{ cm}^{-1}$  και  $464\text{ cm}^{-1}$ . Οι κορυφές αυτές είναι ορατές για το δείγμα από τη διαλυτοθερμική μέθοδο ακόμη και στα φάσματα των δειγμάτων που πυρώθηκαν στους  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  και γίνεται πιο εμφανές στα φάσματα των δειγμάτων που πυρώθηκαν στους  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Αντίθετα στα φάσματα των δειγμάτων που λήφθηκαν από τα κολλοειδή συστήματα η σχετική κορυφή γίνεται ορατή μετά από πύρωση στους  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  και για τα στερεά από τα αντίστροφα μικυλία μετά από πύρωση στους  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Από τα προηγούμενα είναι σαφές ότι η μήτρα των αντίστροφων μικυλίων Triton-X ευνοεί και καθορίζει το σχηματισμό συγκεκριμένου κρυσταλλικού πλέγματος οξειδίου του τιτανίου.

Επίσης, με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης μειώνεται η ένταση της κορυφής στους  $1626\text{ cm}^{-1}$  λόγω μείωσης της ποσότητας φυσιοροφημένου νερού στην επιφάνεια και υπο-επιφάνεια των σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  καθώς επίσης και συμπύκνωσης ομάδων Ti-OH προς σχηματισμό δεσμών Ti-O-Ti (Πίνακας 4.4.6). Οι κορυφές στους  $1391\text{ cm}^{-1}$  παραμένουν ως έχουν υποδεικνύοντας ότι τα οργανικά κατάλοιπα καίγονται σε μεγάλο βαθμό ήδη από τους  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Επομένως, οι επιφανειακές οργανικές ομάδες που εγκλωβίστηκαν στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος κατά τη διάρκεια της πύρωσης πιθανόν να είναι ισοπροπυλ-ομάδες ή μόρια οξικού βενζυλεστέρα που έχουν σχηματίσει χημικούς δεσμούς τύπου Ti-O-C-R ή R-C-Ti-O (Song and Pratsinis, 2000; Lee and Zuo, 2004).

#### **4.4.4 Επίδραση της πορείας σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης των $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας - μετρήσεις XRD και FTIR**

Στο Σχήμα 4.4.13 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου που είναι τύπου IV με βρόχο υστέρησης τύπου H2 (Nursam et al., 2016) για τα δείγματα μετά από πύρωση στους  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  για 2 h. Αυτά τα δείγματα της τιτάνιας έχουν παραχθεί από τα κολλοειδή συστήματα σε pH 2, τη διαλυτοθερμική μέθοδο και τη χρήση των τριών διαφορετικών τασιενεργών Triton-X. Από τα δεδομένα είναι φανερό ότι το υλικό από τη διαλυτοθερμική μέθοδο έχει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET ( $45.3\text{ m}^2/\text{g}$ ), ακολουθεί το στερεό από το μεγαλύτερο επιφανειοδραστικό μόριο Triton X-100 ( $31\text{ m}^2/\text{g}$ ), το δείγμα από τα κολλοειδή συστήματα σε όξινο pH ( $27.8\text{ m}^2/\text{g}$ ), μετά ακολουθεί με μεγάλη διαφορά από τα προηγούμενα το στερεό από το ενδιάμεσο Triton X-114 και τελευταίο είναι το στερεό από το μικρότερο αμφίφιλο Triton X-45. Ο βρόχος υστέρησης που σχετίζεται άμεσα με τον ειδικό όγκο πόρων ακολουθεί την εξής σειρά:  $\text{TrX-45} < \text{TrX-114} < \text{TrX-100} < \text{pH 2} < \text{solvothermal}$ .



**Σχήμα 4.4.13:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων των στερεών  $TiO_2$  πυρωμένων στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για  $2\text{ h}$  που συντέθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων, των υδατικών κολλοειδών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής μεθόδου.

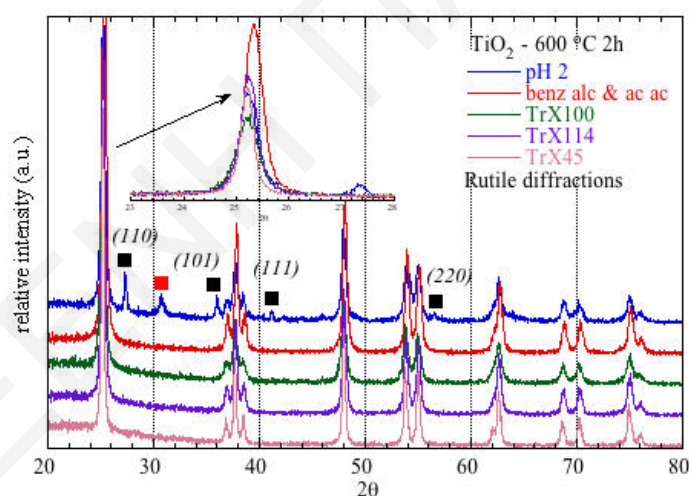
Τα δεδομένα δείχνουν ότι το στερεό από το μεγαλύτερο τασιενεργό έχει τη μικρότερη μέση διάμετρο πόρων, μεγάλο ειδικό όγκο πόρων και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ακόμη και από τα στερεά των κολλοειδών συστημάτων, υποδεικνύοντας ότι το υλικό χαρακτηρίζεται από μεγάλη θερμική σταθερότητα και ανθεκτικότητα στη σύντηξη κατά την πύρωση. Από τα δεδομένα του Πίνακα 4.4.10 και τα γραφήματα για τις κατανομές μεγέθους πόρων στο Σχήμα 4.4.13 είναι σαφές ότι η κατανομή της διαμέτρου των πόρων που αντιστοιχεί στο στερεό από τη διαλυτοθερμική μέθοδο, με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης, γίνεται όλο και πιο στενή με μικρότερο εύρος τιμών διαμέτρου πόρων. Παράλληλα το μέγιστο της κορυφής μετατοπίζεται σε μικρότερες τιμές διαμέτρου πόρων και το εμβαδόν της κατανομής μικραίνει καθώς μειώνεται ο ειδικός όγκος πόρων (Yu et al., 2007).

**Πίνακας 4.4.10:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών  $TiO_2$  πυρωμένων στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για  $2\text{ h}$  που παρασκευάστηκαν μέσω των τριών διαφορετικών τασιενεργών, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε pH 2 και μέσω της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

δείγμα	$S_p A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{Sp}$ ( $cm^3/g$ )	$d_{BJH}$ (nm)	$d_{DFT}$ (nm)
$TiO_2$ pH = 2 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	27.8	0.069	6.58	10.9
$TiO_2$ benz alc & ac ac $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	45.3	0.154	10	14.75
$TiO_2$ TrX-100 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	31	0.06	4.85	9.29
$TiO_2$ TrX-114 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	4.6	0.006	3.31	8.6
$TiO_2$ TrX-45 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	0.7	0.000	2.64	-

Ας σημειωθεί ότι στο εν λόγω στερεό με αύξηση της θερμοκρασίας όχι μόνο δεν αυξάνεται αλλά (έστω και ελάχιστα) μειώνεται ( $16 > 15.9 > 14.75$  nm) η μέση διάμετρος πόρων DFT (Rouquerol et al., 2014). Επίσης η αντίστοιχη κατανομή αντί να διερύνεται γίνεται πιο οξεία. Η δεύτερη μεγαλύτερη κατανομή και με μεγάλη διαφορά από την πρώτη αντιστοιχεί στα στερεά από τα όξινα υδατικά κolloειδή διαλύματα. Η κατανομή αυτή είναι πιο διευρυμένη και το μέγιστο της κορυφής είναι μετατοπισμένο σε μεγαλύτερες τιμές διαμέτρου πόρων. Οι κατανομές ανοίγματος πόρων των δειγμάτων από το μεγαλύτερο τασιενεργό και τη διαλυτοθερμική μέθοδο είναι και οι δύο στενές που αντανακλά τη μεγάλη θερμική αντοχή και τη διατήρηση της κρυσταλλικής δομής της τιτανίας και του μεσοπορώδους συστήματος. Η κατανομή διαμέτρου πόρων για το υλικό από το ενδιάμεσο τασιενεργό είναι διευρυμένη και με πολύ μικρό εμβαδόν υποδεικνύοντας εκτεταμένη κατάρρευση του μεσοπορώδους δικτύου, λόγω περιορισμένης θερμικής σταθερότητας.

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X των στερεών που πυρώθηκαν στους  $600$  °C για δύο ώρες και παράχθηκαν με τους πέντε διαφορετικούς τρόπους συγκεντρώνονται στο Σχήμα 4.4.14.



**Σχήμα 4.4.14:** Περιθλασογράμματα ακτίνων X των δειγμάτων  $TiO_2$  πυρωμένων στους  $600$  °C για 2 h που παρασκευάστηκαν μέσω των τριών διαφορετικών τασιενεργών, των κolloειδών υδατικών συστημάτων σε pH 2 και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

Γενικά, οι κορυφές περίθλασης γίνονται πιο οξείες και μεγαλύτερης έντασης και, ειδικά για τα στερεά από τη διαλυτοθερμική μέθοδο και από τη χρήση των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων, παρουσιάζουν κορυφές που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα της θερμικά μετασταθούς δομής του ανατάση (Cheng et al., 2016). Αντίθετα το γράφημα XRD των στερεών από κolloειδή συστήματα σε όξινες συνθήκες

παρουσιάζει περισσότερες κορυφές που οφείλονται και στην παρουσία ρουτηλίου. Συγκεκριμένα, διακρίνεται καθαρά η θεμελιώδους τάξης κορυφή του ρουτηλίου που αποδίδεται στο κρυσταλλικό επίπεδο (110) (Mahshid et al., 2006) και οι άλλες κορυφές του ρουτηλίου, που εμφανίζονται στις τιμές  $2\theta$  ίσες με  $27.39^\circ$ ,  $35.94^\circ$ ,  $41.16^\circ$  και  $56.52^\circ$  και αντιστοιχούν στις κρυσταλλικές έδρες περίθλασης (110), (101), (111) και (220), αντίστοιχα (Patra et al., 2016). Η κορυφή στα  $2\theta = 30.58^\circ$  η οποία απουσιάζει στα γραφήματα των στερεών μετά από πύρωση στους  $700^\circ\text{C}$ , αποδίδεται στην παρουσία ανατάση. Από τη θεμελιώδους τάξης κορυφή (Πίνακας 4.4.11) είναι σαφές ότι η κορυφή του στερεού από τη διαλυτοθερμική μέθοδο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ένταση, έχει το μεγαλύτερο πλάτος (FWHM) και το μέγιστο της είναι μετατοπισμένο σε μεγαλύτερες τιμές γωνίας  $2\theta$ . Αυτό σχετίζεται με την αυξημένη κρυσταλλικότητα, λόγω υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης κατά τη σύνθεση.

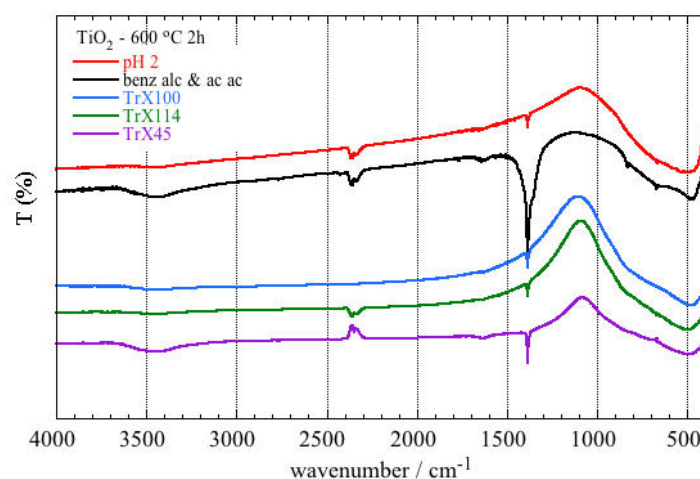
**Πίνακας 4.4.11:** Αποτελέσματα XRD των στερεών  $\text{TiO}_2$  πυρωμένων στους  $600^\circ\text{C}$  για 2 h που παρασκευάστηκαν μέσω των τριών διαφορετικών τασιενεργών, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε pH 2 και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

δείγμα	$\text{SpA}_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$2\theta_{\text{Bragg}}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{\text{Bragg}}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{\text{XRD}}$ (nm)
$\text{TiO}_2$ pH = 2 $600^\circ\text{C}$ 2h	27.8	25.26	(101)	3.5225	0.3908	21.78
$\text{TiO}_2$ benz alc & ac ac $600^\circ\text{C}$ 2h	45.3	25.36	(101)	3.5095	0.4298	19.8
$\text{TiO}_2$ TrX-100 $600^\circ\text{C}$ 2h	31	25.24	(101)	3.5254	0.5142	16.55
$\text{TiO}_2$ TrX-114 $600^\circ\text{C}$ 2h	4.6	25.27	(101)	3.5211	0.3859	22.05
$\text{TiO}_2$ TrX-45 $600^\circ\text{C}$ 2h	0.7	25.24	(101)	3.5262	0.2963	28.72

Δεύτερη κορυφή και με μεγάλη διαφορά όσον αφορά την ένταση είναι εκείνη του δείγματος από το ενδιάμεσο τασιενεργό TrX-114, ακολουθεί το στερεό από το μικρότερο αμφίφιλο, μετά το υλικό από τα κολλοειδή υδατικά συστήματα και τέλος η μικρότερης έντασης και σχετικά διευρυμένη κορυφή αντιστοιχεί στο στερεό από το μεγαλύτερο τασιενεργό (Triton X-100). Το κρυσταλλικό μέγεθος, που υπολογίστηκε με την εξίσωση Debye-Scherrer (Swarpa and Haridas, 2015), αυξάνεται με την εξής σειρά: TrX-100 < solvothermal < pH 2 < TrX-114 < TrX-45. Από τη σειρά είναι σαφές ότι τα στερεά από το μεγαλύτερο αμφίφιλο TrX-100 και ακολούθως από τη διαλυτοθερμική μέθοδο παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα.

Τα φάσματα FTIR των στερεών μετά από πύρωση στους  $600^\circ\text{C}$  για δύο ώρες τοποθετούνται στο Σχήμα 4.4.15.





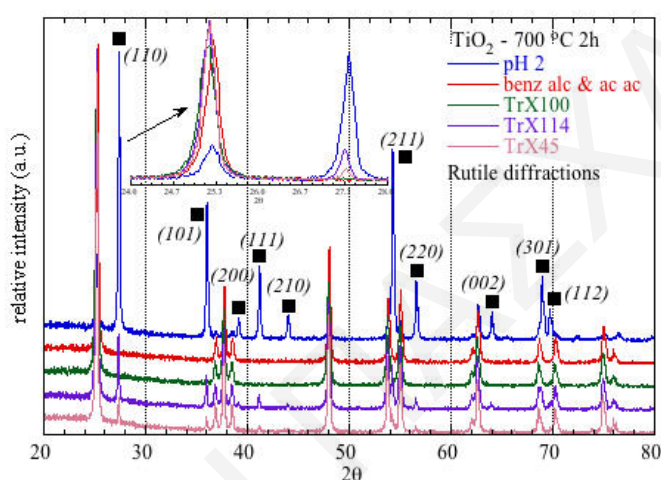
**Σχήμα 4.4.15:** Υπέρυθρα φάσματα FTIR των στερεών  $\text{TiO}_2$  πυρωμένων στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για  $2\text{ h}$  που σχηματίστηκαν μέσω των τριών διαφορετικών αμφιφίλων, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε  $\text{pH } 2$  και της διαλυτοθερμικής διαδικασίας.

Από τα φάσματα είναι σαφές ότι η ζώνη γύρω στους  $500\text{ cm}^{-1}$  διευρύνεται ακόμη πιο πολύ για τα στερεά από τα αντίστροφα μικρογαλακτώματα ενώ στενεύει για τα υλικά από τα συνθετικά μονοπάτια χωρίς τη χρήση μήτρας. Επιπρόσθετα, στους  $671\text{ cm}^{-1}$  διακρίνεται μόνο μία πολύ μικρή κορυφή, ενώ εκείνη στους  $464\text{ cm}^{-1}$  είναι μικρότερης έντασης και πολύ πιο στενή από την αντίστοιχη στη θερμοκρασία πύρωσης των  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Επιπλέον, η κορυφή στους  $1626\text{ cm}^{-1}$  μόλις που διακρίνεται στα φάσματα υποδεικνύοντας περαιτέρω συμπύκνωση των ομάδων  $\text{Ti-OH}$  προς σχηματισμό δεσμών  $\text{Ti-O-Ti}$ . Οι κορυφές στους  $1391\text{ cm}^{-1}$  για τα στερεά χωρίς χρήση μήτρας και για το υλικό από το μικρότερο επιφανειοδραστικό μόριο Triton X-45 διευρύνονται κάπως (Πίνακας 4.4.6), υποδεικνύοντας σταδιακή αλλαγή στον τύπο των χημικών δεσμών  $\text{Ti-O-C-R}$  ή  $\text{R-C-Ti-O}$  ή  $\text{Ti-OH}$  και της διάταξης των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα (Vajedi and Dehghani, 2016).

Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πύρωσης το κρυσταλλικό πλέγμα συρρικνώνεται και αρχίζει ο μετασχηματισμός της θερμικά μετασταθούς δομής του ανατάση στη θερμικά σταθερή κρυσταλλική δομή του ρουτηλίου. Ας σημειωθεί ότι οι κρυσταλλικές δομές αποτελούνται από συνεχόμενα οκτάεδρα  $\text{TiO}_6$  που στην περίπτωση του ανατάση μοιράζονται τέσσερα οξυγόνα ενώ στο ρουτηλίο δύο οπότε γίνεται μετάβαση από τον αριθμό 4 κοινών ατόμων οξυγόνου στον αριθμό 2. Καταληκτικά, η κρυσταλλική δομή των στερεών τιτάνιας σχετίζεται άμεσα με την κορυφή στους  $1391\text{ cm}^{-1}$  και τη ζώνη στους  $500\text{ cm}^{-1}$  (Yu et al., 2003).

#### 4.4.5 Επίδραση της πορείας σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης των 700 °C στα χαρακτηριστικά δομής των δειγμάτων τιτάνιας

Για τη μελέτη και σύγκριση των επιφανειακών χαρακτηριστικών των στερεών μετά από πύρωση στους 700 °C έγιναν μετρήσεις προσρόφησης N<sub>2</sub>, XRD και FTIR. Ας σημειωθεί ότι δεν έγινε κατορθωτή η μέτρηση πορώδους των στερεών μετά από πύρωση στους 700 °C καθώς σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες επέρχεται σχεδόν πλήρης κατάρρευση του μεσοπορώδους δικτύου. Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X των στερεών που παράχθηκαν από τους πέντε διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης συνοψίζονται στο Σχήμα 4.4.16.



**Σχήμα 4.4.16:** Περιθλασιγράμματα ακτίνων X των στερεών TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 700 °C για 2 h που παρασκευάστηκαν μέσω των τριών διαφορετικών επιφανειοδραστικών, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε pH 2 και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

Οι κορυφές περίθλασης γίνονται ακόμη πιο οξείες και μεγαλύτερης έντασης και μόνο εκείνες των στερεών τιτάνιας από τη διαλυτοθερμική μέθοδο και τη χρήση του Triton X-100 αντιστοιχούν αποκλειστικά στα κρυσταλλικά επίπεδα του ανατάση (Niederberger et al., 2002; Cheng et al., 2016). Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς αυτά τα δύο υλικά χαρακτηρίζονται από τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα και ανθεκτικότητα στη σύντηξη. Συγκεκριμένα, το στερεό από το Triton X-100 είναι το πιο σταθερό από όλα και παρουσιάζει το μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος,  $L_{XRD} = 28.72$  nm, (Πίνακας 4.4.12). Οπότε σε αυτά τα υλικά ο μετασχηματισμός του ανατάση σε ρουτίλιο γίνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 700 °C. Το γράφημα XRD των στερεών που παράχθηκαν από κολλοειδή συστήματα σε όξινη συνθήκη παρουσιάζει σε πολύ μεγαλύτερη ένταση τις κορυφές που αποδίδονται στο ρουτίλιο, που σε αυτές τις περιπτώσεις είναι η κυρίαρχη μορφή τιτάνιας (Mahshid et al., 2006). Στο περιθλασόγραμμα εμφανίζονται όλες οι κορυφές ρουτηλίου σε τιμές 2θ: 27.39°, 35.1°, 38.4°, 40.2°, 45.2°, 50.4°, 55.4°, 60.6°, 65.6°, 70.6°, 75.6°, 77.4°, 79.4°, 80.6°, 81.6°, 82.6°, 83.6°, 84.6°, 85.6°, 86.6°, 87.6°, 88.6°, 89.6°, 90.6°, 91.6°, 92.6°, 93.6°, 94.6°, 95.6°, 96.6°, 97.6°, 98.6°, 99.6°, 100.6°, 101.6°, 102.6°, 103.6°, 104.6°, 105.6°, 106.6°, 107.6°, 108.6°, 109.6°, 110.6°, 111.6°, 112.6°, 113.6°, 114.6°, 115.6°, 116.6°, 117.6°, 118.6°, 119.6°, 120.6°, 121.6°, 122.6°, 123.6°, 124.6°, 125.6°, 126.6°, 127.6°, 128.6°, 129.6°, 130.6°, 131.6°, 132.6°, 133.6°, 134.6°, 135.6°, 136.6°, 137.6°, 138.6°, 139.6°, 140.6°, 141.6°, 142.6°, 143.6°, 144.6°, 145.6°, 146.6°, 147.6°, 148.6°, 149.6°, 150.6°, 151.6°, 152.6°, 153.6°, 154.6°, 155.6°, 156.6°, 157.6°, 158.6°, 159.6°, 160.6°, 161.6°, 162.6°, 163.6°, 164.6°, 165.6°, 166.6°, 167.6°, 168.6°, 169.6°, 170.6°, 171.6°, 172.6°, 173.6°, 174.6°, 175.6°, 176.6°, 177.6°, 178.6°, 179.6°, 180.6°, 181.6°, 182.6°, 183.6°, 184.6°, 185.6°, 186.6°, 187.6°, 188.6°, 189.6°, 190.6°, 191.6°, 192.6°, 193.6°, 194.6°, 195.6°, 196.6°, 197.6°, 198.6°, 199.6°, 200.6°, 201.6°, 202.6°, 203.6°, 204.6°, 205.6°, 206.6°, 207.6°, 208.6°, 209.6°, 210.6°, 211.6°, 212.6°, 213.6°, 214.6°, 215.6°, 216.6°, 217.6°, 218.6°, 219.6°, 220.6°, 221.6°, 222.6°, 223.6°, 224.6°, 225.6°, 226.6°, 227.6°, 228.6°, 229.6°, 230.6°, 231.6°, 232.6°, 233.6°, 234.6°, 235.6°, 236.6°, 237.6°, 238.6°, 239.6°, 240.6°, 241.6°, 242.6°, 243.6°, 244.6°, 245.6°, 246.6°, 247.6°, 248.6°, 249.6°, 250.6°, 251.6°, 252.6°, 253.6°, 254.6°, 255.6°, 256.6°, 257.6°, 258.6°, 259.6°, 260.6°, 261.6°, 262.6°, 263.6°, 264.6°, 265.6°, 266.6°, 267.6°, 268.6°, 269.6°, 270.6°, 271.6°, 272.6°, 273.6°, 274.6°, 275.6°, 276.6°, 277.6°, 278.6°, 279.6°, 280.6°, 281.6°, 282.6°, 283.6°, 284.6°, 285.6°, 286.6°, 287.6°, 288.6°, 289.6°, 290.6°, 291.6°, 292.6°, 293.6°, 294.6°, 295.6°, 296.6°, 297.6°, 298.6°, 299.6°, 300.6°, 301.6°, 302.6°, 303.6°, 304.6°, 305.6°, 306.6°, 307.6°, 308.6°, 309.6°, 310.6°, 311.6°, 312.6°, 313.6°, 314.6°, 315.6°, 316.6°, 317.6°, 318.6°, 319.6°, 320.6°, 321.6°, 322.6°, 323.6°, 324.6°, 325.6°, 326.6°, 327.6°, 328.6°, 329.6°, 330.6°, 331.6°, 332.6°, 333.6°, 334.6°, 335.6°, 336.6°, 337.6°, 338.6°, 339.6°, 340.6°, 341.6°, 342.6°, 343.6°, 344.6°, 345.6°, 346.6°, 347.6°, 348.6°, 349.6°, 350.6°, 351.6°, 352.6°, 353.6°, 354.6°, 355.6°, 356.6°, 357.6°, 358.6°, 359.6°, 360.6°, 361.6°, 362.6°, 363.6°, 364.6°, 365.6°, 366.6°, 367.6°, 368.6°, 369.6°, 370.6°, 371.6°, 372.6°, 373.6°, 374.6°, 375.6°, 376.6°, 377.6°, 378.6°, 379.6°, 380.6°, 381.6°, 382.6°, 383.6°, 384.6°, 385.6°, 386.6°, 387.6°, 388.6°, 389.6°, 390.6°, 391.6°, 392.6°, 393.6°, 394.6°, 395.6°, 396.6°, 397.6°, 398.6°, 399.6°, 400.6°, 401.6°, 402.6°, 403.6°, 404.6°, 405.6°, 406.6°, 407.6°, 408.6°, 409.6°, 410.6°, 411.6°, 412.6°, 413.6°, 414.6°, 415.6°, 416.6°, 417.6°, 418.6°, 419.6°, 420.6°, 421.6°, 422.6°, 423.6°, 424.6°, 425.6°, 426.6°, 427.6°, 428.6°, 429.6°, 430.6°, 431.6°, 432.6°, 433.6°, 434.6°, 435.6°, 436.6°, 437.6°, 438.6°, 439.6°, 440.6°, 441.6°, 442.6°, 443.6°, 444.6°, 445.6°, 446.6°, 447.6°, 448.6°, 449.6°, 450.6°, 451.6°, 452.6°, 453.6°, 454.6°, 455.6°, 456.6°, 457.6°, 458.6°, 459.6°, 460.6°, 461.6°, 462.6°, 463.6°, 464.6°, 465.6°, 466.6°, 467.6°, 468.6°, 469.6°, 470.6°, 471.6°, 472.6°, 473.6°, 474.6°, 475.6°, 476.6°, 477.6°, 478.6°, 479.6°, 480.6°, 481.6°, 482.6°, 483.6°, 484.6°, 485.6°, 486.6°, 487.6°, 488.6°, 489.6°, 490.6°, 491.6°, 492.6°, 493.6°, 494.6°, 495.6°, 496.6°, 497.6°, 498.6°, 499.6°, 500.6°, 501.6°, 502.6°, 503.6°, 504.6°, 505.6°, 506.6°, 507.6°, 508.6°, 509.6°, 510.6°, 511.6°, 512.6°, 513.6°, 514.6°, 515.6°, 516.6°, 517.6°, 518.6°, 519.6°, 520.6°, 521.6°, 522.6°, 523.6°, 524.6°, 525.6°, 526.6°, 527.6°, 528.6°, 529.6°, 530.6°, 531.6°, 532.6°, 533.6°, 534.6°, 535.6°, 536.6°, 537.6°, 538.6°, 539.6°, 540.6°, 541.6°, 542.6°, 543.6°, 544.6°, 545.6°, 546.6°, 547.6°, 548.6°, 549.6°, 550.6°, 551.6°, 552.6°, 553.6°, 554.6°, 555.6°, 556.6°, 557.6°, 558.6°, 559.6°, 560.6°, 561.6°, 562.6°, 563.6°, 564.6°, 565.6°, 566.6°, 567.6°, 568.6°, 569.6°, 570.6°, 571.6°, 572.6°, 573.6°, 574.6°, 575.6°, 576.6°, 577.6°, 578.6°, 579.6°, 580.6°, 581.6°, 582.6°, 583.6°, 584.6°, 585.6°, 586.6°, 587.6°, 588.6°, 589.6°, 590.6°, 591.6°, 592.6°, 593.6°, 594.6°, 595.6°, 596.6°, 597.6°, 598.6°, 599.6°, 600.6°, 601.6°, 602.6°, 603.6°, 604.6°, 605.6°, 606.6°, 607.6°, 608.6°, 609.6°, 610.6°, 611.6°, 612.6°, 613.6°, 614.6°, 615.6°, 616.6°, 617.6°, 618.6°, 619.6°, 620.6°, 621.6°, 622.6°, 623.6°, 624.6°, 625.6°, 626.6°, 627.6°, 628.6°, 629.6°, 630.6°, 631.6°, 632.6°, 633.6°, 634.6°, 635.6°, 636.6°, 637.6°, 638.6°, 639.6°, 640.6°, 641.6°, 642.6°, 643.6°, 644.6°, 645.6°, 646.6°, 647.6°, 648.6°, 649.6°, 650.6°, 651.6°, 652.6°, 653.6°, 654.6°, 655.6°, 656.6°, 657.6°, 658.6°, 659.6°, 660.6°, 661.6°, 662.6°, 663.6°, 664.6°, 665.6°, 666.6°, 667.6°, 668.6°, 669.6°, 670.6°, 671.6°, 672.6°, 673.6°, 674.6°, 675.6°, 676.6°, 677.6°, 678.6°, 679.6°, 680.6°, 681.6°, 682.6°, 683.6°, 684.6°, 685.6°, 686.6°, 687.6°, 688.6°, 689.6°, 690.6°, 691.6°, 692.6°, 693.6°, 694.6°, 695.6°, 696.6°, 697.6°, 698.6°, 699.6°, 700.6°, 701.6°, 702.6°, 703.6°, 704.6°, 705.6°, 706.6°, 707.6°, 708.6°, 709.6°, 710.6°, 711.6°, 712.6°, 713.6°, 714.6°, 715.6°, 716.6°, 717.6°, 718.6°, 719.6°, 720.6°, 721.6°, 722.6°, 723.6°, 724.6°, 725.6°, 726.6°, 727.6°, 728.6°, 729.6°, 730.6°, 731.6°, 732.6°, 733.6°, 734.6°, 735.6°, 736.6°, 737.6°, 738.6°, 739.6°, 740.6°, 741.6°, 742.6°, 743.6°, 744.6°, 745.6°, 746.6°, 747.6°, 748.6°, 749.6°, 750.6°, 751.6°, 752.6°, 753.6°, 754.6°, 755.6°, 756.6°, 757.6°, 758.6°, 759.6°, 760.6°, 761.6°, 762.6°, 763.6°, 764.6°, 765.6°, 766.6°, 767.6°, 768.6°, 769.6°, 770.6°, 771.6°, 772.6°, 773.6°, 774.6°, 775.6°, 776.6°, 777.6°, 778.6°, 779.6°, 780.6°, 781.6°, 782.6°, 783.6°, 784.6°, 785.6°, 786.6°, 787.6°, 788.6°, 789.6°, 790.6°, 791.6°, 792.6°, 793.6°, 794.6°, 795.6°, 796.6°, 797.6°, 798.6°, 799.6°, 800.6°, 801.6°, 802.6°, 803.6°, 804.6°, 805.6°, 806.6°, 807.6°, 808.6°, 809.6°, 810.6°, 811.6°, 812.6°, 813.6°, 814.6°, 815.6°, 816.6°, 817.6°, 818.6°, 819.6°, 820.6°, 821.6°, 822.6°, 823.6°, 824.6°, 825.6°, 826.6°, 827.6°, 828.6°, 829.6°, 830.6°, 831.6°, 832.6°, 833.6°, 834.6°, 835.6°, 836.6°, 837.6°, 838.6°, 839.6°, 840.6°, 841.6°, 842.6°, 843.6°, 844.6°, 845.6°, 846.6°, 847.6°, 848.6°, 849.6°, 850.6°, 851.6°, 852.6°, 853.6°, 854.6°, 855.6°, 856.6°, 857.6°, 858.6°, 859.6°, 860.6°, 861.6°, 862.6°, 863.6°, 864.6°, 865.6°, 866.6°, 867.6°, 868.6°, 869.6°, 870.6°, 871.6°, 872.6°, 873.6°, 874.6°, 875.6°, 876.6°, 877.6°, 878.6°, 879.6°, 880.6°, 881.6°, 882.6°, 883.6°, 884.6°, 885.6°, 886.6°, 887.6°, 888.6°, 889.6°, 890.6°, 891.6°, 892.6°, 893.6°, 894.6°, 895.6°, 896.6°, 897.6°, 898.6°, 899.6°, 900.6°, 901.6°, 902.6°, 903.6°, 904.6°, 905.6°, 906.6°, 907.6°, 908.6°, 909.6°, 910.6°, 911.6°, 912.6°, 913.6°, 914.6°, 915.6°, 916.6°, 917.6°, 918.6°, 919.6°, 920.6°, 921.6°, 922.6°, 923.6°, 924.6°, 925.6°, 926.6°, 927.6°, 928.6°, 929.6°, 930.6°, 931.6°, 932.6°, 933.6°, 934.6°, 935.6°, 936.6°, 937.6°, 938.6°, 939.6°, 940.6°, 941.6°, 942.6°, 943.6°, 944.6°, 945.6°, 946.6°, 947.6°, 948.6°, 949.6°, 950.6°, 951.6°, 952.6°, 953.6°, 954.6°, 955.6°, 956.6°, 957.6°, 958.6°, 959.6°, 960.6°, 961.6°, 962.6°, 963.6°, 964.6°, 965.6°, 966.6°, 967.6°, 968.6°, 969.6°, 970.6°, 971.6°, 972.6°, 973.6°, 974.6°, 975.6°, 976.6°, 977.6°, 978.6°, 979.6°, 980.6°, 981.6°, 982.6°, 983.6°, 984.6°, 985.6°, 986.6°, 987.6°, 988.6°, 989.6°, 990.6°, 991.6°, 992.6°, 993.6°, 994.6°, 995.6°, 996.6°, 997.6°, 998.6°, 999.6°, 1000.6°.

36.09°, 39.13°, 41.3°, 43.91°, 54.2°, 56.52°, 64.06°, 68.99° και 69.71° και που αποδίδονται στις κρυσταλλικές έδρες περίθλασης (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (301) και (112), αντίστοιχα (Patra et al., 2016). Οι κορυφές που αντιστοιχούν στη δομή του ανατάση είναι σχετικά πολύ μικρές. Επιπρόσθετα, διαπιστώνεται ότι η κορυφή στην τιμή  $2\theta = 30.58^\circ$  απουσιάζει στα δείγματα μετά από πύρωση στους 700 °C, γεγονός που υποδεικνύει επιπρόσθετα ότι τα στερεά από τα κolloειδή συστήματα συνίστανται κυρίως από ρουτήλιο. Από τη θεμελιώδους τάξης κορυφή της δομής του ανατάση (Σχήμα 4.4.16, Πίνακας 4.4.12), είναι προφανές ότι οι κορυφές των σωματιδίων TiO<sub>2</sub> από τη χρήση του ενδιάμεσου (Triton X-114) και μικρότερου τασιενεργού (Triton X-45) χαρακτηρίζονται από τη μεγαλύτερη ένταση και παρουσιάζουν παρόμοιο πλάτος κορυφής (FWHM) υποδηλώνοντας αυξημένη κρυσταλλικότητα, λόγω της μειωμένης θερμικής σταθερότητας του πρόδρομου υλικού.

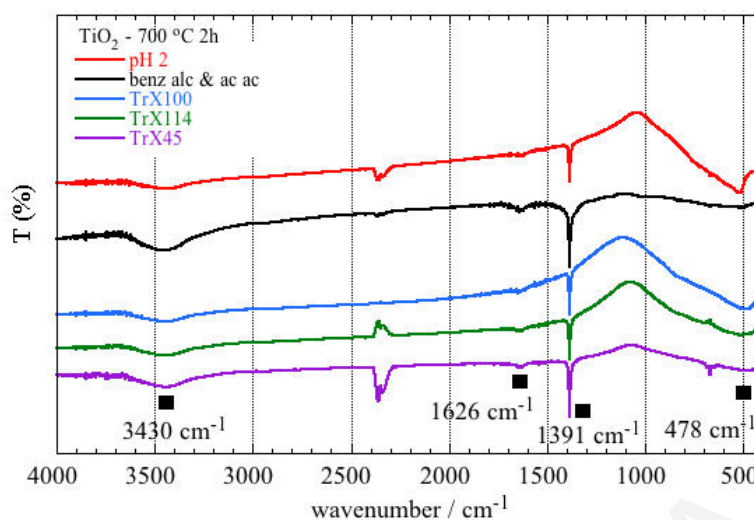
**Πίνακας 4.4.12:** Μετρήσεις XRD των στερεών TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 700 °C για 2 h από τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια, τα κolloειδή όξινα συστήματα και τη διαλυτοθερμική τεχνική.

δείγμα	$2\theta_{\text{Bragg}}$ (°)	επίπεδο	$d_{\text{Bragg}}$ (Å)	FWHM (°)	$L_{\text{XRD}}$ (nm)
TiO <sub>2</sub> pH = 2 700 °C 2h	27.43	(110)	3.249	0.1956	43.7
TiO <sub>2</sub> benz alc & ac ac 700 °C 2h	25.32	(101)	3.5154	0.2406	35.37
TiO <sub>2</sub> TrX-100 700 °C 2h	25.23	(101)	3.5271	0.2963	28.72
TiO <sub>2</sub> TrX-114 700 °C 2h	25.25	(101)	3.5246	0.2423	35.12
TiO <sub>2</sub> TrX-45 700 °C 2h	25.26	(101)	3.523	0.2221	38.31

Δεύτερη κορυφή και με αρκετή διαφορά όσον αφορά την ένταση έρχεται εκείνη του δείγματος από τη διαλυτοθερμική σύνθεση και τέλος το στερεό από το μεγαλύτερο αμφίφιλο. Όσον αφορά τα σωματίδια TiO<sub>2</sub> των κolloειδών συστημάτων παρουσιάζουν ως κορυφή θεμελιώδους τάξης εκείνη της φάσης του ρουτηλίου (110). Τα δείγματα από το ενδιάμεσο και μικρότερο αμφίφιλο εμφανίζουν μία πολύ μικρή αλλά διακριτή κορυφή θεμελιώδους τάξης που αντιστοιχεί στη δομή του ρουτηλίου, υποδεικνύοντας ότι σε αυτή τη θερμοκρασία πύρωσης (700 °C) ξεκινά ο μετασχηματισμός του ανατάση σε ρουτήλιο. Το κρυσταλλικό μέγεθος (Marco et al., 2010; Swapna and Haridas, 2015) των οξειδίων του τιτανίου αυξάνεται με την εξής σειρά: TrX-100 < TrX-114 < solvothermal < TrX-45 < pH 2. Γενικά τα δεδομένα δείχνουν ότι τα στερεά TiO<sub>2</sub> κυρίως από το μεγαλύτερο αμφίφιλο TrX-100 και το ενδιάμεσο τασιενεργό TrX-114, και μετά τα στερεά από τη διαλυτοθερμική μέθοδο παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα.

Στο Σχήμα 4.4.17 δίνονται τα φάσματα FTIR των πυρωμένων στους 700 °C δειγμάτων τιτανίας που παρασκευάστηκαν με τους πέντε διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης.





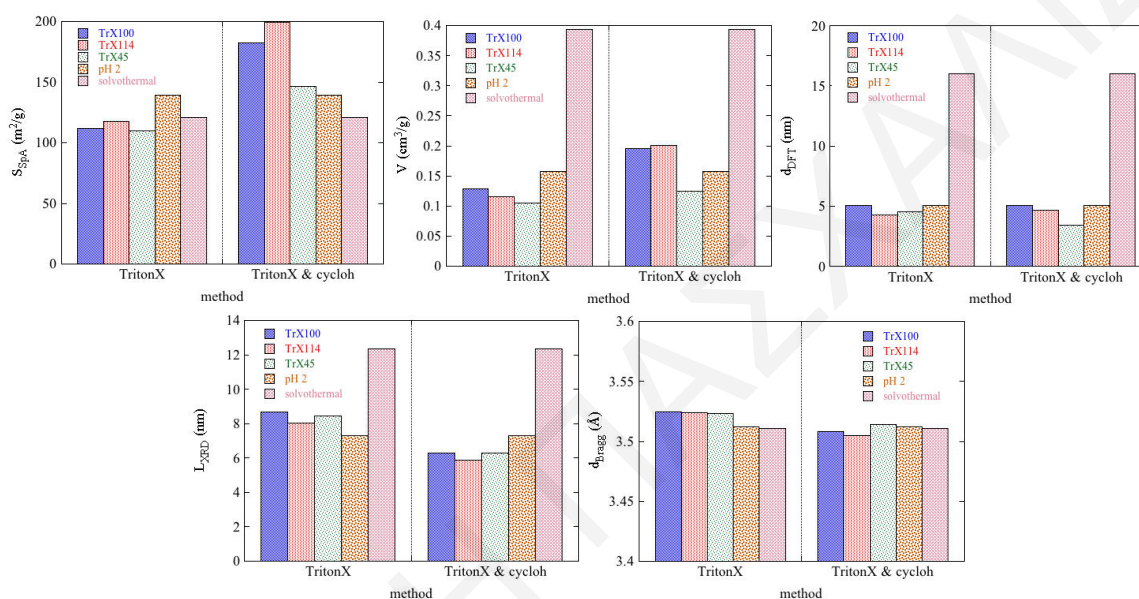
**Σχήμα 4.4.17:** Υπέρυθρα φάσματα των υλικών TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 700 °C για 2 h που παρασκευάστηκαν μέσω της χρήσης μήτρας Triton X, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

Από τα φάσματα (Σχήμα 4.4.17) παρατηρείται ότι η ζώνη γύρω στους 500 cm<sup>-1</sup> διευρύνεται ακόμη πιο πολύ για τα στερεά από τα αντίστροφα μικύλια και τη διαλυτοθερμική μέθοδο σε σχέση με τα σωματίδια από τα κολλοειδή συστήματα. Επιπρόσθετα, οι κορυφές στους 521 cm<sup>-1</sup> και στους 671 cm<sup>-1</sup> στα φάσματα των δειγμάτων από τα κολλοειδή συστήματα σε όξινες συνθήκες και από το μικρότερο αμφίφιλο, Triton X-45 αντίστοιχα, οφείλονται (Πίνακας 4.4.6) στις δονήσεις των δεσμών Ti-O-Ti και Ti-O που είναι χαρακτηριστικές για το ρουτίλιο (Song and Pratsinis, 2000; Farmer, 1974).

Επιπλέον, η κορυφή στους 1626 cm<sup>-1</sup> μικραίνει περισσότερο λόγω περαιτέρω συμπύκνωσης των ομάδων Ti-OH προς σχηματισμό δεσμών Ti-O-Ti. Οι κορυφές στους 1391 cm<sup>-1</sup> για τα στερεά χωρίς χρήση μήτρας και για τα υλικά από το ενδιάμεσο και μικρότερο επιφανειοδραστικό μόριο (Triton X-114 και Triton X-45) διευρύνονται, υποδηλώνοντας τη βαθμιαία αλλαγή του μήκους των ενδο-ατομικών δεσμών (Ti-O-C-R ή R-C-Ti-O ή Ti-OH) και της διάταξης των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα (Vajedi and Dehghani, 2016). Αυτή η βαθμιαία αλλαγή σχετίζεται με τη συρρίκνωση του κρυσταλλικού πλέγματος και το μετασχηματισμό του μετασταθή ανατάση στο θερμικά σταθερότερο ρουτίλιο (Yu et al., 2003).

#### 4.4.6 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων της επίδρασης της πορείας σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών τιτάνιας

Στα Σχήματα 4.4.18 και 4.4.19 συσχετίζονται τα δεδομένα των επιφανειακών χαρακτηριστικών που εξάχθηκαν από τις μετρήσεις του πορώδους και της περίθλασης ακτίνων X με τους πέντε διαφορετικούς τρόπους παρασκευής σωματιδίων τιτάνιας αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης.



**Σχήμα 4.4.18:** Γραφήματα σύγκρισης και σύγκρισης του πορώδους ( $S_{pA}$ ,  $V_{sp}$  και  $d_{DFT}$ ) και των χαρακτηριστικών XRD ( $L_{XRD}$  και  $d_{Bragg}$ ) των στερεών TiO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 400 °C για 2 h που παρασκευάστηκαν μέσω των τριών διαφορετικών τασιενεργών, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων σε pH 2 και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

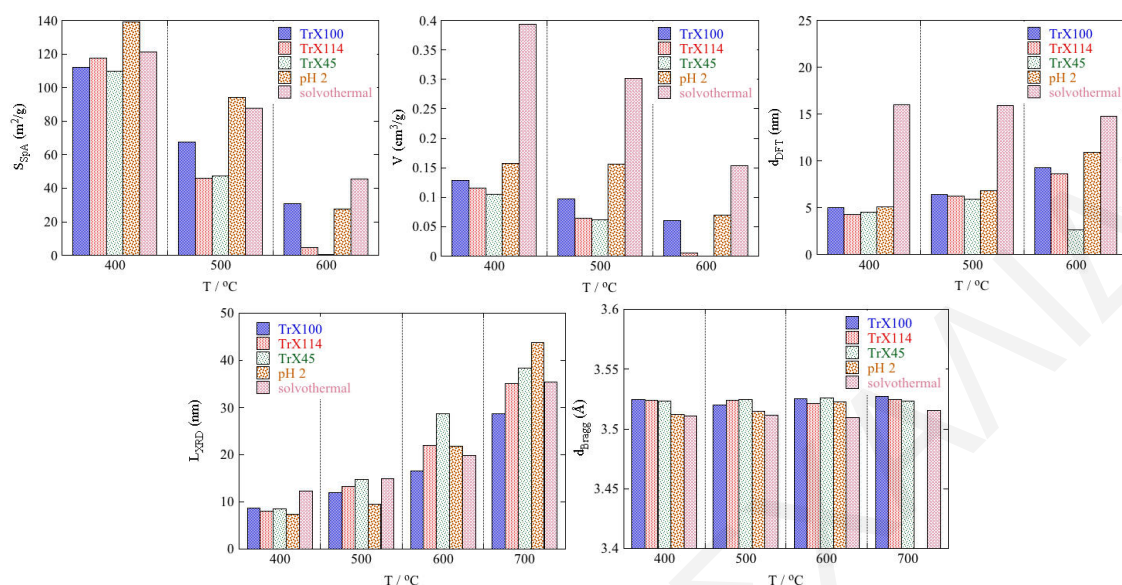
Από τα πιο πάνω διαγράμματα είναι φανερό ότι:

α) η εκχύλιση των πηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο οδηγεί σε σημαντική αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του ειδικού όγκου πόρων και βελτίωση των επιφανειακών χαρακτηριστικών (μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος και μικρότερες ενδο-ατομικές αποστάσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα) των παραγομένων στερεών τιτάνιας από τα αντίστροφα μικύλια σε σημείο που να υπερτερούν των υλικών που παράχθηκαν χωρίς τη χρήση μήτρας.

β) σε όλες τις θερμοκρασίες πύρωσης τα στερεά από τα αντίστροφα μικύλια παρουσιάζουν μικρότερες τιμές ειδικού όγκου και μέσης διαμέτρου πόρων και μεγαλύτερες τιμές ενδο-ατομικών αποστάσεων από τα υλικά που παρασκευάστηκαν χωρίς χρήση μήτρας.

γ) αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης το κρυσταλλικό μέγεθος αυξάνει με πιο αργό ρυθμό στα στερεά από τα αντίστροφα μικύλια από ότι σε εκείνα χωρίς τη χρήση μήτρας.

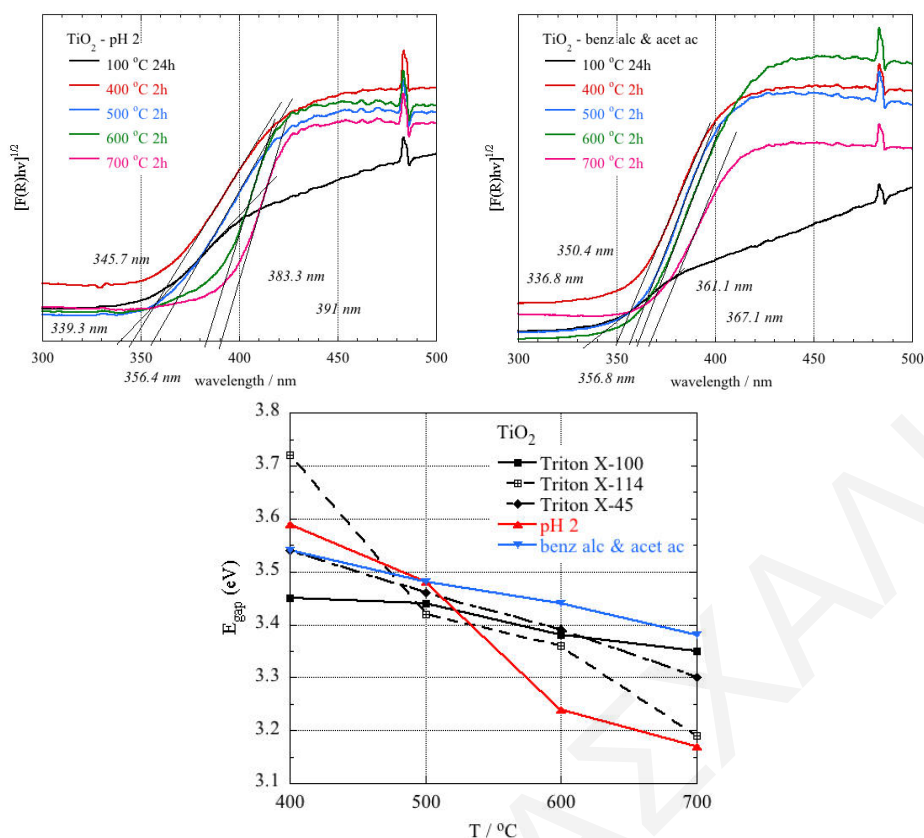
δ) τα στερεά από το μεγαλύτερο τασιενεργό Triton X-100 και τη διαλυτοθερμική μέθοδο χαρακτηρίζονται από τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα και ανθεκτικότητα στη σύντηξη.



**Σχήμα 4.4.19:** Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στο πορώδες ( $S_{spA}$ ,  $V_{sp}$  και  $d_{DFT}$ ) και στα χαρακτηριστικά XRD ( $L_{XRD}$  και  $d_{Bragg}$ ) των δειγμάτων  $TiO_2$  που παράχθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών επιφανειοδραστικών, των κολλοειδών υδατικών συστημάτων και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

#### 4.4.7 Μελέτες DRUV-Vis στερεάς κατάστασης και SEM των δειγμάτων $TiO_2$ χωρίς τη χρήση μήτρας αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης

Τα φάσματα DRUV-Vis στερεάς κατάστασης όλων των υπό μελέτη δειγμάτων  $TiO_2$  χωρίς τη χρήση μήτρας (Σχήμα 4.4.20) αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης λήφθηκαν με στόχο την εύρεση των φασματικών τους αποκρίσεων, τη σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες μετρήσεις DRUV-Vis των στερεών τιτανίας από τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου μεγέθους Triton-X και τον προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος των στερεών (Reli et al., 2015). Η ζώνη του ενεργειακού χάσματος του δείγματος αποτελεί σημαντικό χαρακτηριστικό στην φωτοκατάλυση. Η θεωρητική ελάχιστη ενέργεια του φωτονίου που απαιτείται για να παραχθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής στον φωτοκαταλύτη καθορίζεται από τη ζώνη του ενεργειακού χάσματος. Από το συγκριτικό γράφημα της συσχέτισης του ενεργειακού διάκενου με τη θερμοκρασία πύρωσης όλων των υπό μελέτη δειγμάτων του Σχήματος 4.4.20 είναι σαφές ότι τα εν λόγω αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης, XRD και FTIR.



**Σχήμα 4.4.20:** Φάσματα DRUV-Vis στερεάς κατάστασης και συγκριτικό γράφημα της συσχέτισης του ενεργειακού διάκενου με τη θερμοκρασία πύρωσης όλων των υπό μελέτη δειγμάτων TiO<sub>2</sub> (με και χωρίς τη χρήση μήτρας) αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης.

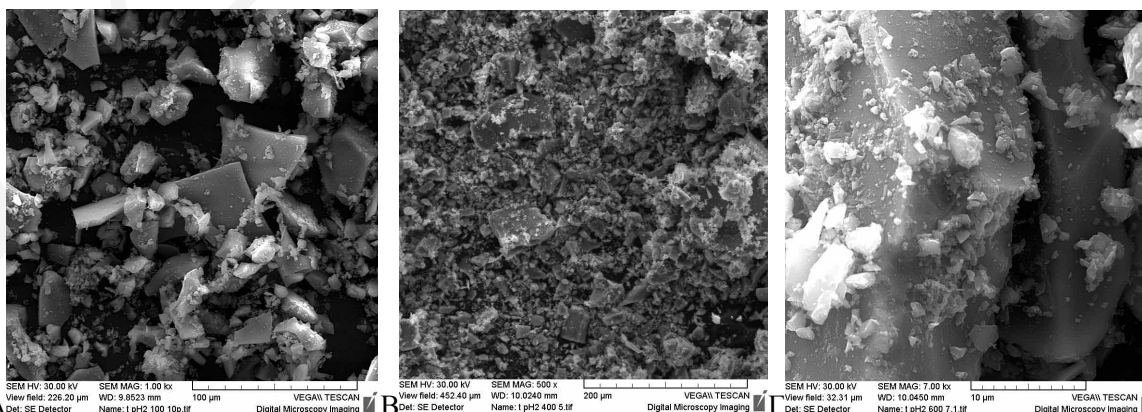
Γενικά τα στερεά τιτάνιας με δομή ανατάση παρουσιάζουν τιμές ενεργειακού χάσματος πάνω από 3.2 eV (3.23-3.6 eV), ενώ τα στερεά με δομή ρουτηλίου δίνουν ενεργειακό χάσμα με χαμηλότερες τιμές (3.02-3.24 eV) (Hanaor and Sorrell, 2011). Σύμφωνα και με τα δεδομένα των Πινάκων 4.2.8.1, 4.2.10.1 και 4.4.13 το μικρότερο σωματιδιακό μέγεθος δίνει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα και είναι χαρακτηριστικό για τα στερεά από το ενδιάμεσο επιφανειοδραστικό TrX-114 και τα κολλοειδή υδατικά συστήματα σε pH 2. Όμως στην περίπτωση του ενδιάμεσου TrX-114 τα δείγματα παρουσιάζουν μεγάλο ενεργειακό χάσμα στους 400 °C και μετά ακολουθεί η σταδιακή πτώση των τιμών, λόγω της σταδιακά αυξανόμενης παρουσίας της φάσης του ρουτηλίου στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Τα υλικά από τη μέθοδο σε υδατική φάση σε pH 2 στους 400 και 500 °C παρουσιάζουν μεγάλο ενεργειακό διάκενο, μεγαλύτερο από εκείνο του καθαρού ρουτηλίου, εξαιτίας της συνύπαρξης των δύο φάσεων ανατάση και ρουτηλίου, κάτι που συμβαίνει και στα στερεά από το μικρότερο αμφίφιλο TrX-45 μετά τους 500 °C. Ενώ στους 600 και 700 °C τα υλικά από τα κολλοειδή συστήματα σε pH 2 προβάλλουν τη μικρότερη τιμή ενεργειακού χάσματος, λόγω του ότι αποτελούνται μόνο από ρουτήλιο.

**Πίνακας 4.4.13:** Δεδομένα DRUV-Vis στερεάς κατάστασης όλων των υπό μελέτη δειγμάτων  $TiO_2$  χωρίς τη χρήση μήτρας (κolloειδή υδατικά συστήματα και διαλυτοθερμική μέθοδος) αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης.

δείγμα	κορυφή $TiO_2$ (nm)	ενεργειακό χάσμα $TiO_2$ (eV)	$L_{XRD}$ (nm)
$TiO_2$ pH = 2 100 °C 24h	339.3	3.66	5.47
$TiO_2$ pH = 2 400 °C 2h	345.7	3.59	7.32
$TiO_2$ pH = 2 500 °C 2h	356.4	3.48	9.47
$TiO_2$ pH = 2 600 °C 2h	383.3	3.24	21.78
$TiO_2$ pH = 2 700 °C 2h	391	3.17	43.7
$TiO_2$ benz alc & ac ac dried	336.8	3.68	10.86
$TiO_2$ benz alc & ac ac 400 °C 2h	350.4	3.54	12.33
$TiO_2$ benz alc & ac ac 500 °C 2h	356.8	3.48	14.88
$TiO_2$ benz alc & ac ac 600 °C 2h	361.1	3.44	19.8
$TiO_2$ benz alc & ac ac 700 °C 2h	367.1	3.38	35.37

Τέλος, στα δύο δείγματα από το μεγαλύτερο επιφανειοδραστικό TtX-100 και τη διαλυτοθερμική μέθοδο αντιστοιχούν καμπύλες με μικρές μεταβολές ενεργειακού διάκενου αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης. Επιπρόσθετα, τα αντίστοιχα διάκενα έχουν τιμές πάνω από 3.2 eV, υποδεικνύοντας ότι ο ανατάσης είναι η κυρίαρχη φάση. Το αξιοσημείωτο είναι ότι τα στερεά από τη διαλυτοθερμική μέθοδο πάνω από τους 500 °C παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα, λόγω της μεγάλης θερμικής ανθεκτικότητας τους. Συνεπώς ο τρόπος σύνθεσης των σωματιδίων τιτανίας είναι καθοριστικός για τη δομή των στερεών (ανατάσης ή και ρουτίλιο) και συνεπώς για το ενεργειακό τους χάσμα και τις οπτικές τους ιδιότητες (Rounajaf et al., 2014).

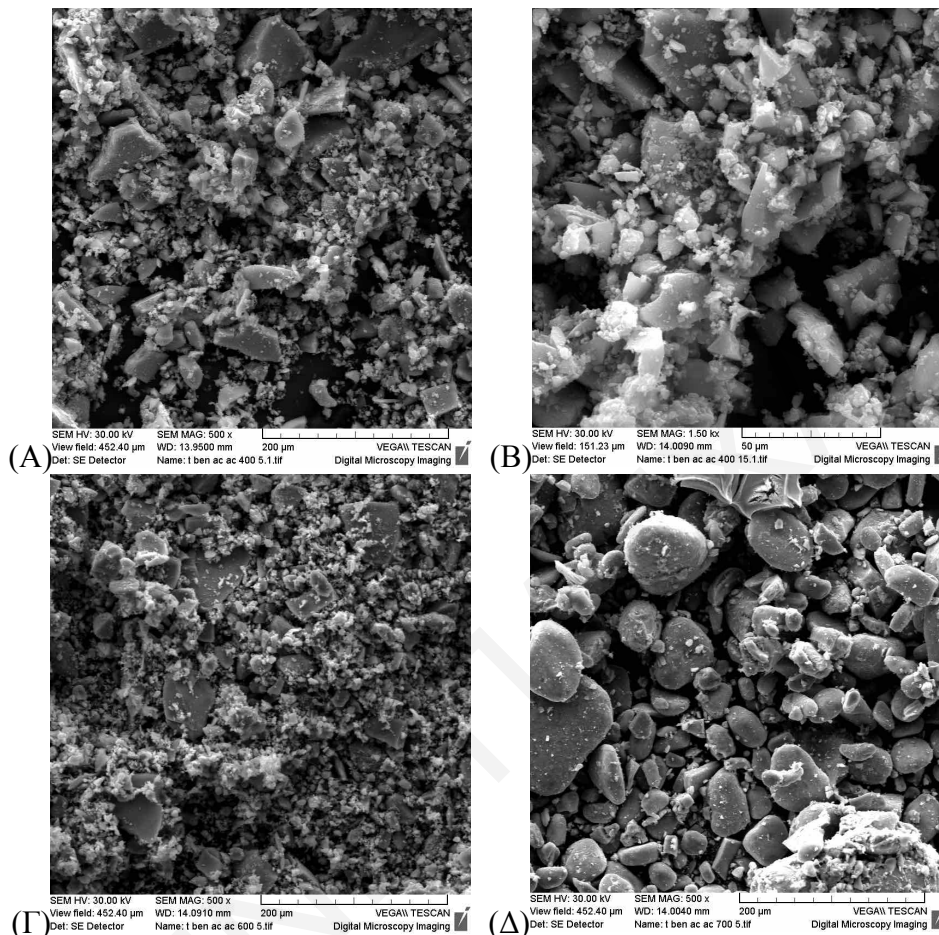
Σύμφωνα με τις φωτογραφίες SEM των Σχημάτων 4.4.21 Α και Γ και 4.4.22 Β και Δ των στερεών τιτανίας από τις μεθόδους χωρίς τη χρήση μήτρας σε υδατική και μη-υδατική φάση, αντίστοιχα, παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν ρωγμές στην επιφάνεια των στερεών και όλα τα δείγματα συνίστανται από θραύσματα ακανόνιστων σχημάτων με λείες επιφάνειες.



**Σχήμα 4.4.21:** Εικόνες SEM για τα στερεά τιτανίας από υδατικά κolloειδή πυρωμένα στους 100 °C για 24 h (A), στους 400 °C (B) και στους 600 °C για 2 h (Γ) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Επιπρόσθετα, τα υλικά από τα δύο συνθετικά μονοπάτια χωρίς τη χρήση μήτρας δεν χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένη μορφολογία ή σχήμα, ούτε από καθαρές φάσεις ανατάση ούτε στη φάση ρουτηλίου.



**Σχήμα 4.4.22:** Φωτογραφίες SEM για τα υλικά  $TiO_2$  από τη διαλυτοθερμική μέθοδο πυρωμένα στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  στις μεγεθύνσεις  $500\times$  (A) και  $1.5\times$  (B), στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (Γ) και στους  $700\text{ }^\circ\text{C}$  για  $2\text{ h}$  (Δ) σε μεγέθυνση των  $500\times$ .

Τα στερεά τιτανίας από τις διαλυτοθερμικές μεθόδους είναι πολύ καλοσχηματισμένα και λεπτόκοκκα, σε μορφή σκόνης και το μέσο μέγεθος των συσσωματωμάτων βάσει των μετρήσεων SEM κυμαίνεται γύρω στα  $48\text{ }\mu\text{m}$  (Σχήματα 4.4.21 B και 4.4.22 A). Η μέση τιμή που χαρακτηρίζει τα σωματίδια  $TiO_2$  από τη χρήση αντίστροφων μικυλίων είναι  $130\text{ }\mu\text{m}$  (Σχήμα 4.2.21.2).

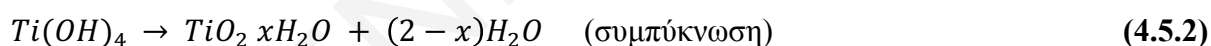
Στην περίπτωση των υδατικών κολλοειδών συστημάτων και σύμφωνα με τις εικόνες SEM, αυξανόμενη της θερμοκρασίας πύρωσης το μέσο μέγεθος των σωματιδίων μεταβάλλεται ως εξής:  $48$ ,  $61$  και  $87\text{ }\mu\text{m}$  για τους  $400$ ,  $600$  και  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , αντίστοιχα. Γεγονός που δείχνει σύντηξη των σωματιδίων με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης και επομένως τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από μειωμένη θερμική σταθερότητα (Mahshid et al., 2006).

Αντιθέτως, το μέσο μέγεθος των συσσωματωμάτων της διαλυτοθερμικής μεθόδου αλλάζει ελάχιστα με αύξηση της θερμοκρασίας και μεταβάλλεται για 400, 600 και 700 °C σε 48, 47 και 56 μm, αντίστοιχα. Συνεπώς, τα στερεά αυτά χαρακτηρίζονται από μεγάλη θερμική σταθερότητα (Marco et al., 2010).

#### 4.5 Μηχανισμός σχηματισμού νανοςωματιδίων TiO<sub>2</sub> σε υδατική φάση χωρίς χρήση μήτρας

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στο μηχανισμό που λαμβάνει χώρα για σχηματισμό των νανοςωματιδίων TiO<sub>2</sub> μέσω της υδρόλυσης ισοπροποξειδίου του τιτανίου (σε ισοπροπανόλη) και χώνευσης (γήρανσης) του κολλοειδούς ιζήματος σε περίσσεια νερού και όξινες συνθήκες (pH 2).

Η παρασκευή των κολλοειδών σωματιδίων TiO<sub>2</sub> μπορεί να λάβει χώρα μέσω της πολυ-υδρόλυσης και της πολυσυμπύκνωσης των αλκοξειδίων του τιτανίου παρουσία νερού. Κατά την αντίδραση τους με το νερό, τα αλκοξείδια του τιτανίου υδρολύονται και ακολούθως πολυμερίζονται για να σχηματίσουν τρισδιάστατο δίκτυο πηκτώματος οξειδίου του τιτανίου (Vorkaric and Matsoukas, 1998). Αυτές οι αντιδράσεις μπορεί να περιγραφούν γενικά με τις Εξισώσεις 4.5.1 και 4.5.2 ως ακολούθως (Mahshid et al., 2006):



Η υδρόλυση στην παρουσία περίσσειας ποσότητας νερού είναι ακαριαία και ολοκληρώνεται εντός δευτερολέπτων. Για περιορισμό της υψηλής δραστηριότητας, τα αλκοξείδια του τιτανίου διαλύονται συνήθως σε αλκοόλη πριν την ανάμειξη με το νερό. Το μέγεθος, η σταθερότητα και η μορφολογία του παραχθέντος λύματος από το τετρα-ισοπροποξειδίο του τιτανίου καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από το μοριακό λόγο νερού προς τιτάνιο ( $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}]$ ). Ο μοριακός αυτός λόγος,  $r$ , για (i) χαμηλές τιμές ( $r \leq 10$ ), οδηγεί σε σχηματισμό σφαιρικών, σχετικά μονοδιάσπαρτων σωματιδίων με διαμέτρους που να κυμαίνονται από 0.5 σε 1 nm και (ii) για ψηλότερες τιμές ( $r > 10$ ) σε κολλοειδή σωματίδια που είναι ασταθή και καταβυθίζονται υπό τη μορφή μεγάλων συσσωματωμάτων. Αυτά τα συσσωματώματα είναι δυνατόν να «χωνευθούν» με χημικές διεργασίες σε σωματίδια με διάμετρο της τάξης 100 nm και κάτω (Look and Zukoski, 1992; Look and Zukoski, 1995; Nagpal et al., 1994). Ο

σηματισμός κolloειδών σωματιδίων τιτάνιας σε μεγάλους μοριακούς λόγους,  $r$ , παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, επειδή κάτω από αυτές τις συνθήκες σχηματίζονται τα μικρού μεγέθους σωματίδια.

Για περιγραφή του ρόλου του μοριακού λόγου ( $r$ ) στο σχηματισμό νανοσωματιδίων τιτάνιας οι Look και Zukoski (1995) πρότειναν έναν μηχανισμό ανάπτυξης όπου η σταθερότητα των κolloειδών σωματιδίων αποδίδεται στον συνδυασμό ηλεκτροστατικών δυνάμεων και δυνάμεων άπωσης μικρής εμβέλειας, η οποία οδηγεί σε σχηματισμό σωματιδίων κατά ζεύγη και με τα οποία ακολούθως μπορούν να συντηγηθούν. Οι απωστικές δυνάμεις αποδίδονται μερικώς και στη στερεοχημική παρεμπόδιση που οφείλεται στις επιφανειακές ισοπροπυλομάδες. Εάν το επιφανειακό δυναμικό των σωματιδίων είναι αρκετά μεγάλο, η κίνηση Brown δεν είναι καθοριστική και παράγεται ίζημα που απαρτίζεται από ομοιόμορφου μεγέθους σωματίδια. Η κolloειδής σταθερότητα και μορφολογία των σωματιδίων της τιτάνιας στο ίζημα περιγράφεται από το μοντέλο του επιφανειακού δυναμικού μικρής εμβέλειας δυνάμεων άπωσης, σύμφωνα με την προσέγγιση Derjaguin για εκθετικά φθίνουσες δυνάμεις ενυδάτωσης μεταξύ επίπεδων επιφανειών (Bogush and Zukoski IV, 1991) σύμφωνα με την Εξίσωση 4.5.3:

$$V_s = \pi S_a l_s a \exp[-\{a/l_s\}(r^* - 2)] \quad (4.5.3)$$

όπου,

$S_a = 1.5 \times 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$  = ονομαστικές αριθμητικές τιμές του δυναμικού επαφής για επίπεδες επιφάνειες,

$l_s = 10^{-9} \text{ m}$  = μήκος παρακμής,

$a$  = σωματίδια ίσης ακτίνας και

$r^* = r/a$  ( $r$ : διάστημα μεταξύ δύο διαδοχικών κέντρων - center-to-center separation).

Για υπολογισμό του δυναμικού ζεύγους προστίθενται οι δυνάμεις van der Waals, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και οι δυνάμεις ενυδάτωσης που αντιστοιχούν στην συνολική ενέργεια αλληλεπιδράσεων (Look et al., 1990) ως  $V_T = V_a + V_e + V_s$ . Σε αυτό το μοντέλο, η αλληλεπίδραση μικρής εμβέλειας δυνάμεων άπωσης (SRR) παίζει σημαντικό ρόλο στη σταθερότητα μικρών κolloειδών σωματιδίων και ευνοεί την ομοιόμορφη ανάπτυξη τους επειδή παράγεται ένα δευτερεύον ελάχιστο δυναμικό στο οποίο παγιδεύονται τα σωματίδια. Όταν το σωματιδιακό επιφανειακό δυναμικό αυξάνεται (με την προσθήκη νιτρικού οξέος - δημιουργία όξινων συνθηκών) οι αλληλεπιδράσεις SRR συνεχίζουν να παρέχουν κolloειδή σταθερότητα για μικρά σωματίδια (Σχήμα 5 - Look and Zukoski, 1995). Όταν τα σωματίδια έχουν αρκετά μεγάλο επιφανειακό δυναμικό, η διάχυση είναι



περιορισμένη, δεν σχηματίζονται παροδικά ζεύγη σωματιδίων και συνεπώς, στο τέλος της αντίδρασης, παρατηρούνται ομοιόμορφα ιζήματα (Look and Zukoski, 1995).

Οι τρεις ακόλουθοι μηχανισμοί είναι καθοριστικοί όσον αφορά την πυκνότητα των σωματιδίων στα αρχικά στάδια της αντίδρασης καθίζησης και για το πόσο η ανάπτυξη μέσω της συσσωμάτωσης αποτελεί το ευνοϊκότερο μονοπάτι. Στον πρώτο μηχανισμό, τα συσσωματώματα μικρών πρωτογενών σωματιδίων (2-10 nm σε διάμετρο) δύναται εύκολα να εξομαλυνθούν με περαιτέρω συσσωμάτωση ή προσκόλληση των καθιζανόντων ειδών τα οποία είναι παρόμοιοι μεγέθους με τα σωματίδια στο συσσωμάτωμα (μορφή νιφάδας) σε αντίθεση με τη βραδύτερη αντίδραση όπου τα συσσωματώματα είναι πολύ μεγαλύτερα από ότι τα καθιζάνοντα σωματίδια. Στο δεύτερο μηχανισμό, ο ρυθμός απώλειας των ειδών της διαλυτής τιτανίας είναι πολύ γρήγορος στα αρχικά στάδια της αντίδρασης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, τα σωματίδια ίσως να αναπτύσσονται γρήγορα μέσω του αρχικού σταδίου του ασταθούς κolloειδούς συστήματος. Ο τρίτος μηχανισμός περιλαμβάνει αναδιευθέτηση εντός των νιφάδων και απαιτεί τον αργό σχηματισμό μη-αντιστρεπτών δεσμών ανάμεσα στα μικρά σωματίδια δίνοντας έτσι το χρόνο στα συσσωματώματα να έρθουν πιο κοντά το ένα με το άλλο μέσω της ανακατάταξης (Look and Zukoski, 1995).

Επιπλέον, το pH του διαλύματος έχει ισχυρή επίδραση στην κατανομή μεγέθους των νανოსωματιδίων  $TiO_2$ . Όταν το pH στο διάλυμα είναι μεγαλύτερο από δύο, τότε σχηματίζεται άσπρο εναιώρημα ακατέργαστων ιζημάτων αμέσως μόλις ξεκινήσει η αντίδραση της υδρόλυσης. Όταν το pH του διαλύματος είναι 2, τότε σχηματίζεται ομοιογενές εναιώρημα λεπτόκοκκων σωματιδίων (Mahshid et al., 2006). Ως γνωστό στη μέθοδο της συγκαταβύθισης το pH παίζει σημαντικό ρόλο κυρίως στο στάδιο της πυρηνογένεσης αφού καθορίζεται ο υπερκορεσμός και έτσι ο ρυθμός σχηματισμού των πυρήνων. Μέσω της Εξίσωσης 4.5.4 υπολογίζεται ο υπερκορεσμός και εκτιμάται ο ρυθμός πυρηνογένεσης (Tsevis et al., 1998; Zhou et al., 2002).

$$S = \frac{[Ti^{4+}][OH^-]^4}{K_{SP}} \quad (4.5.4)$$

όπου,

$S$ : αριθμητική τιμή υπερκορεσμού διαλύματος και

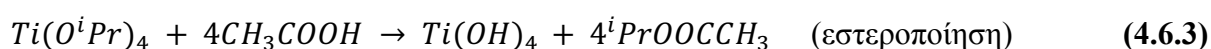
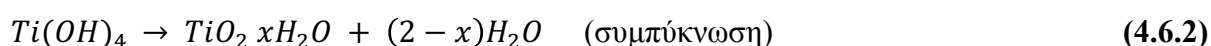
$K_{SP}$ : σταθερά γινόμενου διαλυτότητας.

Στην προκειμένη περίπτωση το pH είναι όξινο ( $pH = 2$ ) οπότε η συγκέντρωση των  $[OH^-]$  είναι πολύ μικρή και επομένως ο υπερκορεσμός είναι πολύ μικρός άρα η πυρηνογένεση γίνεται με πολύ αργό ρυθμό με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μικρός αριθμός σωματιδίων με

μεγάλο μέγεθος κρυσταλλίτη εξαιτίας της ευνοούμενης κρυσταλλικής ανάπτυξης (Oh et al., 2010). Εντούτοις, αυτά τα συσσωματώματα είναι δυνατόν να «χωνευτούν» με χημικό τρόπο προς σχηματισμό σωματιδίων με το μέγεθος να ισούται με 5.47 nm σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις XRD (Πίνακας 4.4.5) και τους προαναφερθέντες μηχανισμούς. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται περίσσεια νερού με συγκεκριμένο μοριακό λόγο ως προς την συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης της τιτάνιας. Κατόπιν θέρμανσης του μίγματος στους 60-70 °C για σχεδόν 18-20 ώρες, ο όγκος του εναιωρήματος μειώνεται στα 50 mL και προκύπτει θολό γαλακτώδες πήκτωμα. Μετά την έκπλυση του πηκτώματος με αιθανόλη και ξήρανσής του στους 100 °C λαμβάνεται λεπτόκοκκη σκόνη ανοικτο-κίτρινου χρώματος.

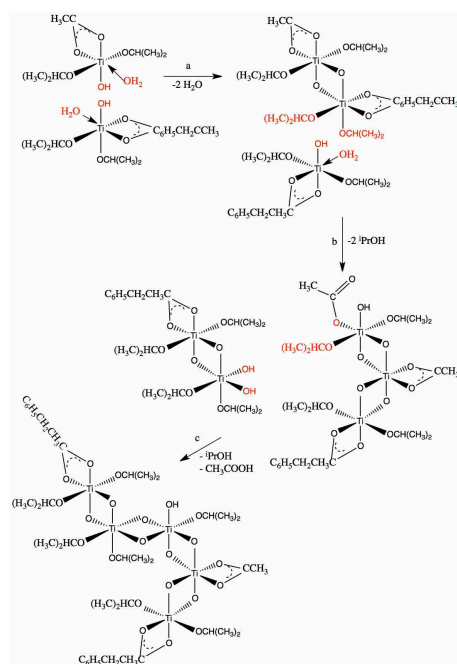
#### 4.6 Μηχανισμός σχηματισμού νανოსωματιδίων $TiO_2$ σε μη-υδατική φάση χωρίς χρήση μήτρας με διαλυτοθερμική μέθοδο

Η σύνθεση του οξειδίου του τιτανίου μέσω μίας διαλυτοθερμικής (solvothermal) διεργασίας έλαβε χώρα σε μη υδατική φάση με τη χρήση βενζυλικής αλκοόλης και ισοπροποξειδίου του τιτανίου με μοριακή αναλογία ίση με τη μονάδα (Walton, 2011; Niederberger et al., 2007). Όμως μετά από μία μέρα θέρμανσης στους 150 °C δεν παράχθηκε κάποιο ίζημα. Ως εκ τούτου, η χρήση παγόμορφου οξικού οξέος (Marco et al., 2010) στη συνθετική διαδικασία (TTIP/acetic acid molar ratio = 1:4) θεωρήθηκε αναγκαία και για επιτάχυνση του ρυθμού της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης. Η χημική τροποποίηση του ισοπροποξειδίου του τιτανίου με παγόμορφο οξικό οξύ (Parra et al., 2008) επισυμβαίνει σε αρχικό στάδιο της διαδικασίας και διαμέσου του σχηματισμού ενός σταθερού συμπλόκου, που θα συζητηθεί πιο κάτω. Αυτή η χημική τροποποίηση απαιτείται για να περιοριστεί η διαθεσιμότητα των ομάδων που δύναται να υδρολυθούν και να συμπυκνωθούν γρήγορα (Parra et al., 2008). Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο αντιδρόν μίγμα περιγράφονται από τις Εξισώσεις 4.6.1, 4.6.2, 4.6.3 και 4.6.4.



Το μέγεθος και το σχήμα των αναπτυσσόμενων σωματιδίων τιτάνιας ελέγχονται από τη δυνατότητα συντονισμού του οξικού οξέος μέσω των καρβοξυλικών υποκαταστατών που προσροφούνται στη σωματιδιακή επιφάνεια των συμπλόκων του οξικού βενζυλεστέρα (Chen and Mao, 2007). Ας σημειωθεί ότι αυτή η μέθοδος παρασκευής δεν απαιτεί το νερό ως διαλύτη, επειδή η αντίδραση της εστεροποίησης μεταξύ της βενζυλικής αλκοόλης και του οξικού οξέος που δεν αντέδρασε ελευθερώνει σταδιακά νερό στο περιβάλλον της αντίδρασης.

Σύμφωνα με αυτή τη συνθετική προσέγγιση, οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση παίζουν ουσιαστικό ρόλο στη βέλτιστη διασπορά των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  ακόμη και μετά το πέρας της συνθετικής πορείας. Αυτές οι οργανικές ουσίες ενεργούν, στην πράξη, ως μαλακή (soft) μήτρα που κρατούν τα νανοσωματίδια καλά-διαχωρισμένα και την ίδια στιγμή είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία μιας μεσοπορώδους δομής κατά την επακόλουθη σύντηξη (Marco et al., 2010). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Marco et al., 2010; Parra et al., 2008; Walton, 2011; Niederberger et al., 2007) προτείνεται ο ακόλουθος τροποποιημένος μηχανισμός της αντίδρασης (Σχήμα 4.6.1) για σχηματισμό νανοκρυσταλλιτών τιτάνιας με δομή ανατάση. Στο αντιδρόν μίγμα (βενζυλικής αλκοόλης:TTIP:ξηρού οξικού οξέος = 1:1:4) ελαχιστοποιείται η ελευθέρωση νερού λόγω των αντιδράσεων της εστεροποίησης/μετεστεροποίησης. Με την ελεγχόμενη παραγωγή μορίων νερού, το πρώτο στάδιο οδηγεί στη συμπύκνωση των πρόδρομων ενώσεων τιτάνιας (TTIP), που περιλαμβάνει το σχηματισμό ζεύγους οκταέδρων που μοιράζονται δύο άτομα οξυγόνου (μία κοινή άκρη - an edge-sharing) όπως δείχνει το στάδιο (a) στο Σχήμα 4.6.1. Κατά τη διάρκεια της αρχικής φάσης, η συμπύκνωση λαμβάνει χώρα διαμέσου της αντίδρασης *olation* εξαιτίας της μεγαλύτερης αστάθειας του νερού σε σχέση με τις ομάδες των  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}^i\text{Pr}$  και των μονοδοντικών ή/και διδοντικών οξικών υποκαταστατών. Η πρόσδεση του τρίτου οκταέδρου που καθορίζει την κρυσταλλική δομή εξαρτάται από το αν τοποθετείται γραμμικά ή σχηματίζει ελίσσόμενη (στρεβλωμένη) αλυσίδα με το διμερές (Jolivet, 1994; Lee and Zuo, 2004). Εντούτοις, υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα το τρίτο προσδεμένο οκτάεδρο να μοιράζεται δύο οξυγόνα (μία άκρη) στη στρεβλωμένη (twisted) αλυσίδα, επειδή αυτή η σχετική τοποθέτηση μεταξύ των δύο αντιδρόντων υποκαταστατών του διμερούς (π.χ.  $-\text{OH}_2$ ,  $-\text{OH}$  ή  $-\text{O}^i\text{Pr}$ ) προσανατολίζει κατάλληλα τη συμπύκνωση και ως εκ τούτου οδηγεί στη δομή ανατάση. Τα στάδια (b) και (c) απεικονίζουν την πιθανή διαδικασία ολιγομερισμού των εμβρυικών πυρήνων που προχωρεί μέσω των αντιδράσεων *oxolation* και *alkoxolation*.



**Σχήμα 4.6.1:** Πιθανό μονοπάτι του μηχανισμού της αντίδρασης που οδηγεί στο σχηματισμό των πυρήνων σε νανομέγεθος τιτανίας στη δομή του ανατάση μέσω των αντιδράσεων *oliation* & *oxolation/alkoxolation*.

Επιπλέον, στα ολιγομερή, το άτομο του τιτανίου γενικά συνδέεται και με τα δύο οξυγόνα που προέρχονται από τους διδοντικούς υποκαταστάτες του οξικού βενζυλεστέρα, που είναι προϊόν εστεροποίησης της βενζυλικής αλκοόλης με το ξηρό οξικό οξύ. Το σύμπλοκο του οξικού βενζυλεστέρα δρα ως μέσο κατεύθυνσης δομής και αποτελεί ακόμη έναν παράγοντα που κατευθύνει τη συμπύκνωση των ολιγομερών προς στη δημιουργία της φάσης του ανατάση.

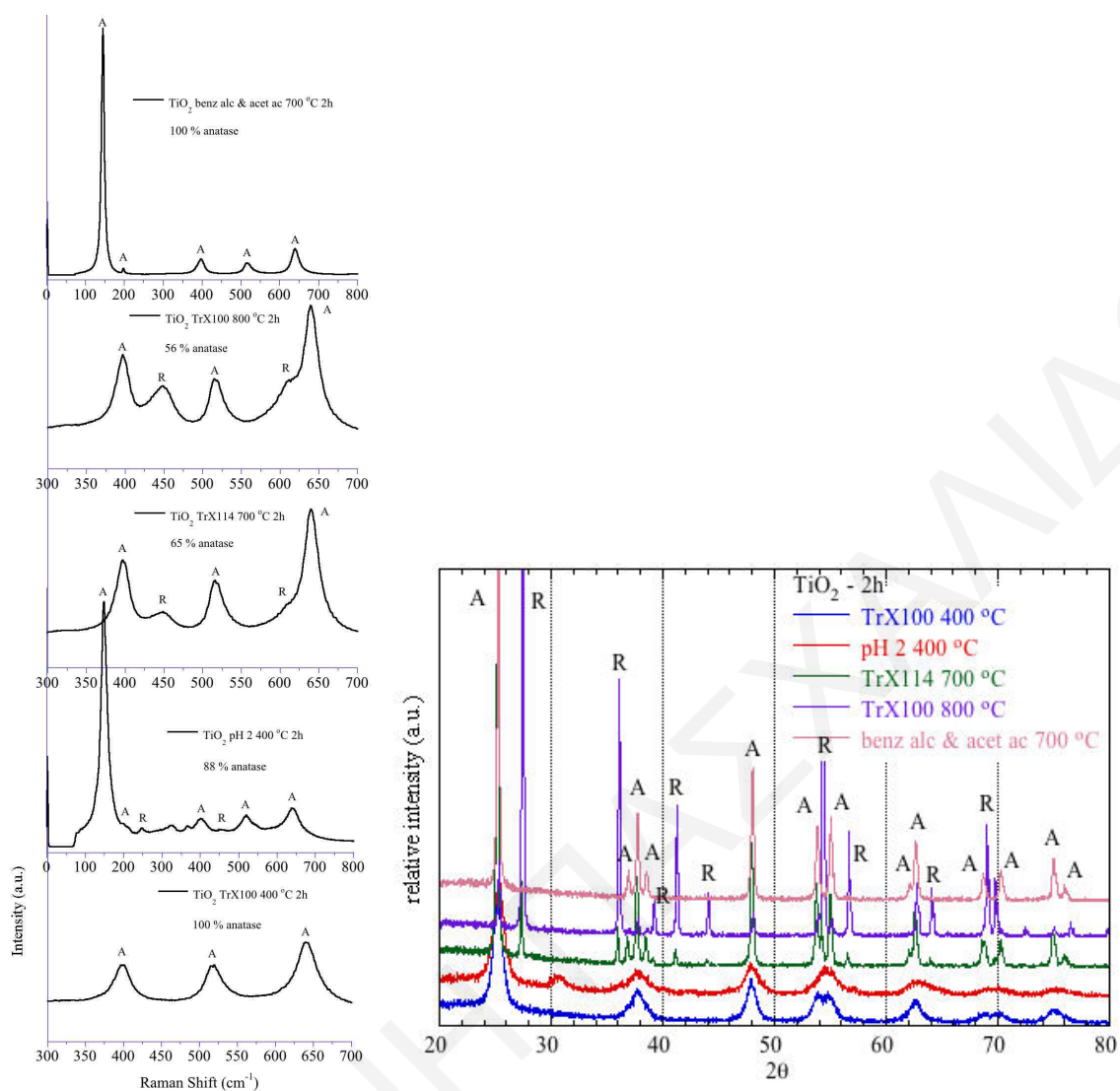
Το κύριο χαρακτηριστικό της χημικής τροποποίησης του  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  με ξηρό οξικό οξύ είναι ότι περιορίζεται στο μέγιστο δυνατό βαθμό η διαθεσιμότητα των ευάλωτων ομάδων που υδρολύονται και συμπυκνώνονται εύκολα μέσω του σχηματισμού των συμπλόκων  $\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)(\text{O}^i\text{Pr})_2$  &  $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)(\text{O}^i\text{Pr})_2$ . Συνεπώς, η χρήση του ξηρού οξικού οξέος ως τροποποιητή (*modifier*) επιτρέπει τον έλεγχο του ρυθμού τόσο του βαθμού συμπύκνωσης όσο και του ολιγομερισμού και κατευθύνει την εκλεκτική κρυστάλλωση της τιτανίας στη φάση του ανατάση. Χωρίς τον έλεγχο του ρυθμού των αντιδράσεων της συμπύκνωσης, λαμβάνεται μία άμορφη μάζα συσσωματωμένων σωματιδίων αμέσως μετά την επαφή με ίχνο νερού. Αυτό σημαίνει ότι με το ξηρό οξικό οξύ ως διδοντικό υποκαταστάτη και κάτω από ήπιες όξινες συνθήκες, οι αντιδράσεις συμπύκνωσης προχωρούν ως ένα σημείο το οποίο οι πυρήνες νανοκρυσταλλιτών δεν αναπτύσσονται περαιτέρω, επειδή δεν ευνοείται περαιτέρω συμπύκνωση των εναπομεινάντων υποκαταστατών μέσω αντιδράσεων *oxolation* ή *alkoxolation* (Parra et al., 2008).

#### 4.7 Μελέτες Raman σε αντιπροσωπευτικά δείγματα τιτάνιας

Οι φωτοκαταλύτες τιτάνιας με μικτές φάσεις ανατάση/ρουτηλίου σε διάφορες αναλογίες παρουσιάζουν ενισχυμένη δραστηριότητα σε σχέση με τα στερεά που συνίστανται μόνο από μία φάση. Αυτό οφείλεται στη συνεργική δραστηριότητα του ρουτηλίου με τον ανατάση (Castrejón-Sánchez et al., 2014). Οι μετρήσεις Raman που πραγματοποιήθηκαν σε αντιπροσωπευτικά δείγματα  $\text{TiO}_2$  από τις μεθόδους με χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton-X μεταβαλλόμενου μεγέθους και από τις δύο συνθέσεις χωρίς χρήση μήτρας σε υδατική και μη φάση επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα XRD και DRUV-Vis των υπό μελέτη στερεών. Τέλος, θα μελετηθεί η επίδραση μικτών φάσεων ανατάση και ρουτηλίου στο ενεργειακό χάσμα, που προσδιορίστηκε με μετρήσεις διάχυτης ανάκλασης.

Η κρυσταλλική δομή ανατάση χαρακτηρίζεται από έξι ενεργούς τρόπους δόνησης Raman: μία ισχυρή κορυφή εμφανίζεται στους  $144 \text{ cm}^{-1}$  ακολουθούμενη από χαμηλής έντασης κορυφές που τοποθετούνται στους  $197, 399, 513, 519$  και  $641 \text{ cm}^{-1}$ . Οι ζώνες απορρόφησης στους  $513$  και  $519 \text{ cm}^{-1}$  αλληλεπικαλύπτονται και εμφανίζονται ως μία ζώνη. Η φάση ρουτηλίου παρουσιάζει τέσσερις ενεργούς τρόπους δόνησης Raman στους  $143, 236, 447$  και  $613 \text{ cm}^{-1}$  (Castrejón-Sánchez et al., 2014). Σύμφωνα με τους Clegg (Clegg et al., 2001) και Castrejón-Sánchez (Castrejón-Sánchez et al., 2014) και των συνεργατών τους, ο προσδιορισμός των ποσοστών των φάσεων ανατάση και ρουτηλίου βασίζεται στην ένταση των κορυφών στους  $399$  και  $447 \text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 4.7.1 προβάλλονται για σκοπούς σύγκρισης τα φάσματα Raman και τα αντίστοιχα περιθλασιγράμματα ακτίνων X στερεών τιτάνιας από όλες τις υπό μελέτη συνθέσεις (με και χωρίς χρήση μήτρας) με διαφορετικό ποσοστό ανατάση σε διάφορες θερμοκρασίες. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 4.7.1 στα στερεά των υδατικών κolloειδών συστημάτων εμφανίζονται κορυφές Raman του ρουτηλίου από τους  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  και η περιεκτικότητα του υπολογίστηκε ότι είναι 12 % στη δομή, κάτι που συμφωνεί με τα δεδομένα από την ανάλυση των αποτελεσμάτων XRD (Κεφάλαιο 4.4.2).



**Σχήμα 4.7.1:** Φάσματα Raman και τα αντίστοιχα περιθλασιγράμματα ακτίνων X δειγμάτων τιτανίας από όλες τις υπό μελέτη συνθέσεις με και χωρίς χρήση μήτρας με διαφορετικό ποσοστό ανατάση σε διάφορες θερμοκρασίες.

Επίσης, με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης αυξάνεται το ποσοστό ρουτηλίου στην κρυσταλλική δομή των δειγμάτων και εμφανίζονται περισσότερες και μεγαλύτερης έντασης κορυφές ρουτηλίου τόσο στα φάσματα Raman όσο και στα περιθλασιγράμματα XRD (Κεφάλαια 4.4.3, 4.4.4 και 4.4.5). Στην περίπτωση των υλικών  $\text{TiO}_2$  με χρήση αντίστροφων μικυλίων TrX-114 και 45 στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  δεν εμφανίζονται κορυφές ρουτηλίου στα περιθλασιγράμματα XRD αλλά με την τεχνική Raman ανιχνεύεται η ύπαρξη μικρού ποσοστού ρουτηλίου και το ποσοστό αυτό μεγαλώνει με μείωση του μεγέθους Triton-X, προφανώς λόγω της μείωσης της θερμικής σταθερότητας (Κεφάλαιο 4.2.3). Τα στερεά TrX-100 στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  και τα στερεά από τη διαλυτοθερμική μέθοδο στους  $700\text{ }^\circ\text{C}$  παρουσιάζουν μόνο τις κορυφές ανατάση τόσο στο XRD όσο και στα φάσματα Raman, υποδεικνύοντας τη

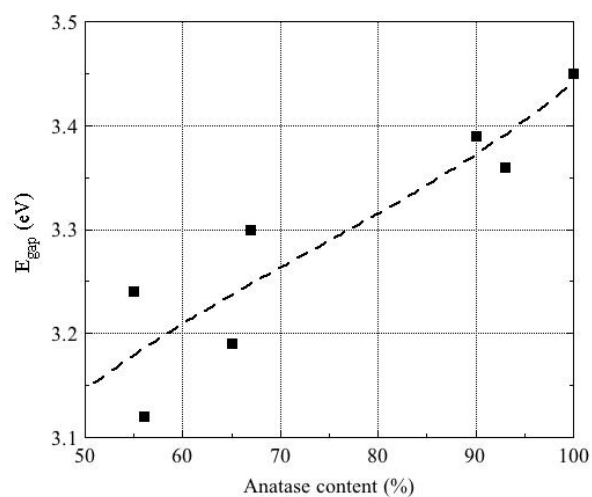
μεγάλη θερμική σταθερότητα που χαρακτηρίζει τα εν λόγω στερεά (Κεφάλαια 4.2.3, 4.2.6 και 4.4.5).

**Πίνακας 4.7.1:** Περιεκτικότητα φάσεων ανατάση και ρουτηλίου όπως προσδιορίστηκε από τα δεδομένα των μετρήσεων Raman, ενεργειακού χάσματος και κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους στερεών TiO<sub>2</sub> από όλες τις υπό μελέτη συνθέσεις με και χωρίς χρήση μήτρας σε διάφορες θερμοκρασίες.

δείγμα	ποσοστό ανατάση (%)	ποσοστό ρουτηλίου (%)	ενεργειακό χάσμα TiO <sub>2</sub> (eV)	L <sub>XRD</sub> (nm)
TiO <sub>2</sub> TrX-100 400 °C 2h	100	0	3.45	8.68
TiO <sub>2</sub> pH = 2 400 °C 2h	88	12	3.59	7.32
TiO <sub>2</sub> pH = 2 500 °C 2h	58	42	3.48	9.47
TiO <sub>2</sub> pH = 2 600 °C 2h	55	45	3.24	21.78
TiO <sub>2</sub> TrX-114 600 °C 2h	93	7	3.36	22.05
TiO <sub>2</sub> TrX-45 600 °C 2h	90	10	3.39	28.72
TiO <sub>2</sub> TrX-100 700 °C 2h	100	0	3.35	28.72
TiO <sub>2</sub> TrX-114 700 °C 2h	65	35	3.19	35.12
TiO <sub>2</sub> TrX-45 700 °C 2h	67	33	3.3	38.31
TiO <sub>2</sub> TrX-100 800 °C 2h	56	44	3.12	50.44
TiO <sub>2</sub> benz alc & acet ac 700 °C 2h	100	0	3.38	35.37

Στους 700 °C το δείγμα από το ενδιάμεσο τασιενεργό TrX-114 απαρτίζεται από μεγαλύτερο ποσοστό ρουτηλίου από εκείνο του μικρότερου TrX-45 όπως φαίνεται από τα φάσματα Raman και τα περιθλασιγράμματα XRD (Σχήμα 4.7.1 και Πίνακας 4.7.1). Τέλος, στο στερεό από το TrX-100 που πυρώθηκε στους 800 °C το ποσοστό ανατάση είναι 56 % σύμφωνα με τα δεδομένα των μετρήσεων Raman ενώ στο αντίστοιχο περιθλασίγραμμα XRD οι κορυφές του ρουτηλίου είναι πολύ μεγαλύτερης έντασης (Σχήμα 4.7.1 και Πίνακας 4.7.1). Αυτό συμβαίνει λόγω του μεγαλύτερου ενεργειακού χάσματος του ανατάση που έχει σαν αποτέλεσμα οι αντίστοιχες κορυφές στο Raman να είναι πιο ενισχυμένες και ως εκ τούτου να υπερεκτιμάται η συγκέντρωση του στα στερεά (Castrejón-Sánchez et al., 2014).

Στο Σχήμα 4.7.2 απεικονίζεται το γράφημα της επίδρασης του ποσοστού ανατάση στο ενεργειακό χάσμα. Παρατηρείται ότι με αύξηση του ποσοστού ανατάση στο κρυσταλλικό πλέγμα των συντιθέμενων στερεών αυξάνεται το ενεργειακό χάσμα με ευθέως ανάλογο τρόπο (ερμηνεία αποτελεσμάτων DRUV-Vis στα Κεφάλαια 4.2.7.1, 4.2.9.1 και 4.4.7). Αυτή η καμπύλη δύναται να θεωρηθεί ως καμπύλη βαθμονόμησης και για ένα δείγμα που είναι γνωστό το ποσοστό ανατάση και έτσι είναι εφικτός ο προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος από το γράφημα (Σχήμα 4.7.2) ή και αντίστροφα.



**Σχήμα 4.7.2:** Γράφημα επίδρασης του ποσοστού ανατάση στο ενεργειακό χάσμα των υπό μελέτη δειγμάτων τιτανίας.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΔΗΜΗΤΡΙΑΣ(IV) - ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

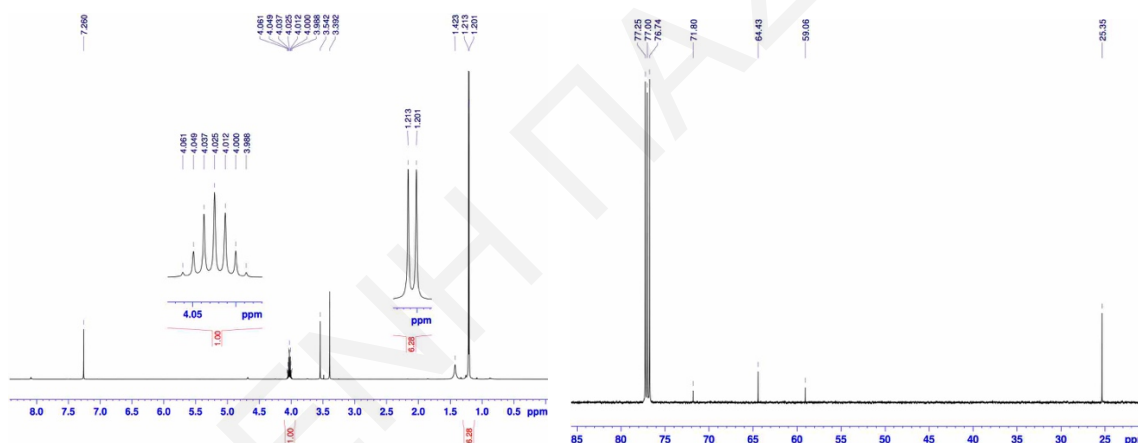
### 5.0 Εισαγωγή

Το οξειδίο του δημητρίου ως ένα από τα πιο δραστικά οξειδία των μετάλλων των σπανίων γαιών προσέλκυσε το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας λόγω της ευρείας γκάμας των εφαρμογών του όπως π.χ. στην κατάλυση, στους αισθητήρες οξυγόνου, στα στερεά κελιά καυσίμων, στους προσροφητές υπεριώδους ακτινοβολίας, στις τεχνολογίες απορρύπανσης κ.ά. Γενικά, λόγω των προαναφερθέντων ιδιαίτερων φυσικοχημικών ιδιοτήτων τα δομικά χαρακτηριστικά της δημήτριας παίζουν σημαντικό ρόλο στις βιομηχανικές εφαρμογές. Πρόσφατα, η δημήτρια απασχόλησε τους επιστήμονες λόγω της μεσοπορώδους δομής και της υψηλής ειδικής επιφάνειας που παρέχουν περισσότερα ενεργά κέντρα (Lotfi and Khorrami, 2016; Ledwa and Keriński, 2017). Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής και κατόπιν συστηματικής μελέτης της σχετικής βιβλιογραφίας (Bumajdad et al., 2009; Masson et al., 2009) έγινε προσπάθεια πρωτότυπης σύνθεσης και μελέτης της τετρασθενούς πρόδρομης ένωσης, τετρα-ισοπροποξειδίου του δημητρίου και της ακόλουθης χρήσης της σε αντίστροφα μικρογαλακτώματα Triton-X διαφορετικού μήκους πολικής τασιενεργής ουράς με απώτερο στόχο την παρασκευή νανოსωματιδίων δημήτριας. Συγκεκριμένα, διεξάγεται συστηματική μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραγόντων στη δομή, υφή και το πορώδες των παρασκευασθέντων στερεών.

Στο Κεφάλαιο 4 μελετήθηκαν εκτενώς τα νανοςωματίδια τιτάνιας που παρασκευάστηκαν με τη χρήση της εμπορικής πρόδρομης ένωσης τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου και των αντίστροφων μικυλίων ως μήτρα. Στο Κεφάλαιο 5 θα μελετηθούν τα στερεά της δημήτριας που παρασκευάστηκαν με τη χρήση  $Ce(O^iPr)_4$  και των αντίστροφων μικυλίων ως μήτρα και θα συγκριθούν με τα αντίστοιχα στερεά της τιτάνιας. Ας σημειωθεί ότι η πρόδρομη ένωση  $Ce(O^iPr)_4$  δεν ήταν εμπορική αλλά συντέθηκε στο εργαστήριο μας. Συγκεκριμένα, στόχοι της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση και μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων οξειδίου του δημητρίου μέσω διαφόρων συνθετικών μονοπατιών. Οι παράμετροι σύνθεσης που μελετήθηκαν είναι: (α) το μήκος ανθρακικής αλυσίδας του μη ιονικού τασιενεργού Triton-X, (β) η επίδραση του pH στο αντιδρών μίγμα, (γ) ο τύπος του συνθετικού μονοπατιού, (δ) θερμοκρασία αντίδρασης, (ε) η θερμοκρασία πύρωσης και (ζ) ο τρόπος πύρωσης, είτε απευθείας από το πήκτωμα, είτε από το ήδη πυρωμένο δείγμα στη θερμοκρασία καύσης της μήτρας.

### 5.1 Χαρακτηρισμός της παρασκευασθείσας πρόδρομης ένωσης $Ce(O^iPr)_4$ ( $^1H$ και $^{13}C$ NMR και ATR-FTIR)

Το τετρα-ισοπροποξειδίο του δημητρίου είναι σχετικά ασταθές ειδικά σε περιβάλλουσα ατμόσφαιρα και είναι σχετικά ακριβό χημικό (Aspinall et al., 2011). Ως εκ τούτου, η μεταλλο-οργανική πρόδρομη ένωση  $Ce(O^iPr)_4$  (Vaartstra et al., 1990) παρασκευάστηκε στο ερευνητικό μας εργαστήριο και για σκοπούς ταυτοποίησης χαρακτηρίστηκε με τις φασματοσκοπίες πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού - NMR (Nuclear Magnetic Resonance) και υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier. Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού παρέχει έναν «χάρτη» του όλου ανθρακικού σκελετού με τα υδρογόνα και τα άτομα άνθρακα στη μεταλλο-οργανική πρόδρομη ένωση  $Ce(O^iPr)_4$  (Σχήμα 5.1.1) ενώ η υπέρυθη φασματοσκοπία δίνει πληροφορίες για τις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στην πρόδρομη ουσία (Σχήμα 5.1.2).



**Σχήμα 5.1.1:** Φάσματα  $^1H$ - (αριστερά) και  $^{13}C$ -NMR (δεξιά) του διαλύματος της παρασκευασθείσας μεταλλο-οργανικής ένωσης ισοπροποξειδίου του δημητρίου(IV).

Το ισοπροποξειδίο του δημητρίου(IV) παρασκευάστηκε από την αντίδραση ισοπροποξειδίου του νατρίου με ξηρό άλας νιτρικού αμμωνιακού δημητρίου(IV). Η αντίδραση είναι ποσοτική καθώς παράγονται ίζημα (νιτρικό νάτριο) και αέριο (αμμωνία) ευνοώντας την παραγωγή του  $Ce(O^iPr)_4$ . Στο φάσμα  $^1H$  NMR (Σχήμα 5.1.1) παρατηρούνται έξι κορυφές εκ των οποίων οι τέσσερις είναι απλές, υπάρχει μία διπλή και μία επταπλή κορυφή. Οι ταυτοποιήσεις αυτών των κορυφών δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 5.1.1 (Fulmer et al., 2010). Η παρουσία των κορυφών NMR της ισοπροπυλ-ομάδας (μία διπλή, 1.201 και 1.213 ppm, και μία επταπλή, 3.988, 4, 4.012, 4.025, 4.037, 4.049 και 4.061 ppm) υποδεικνύει σαφώς την επιτυχή σύνθεση της πρόδρομης ένωσης  $Ce(O^iPr)_4$ .

**Πίνακας 5.1.1:** Πειραματικά δεδομένα NMR  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  (ppm) για το  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$  (Fulmer et al., 2010).

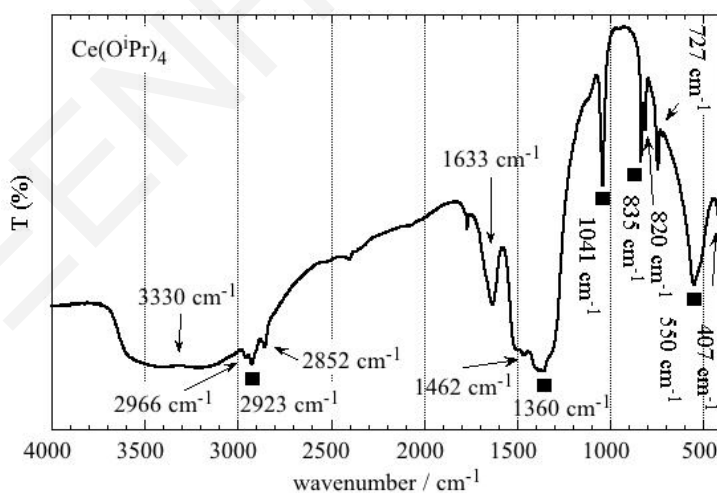
$^1\text{H}$ NMR		$^{13}\text{C}$ NMR	
$\delta$ (ppm)	compound	$\delta$ (ppm)	compound
(1.201 & 1.213) doublet, 24 H	isopropoxide ( $\text{CH}_3$ )	25.35, 8 C	isopropoxide ( $\text{CH}_3$ )
1.423 single	water (OH)	59.06	DME ( $\text{CH}_3$ )
3.392 single	DME ( $\text{CH}_3$ )	64.43, 4 C	isopropoxide (CH)
3.542 single	DME ( $\text{CH}_2$ )	71.8	DME ( $\text{CH}_2$ )
(3.988, 4, 4.012, 4.025, 4.037, 4.049 & 4.061) septet, 4 H	isopropoxide (CH)	(76.74, 77 & 77.25)	solvent ( $\text{CDCl}_3$ ) signals
7.26	solvent ( $\text{CDCl}_3$ ) residual signals		

Η σταθερά σύζευξης της διπλής κορυφής στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  είναι ίση με  $J_{\text{H-H}} = 6.1$  Hz (Vaartstra et al., 1990). Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα της επιστημονικής ομάδας του Gradeff (Gradeff et al., 1986). Επίσης, το γεγονός ότι οι χημικές μετατοπίσεις των κορυφών NMR στο φάσμα του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  διαφέρουν σημαντικά ( $\delta\text{-CH}_3$ : 1.201 ppm και  $\delta\text{-CH}$ : 4.025 ppm) από τις αντίστοιχες της ελεύθερης ισοπροπανόλης, λόγω του ότι τα πρωτόνια της μεθυλ-ομάδας είναι πιο προστατευμένα από τα αντίστοιχα της καθαρής ισοπροπανόλης (Fulmer et al., 2010), υποδεικνύει ότι το άτομο του τετρασθενούς δημητρίου δεσμεύεται χημικά με τέσσερις ισοπροπυλ-ομάδες και χάνει σημαντικό μέρος της ηλεκτραρνητικότητας του. Επιπρόσθετα, στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR παρατηρούνται και κορυφές που αντιστοιχούν στο 1,2-διμεθοξυαιθάνιο καθώς αυτός ο διαλύτης χρησιμοποιήθηκε τόσο στη σύνθεση του ισοπροποξειδίου του νατρίου όσο και του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ . Τέλος, διακρίνεται και μία μικρής έντασης κορυφή στα  $\delta$ : 1.423 ppm που μάλλον αντιστοιχεί στα πρωτόνια του νερού λόγω μερικής υδρόλυσης της μεταλλο-οργανικής ένωσης στην πορεία της σύνθεσης.

Στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (Σχήμα 5.1.1, δεξιά) υπάρχουν πέντε κορυφές, τέσσερις απλές και μία τριπλή που αντιστοιχεί σε σήματα του δευτεριωμένου διαλύτη χλωροφορμίου. Η ταυτοποίηση των κορυφών συνοψίζεται στον Πίνακα 5.1.1 (Fulmer et al., 2010). Οι χημικές μετατοπίσεις στα 59.06  $\delta$  και 71.8  $\delta$  αποδίδονται στις κορυφές  $^{13}\text{C}$  NMR που δίνει ο διαλύτης DME. Η κορυφή που εντοπίζεται στα 25.35  $\delta$  και που οφείλεται στα άτομα άνθρακα των δύο μεθυλ-ομάδων του ισοπροποξειδίου του δημητρίου είναι μετατοπισμένη πιο αριστερά από την αντίστοιχη της καθαρής ισοπροπανόλης (25.14  $\delta$ ) γεγονός που δείχνει ότι αυτά τα άτομα είναι πιο αποπροστατευμένα λόγω του ότι οι ισοπροπυλ-ομάδες είναι συντονισμένες με το

τετρασθενές δημήτριο. Από την άλλη πλευρά το άτομο άνθρακα της ομάδας -CH του ισοπροποξειδίου του δημητρίου(IV) είναι λίγο πιο προστατευμένο από το αντίστοιχο του διαλύτη της ισοπροπανόλης (64.5 δ) λόγω των ηλεκτρονίων από τις τέσσερις ισοπροπυλομάδες που υπάρχουν γύρω του. Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι παρατηρώντας τα φάσματα  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  NMR του Σχήματος 5.1.1 δεν υπάρχει ελεύθερο ισοπροποξείδιο του νατρίου στο διάλυμα (Evans et al., 1989) και ο απλός συντονισμός  $^1\text{H}$  NMR υποδεικνύει ότι η υπό μελέτη δομή δεν είναι άκαμπτη στο διάλυμα (Evans et al., 1989). Σχετικές μελέτες δείχνουν ότι τα αλκοξειδία του δημητρίου(IV) είναι πιο σταθερά σε διάλυμα παρά σε στερεά μορφή (Sen et al., 1992). Άλλες μελέτες NMR με σύμπλοκα αλκοξειδίων του δημητρίου(IV) με λειτουργικές ομάδες που δίνουν ηλεκτρόνια, όπως τα  $[\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$  &  $[\text{Ce}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{HO}^i\text{Pr})_2]$ , δείχνουν ότι τα σύμπλοκα είναι σταθερά σε διάλυμα και σε θερμοκρασία δωματίου και ότι δεν παρατηρούνται αντιδράσεις συμπύκνωσης προς σχηματισμό οξο-γεφυρωμένων πλειάδων ή αντιδράσεις αναγωγής σε Ce(III) των συμπλόκων  $[\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$  και  $[\text{Ce}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{HO}^i\text{Pr})_2]$  (Aspinall et al., 2011).

Το φάσμα υπέρυθρου της πρόδρομης ένωσης τετρα-ισοπροποξειδίου του δημητρίου δίνεται στο Σχήμα 5.1.2. Η ταυτοποίηση των κορυφών με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας (Gradeff et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunks et al., 2005) συνοψίζεται στον Πίνακα 5.1.2.



**Σχήμα 5.1.2:** Υπέρυθρο φάσμα της μεταλλο-οργανικής ένωσης ισοπροποξειδίου του δημητρίου(IV) στο εύρος  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

Συγκεκριμένα, στο εύρος κυματάριθμων  $2966 - 2852 \text{ cm}^{-1}$  (τρεις κορυφές σε ζώνη) συμπεριλαμβάνονται όλες οι υπέρυθρες δονήσεις τάσης του δεσμού -C-H των αλκυλ-ομάδων της ισοπροποξυ-ομάδας. Η μικρή διακριτή κορυφή στους  $1462 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση κάμψης του δεσμού -C-H. Η ευρεία και μεγάλης έντασης διπλή κορυφή στους  $1360 \text{ cm}^{-1}$

οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών  $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$  (gem-dimethyl structure) στην ισοπροποξυ-ομάδα. Τα δεδομένα αυτά συμφωνούν με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα (Lynch et al., 1964; Krunks et al., 2005).

**Πίνακας 5.1.2:** Αποτελέσματα FTIR-ATR της πρόδρομης ένωσης  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  (Gradeff et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunks et al., 2005).

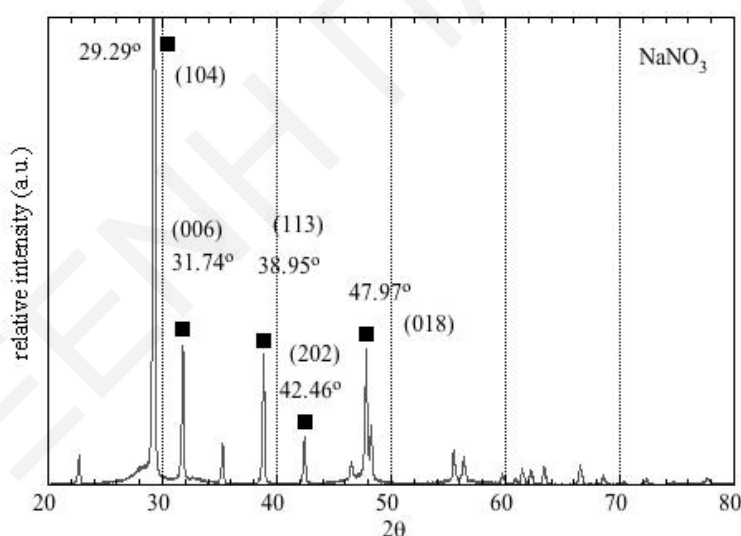
functional group	bibliographical characteristic absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	experimental characteristic absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )
stretching vibration of hydroxyl groups	3500	3330
-C-H elongation vibration	2968	2966
anti-symmetric stretching vibration of -C-H	2930	2923
symmetric stretching vibration of -C-H	2868	2852
bending vibration of -OH <sup>-</sup>	1600	1633
bending vibration of -C-H	1480	1462
$\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ stretching modes of the isopropoxy group	1350	1360
stretching conjugated vibration of -C- O	1050	1041
C-C stretching vibration within the isopropoxy group	< 1000	835
skeletal vibration of the isopropoxy group	841	820
symmetrical skeletal vibration of the isopropoxy group	785	727
skeletal vibration of the isopropoxy group	566	550
stretching vibration of Ce-OR	406	407

Η οξεία κορυφή που βρίσκεται στους  $1041 \text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στη συζευγμένη δόνηση τάσης του δεσμού -C-O καθώς το οξυγόνο σχηματίζει ομοιοπολικό δεσμό με το μέταλλο του δημητρίου και είναι μετατοπισμένος σε μικρότερους κυματάριθμους από ότι ο αντίστοιχος δεσμός στις ελεύθερες αλκοόλες (Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983). Επίσης, ο δεσμός -C-O στο μεθοξείδιο του νατρίου εμφανίζεται ως διπλή κορυφή στους  $1070$  και  $1088 \text{ cm}^{-1}$ , το οποίο διαφέρει σημαντικά από το δεσμό -C-O στη μεθανόλη που τοποθετείται στους  $1032 \text{ cm}^{-1}$  (Chandran et al., 2006). Παρόμοιες μετατοπίσεις παρατηρούνται στο δεσμό -C-O του αιθοξειδίου του νατρίου και στο αλειφατικό προποξείδιο του νατρίου από τους αντίστοιχους δεσμούς -C-O των αλκοολών και οφείλονται στην ενίσχυση του δεσμού -C-O στα αλκοξείδια και συνεπώς υπάρχει μπλε μετατόπιση της κορυφής -C-O του αλκοξειδίου στο φάσμα (Chandran et al., 2006). Η μεγάλης έντασης κορυφή στους  $835 \text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με τη δόνηση τάσης του δεσμού C-C στο σύμπλοκο του ισοπροποξειδίου του δημητρίου(IV) (Lynch

et al., 1964). Η περιοχή από τους  $820\text{ cm}^{-1}$  ως τους  $550\text{ cm}^{-1}$ , που αποτελεί το «δακτυλικό αποτύπωμα» του συμπλόκου, έχει άμεση σχέση με τη συμμετρική σκελετική δόνηση της ισοπροποξυ-ομάδας που είναι συνδεδεμένη με το μεταλλικό κέντρο (Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunk et al., 2005). Η κορυφή στους  $407\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OR (Vaartstra et al., 1990) και βρίσκεται μετατοπισμένη σε μικρούς κυματάριθμους επειδή το δημήτριο είναι ένα σχετικά βαρύ μέταλλο.

### 5.1.1 Μελέτη του παραπροϊόντος και ιζήματος $\text{NaNO}_3$ (XRD και FTIR)

Με την ανάμιξη των αντιδρώντων του ισοπροποξειδίου του νατρίου και του ξηρού αμμωνιακού νιτρικού δημητρίου(IV) προέκυψαν τρία προϊόντα στη σφαιρική φιάλη: α) το σκούρο πορτοκαλί διάλυμα του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , β) λευκό ίζημα κρυσταλλικού άλατος νιτρικού νατρίου και γ) αέρια αμμωνία. Με στόχο την ταυτοποίηση του ιζήματος έγινε φυσικοχημικός χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων X και φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Στο Σχήμα 5.1.3 βρίσκεται το περιθλασόγραμμα του άλατος στο εύρος  $2\theta$ :  $(20-80)^\circ$ .

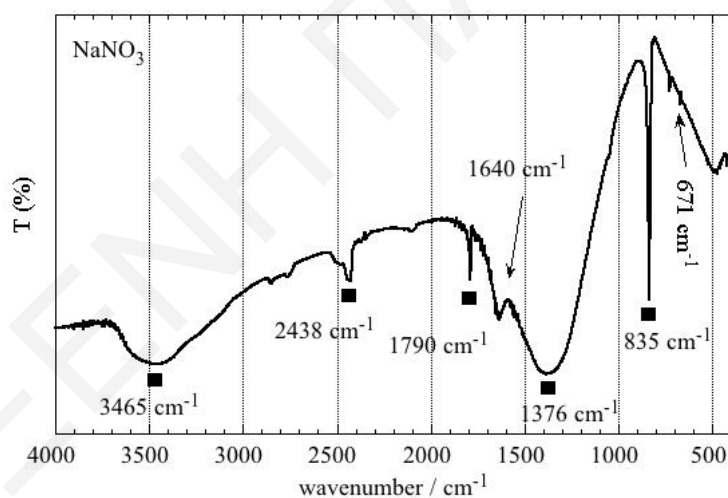


**Σχήμα 5.1.3:** Περιθλασόγραμμα του άλατος  $\text{NaNO}_3$ .

Από το γράφημα XRD διαπιστώνεται ότι είναι πανομοιότυπο με αντίστοιχα βιβλιογραφικά περιθλασογράμματα (Li et al., 2016). Όλες οι κορυφές περίθλασης αντιστοιχούν ακριβώς στα επίπεδα περίθλασης της κρυσταλλικής τριγωνικής και ρομβο-εδρικής δομής του νιτρικού νατρίου (R-3c, ICSD, No. 014185). Η υψηλότερης έντασης κορυφή που τοποθετείται στις  $29.29^\circ$  ( $2\theta$ ) αντανακλά το επίπεδο περίθλασης (104) και αποτελεί τη θεμελιώδους τάξης κορυφή της δομής του  $\text{NaNO}_3$ . Οι άλλες δυνατές κορυφές περίθλασης βρίσκονται στις τιμές

2θ: 31.74°, 38.95°, 42.46° και 47.97° και αντιστοιχούν στα επίπεδα περίθλασης (006), (113), (202) και (018) (Li et al., 2016). Το πλήρες εύρος στο μισό ύψος (FWHM - full width at half maximum) της θεμελιώδους τάξης κορυφής του επιπέδου περίθλασης (104) δείχνει ότι πρόκειται για πολύ κρυσταλλικό άλας. Συγκεκριμένα, με βάση τις αναλύσεις XRD η ενδοατομική απόσταση μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων,  $d_{\text{Bragg}}$ , προσδιορίστηκε ίση με 3.0463 Å, το FWHM = 0.1811° και το κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος, με βάση την εξίσωση Scherrer (Zhang et al., 2017), ίσο με  $L_{\text{XRD}} = 47.39$  nm.

Το υπέρυθρο φάσμα του άλατος που λήφθηκε μετά από ξήρανση του ιζήματος φαίνεται στο Σχήμα 5.1.4. Ας σημειωθεί ότι το φάσμα είναι πανομοιότυπο με αντίστοιχα βιβλιογραφικά φάσματα (Miller and Wilkins, 1952; Li et al., 2016). Η ταυτοποίηση όλων των κορυφών και ζωνών απορρόφησης συνοψίζεται στον Πίνακα 5.1.3 (Soren et al., 2015; Miller and Wilkins, 1952; Irish and Davis, 1968; Fournier et al., 2016; Li et al., 2016; Singh et al., 2017; Hernández-Paredes et al., 2008; Vijayakumar et al., 2008; Socrates, 2004). Συγκεκριμένα, η ευρεία κορυφή στους 2438  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού N-O της νιτρικής ομάδας (Irish and Davis, 1968; Li et al., 2016).



**Σχήμα 5.1.4:** Φάσμα FTIR του ξηραμένου λευκού ιζήματος νιτρικού νατρίου.

Τα ανόργανα νιτρικά ανιόντα παρουσιάζουν μία ή δύο ασθενείς υπέρυθρες ζώνες απορρόφησης στην περιοχή 1734 - 1790  $\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες συσχετίζονται με το συνδυασμένο τρόπο συμμετρικής τάσης και εκτός επιπέδου παραμορφωμένης δόνησης τάσης του δεσμού N-O (Vijayakumar et al., 2008). Η ευρεία και υψηλής έντασης ζώνη απορρόφησης στους 1376  $\text{cm}^{-1}$  είναι αποτέλεσμα της ασύμμετρης δόνησης τάσης του δεσμού N-O της νιτρικής ομάδας (Fournier et al., 2016; Singh et al., 2017; Hernández-Paredes et al., 2008). Τόσο η συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού N-O όσο και η εκτός επιπέδου παραμορφωμένη δόνηση τάσης του

δεσμού N=O (Singh et al., 2017) συνεισφέρουν στην ένταση της οξείας κορυφής στους  $835\text{ cm}^{-1}$ . Η μικρή και διακριτή κορυφή στους  $671\text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με την εντός επιπέδου παραμορφωμένη δόνηση τάσης του δεσμού N=O στο νιτρικό ανιόν (Vijayakumar et al., 2008). Τέλος, οι δύο μικρές έντασης ζώνες απορρόφησης γύρω στους  $3465\text{ cm}^{-1}$  και  $1640\text{ cm}^{-1}$  του υπέρυθρου φάσματος σχετίζονται με τη δόνηση τάσης και κάμψης των υδροξυλομάδων (Soren et al., 2015) λόγω της απορρόφησης νερού από το πολύ υγροσκοπικό άλας του  $\text{NaNO}_3$ .

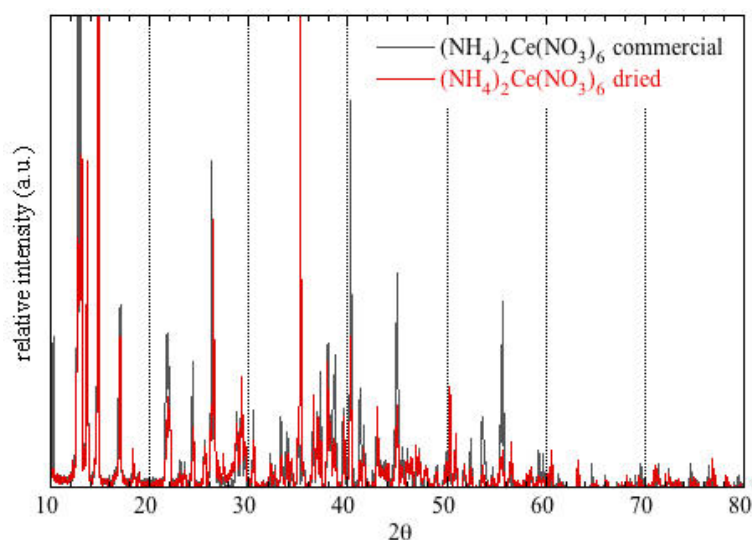
**Πίνακας 5.1.3:** Αποτελέσματα FTIR του ιζήματος  $\text{NaNO}_3$  (Soren et al., 2015; Miller and Wilkins, 1952; Irish and Davis, 1968; Fournier et al., 2016; Li et al., 2016; Singh et al., 2017; Hernández-Paredes et al., 2008; Vijayakumar et al., 2008; Socrates, 2004).

functional group	bibliographical characteristic absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	experimental characteristic absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )
stretching vibration of hydroxyl groups of $\text{H}_2\text{O}$	3427	3465
N-O stretching vibration	2428	2438
combination of N-O symmetric stretching vibration and out of plane stretching deformation	1790, 1768	1790
bending vibration of $-\text{OH}^-$ of $\text{H}_2\text{O}$	1627	1640
N-O asymmetric stretching vibration	1358	1376
N-O symmetric stretching vibration, N=O out of plane stretching deformation	836	835
N=O in - plane stretching deformation	676	671

### 5.1.2 Εξέταση του πρόδρομου άλατος $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (XRD και FTIR)

Η επιτυχής σύνθεση της πρόδρομης ένωσης του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  προϋποθέτει καλή ξήρανση του πρόδρομου ανόργανου άλατος νιτρικού αμμωνιακού δημητρίου(IV), έτσι διεξήχθησαν μετρήσεις XRD και FTIR για φυσικοχημικό χαρακτηρισμό του  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  πριν και μετά την ξήρανση του σε φούρνο υπό κενό στους  $130\text{ }^\circ\text{C}$  για 72 ώρες. Τα περιθλασογράμματα του άλατος  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  πριν και μετά την ξήρανση παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1.5.





**Σχήμα 5.1.5:** Γραφήματα XRD του κρυσταλλικού άλατος  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  πριν και μετά την ξήρανση υπό κενό στους  $130^\circ\text{C}$  για 72 ώρες.

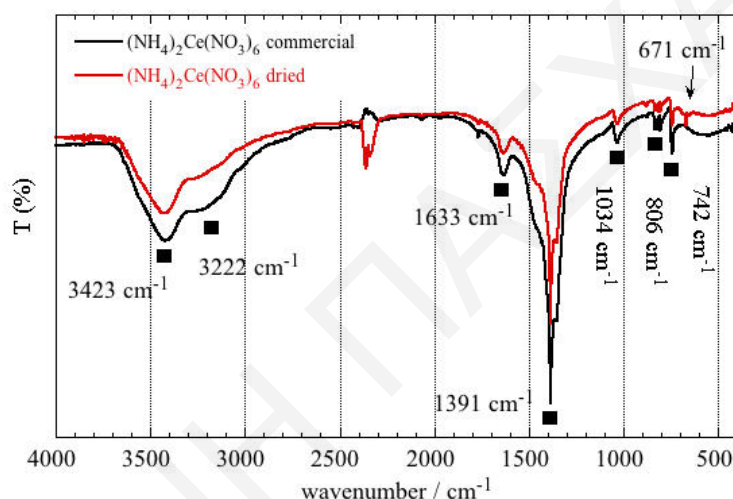
Το περιθλασόγραμμα του εμπορικού άλατος  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  παρουσιάζει τη μονοκλινική κρυσταλλική δομή με ομάδα χώρου  $\text{P2}_1/\text{n}$  (No. 14), η οποία είναι σε συμφωνία με την κάρτα JCPDS No. 33-0049 και οι παράμετροι κυψελίδας είναι  $a = 13.06 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.846 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.173 \text{ \AA}$  και  $\beta = 91.36^\circ$  (Shu et al., 2015; Dhakshinamoorthy and Pitchumani, 2009). Στον Πίνακα 5.1.4 αναγράφονται τα δεδομένα από τις αναλύσεις XRD για το άλας  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  πριν και μετά την ξήρανση. Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.1.4 παρατηρείται ότι η υψηλότερης έντασης κορυφή μετατοπίζεται σε αρκετά μεγαλύτερες γωνίες  $2\theta$  μετά την ξήρανση με αποτέλεσμα η ενδο-ατομική απόσταση μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων,  $d_{\text{Bragg}}$ , να μειώνεται σημαντικά. Επιπρόσθετα, το εύρος της κορυφής μειώνεται σημαντικά μετά την ξήρανση, υποδεικνύοντας θερμική συστολή λόγω συσσωμάτωσης και απομάκρυνσης προσροφημένου νερού, αλλά τυχόν μικρής έκτασης αποσύνθεσης αμμωνιακών ή νιτρικών ομάδων προς έκλυση αμμωνίας και οξειδίων του αζώτου, αντίστοιχα.

**Πίνακας 5.1.4:** Αριθμητικά δεδομένα από τις αναλύσεις XRD για το άλας  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  πριν και μετά την ξήρανση υπό κενό στους  $130^\circ\text{C}$  για 72 h.

sample	$2\theta_{\text{Bragg}} (^\circ)$	FWHM ( $^\circ$ )	$d_{\text{Bragg}} (\text{Å})$	$L_{\text{XRD}} (\text{nm})$
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ commercial	12.85	0.1834	6.8842	45.56
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ dried	35.22	0.0724	2.5465	120.33

Τα υπέρυθρα φάσματα του νιτρικού αμμωνιακού δημητρίου πριν και μετά την ξήρανση του παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1.6 και η ταυτοποίηση των κορυφών FTIR συνοψίζεται στον Πίνακα 5.1.5 (Patil and Shukla, 2016; Rahul et al., 2014; Yucel et al., 2013; Miller and Irish,

1967; Socrates, 2004; Vijayakumar et al., 2008; Hernández-Paredes et al., 2008; Singh et al., 2017). Η εμφανής μείωση της έντασης της ζώνης στο εύρος  $3679 - 3051 \text{ cm}^{-1}$  (δόνηση τάσης των προσροφημένων υδροξυλίων) και της κορυφής στους  $1633 \text{ cm}^{-1}$  (δόνηση κάμψης των προσροφημένων υδροξυλίων) (Yucel et al., 2013) μετά την ξήρανση σχετίζεται προφανώς με την απομάκρυνση του νερού από το άλας  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , λόγω ξήρανσης. Οι δύο διακριτές κορυφές στους  $3423 \text{ cm}^{-1}$  και  $3222 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης και στη συμμετρική δόνηση τάσης, αντίστοιχα, του δεσμού N-H της αμμωνιακής ομάδας που σχηματίζει δεσμό με το άτομο του Ce (Patil and Shukla, 2016; Rahul et al., 2014). Η υψηλής έντασης οξεία κορυφή στους  $1391 \text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού N-O στο άλας του νιτρικού αμμωνιακού δημητρίου (Vijayakumar et al., 2008).



**Σχήμα 5.1.6:** Υπέρυθρα φάσματα του νιτρικού αμμωνιακού δημητρίου πριν και μετά την ξήρανση υπό κενό στους  $130^\circ\text{C}$  για 72 h.

Επίσης, στο φάσμα εμφανίζονται τρεις μικρότερες κορυφές στους  $1034 \text{ cm}^{-1}$ ,  $806 \text{ cm}^{-1}$  και  $742 \text{ cm}^{-1}$ , που σχετίζονται με τη δόνηση τάσης εντός επιπέδου του δεσμού N=O, με τη δόνηση τάσης εκτός επιπέδου του δεσμού N=O (Hernández-Paredes et al., 2008) και τη δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου του δεσμού N-H (Rahul et al., 2014), αντίστοιχα. Η μικρή αλλά διακριτή κορυφή στους  $671 \text{ cm}^{-1}$  που εμφανίζεται μόνο στο φάσμα FTIR του ξηραμένου άλατος  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  είναι αποτέλεσμα της παραμορφωμένης δόνησης τάσης εντός επιπέδου του δεσμού N=O (Singh et al., 2017) και υποδεικνύει μερική αλλαγή στην κρυσταλλική δομή και επομένως στα μήκη δεσμών μεταξύ των ατόμων στο ξηραμένο άλας. Η διεξοδική ξήρανση του πρόδρομου άλατος νιτρικού αμμωνιακού δημητρίου(IV) είναι πολύ σημαντική καθώς η ύπαρξη ακόμη και μικρών ποσοτήτων νερού στο άλας μπορεί να οδηγήσει στην υδρόλυση της μεταλλο-οργανικής ένωσης  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ .

**Πίνακας 5.1.5:** Δεδομένα FTIR του πρόδρομου άλατος  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (Patil and Shukla, 2016; Rahul et al., 2014; Yucel et al., 2013; Miller and Irish, 1967; Socrates, 2004; Vijayakumar et al., 2008; Hernández-Paredes et al., 2008; Singh et al., 2017).

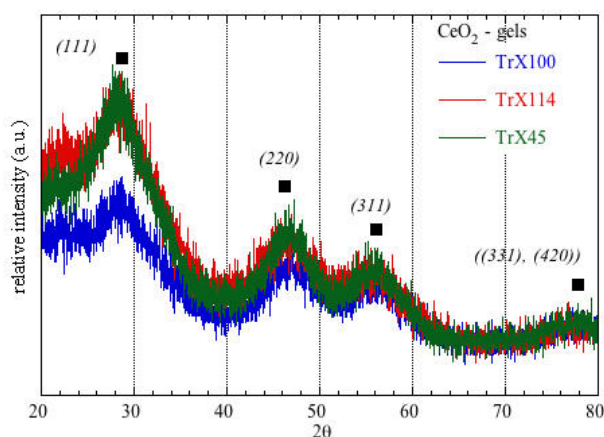
functional group	bibliographical characteristic absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	experimental characteristic absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )
stretching vibration of hydroxyl groups of $\text{H}_2\text{O}$	3543	3679 - 3051
N-H asymmetric stretch vibration of $\text{NH}_4^+$ group	3342	3423
N-H symmetric stretch vibration of $\text{NH}_4^+$ group	3196	3222
bending vibration of $-\text{OH}^-$ of $\text{H}_2\text{O}$	1629	1633
N-O stretching vibration in metal nitrates	1384	1391
N=O stretching: in plane	1052	1034
N=O stretching: out of plane	816	806
N-H out of plane bend vibration	750	742
N=O in - plane stretching deformation	676	671

## 5.2 Χαρακτηρισμός των πηκτωμάτων $\text{CeO}_2$ μέσω των αντίστροφων μικυλίων Triton-X

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν και θα συζητηθούν τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των πηκτωμάτων με τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου μήκους Triton-X και του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  ως πρόδρομη ένωση.

### 5.2.1 Μετρήσεις XRD

Στο Σχήμα 5.2.1 δίνονται τα περιθλασογράμματα και στον Πίνακα 5.2.1 τα δεδομένα της ανάλυσης XRD των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μήκους αντίστροφα μικύλια Triton-X της δημήτριας. Οι κορυφές XRD που τοποθετούνται στις  $28.41^\circ$ ,  $46.52^\circ$ ,  $56.23^\circ$  και  $77.83^\circ$  αντανακλούν τα επίπεδα περίθλασης (111), (220), (311) και ((331), (420)), αντίστοιχα και παραπέμπουν στην εδροκεντρωμένη κυβική δομή τύπου φθορίτη του  $\text{CeO}_2$  (Masson et al., 2009; Ushakov et al., 2008; Zhang et al., 2014). Οι πολύ διευρυμένες κορυφές στα περιθλασογράμματα των ακατέργαστων πηκτωμάτων υποδεικνύουν την ύπαρξη μεγάλης εμβέλειας διάταξης εντός των πηκτωμάτων (Masson et al., 2009). Επίσης η διεύρυνση των κορυφών ίσως να οφείλεται στη μειωμένη κρυσταλλικότητα ή και την παρουσία φάσης πολλαπλών τομέων (Masson et al., 2009).



**Σχήμα 5.2.1:** Περιθλασογράμματα ακτίνων  $X$  των πηκτωμάτων  $CeO_2$  από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων Triton- $X$ .

Παρατηρώντας τις κορυφές περίθλασης της θεμελιώδους τάξης που αντιστοιχούν στο κρυσταλλικό επίπεδο (111) η κορυφή γίνεται πιο οξεία και η τιμή FWHM μειώνεται σχεδόν στο μισό με αύξηση του μεγέθους της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του Triton- $X$ . Αυτό δείχνει ότι τα σωματίδια της δημήτριας στο εσωτερικό των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων γίνονται όλο και πιο κρυσταλλικά και πιο μεγάλα. Συγκεκριμένα, καθώς μειώνεται η διάμετρος των αντίστροφων μικυλίων  $TrX-100 > 114 > 45$  το κρυσταλλικό μέγεθος, που υπολογίζεται από την εξίσωση Scherrer (Lotfi and Khorrami, 2016) ισούται με:  $4.75 > 3.77 > 3.44$  nm, αντίστοιχα.

**Πίνακας 5.2.1:** Δεδομένα XRD για τα πηκτώματα της δημήτριας από τα τρία διαφορετικού μήκους πολικής αλυσίδας Triton- $X$ .

δείγμα - $CeO_2$	$2\theta_{Bragg}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{Bragg}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{XRD}$ (nm)
gel TrX-100	27.87	(111)	3.0131	1.8	4.75
gel TrX-114	27.41	(111)	3.2516	2.27	3.77
gel TrX-45	26.95	(111)	3.306	2.48	3.44

Όσο μεγαλώνει το μήκος της πολικής επιφανειοδραστικής ουράς Triton- $X$  αυξάνονται οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις και οι απώσεις μεταξύ των πολικών αλυσίδων στα αντίστροφα μικύλια και συνεπώς μεγαλώνει η διάμετρος των υδάτινων σταγονιδίων. Μεγαλύτερη διάμετρος σημαίνει ότι υπάρχει περισσότερος διαθέσιμος χώρος και επομένως περισσότερο νερό εντός του σταγονιδίου του αντίστροφου μικυλίου. Εφόσον η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης  $Ce(O^iPr)_4$  είναι η ίδια σε όλες τις περιπτώσεις συνεπάγεται εκεί που θα υπάρχει περισσότερο νερό θα γίνεται πιο γρήγορα η υδρόλυση, συμπύκνωση και πολυμερισμός οπότε θα αναπτύσσονται πιο γρήγορα οι πρώτοι πυρήνες  $CeO_2$ . Επίσης, η

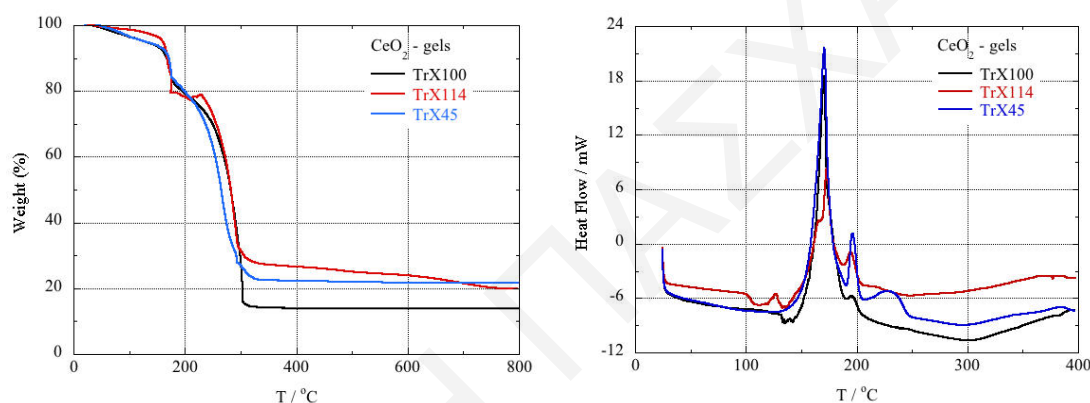
αύξηση του μεγέθους του σταγονιδίου και επομένως του νερού οδηγεί στη μείωση του ρυθμού εισαγωγής επιφανειοδραστικών μορίων στο σύστημα με αποτέλεσμα να μειώνεται η σταθεροποιητική αλληλεπίδραση μεταξύ των πολικών αλυσίδων με τα πρόδρομα είδη, συνθήκη που ευνοεί το σχηματισμό μικρότερου αριθμού σχετικά μεγαλύτερων σωματιδίων.

Στα μεγαλύτερα σταγονίδια δίνεται η δυνατότητα για αύξηση του μεγέθους κατά την πυρήνωση (Kockrick et al., 2008; Kockrick<sup>b</sup> et al., 2008; Nagy and Dékány, 2009). Σύμφωνα με σχετικές μελέτες DLS, SAXS, TEM και XRD (Kockrick et al., 2008; Kockrick<sup>b</sup> et al., 2008) το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται με μείωση του λόγου νερού προς επιφανειοδραστικό ( $R_w$ ) και της υδροδυναμικής διαμέτρου των μικυλίων. Γενικά, για τιμές του  $R_w$  κάτω από 0.1 διαπιστώνεται ότι δεν πραγματοποιείται σωματιδιακή ανάπτυξη ούτε συσσωμάτωση κατά τη διάρκεια σχηματισμού πυρήνων δημήτριας εντός των μικυλίων. Συνεπώς, τα αντίστροφα μικρογαλακτώματα δύναται να εφαρμοστούν ως νανο-αντιδραστήρες επειδή το μέγεθος των σωματιδίων ελέγχεται και καθορίζεται κυρίως από τον έλεγχο του μεγέθους του σταγονιδίου στο μικρογαλάκτωμα (Nagy and Dékány, 2009). Πειράματα δυναμικής σκέδασης φωτός και υπολογιστικά μοντέλα προσδιορισμού θεωρητικού μεγέθους σωματιδίων έδειξαν ότι το μέσο μέγεθος του σταγονιδίου αυξάνεται τόσο με αύξηση του λόγου νερού προς επιφανειοδραστικό όσο και με αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας του τασιενεργού (Nagy and Dékány, 2009).

Η κορυφή που αντιστοιχεί στο επίπεδο περίθλασης (111) μετατοπίζεται ελάχιστα σε πιο μικρές τιμές  $2\theta$  και ως εκ τούτου η ενδο-ατομική απόσταση μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων,  $d_{\text{Bragg}}$ , αυξάνεται με μείωση του μήκους της πολικής τασιενεργής ουράς Triton-X:  $\text{TrX-100} = 3.0131 \text{ \AA} < \text{TrX-114} = 3.2516 \text{ \AA} < \text{TrX-45} = 3.306 \text{ \AA}$ . Ειδικά στην περίπτωση του μεγαλύτερου TrX-100 σχηματίζονται μεγαλύτεροι κρυσταλλίτες δημήτριας και λόγω της μεγαλύτερης τασιενεργής αλυσίδας τα μόρια TrX-100 επιδρούν αποτελεσματικότερα στην ανάπτυξη των πυρήνων και καθορίζουν σε μεγαλύτερο βαθμό την κρυσταλλική δομή τους (Nagy and Dékány, 2009). Η κορυφή περίθλασης στις  $27.87^\circ$  που αντιστοιχεί στο μεγαλύτερο αμφίφιλο παρουσιάζει μικρότερη ένταση από τις υπόλοιπες υποδεικνύοντας ότι οι νανο-κρυσταλλίτες δημήτριας στο εσωτερικό των αντίστροφων μικυλίων, που δρουν ως μαλακή μήτρα, επικαλύπτονται με τα μόρια Triton X-100 εξαιτίας της υψηλής ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (Gu et al., 2007). Συνεπώς, η ένταση των κορυφών είναι μειωμένη λόγω της περίσσειας των οργανικών καταλοίπων στο πήκτωμα, που περιορίζουν το φαινόμενο περίθλασης, και γενικά η ένταση των σχετικών κορυφών αυξάνεται από το μεγαλύτερο στο μικρότερο τασιενεργό.

### 5.2.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων TGA και DSC

Η θερμοσταθμική ανάλυση διεξάχθηκε για να προσδιορισθεί η θερμοκρασία καύσης της μήτρας, να διευκρινιστεί σε ποια θερμοκρασία επισυμβαίνει η κρυσταλλική ανάπτυξη της άμορφης δημήτριας και να ταυτοποιηθούν οι ενδόθερμες και εξώθερμες διεργασίες κατά την πύρωση των δειγμάτων. Οι μετρήσεις αυτές είναι χρήσιμες για αξιολόγηση της επίδρασης του μήκους της πολικής αλυσίδας Triton-X στη διαμόρφωση της δομής, του πορώδους και της μορφολογίας των παραχθέντων στερεών δημήτριας που δημιουργούνται εντός των υδάτινων σταγονιδίων των αντίστροφων μικυλίων στα πηκτώματα. Στο Σχήμα 5.2.2 βρίσκονται τα θερμογραφήματα TGA και DSC και στον Πίνακα 5.2.2 συνοψίζονται τα αντίστοιχα δεδομένα για τα τρία διαφορετικά πηκτώματα των αντίστροφων μικυλίων Triton-X.



**Σχήμα 5.2.2:** Θερμογραφήματα (αριστερά) TGA και (δεξιά) DSC για τα πηκτώματα  $CeO_2$  των τριών αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων Triton X-100, 114 και 45.

Αρχικά και στις τρεις καμπύλες TGA διακρίνονται διαδοχικά ένα μικρό και ένα μεγαλύτερο βήμα απώλειας βάρους στα θερμοκρασιακά εύρη (30.7 - 143.3) °C και (131.3 - 187.6) °C και με απώλειες βάρους γύρω στα 5.05 % και 17.96 %, αντίστοιχα. Η πρώτη απώλεια βάρους οφείλεται στην εξάτμιση τυχόν διαλυτών που εγκλωβίστηκαν στα διαυγή πηκτώματα και έχουν σχετικά μικρό σημείο ζέσεως όπως π.χ. το 1,2-διμεθοξυαιθάνιο και το κυκλοεξάνιο. Το δεύτερο βήμα απώλειας σχετίζεται με την ποσότητα νερού και ισοπροπανόλης που παραμένει στο πηκτώμα και μετά την ξήρανση, προφανώς λόγω του μεγαλύτερου σημείου ζέσεως και των δεσμών υδρογόνου (Rebellato et al., 2008). Στα δύο πρώτα βήματα απώλειας μάζας στην καμπύλη TGA (Σχήμα 5.2.2) αντιστοιχεί μία ενδόθερμη κορυφή που εμφανίζεται μόνο στα θερμογραφήματα DSC (Σχήμα 5.2.2) του μεγαλύτερου και ενδιάμεσου τασιενεργού. Η ενδόθερμη διεργασία που λαμβάνει χώρα γύρω στους 133 °C και 111.7 °C, αντίστοιχα (Πίνακας 5.2.2) σχετίζεται με την ενέργεια που απαιτείται για την εξάτμιση των διαλυτών (Gu et al., 2007) αλλά και την έναρξη της αποσάθρωσης της οργανικής μήτρας.

**Πίνακας 5.2.2:** Αποτελέσματα TGA & DSC των πηκτωμάτων CeO<sub>2</sub> από τα Triton X-100, 114 & 45.

TGA - δείγμα - CeO <sub>2</sub>	θερμοκρασιακό εύρος (°C)	απώλεια βάρους (%)*
gel Triton X-100	34.1 - 143.3	7.58
	145 - 187.6	17.96
	192.8 - 320.7	91.02
	324.1 - 385.5	1.2
gel Triton X-114	30.7 - 127.9	2.7
	131.3 - 179.1	23.89
	182.5 - 325.8	68.98
	329.2 - 586.8	5.01
gel Triton X-45	598.7 - 765.9	5.4
	40.9 - 131.3	5.05
	133.1 - 179.1	11.3
	179.1 - 327.5	62.44
	358.2 - 557.8	1.19

\* Οι τιμές της απώλειας βάρους είναι κανονικοποιημένες.

DSC - δείγμα - CeO <sub>2</sub>	θερμοκρασιακό εύρος (°C)	θερμοκρασία μεγίστου κορυφής (°C)	ενθαλπία (J/g)	συνολική ενθαλπία καύσης (J/g)
gel Triton X-100	130.9 - 140.5	133.2	endo: 2.7	exo: 414.8
	142.9 - 190.6	170.5	exo: 326	
	191.8 - 206.7	196.4	exo: 5.4	
	265.1 - 333.1	302.3	endo: 32.4	
gel Triton X-114	97.5 - 127.4	111.7	endo: 22.5	exo: 304.9
	135.1 - 187.6	173	exo: 174.9	
	188.8 - 206.1	195.2	exo: 15.9	
	215.6 - 274.7	243.2	endo: 20	
gel Triton X-45	318.8 - 392.7	363.1	exo: 25.4	exo: 515.3
	129.7 - 189.4	170.8	exo: 389.4	
	190.6 - 206.1	196.3	exo: 44.4	
	208.5 - 247.8	231.1	exo: 48.4	
	256.8 - 341.4	297.9	endo: 47	
	357 - 393.3	383.5	exo: 7.6	

Στο γράφημα του πηκτώματος από το μικρότερο TrX-45 δεν εμφανίζεται ενδόθερμη κορυφή καθώς αυτό το πήκτωμα συνίσταται από τα λιγότερα οργανικά κατάλοιπα λόγω της μικρότερης πολικής αλυσίδας και στο σχετικό γράφημα DSC εμφανίζεται αρχικά μία μεγάλη εξώθερμη κορυφή στους 170.8 °C.

Ακολουθώς, στο θερμογράφημα TGA μεταξύ των 129.7 °C και 206.7 °C (Πίνακας 5.2.2) πραγματοποιείται απότομη και μεγάλη απώλεια μάζας που αποδίδεται στην αποβολή CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, που είναι προϊόντα καύσης της οργανικής μήτρας και των οργανικών καταλοίπων από τους οργανικούς διαλύτες, που παγιδεύτηκαν στα παρασκευασθέντα πήκτωμα (Masson et al., 2009; Gu et al., 2007). Ας σημειωθεί ότι η απώλεια μάζας είναι ανάλογη του αριθμού των επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής αλυσίδας Triton-X και το ποσοστό μειώνεται με μείωση του μήκους της υδρόφιλης τασιενεργής ουράς. Επίσης, παρατηρείται ότι το πήκτωμα από το μικρότερο αμφίφιλο TrX-45 καίγεται σε μικρότερες θερμοκρασίες καθώς η αντίστοιχη καμπύλη TGA είναι μετατοπισμένη πιο αριστερά (Σχήμα 5.2.2). Ας σημειωθεί ότι η καμπύλη TGA του ενδιάμεσου TrX-114 συμπίπτει με εκείνη από το μεγαλύτερο επιφανειοδραστικό TrX-100, υποδεικνύοντας δυσκολία στην απομάκρυνση της μήτρας. Αυτό θα πρέπει να αποδοθεί στις ιδιαίτερες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις πολικές πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδες TrX-114 και στα ανόργανα πρόδρομα είδη συνθήκη που ευνοεί το συγκεκριμένο μήκος του τασιενεργού λόγω των κατάλληλων εντροπικών φαινομένων.

Στο γράφημα DSC η διαδικασία αποσύνθεσης της μήτρας δίνει από μία μεγάλη κορυφή, που συνίσταται από δύο εξώθερμες κορυφές, για κάθε σύστημα αντίστροφων μικυλίων εκτός από το μικρότερο τασιενεργό που δίνει τρεις κορυφές (και μία μικρότερη στους 231.1 °C). Οι εξώθερμες κορυφές γύρω στους 170 °C και 196 °C (Πίνακας 5.2.2) σχετίζονται με την έκλυση θερμότητας από την καύση των οργανικών υπολειμμάτων η οποία γίνεται σε δύο στάδια (ένα μεγαλύτερης και το δεύτερο μικρότερης έκτασης) και εμφανίζονται σαν δύο ενωμένες κορυφές στο γράφημα DSC του Σχήματος 5.2.2. Η τρίτη κορυφή στο πήκτωμα από το μικρότερο αμφίφιλο σχετίζεται τόσο με την ευκολότερη καύση της μήτρας όσο και με τη μειωμένη θερμική σταθερότητα του στερεού, που οδηγεί στην πρόωρη ανάπτυξη (σε χαμηλότερες θερμοκρασίες) όπως δείχνουν τα σχετικά δεδομένα από τις μετρήσεις XRD. Από τις τιμές της συνολικής ενθαλπίας καύσης (Πίνακας 5.2.2) συμπεραίνεται ότι τη μεγαλύτερη τιμή την παρουσιάζει το πήκτωμα από το μικρότερο TrX-45 λόγω της ευκολότερης καύσης της μήτρας και των λιγότερων οργανικών καταλοίπων. Αντίθετα, τη μικρότερη τιμή παρουσιάζει το πήκτωμα από το ενδιάμεσο TrX-114 λόγω δυσκολότερης απομάκρυνσης της μήτρας, που οφείλεται μάλλον σε ιδιαίτερες αλληλεπιδράσεις της ενδιάμεσης πολικής αλυσίδας με τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις.

Ας σημειωθεί ότι η δεύτερη εξώθερμη κορυφή στο γράφημα DSC (Σχήμα 5.2.2) μειώνεται με αύξηση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων των αντίστροφων μικυλίων και υποδεικνύει την αύξηση της δυσκολίας της καύσης αλλά συνάμα και την παγίδευση περισσότερων οργανικών καταλοίπων στους πόρους των στερεών. Αυτό το



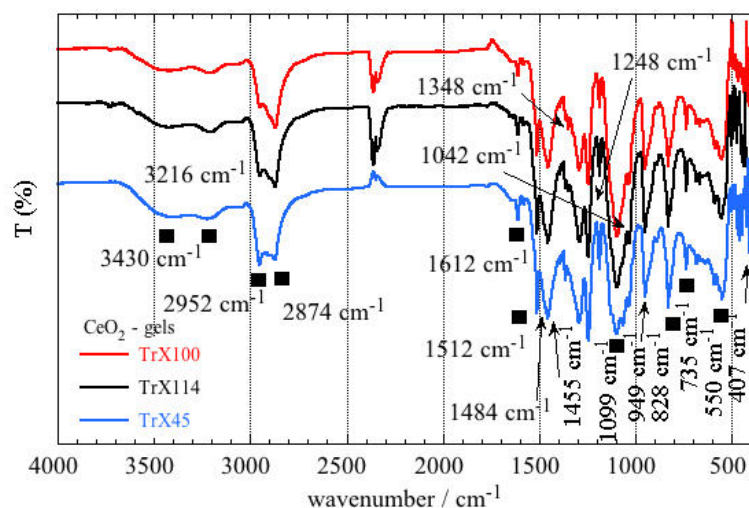
αποτέλεσμα δείχνει ότι η οργανική μήτρα αλληλεπιδρά εκτενώς με τα ανόργανα πρόδρομα ολιγομερή και καθορίζει το πορώδες, τη δομή και τη μορφολογία των παραχθέντων υλικών. Η παρουσία μεγάλης και οξείας εξώθερμης κορυφής στο θερμογράφημα DSC έρχεται σε συμφωνία με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα (Masson et al., 2009).

Στο θερμοκρασιακό εύρος από 324.1 - 385.5 °C οι καμπύλες TGA των ηηκτωμάτων του μεγαλύτερου και μικρότερου επιφανειοδραστικού παρουσιάζουν μόνο ένα μικρό βήμα απώλειας βάρους που οφείλεται στην περαιτέρω συμύκνωση των επιφανειακών και υπο-επιφανειακών χημειοροφημένων υδροξυλομάδων προς σχηματισμό δεσμών Ce-O-Ce, αποβολή νερού και ανάπτυξη των σωματιδίων στις ψηλότερες θερμοκρασίες πύρωσης (Huang et al., 2011). Για το μεγαλύτερο τασιενεργό αυτό το μικρό βήμα θα μπορούσε να αποδοθεί και στην καύση οργανικών υπολειμμάτων που παγιδεύτηκαν στο εσωτερικό των πόρων του υλικού. Στο γράφημα TGA του μεγαλύτερου αμφιφίλου (Σχήμα 5.2.2) δεν υπάρχουν άλλες απώλειες μάζας μετά τους 385.5 °C υποδεικνύοντας τη μεγάλη θερμική σταθερότητα και ανθεκτικότητα στη συσσωμάτωση που χαρακτηρίζουν το συγκεκριμένο στερεό.

Όσον αφορά το γράφημα TGA του ενδιάμεσου TrX-114, αυτό παρουσιάζει δύο διαδοχικά μικρά βήματα με απώλεια βάρους ~ 5 % που αποδίδονται στην αποσάθρωση τυχόν οργανικών καταλοίπων μήτρας που εγκλωβίστηκαν στους πόρους του δείγματος αλλά και την απώλεια νερού από περαιτέρω συμύκνωση επιφανειακών και υπο-επιφανειακών υδροξυλομάδων προς δημιουργία δεσμών Ce-O-Ce (Zhang et al., 2001). Με κρυσταλλική ανάπτυξη σχετίζεται και το τελευταίο βήμα απώλειας μάζας στο εύρος (598.7 - 765.9) °C. Τα αποτελέσματα DSC συμβαδίζουν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τις μετρήσεις TGA και XRD.

### 5.2.3 Πειραματικά δεδομένα ATR-FTIR

Τα φάσματα FTIR των ηηκτωμάτων δημήτριας που παρασκευάστηκαν με τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 με την πρόδρομη ένωση  $Ce(O^iPr)_4$  παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.2.3 και επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό των νανο-σωματιδίων  $CeO_2$  εντός των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων από την υδρόλυση του τετρα-ισοπροποξειδίου του δημητρίου.



**Σχήμα 5.2.3:** Υπέρυθρα φάσματα ATR-FTIR των πηκτωμάτων δημήτριας που παρασκευάστηκαν με τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 με την πρόδρομη ένωση  $Ce(O^iPr)_4$ .

Στον Πίνακα 5.2.3 συνοψίζονται τα δεδομένα για ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών κορυφών και ζωνών απορρόφησης των πηκτωμάτων δημήτριας με τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton-X και συγκρίνονται με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα (Gradeff et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunks et al., 2005; Kluson et al., 2003; Socrates, 2004; Yadav et al., 2017; Sangsefidi et al., 2017). Στα υπέρυθρα φάσματα των πηκτωμάτων συνυπάρχουν κορυφές των λειτουργικών ομάδων της πρόδρομης ένωσης, των ενώσεων Triton-X και του οξειδίου του δημητρίου. Σε μεγάλους κυματάριθμους διακρίνονται δύο ενωμένες κορυφές σε πολύ ευρεία ζώνη μεταξύ 3430 και 3216  $cm^{-1}$ , και σχετίζονται με τις δονήσεις τάσης των επιφανειακά προσροφημένων υδροξυλ-ομάδων του νερού και εκείνων που προέρχονται από την υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης, αντίστοιχα. Η κορυφή στους 1612  $cm^{-1}$  ανήκει στην κάμψη του νερού ( $\delta H_2O$ ). Στο εύρος 2952 - 2874  $cm^{-1}$  συμπεριλαμβάνονται όλες οι υπέρυθρες δονήσεις τάσης του δεσμού -C-H των αλκυλ-ομάδων της ισοπροποξυ-ομάδας και των τασιενεργών Triton-X (Gu et al., 2007).

Συγκεκριμένα, οι ζώνες απορρόφησης στους 2958, 2921 και 2874  $cm^{-1}$  είναι πανομοιότυπες με τις χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης του Triton X-100 (Gu et al., 2007). Οι τρεις κορυφές στους 1512, 1484 και 1455  $cm^{-1}$  αποδίδονται σε δονήσεις τάσης και κάμψης λειτουργικών ομάδων των μορίων Triton-X (Πίνακας 5.2.3), και η οξεία και σχετικά μεγάλης έντασης κορυφή στους 1248  $cm^{-1}$  οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών  $CH_3-C-CH_3$  (gem-dimethyl structure) στην ισοπροποξυ-ομάδα (Lynch et al., 1964; Krunks et al., 2005). Η δε παρουσία του αιθερικού συνδέσμου αποτυπώνεται στην ισχυρή απορρόφηση γύρω στους 1099  $cm^{-1}$ . Η οξεία, μικρή αλλά διακριτή κορυφή που βρίσκεται στους 1042  $cm^{-1}$  αντιστοιχεί

στη συζευγμένη δόνηση τάσης του δεσμού -C-O καθώς το οξυγόνο σχηματίζει ομοιοπολικό δεσμό με το δημήτριο. Στους 949 και 828  $\text{cm}^{-1}$  βρίσκονται δύο μεγάλης έντασης κορυφές που σχετίζονται με τη δόνηση τάσης του δεσμού C-C στο ισοπροποξειδίο του δημητρίου(IV). Η τελευταία κορυφή στους 407  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OR.

**Πίνακας 5.2.3:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα της ταυτοποίησης των κορυφών των φασμάτων ATR-FTIR των ηηκτωμάτων δημητρίας από τα τρία διαφορετικά Triton-X (Gradef et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunks et al., 2005; Kluson et al., 2003; Socrates, 2004; Yadav et al., 2017; Sangsefidi et al., 2017).

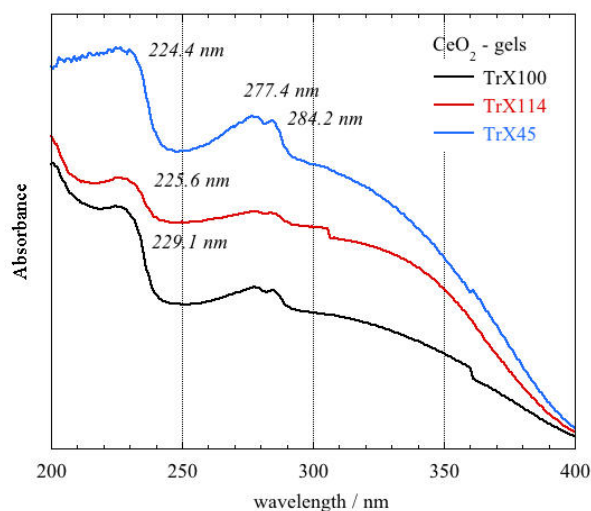
functional group	bibliographical characteristic absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	experimental characteristic absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )
stretching vibration of $\text{H}_2\text{O}$	3400	3430
stretching vibration of hydroxyl groups confirming the hydrolysis of $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	3200	3216
anti-symmetric vibration of alkyl chains	2920	2952
symmetric vibration of alkyl chains	2850	2874
bending vibration of -OH <sup>-</sup>	1620	1612
stretching vibration of C-O-C at para-disub phenol	1530	1512
bending vibration of -C-H para-disub phenol	1480 1450	1484 1455
stretching vibration of COO & Ce-O-C	1385 & 1280	1348
$\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ stretching modes of the isopropoxy group	1350	1248
ether linkage	1150	1099
stretching conjugated vibration of -C-O	1050	1042
C-C stretching vibration within the isopropoxy group	< 1000	949 & 828
Ce-O-Ce stretching vibration	723	735
stretching vibration of the Ce-O	562	550
stretching vibration of Ce-OR	406	407

Ας σημειωθεί ότι οι κορυφές των λειτουργικών ομάδων της ισοπροπυλ-ομάδας της πρόδρομης ένωσης εμφανίζονται σε μικρότερους κυματάριθμους από τους αντίστοιχους της βιβλιογραφίας, επειδή τα βιβλιογραφικά δεδομένα αναφέρονται όχι σε διαλύματα αλλά σε στερεό  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ . Η ταυτοποίηση των κορυφών των υπέρυθρων φασμάτων είναι ανάλογη με την αντίστοιχη των ηηκτωμάτων της τιτάνιας στο Κεφάλαιο 4.1 καθώς παρουσιάζουν παρόμοιες κορυφές που τοποθετούνται σε παραπλήσιες τιμές κυματάριθμων. Παρατηρώντας τα υπέρυθρα φάσματα ATR-FTIR του Σχήματος 5.2.3 φαίνεται ότι στο εύρος τιμών 1512 - 1099  $\text{cm}^{-1}$  οι κορυφές για τα τρία διαφορετικά επιφανειοδραστικά διαφέρουν αρκετά αποτελώντας έτσι το χαρακτηριστικό δακτυλικό αποτύπωμα της κάθε τασιενεργής ένωσης (Kluson et al., 2001). Επιπλέον, η ύπαρξη δυνατών ζωνών απορρόφησης στο εύρος 735 - 550  $\text{cm}^{-1}$  που ανήκουν στην χαρακτηριστική δόνηση τάσης των δεσμών Ce-O-Ce στο κρυσταλλικό

πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου, υποδεικνύει την παρουσία νανο-κρυσταλλιτών δημητριάς στο εσωτερικό των πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων. Ας τονισθεί ότι, αυτές οι ζώνες απορρόφησης διαφέρουν από αμφίφιλο σε αμφίφιλο και μάλιστα μειώνεται η ένταση τους με μείωση του μήκους της πολικής ουράς του Triton-X λόγω της διαφορετικής αλληλεπίδρασης των πρόδρομων ολιγομερών με τις υδρόφιλες αλυσίδες των τασιενεργών μορίων. Αυτό γίνεται σαφές από την κορυφή στους  $1348\text{ cm}^{-1}$  που συνδέεται με τη δόνηση τάσης των δεσμών COO και Ce-O-C. Συνεπώς, όπως ισχύει και για τα πηκτώματα της τιτάνιας, το μήκος της πολυ(αιθυλενοξυ) ουράς του επιφανειοδραστικού καθορίζει με διαφορετικό τρόπο τη μορφολογία του παραχθέντος στερεού.

#### 5.2.4 Μετρήσεις απορρόφησης UV-Vis

Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis των πηκτωμάτων από τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 και τετρα-ισοπροποξειδίου του δημητρίου (Σχήμα 5.2.4) εμφανίζουν μία διευρυμένη ζώνη απορρόφησης μεταξύ 200 και 250 nm, η οποία αποδίδεται στη μεταφορά φορτίου ανάμεσα στα μοριακά τροχιακά  $O_{2p}$  και  $Ce_{4f}$  των ηλεκτρονιακών καταστάσεων  $O^{2-}$  και  $Ce^{4+}$  (Maniglia et al., 2017). Επιπρόσθετα, η τιμή της μπλε-μετατόπισης (blue shift) είναι αντιστρόφως ανάλογη του τετραγώνου της διαμέτρου των σωματιδίων του στερεού (Gu et al., 2007). Στα φάσματα του Σχήματος 5.2.4 παρατηρείται μπλε-μετατόπιση και μείωση του εύρους της ζώνης απορρόφησης στα 230 nm καθώς μειώνεται το μήκος της επιφανειοδραστικής αλυσίδας του Triton-X και προφανώς η διάμετρος των σωματιδίων (Πίνακα 5.2.4). Το φαινόμενο αυτό, που είναι μάλλον αποτέλεσμα του κβαντικού περιορισμού (Gu et al., 2007), σχετίζεται με το μέγεθος των σωματιδίων και όταν μικραίνει η διάμετρος τους ενισχύεται η απορρόφηση και οι κορυφές γίνονται πιο ισχυρές και οξείες (Maniglia et al., 2017). Τα πειραματικά δεδομένα UV-Vis συμφωνούν απόλυτα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD και FTIR. Οι διπλές κορυφές γύρω στα 277 nm και 284 nm είναι σχεδόν πανομοιότυπες και αποδίδονται στην παρα-υποκατεστημένη φαινυλομάδα των υπό μελέτη τασιενεργών (Zhu and Schelly, 1992).



**Σχήμα 5.2.4:** Φάσματα UV-Vis για τα παραχθέντα πηκτώματα του  $CeO_2$  από τα τρία διαφορετικά ηλεκτρικώς ουδέτερα επιφανειοδραστικά.

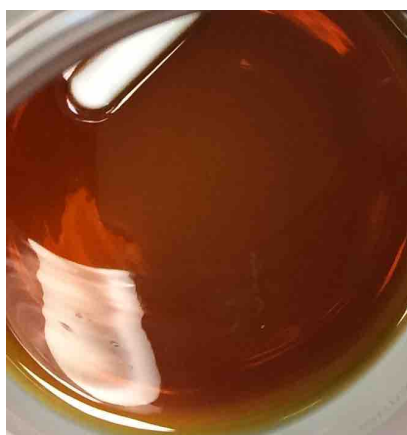
Οι τιμές του ενεργειακού χάσματος (Εξίσωση 4.1.1; Κεφάλαιο 4.1) παρατίθενται στον Πίνακα 5.2.4 και τα δεδομένα επιβεβαιώνουν ότι με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων αυξάνεται το ενεργειακό διάκενο/χάσμα (E).

**Πίνακας 5.2.4:** Δεδομένα UV-Vis των πηκτωμάτων δημήτριας από τα τρία διαφορετικά τασιενεργά.

δείγμα	κορυφή $CeO_2$ (nm)	κορυφή para-disub phenol (nm)	κορυφή para-disub phenol (nm)	ενεργειακό χάσμα $CeO_2$ (eV)	$L_{XRD}$ (nm)
gel TrX-100	229.1	277.4	284.2	5.42	4.75
gel TrX-114	225.6	277.4	284.2	5.5	3.77
gel TrX-45	224.4	277.4	284.2	5.53	3.44

Ας σημειωθεί ότι τα τρία πηκτώματα της δημήτριας που συντέθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών επιφανειοδραστικών ενώσεων Triton X-100, 114 και 45 παρουσιάζουν παρόμοια υφή και είναι διαυγή, χρώματος μελιού και ιξώδη πηκτώματα (Σχήμα 5.2.5 (α)). Η μεγάλη διαύγεια που παρατηρείται και στα τρία πηκτώματα (Σχήμα 5.2.5 (α)) οφείλεται στο γεγονός ότι τα σωματίδια της δημήτριας σχηματίζονται αποκλειστικά στο εσωτερικό των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων. Αντιθέτως, εάν η υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης συμβεί έξω από τα αντίστροφα μικύλια, πριν την ενσωμάτωση της στα μικύλια τότε τα πηκτώματα είναι θολά και με λασπώδη υφή (Σχήμα 5.2.5 (β)). Όσον αφορά το pH στο εσωτερικό των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων στο προκύπτον λύμα αυτό αναμένεται να είναι σχετικά βασικό, λόγω της παρουσίας του τετρα-ισοπροποξειδίου του δημητρίου και πιθανόν της παρουσίας ιχνοποσοτήτων ισοπροποξυ-

νατρίου. Πειραματικά, το pH του λύματος προσδιορίστηκε με ειδικό πεχαμετρικό χαρτί και βρέθηκε γύρω στα 10-11.



(α)



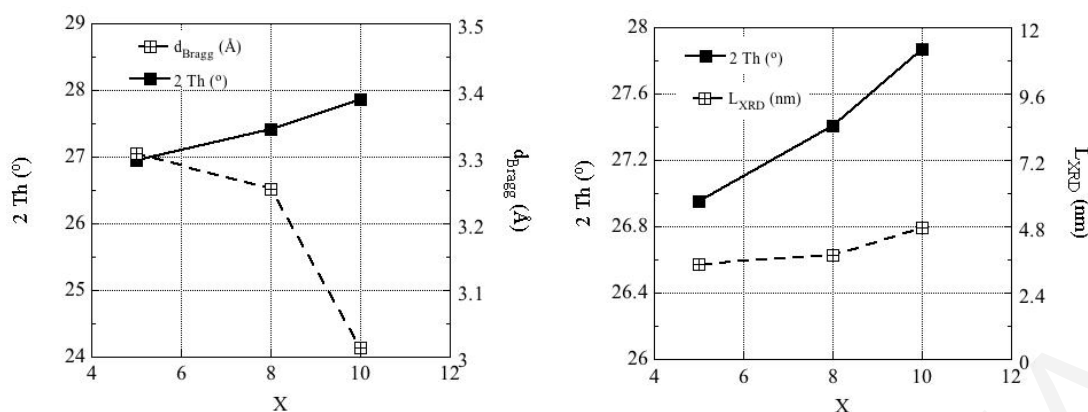
(β)

**Σχήμα 5.2.5:** Φωτογραφίες (α) των παρασκευασθέντων πηκτωμάτων  $CeO_2$  μέσω της χρήσης των τασιενεργών: Triton X-100, Triton X-114 & Triton X-45 και (β) του πηκτώματος όπου η υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης έγινε έξω από τα αντίστροφα μικύλια, πριν την εισδοχή της στους πυρήνες.

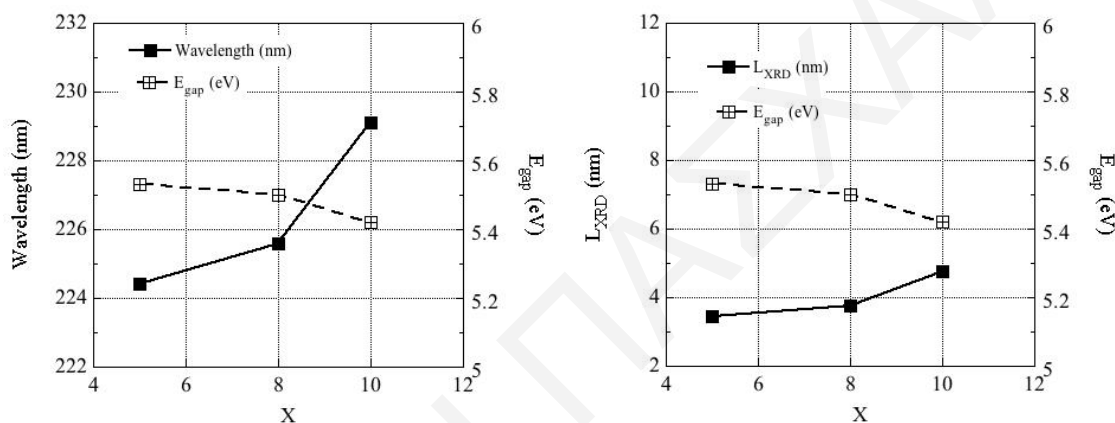
### 5.2.5 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων των πηκτωμάτων δημήτριας από τα αντίστροφα μικύλια Triton-X και $Ce(O^iPr)_4$

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις XRD και UV-Vis των υπό μελέτη πηκτωμάτων συνοψίζονται διαγραμματικά στα Σχήματα 5.2.6 και 5.2.7. Στα γραφήματα αυτά συσχετίζεται ο αριθμός των αιθυλενοξυ-ομάδων της υδρόφιλης ουράς των τασιενεργών ουσιών ( $X = 10 > 8 > 5 = \text{Triton X-100} > \text{Triton X-114} > \text{Triton X-45}$ , όπου  $X =$  επαναλαμβανόμενη ομάδα =  $-(OCH_2CH_2)_x$ ) με τις διάφορες παραμέτρους/μεγέθη που λήφθηκαν από τις μετρήσεις XRD και UV-Vis όπως είναι η γωνία  $2\theta$ , η ενδο-ατομική απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων ( $d_{\text{Bragg}}$ ), το μέγεθος κρυσταλλίτη ( $L_{\text{XRD}}$ ) των σωματιδίων και το ενεργειακό χάσμα.

Από το Σχήμα 5.2.6 είναι φανερό ότι καθώς αυξάνει η τιμή της γωνίας  $2\theta$  μειώνεται η απόσταση μεταξύ διαδοχικών επιπέδων των ατόμων στον κρύσταλλο, σύμφωνα με την εξίσωση Bragg. Επομένως, με την αύξηση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων ομάδων της πολικής αλυσίδας των επιφανειοδραστικών, αυξάνεται η διάμετρος των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων καθώς επίσης και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του οξειδίου του δημητρίου. Για αυτό τα σωματίδια στο πήκτωμα από το Triton X-100 χαρακτηρίζονται από τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα λόγω της καλύτερης συμπαγούς κρυσταλλικής δομής (μικρότερη  $d_{\text{Bragg}}$  και μέγιστο  $L_{\text{XRD}}$ ).



**Σχήμα 5.2.6:** Συσχέτιση του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής ουράς των τασιενεργών (X) με τη γωνία  $2\theta$ , την ενδο-ατομική απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων ( $d_{Bragg}$ ) και το μέγεθος του κρυσταλλίτη ( $L_{XRD}$ ) των σωματιδίων δημήτριας στα πηκτώματα.



**Σχήμα 5.2.7:** Συσχέτιση του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής ουράς των αμφιφίλων (X) με το μήκος κύματος των μεγίστων των κορυφών, το ενεργειακό διάκενο και το μέγεθος του κρυσταλλίτη των στερεών CeO<sub>2</sub> στο εσωτερικό των αντίστροφων μικυλίων.

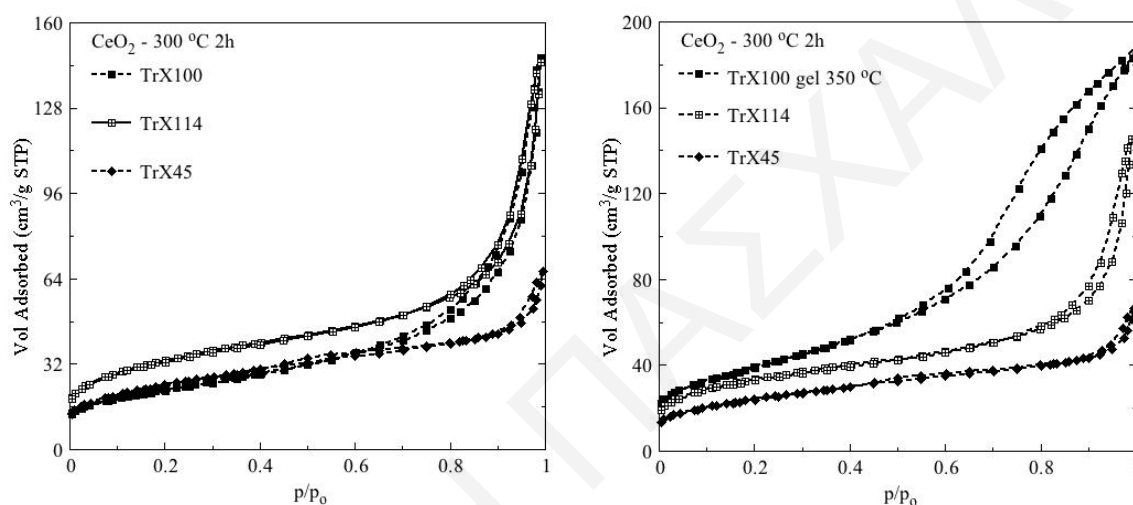
Σύμφωνα με το Σχήμα 5.2.7, αυξανόμενου του αριθμού των αιθερικών συνδέσμων της υδρόφιλης τασιενεργής ουράς το μέγιστο της κορυφής στο γράφημα UV-Vis μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές μήκους κύματος (Σχήμα 5.2.4). Αυτό σχετίζεται με μείωση του ενεργειακού διακενου/χάσματος και αύξηση του σωματιδιακού μεγέθους.

### 5.3 Χαρακτηρισμός στερεών CeO<sub>2</sub> με χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton-X

Ακολούθως παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> που προήλθαν από την πύρωση των προαναφερθέντων πηκτωμάτων. Η επιλογή της συνθετικής πορείας για την παρασκευή στερεών CeO<sub>2</sub> παίζει καθοριστικό ρόλο στα χαρακτηριστικά υφής των παραγομένων υλικών (Ledwa and Keriński, 2017) και ως εκ τούτου οι σχετικές μελέτες είναι θεμελιώδους σημασίας.

### 5.3.1 Μελέτη πορώδους των στερεών δημήτριας στη θερμοκρασία καύσης της μήτρας

Στο αριστερό μέρος του Σχήματος 5.3.1 απεικονίζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  για τα πηκτώματα του  $CeO_2$  που πυρώθηκαν στους  $300\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h από τα τρία διαφορετικού μήκους πολικής αλυσίδας επιφανειοδραστικά Triton-X. Όλες οι ισόθερμοι είναι τύπου II με βρόχο υστέρησης τύπου H3 σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC (Theocharis, 1993; Rouquerol et al., 2014).



**Σχήμα 5.3.1:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  για τα πηκτώματα από τα τρία διαφορετικού μήκους πολικής αλυσίδας επιφανειοδραστικά Triton-X του  $CeO_2$  που πυρώθηκαν (αριστερά) στους  $300\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h και (δεξιά) στους  $350\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h από το μεγαλύτερο TrX-100.

Οι ισόθερμοι είναι χαρακτηριστικές για ψευδομεσοπορώδη υλικά και ο βρόχος υστέρησης H3 αναφέρεται σε πόρους τύπου σχισμής με μη-ομοιόμορφο σχήμα. Η συσσωμάτωση των σωματιδίων στα στερεά έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό πόρων τύπου σχισμής (διάκενα μεταξύ των συσσωματωμάτων) και έχουν τέτοιο μέγεθος, ώστε να γίνεται τριχοειδής συμπύκνωση. Όπως φαίνεται και από τα δεδομένα του Πίνακα 5.3.1, το στερεό της δημήτριας από το ενδιάμεσο τασιενεργό TrX-114 παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια,  $117.4\text{ m}^2/\text{g}$ , ακολουθεί το υλικό από το μικρότερο αμφίφιλο και τέλος εκείνο από το μεγαλύτερο TrX-100. Αντιθέτως, ο βρόχος υστέρησης μειώνεται με μείωση του μήκους της πολικής αλυσίδας του τασιενεργού και συνεπώς ο ειδικός όγκος πόρων και η μέση διάμετρος των πόρων κατά BJH (Barrett et al., 1951).



**Πίνακας 5.3.1:** Δεδομένα της ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών δημήτριας που πηρώθηκαν στους 300 °C για 2 h από τα πηκτώματα των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων Triton-X και στους 350 °C για 2 h από το πηκτώμα του TrX-100.

δείγμα	SpA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Sp</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>BJH</sub> (nm)	d <sub>DFT</sub> (nm)	% microporosity
CeO <sub>2</sub> TrX-100 300 °C 2h	77.8	0.216	11.55	12.53	-
CeO <sub>2</sub> TrX-100 gel 350 °C 2h	134.8	0.282	6.53	9.16	13.9
CeO <sub>2</sub> TrX-114 300 °C 2h	117.4	0.199	10.28	9.3	42.4
CeO <sub>2</sub> TrX-45 300 °C 2h	84.4	0.083	5.44	3.85	32.1

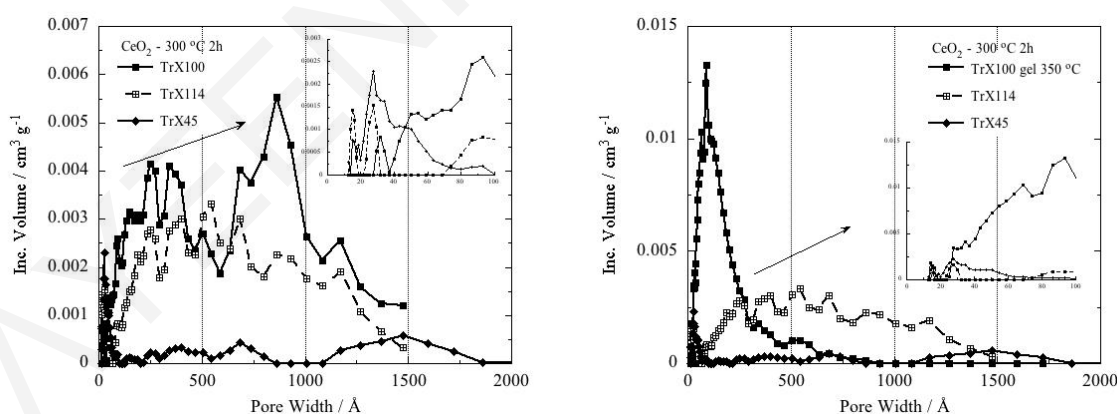
Συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι ο ειδικός όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων μειώνεται ευθέως ανάλογα με τη μείωση του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων (X = 10, 8 & 5) της υδρόφιλης αλυσίδας Triton-X. Συνεπώς, το μήκος της πολικής επιφανειοδραστικής ουράς Triton-X καθορίζει τόσο τη διάμετρο των σταγονιδίων των αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων όσο και τον τρόπο αλληλεπίδρασης τους με τα ανόργανα ολιγομερή και έτσι παίζει καθοριστικό ρόλο στο πορώδες και στο σωματιδιακό μέγεθος των δειγμάτων. Σύμφωνα με τα περιθλασογράμματα XRD (Σχήμα 5.2.1) των αντίστοιχων πηκτωμάτων με αύξηση του μήκους της πολικής τασιενεργής αλυσίδας αυξάνεται η διάμετρος των αντίστροφων μικυλίων, υπάρχει περισσότερος διαθέσιμος χώρος και δημιουργούνται μεγαλύτερα συσσωματώματα και επομένως σχηματίζονται μεγαλύτερα διάκενα μεταξύ των σωματιδίων. Όμως, όπως δείχνουν και τα θερμογραφήματα TGA (Σχήμα 5.2.3), η μήτρα από το μεγαλύτερο τασιενεργό καίγεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 300 °C. Για αυτό το λόγο το αντίστοιχο στερεό παρουσιάζει μειωμένη ειδική επιφάνεια εξαιτίας της παρουσίας οργανικών καταλοίπων στους πόρους του.

Ως εκ τούτου, με την πύρωση του πηκτώματος από το Triton X-100 στους 350 °C για 2 h (Σχήμα 5.3.1) το υλικό από το μεγαλύτερο επιφανειοδραστικό Triton X-100 υπερτερεί με μεγάλη διαφορά τόσο όσον αφορά την ειδική επιφάνεια, που αυξήθηκε από 77.8 m<sup>2</sup>/g σε 134.8 m<sup>2</sup>/g, όσο και τον ειδικό όγκο πόρων, που αυξήθηκε από 0.216 cm<sup>3</sup>/g σε 0.282 cm<sup>3</sup>/g καθώς απομακρύνονται πιο αποτελεσματικά τα οργανικά υπολείμματα στην ψηλότερη θερμοκρασία. Επίσης, αξιοσημείωτη είναι η δραματική μείωση της μέσης διαμέτρου των πόρων, που υπολογίστηκε βάσει της μεθόδου BJH από 11.55 nm σε 6.53 nm, και υποδηλώνει ότι το υλικό αυτό συνίσταται από μεγαλύτερο αριθμό πόρων με μικρότερη διάμετρο και ως εκ τούτου αυξάνεται και ο αντίστοιχος ειδικός όγκος των πόρων. Η σχετική ισόθερμος τείνει να σχηματίσει πλατό καθώς οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των συσσωματωμάτων είναι πιο ισχυρές και επομένως δεν δύναται να συμπυκνωθεί επιπλέον άζωτο στους πόρους. Παράλληλα αλλάζει και το σχήμα του βρόχου υστέρησης και είναι πολύ μεγαλύτερος καθώς αλλάζει το δίκτυο διάταξης των ψευδομεσοπόρων στο συγκεκριμένο υλικό (Theocharis, 1993). Έτσι η επιλογή

αυξανόμενου μήκους πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του Triton-X επιδρά με ευθέως ανάλογο τρόπο στην ειδική επιφάνεια, στον ειδικό όγκο και στη μέση διάμετρο των πόρων των στερεών  $\text{CeO}_2$ . Ανάλογες παρατηρήσεις αναφέρονται και στη βιβλιογραφία, σύμφωνα με τις οποίες η ειδική επιφάνεια και η διάμετρος των πόρων των στερεών αυξάνουν με αύξηση του μήκους της αλκυλ-αλυσίδας του τασιενεργού. Το μεγαλύτερο τασιενεργό σταθεροποιεί σημαντικά και καθορίζει σε μεγαλύτερο βαθμό τη δομή των παραγομένων στερεών οδηγώντας στην αύξηση του ειδικού εμβαδού BET (Nagy and Dékány, 2009).

Οι υπόλοιπες ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου (Σχήμα 5.3.1) δεν παρουσιάζουν πλατό στην πίεση κορεσμού, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι δυνάμεις συνοχής ανάμεσα στα συσσωματώματα είναι ασθενέστερες και συνεπώς μπορεί να συμπυκνωθεί και άλλο άζωτο στους πόρους. Επιπρόσθετα, στο εύρος μεταξύ 0.2 και 0.6  $p/p_0$  οι ισόθερμοι δεν είναι επίπεδες αλλά παρουσιάζουν κλίση και επομένως υπάρχει ελεύθερη επιφάνεια έξω από τους πόρους και ως εκ τούτου επιτυγχάνεται πολυστρωματική προσρόφηση στα εν λόγω στερεά (Theocharis, 1993; Sing, 2001).

Στο Σχήμα 5.3.2 παρατίθενται οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων κατά DFT (Dombrowski et al., 2000) για τα υλικά  $\text{CeO}_2$  που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων Triton-X στους 300 °C για 2 h και στους 350 °C για 2 h για το στερεό από το μεγαλύτερο μήκους τασιενεργό TrX-100.



**Σχήμα 5.3.2:** Κατανομές μεγέθους πόρων DFT για τα πηκτώματα από τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικρογαλακτώματα Triton-X του  $\text{CeO}_2$  που πυρώθηκαν στους 300 °C για 2 h (αριστερά) και στους 350 °C για 2 h από το μεγαλύτερο TrX-100 (δεξιά).

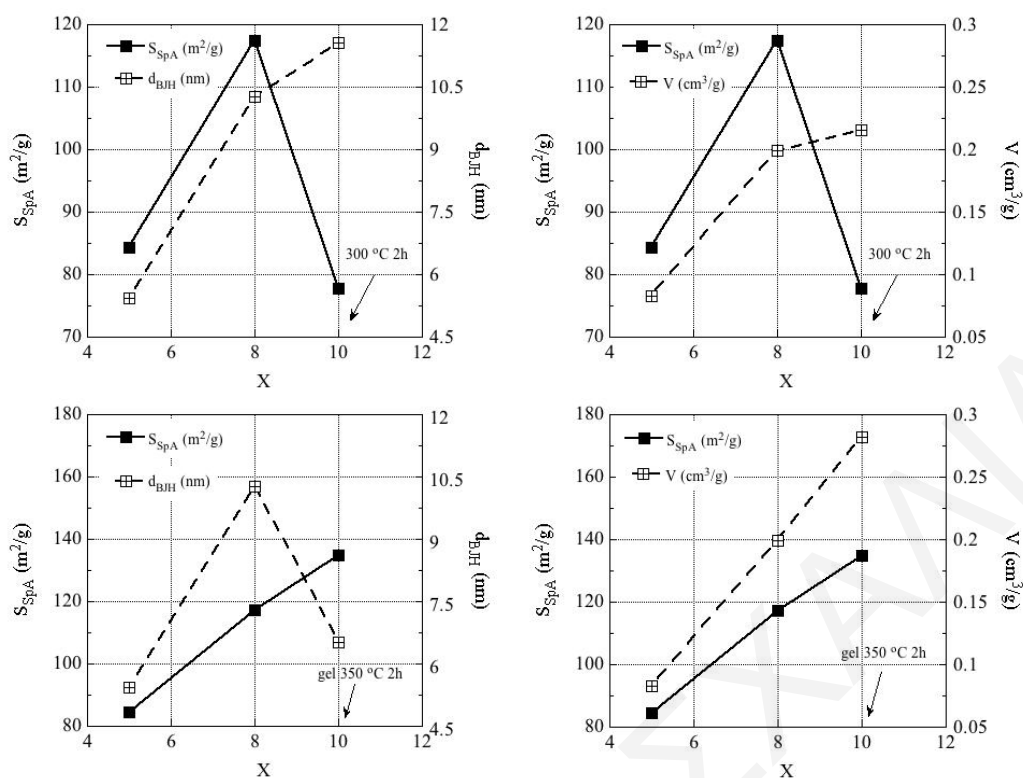
Στους 300 °C τα στερεά παρουσιάζουν ευρεία κατανομή μεγέθους πόρων εκτός από το δείγμα από το μικρότερο αμφίφιλο TrX-45 που χαρακτηρίζεται από στενή κατανομή μεγέθους πόρων στο εύρος 0 - 50 nm. Τα μέγιστα των κορυφών στο εύρος 2 - 50 nm έχουν παραπλήσιες τιμές

με τις αντίστοιχες που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο BJH (Πίνακας 5.3.1). Για αυτό το λόγο τα στερεά μάλλον συνίστανται από ψευδομεσοπόρους τύπου σχισμής σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC (Theocharis, 1993; Brunauer et al., 1938). Όπως και στον βρόχο υστέρησης έτσι και εδώ παρατηρείται ότι το εμβαδόν της κατανομής μειώνεται ευθέως ανάλογα με τη μείωση του μήκους της πολικής επιφανειοδραστικής αλυσίδας Triton-X. Τέλος όπως φαίνεται και στη μεγέθυνση του Σχήματος 5.3.2 όλα τα δείγματα εκτός από εκείνο από το μεγαλύτερο αμφίφιλο TrX-100 συνιστώνται μερικώς και από μικροπόρους (Πίνακας 5.3.1) και το μεγαλύτερο ποσοστό μικροπόρων το παρουσιάζει το δείγμα από το ενδιάμεσο Triton X-114.

Σε θερμοκρασία πύρωσης 350 °C (Σχήμα 5.3.2, δεξιά) αλλάζει δραματικά η κατανομή μεγέθους πόρων για το στερεό από το μεγαλύτερο Triton X-100. Από πολύ διευρυμένη γίνεται πολύ στενή κατανομή που περιορίζεται μόνο στο εύρος της μεσοπορώδους περιοχής 2 - 50 nm με μέγιστο στα 9.16 nm. Επιπρόσθετα, το εμβαδόν της κατανομής μεγαλώνει δραματικά και υποδεικνύει αύξηση του ειδικού όγκου πόρων. Όσον αφορά τη μικροπορώδη περιοχή το ποσοστό της κυμαίνεται στα 13.9 %, παρουσιάζει μέγιστο στα 1.35 nm και το εμβαδόν της κατανομής του μικροπορώδους δικτύου μειώνεται με μείωση του μήκους της υδρόφιλης ουράς των αντίστροφων μικυλίων Triton-X (Πίνακας 5.3.1).

### **5.3.2 Σύνοψη αποτελεσμάτων πορώδους των στερεών δημήτριας στη θερμοκρασία καύσης της μήτρας**

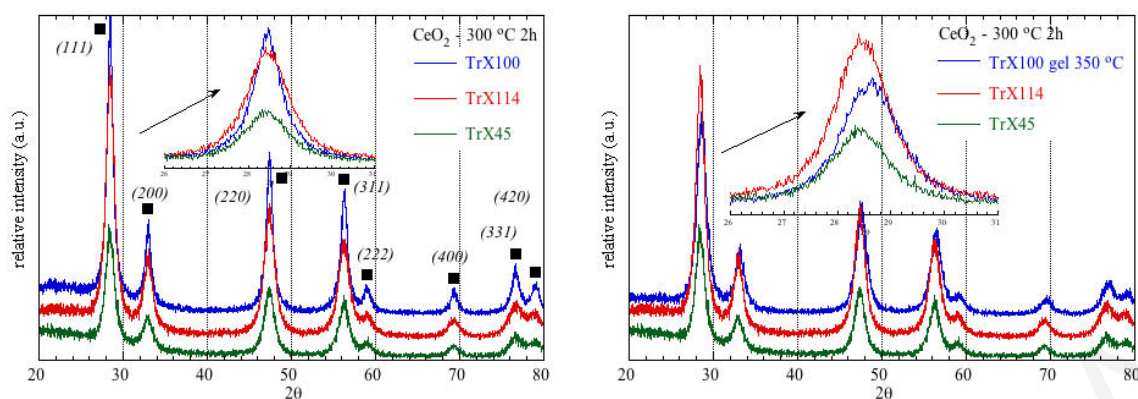
Τα προηγούμενα δεδομένα συνοψίζονται στα συγκριτικά διαγράμματα του Σχήματος 5.3.3 για τις δύο περιπτώσεις της πύρωσης του ηηκτώματος από τα αντίστροφα μικρογαλακτώματα του μεγαλύτερου τασιενεργού Triton X-100 στους 300 °C και 350 °C, για δύο ώρες και δείχνουν παραστατικά τη δραματική αλλαγή και βελτίωση των χαρακτηριστικών του πορώδους στο εν λόγω στερεό με μικρή αλλαγή στη θερμοκρασία πύρωσης.



**Σχήμα 5.3.3:** Σύγκριση του πορώδους (ειδικής επιφάνειας BET, μέσης διαμέτρου πόρων βάσει της μεθόδου BJH και του ειδικού όγκου πόρων) των στερεών δημητριας πυρωμένων στους 300 °C για 2 h από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων Triton-X με αριθμό επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της τασιενεργής ουράς,  $X = 5, 8$  και  $10$ , για τις δύο περιπτώσεις της πύρωσης του πηκτώματος από το μεγαλύτερο Triton X-100 στους 300 °C και 350 °C, αντίστοιχα για 2 h.

### 5.3.3 Μετρήσεις XRD των σωματιδίων $CeO_2$ από την πύρωση των πηκτωμάτων στη θερμοκρασία αποσάθρωσης της μήτρας

Στο Σχήμα 5.3.4 παρουσιάζονται τα περιθλασογράμματα των δειγμάτων που προήλθαν από την πύρωση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μήκους τασιενεργά Triton-X στους 300 °C για 2 ώρες, καθώς επίσης και από το μεγαλύτερο επιφανειοδραστικό στους 350 °C για 2 h, για σκοπούς σύγκρισης.



**Σχήμα 5.3.4:** Περιθλασογράμματα των δειγμάτων  $CeO_2$  που προήλθαν από την πύρωση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μήκους τασιενεργά Triton-X (αριστερά) στους  $300^\circ C$  για 2 ώρες και (δεξιά) από το μεγαλύτερο επιφανειοδραστικό TrX-100 στους  $350^\circ C$  για 2 h.

Όλες οι κορυφές στα περιθλασογράμματα όλων των δειγμάτων ανήκουν στην καθαρή εδροκεντρωμένη κυβική δομή του  $CeO_2$  με ομάδα χώρου:  $Fm\ 3\ m$  (κάρτα ICPDS με αριθμό 34-0394). Οι κορυφές περίθλασης ακτίνων X γύρω στους  $28.41^\circ$ ,  $32.9^\circ$ ,  $47.39^\circ$ ,  $56.23^\circ$ ,  $58.84^\circ$ ,  $69.28^\circ$ ,  $76.52^\circ$  και  $78.99^\circ$  αποδίδονται στα επίπεδα περίθλασης (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) και (420), αντίστοιχα (Pournajaf et al., 2014). Από τις κορυφές περίθλασης ακτίνων X των στερεών δημήτριας που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων στους  $300^\circ C$ , τα δεδομένα του Πίνακα 5.3.2 και τις κορυφές της θεμελιώδους τάξης (Σχήμα 5.3.4) διαπιστώνεται ότι με μείωση της πολικής αλυσίδας του Triton-X μειώνεται ευθέως ανάλογα η ένταση των κορυφών και γίνονται πιο διευρυμένες.

**Πίνακας 5.3.2:** Δεδομένα XRD για τα στερεά δημήτριας που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μήκους αμφίφιλα Triton-X στους  $300^\circ C$  για 2 h και από το μεγαλύτερο Triton X-100 στους  $350^\circ C$  για 2 h.

δείγμα	$SpA_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$2\theta_{Bragg}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{Bragg}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{XRD}$ (nm)
$CeO_2$ TrX-100 $300^\circ C$ 2h	77.8	28.48	(111)	3.132	0.8238	10.4
$CeO_2$ TrX-100 gel $350^\circ C$ 2h	134.8	28.65	(111)	3.1134	1.3025	6.58
$CeO_2$ TrX-114 $300^\circ C$ 2h	117.4	28.49	(111)	3.1309	1.2105	7.08
$CeO_2$ TrX-45 $300^\circ C$ 2h	84.4	28.45	(111)	3.1347	1.22	7.02

Η μείωση και διεύρυνση των κορυφών δείχνει ότι τα σωματίδια της δημήτριας γίνονται πιο άμορφα και λιγότερα κρυσταλλικά. Δεν υπάρχει μετατόπιση των κορυφών οπότε μόνο μία φάση της κυβικής δημήτριας χαρακτηρίζει όλα τα δείγματα και η ενδο-ατομική απόσταση μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων,  $d_{Bragg}$ , δίνει παραπλήσιες τιμές:  $\sim 3.13\ \text{\AA}$  (Πίνακας 5.3.2). Το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος των σωματιδίων που προσδιορίστηκε βάσει της εξίσωσης Scherrer (Zhang et al., 2017) από τα δεδομένα της κορυφής του επιπέδου

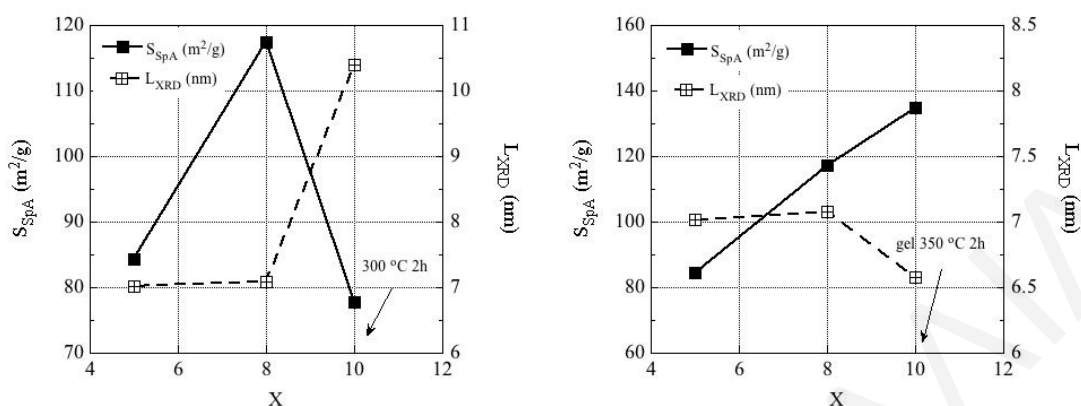
περίθλασης (111) μειώνεται καθώς μικραίνει το μήκος της πολικής τασιενεργής ουράς των αντιστροφών μικυλίων TrX-100, TrX-114 και TrX-45 από 10.4 nm σε 7.08 nm και 7.02 nm, αντίστοιχα. Αυτό σχετίζεται με τη διάμετρο του πυρήνα των αντιστροφών μικυλίων, που είναι μεγαλύτερη για TrX-100, και μικρότερη για το TrX-45 (Bumajdad et al., 2009; Nagy and Dékány, 2009). Όταν υπάρχει διαθέσιμος χώρος εντός του υδάτινου πυρήνα στο αντίστροφο μικύλιο μπορεί να αναπτυχθούν πολλά σωματίδια με μεγαλύτερο μέγεθος και αντίστροφα όπως έδειξαν τα δεδομένα XRD για τα πηκτώματα TrX-100, TrX-114 και TrX-45 (Πίνακας 5.2.1) και συμφωνούν με τα δεδομένα από σχετικές βιβλιογραφικές μελέτες (Kockrick et al., 2008; Kockrick<sup>b</sup> et al., 2008). Επίσης, είναι προφανές ότι η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στην κρυσταλλική σύντηξη και συσσωμάτωση είναι εντονότερη όταν τα σωματίδια στο πηκτώμα έχουν μεγαλύτερο μέγεθος.

Στην περίπτωση της πύρωσης του πηκτώματος από το μεγαλύτερο TrX-100 στους 350 °C αλλάζουν δραματικά τα χαρακτηριστικά περίθλασης ακτίνων X του αντίστοιχου στερεού (Πίνακας 5.3.2). Από τις κορυφές περίθλασης αυτού του υλικού (Σχήμα 5.3.4) είναι προφανές ότι μειώνεται η ένταση της θεμελιώδους τάξης κορυφής του επιπέδου περίθλασης (111), μετατρέπεται στην πιο διευρυμένη κορυφή και μετατοπίζεται ελάχιστα σε μεγαλύτερες τιμές 2θ. Συνεπώς, το στερεό γίνεται πολύ πιο άμορφο και λιγότερο κρυσταλλικό με το μέσο σωματιδιακό μέγεθος να ισούται με 6.58 nm. Αντιθέτως, επέρχεται μικρή συστολή του κρυσταλλικού πλέγματος αφού η ενδο-ατομική απόσταση μεταξύ διαδοχικών,  $d_{\text{Bragg}}$ , επιπέδων από 3.132 Å μειώνεται σε 3.1134 Å. Αυτό είναι αναμενόμενο επειδή σε αυτή τη θερμοκρασία πύρωσης απομακρύνεται ποσοτικά η οργανική μήτρα και επομένως μειώνεται η διάμετρος των πόρων και επιτυγχάνεται καλύτερη διάταξη των πόρων και πιο συμπαγής διαμόρφωση της κρυσταλλικής δομής του στερεού (Gu et al., 2007; Nagy and Dékány, 2009). Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα XRD συμφωνούν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από την ανάλυση της ισοθερμικής προσρόφησης αζώτου.

#### **5.3.4 Σύνοψη των μετρήσεων XRD των σωματιδίων CeO<sub>2</sub> από την πύρωση των πηκτωμάτων στη θερμοκρασία αποσάθρωσης της μήτρας**

Στο Σχήμα 5.3.5 απεικονίζονται διαγραμματικά για σκοπούς σύγκρισης η επίδραση του διαφορετικού μήκους πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας Triton-X στην κρυσταλλική δομή των πυρωμένων στερεών και οι αλλαγές στα χαρακτηριστικά XRD με την πύρωση του πηκτώματος

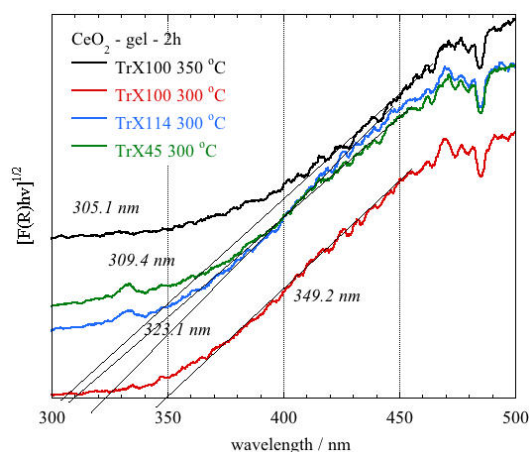
από το μεγαλύτερο αμφίφιλο από τους 300 °C στους 350 °C. Όλα τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X συμφωνούν με τα αντίστοιχα δεδομένα της ισοθερμικής προσρόφησης.



**Σχήμα 5.3.5:** Επίδραση του διαφορετικού μήκους πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας Triton-X ( $X = 5, 8 \text{ \& } 10$ ) στην κρυσταλλική δομή των πυρωμένων στερεών  $CeO_2$  και στις αλλαγές στα χαρακτηριστικά XRD με την πύρωση του πηκτώματος από το μεγαλύτερο αμφίφιλο από τους 300 °C στους 350 °C.

### 5.3.5 Αποτελέσματα DRUV-Vis των πυρωμένων δειγμάτων στους 300-350 °C

Το Σχήμα 5.3.5.1 παρουσιάζει τα φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των σωματιδίων του οξειδίου του δημητρίου από τη χρήση των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 & 45 πυρωμένων στους 300 °C και στους 350 °C για την περίπτωση του μεγαλύτερου Triton X-100. Στα γραφήματα αυτά η απορρόφηση,  $F(R)$ , σχετίζεται με την ανάκλαση  $R$  βάσει της εξίσωσης του μοντέλου Kubelka-Munk (Choudhury and Choudhury, 2012). Τα φάσματα απορρόφησης των σωματιδίων δημητρίου εμφανίζουν ευρεία κορυφή γύρω στα 305 - 350 nm, που οφείλεται στις μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου από το μοριακό τροχιακό  $2p$  του ανιόντος  $O^{2-}$  στο τροχιακό  $4f$  του κατιόντος  $Ce^{4+}$  (Roumpajaf et al., 2014). Το φαινόμενο της μπλε-μετατόπισης (Πίνακας 5.3.2.1) παρατηρείται έντονα τόσο στα δείγματα με μείωση της πολικής αλυσίδας του τασιενεργού όσο και στο στερεό από το Triton X-100 που πυρώθηκε στους 350 °C με μείωση του αντίστοιχου σωματιδιακού μεγέθους. Άλλοι παράγοντες που επιδρούν στη μπλε-μετατόπιση είναι η μοριακής κλίμακας διαστάσεις και το κβαντικό μέγεθος των σωματιδίων (Tsunekawa et al., 2003; Yin et al., 2002). Συνεπώς, τόσο το μήκος της πολικής τασιενεργής αλυσίδας Triton-X όσο και ο τρόπος πύρωσης των πηκτωμάτων καθορίζει το σχήμα, το μέγεθος και τη μορφολογία των παρασκευασθέντων σωματιδίων  $CeO_2$  και κατ' επέκταση το ενεργειακό τους χάσμα. Γενικά, τα αποτελέσματα UV-Vis συμφωνούν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD, FTIR και πορώδους.



**Σχήμα 5.3.5.1:** Φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των σωματιδίων του οξειδίου του δημητρίου από τη χρήση των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 πυρωμένων στους 300 °C και στους 350 °C για την περίπτωση του μεγαλύτερου Triton X-100.

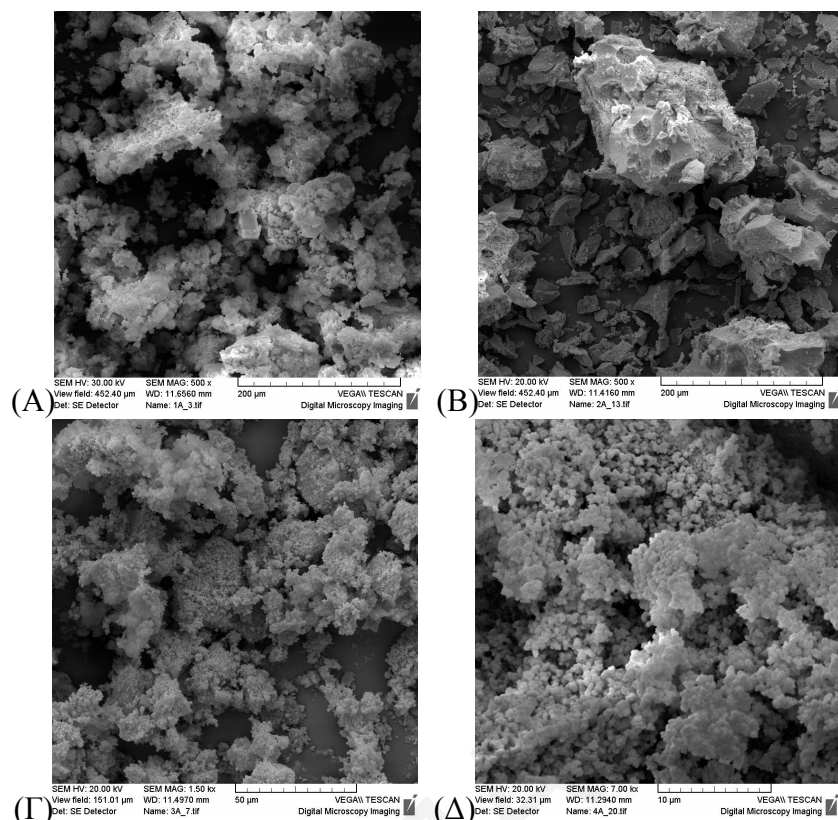
**Πίνακας 5.3.2.1:** Δεδομένα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των στερεών του CeO<sub>2</sub> από τη χρήση των τριών διαφορετικών τασιενεργών Triton X-100, 114 και 45 πυρωμένων στους 300 °C και στους 350 °C για την περίπτωση του μεγαλύτερου Triton X-100.

δείγμα	κορυφή CeO <sub>2</sub> (nm)	ενεργειακό χάσμα CeO <sub>2</sub> (eV)	L <sub>XRD</sub> (nm)
CeO <sub>2</sub> TrX-100 300 °C 2h	349.2	3.55	10.4
CeO <sub>2</sub> TrX-114 300 °C 2h	323.1	3.84	7.08
CeO <sub>2</sub> TrX-45 300 °C 2h	309.4	4.01	7.02
CeO <sub>2</sub> TrX-100 gel 350 °C 2h	305.1	4.07	6.58

### 5.3.6 Εξέταση της υφής των πυρωμένων δειγμάτων στους 300-350 °C με την τεχνική SEM

Στο Σχήμα 5.3.5.2 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των στερεών του CeO<sub>2</sub> από τα Triton X-100, 114 και 45 μετά από πύρωση στους 300 °C και 350 °C για το δείγμα από το μεγαλύτερο Triton X-100. Η μορφολογία των σωματιδίων και των τριών αμφιφίλων στους 300 °C είναι σπογγώδης και το δείγμα από το μεγαλύτερο Triton X-100 συνίσταται από μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια (layer-like morphology) (Ketzial and Nesaraj, 2011). Το υλικό από το ενδιάμεσο TrX-114 αποτελείται από τα πιο μικρά και καλοσχηματισμένα συσσωρευμένα σωματίδια και σχετικά μικρά διάκενα μεταξύ των συσσωματωμάτων. Το στερεό από το μικρότερο TrX-45 απαρτίζεται από ομοιόμορφα, πορώδη σωματίδια με σφαιροειδή μορφολογία (circular morphology) (Ansari, 2010). Τέλος, στην περίπτωση του δείγματος από το TrX-100 στους 350 °C (Σχήμα 5.3.5.2 B) το στερεό συνίσταται από θραύσματα ακανόνιστων σχημάτων, μικρότερου μεγέθους από τα αντίστοιχα στους 300 °C με λείες επιφάνειες και σχισμές.

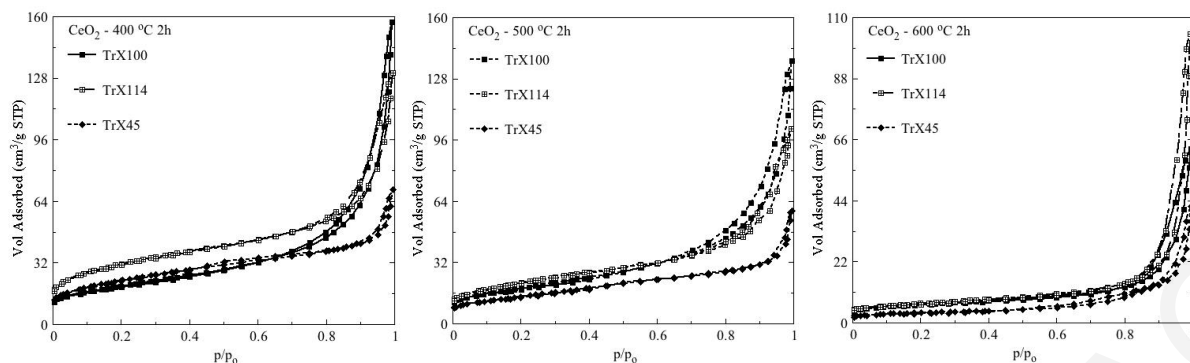




**Σχήμα 5.3.5.2:** Εικόνες SEM των στερεών του  $CeO_2$  από τα (A), (Γ) & (Δ) Triton X-100, 114 & 45 στους  $300^\circ C$ , αντίστοιχα και (B) στους  $350^\circ C$  για το δείγμα από το μεγαλύτερο Triton X-100.

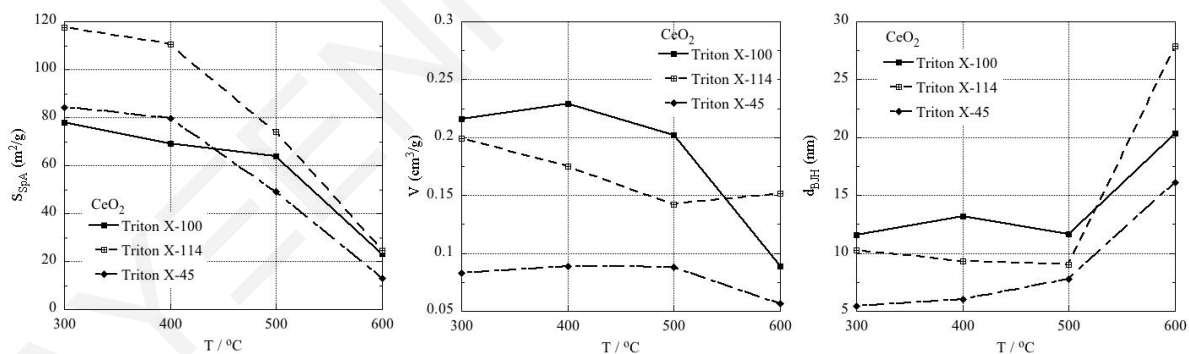
### 5.3.7 Επίδραση του διαφορετικού μήκους της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του Triton-X στο πορώδες των υλικών $CeO_2$ στους $400, 500$ & $600^\circ C$

Στο Σχήμα 5.3.6 παρατίθενται οι αντίστοιχες ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου και στο Σχήμα 5.3.7 περιγράφεται η επίδραση του διαφορετικού μήκους της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του Triton-X στο πορώδες των δειγμάτων μετά από πύρωση στους  $400, 500$  &  $600^\circ C$  και αφού προηγουμένως πυρώθηκαν στη θερμοκρασία καύσης της μήτρας,  $300^\circ C$ , για δύο ώρες.



**Σχήμα 5.3.6:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  για τα ήδη πυρωμένα στους  $300\text{ }^\circ\text{C}$  για  $2\text{ h}$  δείγματα  $CeO_2$  που πυρώθηκαν στους  $400$ ,  $500$  και  $600\text{ }^\circ\text{C}$  με τη χρήση των τριών διαφορετικού μήκους πολικής ουράς επιφανειοδραστικών Triton-X.

Καταρχάς σε όλες τις υπό μελέτη θερμοκρασίες πύρωσης οι ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου είναι τύπου II με βρόχο υστέρησης τύπου H3 (Sing et al., 1985; Supakanaritak et al., 2012). Παρατηρώντας τόσο τις ισοθέρμους (Σχήμα 5.3.6) όσο και τα συγκριτικά διαγράμματα επίδρασης της θερμοκρασίας πύρωσης και του μεταβαλλόμενου μήκους πολικής ουράς Triton-X στα χαρακτηριστικά πορώδους στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (Σχήμα 5.3.7) είναι σαφές ότι το υλικό από το ενδιάμεσο τασιενεργό συνεχίζει να παρουσιάζει τη μέγιστη ειδική επιφάνεια, ακολουθεί εκείνη από το μικρότερο και τέλος η ειδική επιφάνεια από το μεγαλύτερο αμφίφιλο. Όμως, παρατηρείται μείωση του βρόχου υστέρησης και της μέσης διαμέτρου των πόρων στην περίπτωση TrX-114 και του ειδικού όγκου πόρων.



**Σχήμα 5.3.7:** Επίδραση του διαφορετικού μήκους της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του Triton-X στο πορώδες (ειδική επιφάνεια BET, μέση διάμετρος πόρων βάσει της μεθόδου BJH και ειδικός όγκος πόρων) των ήδη πυρωμένων στους  $300\text{ }^\circ\text{C}$  για  $2\text{ h}$  δειγμάτων  $CeO_2$  που πυρώθηκαν στους  $400$ ,  $500$  και  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για  $2\text{ h}$ .

Στις δύο άλλες περιπτώσεις του μεγαλύτερου και μικρότερου επιφανειοδραστικού αυξάνονται ο βρόχος υστέρησης, ο ειδικός όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων. Στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  η σειρά των ειδικών επιφανειών έχει ως εξής:  $TrX114 = 74.2\text{ m}^2/\text{g} > TrX100 = 63.8\text{ m}^2/\text{g} > TrX45 = 49.1\text{ m}^2/\text{g}$ . Επίσης, ο βρόχος υστέρησης, ο ειδικός όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων

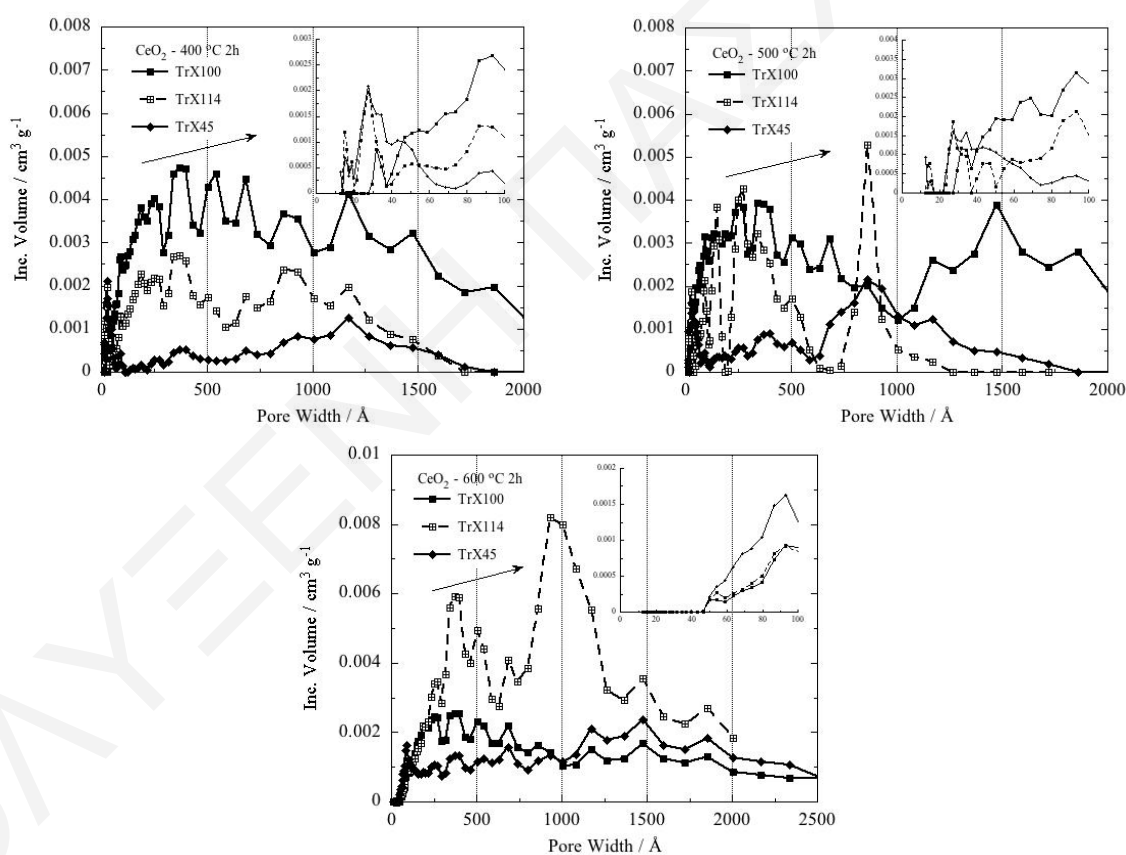
μειώνονται στα στερεά από το μεγαλύτερο και ενδιάμεσο αμφίφιλο ενώ αυξάνονται στο μικρότερο TrX-45 (Πίνακας 5.3.3).

**Πίνακας 5.3.3:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των ήδη πυρωμένων στους 300 °C για 2 h στερεών δημητριάς που πυρώθηκαν στους 400, 500 και 600 °C για 2 h από τα τρία διαφορετικά Triton-X.

δείγμα	$S_{pA_{BET}}$ ( $m^2/g$ )	$V_{Sp}$ ( $cm^3/g$ )	$d_{BJH}$ (nm)	$d_{DFT}$ (nm)	% microporosity
CeO <sub>2</sub> TrX-100 400 °C 2h	69.1	0.229	13.21	18.79	-
CeO <sub>2</sub> TrX-114 400 °C 2h	110.5	0.175	9.33	9.64	-
CeO <sub>2</sub> TrX-45 400 °C 2h	79.6	0.089	6.03	5.04	-
CeO <sub>2</sub> TrX-100 500 °C 2h	63.8	0.202	11.66	11.75	-
CeO <sub>2</sub> TrX-114 500 °C 2h	74.2	0.142	9.02	9.34	-
CeO <sub>2</sub> TrX-45 500 °C 2h	49.1	0.088	7.81	7.95	-
CeO <sub>2</sub> TrX-100 600 °C 2h	23.3	0.089	20.36	21.45	-
CeO <sub>2</sub> TrX-114 600 °C 2h	24.5	0.152	27.92	27.23	-
CeO <sub>2</sub> TrX-45 600 °C 2h	12.9	0.057	16.12	15.9	-

Στη θερμοκρασία πύρωσης των 600 °C η ειδική επιφάνεια είναι παραπλήσια στα δύο μεγαλύτερα τασιενεργά και ο ειδικός όγκος πόρων μειώνεται σε όλα τα αμφίφιλα εκτός από το ενδιάμεσο τασιενεργό, όπου παρατηρείται κάποια αύξηση. Η μέση διάμετρος πόρων αυξάνεται ειδικά στην περίπτωση του ενδιάμεσου τασιενεργού. Είναι φανερό ότι με μείωση της πολικής αλυσίδας του Triton-X μειώνεται ο ειδικός όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων με ευθέως ανάλογο τρόπο με τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων (X = 10, 8 και 5). Εξάιρεση αποτελεί η θερμοκρασία πύρωσης στους 600 °C όπου το δείγμα από τα αντίστροφα μικύλια του ενδιάμεσου TrX-114 υπερτερεί με μεγάλη διαφορά όσον αφορά τον ειδικό όγκο και μέση διάμετρο πόρων. Επιπρόσθετα, το υλικό από το ενδιάμεσο TrX-114 παρουσιάζει τη μέγιστη ειδική επιφάνεια καθώς συνίσταται από μεγαλύτερο αριθμό πόρων με μικρή διάμετρο. Προφανώς το συγκεκριμένο μήκος της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας ευνοεί την αποτελεσματικότερη αλληλεπίδραση των τασιενεργών αλυσίδων με τα πρόδρομα είδη οδηγώντας στη βέλτιστη διαμόρφωση δικτύου ψευδομεσοπόρων μεγάλης εμβέλειας. Για αυτό και στους 600 °C παρουσιάζει αύξηση του ειδικού όγκου πόρων καθώς εδώ η συσσωμάτωση των σωματιδίων γίνεται με διαφορετικό τρόπο από ότι στα υπόλοιπα δείγματα. Στην περίπτωση του μεγαλύτερου TrX-100, εξαιτίας των περισσότερων οργανικών υπολειμμάτων που καλύπτουν το εσωτερικό των πόρων του εν λόγω στερεού, η ειδική επιφάνεια είναι πιο μικρή από την αντίστοιχη του υλικού από το ενδιάμεσο TrX-114. Όμως αυτή η επικάλυψη της επιφάνειας των πόρων προσδίδει στο υλικό μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα καθώς παρεμποδίζει τη σύντηξη των σωματιδίων σε υψηλές θερμοκρασίες και την κατάρρευση των

ψευδομεσοπόρων που οδηγεί σε μείωση του ειδικού όγκου και της μέσης διαμέτρου των πόρων. Για αυτό όπως φαίνεται και στα συγκριτικά διαγράμματα του Σχήματος 5.3.7 οι μεταβολές των παραμέτρων της ισοθερμικής προσρόφησης στο δείγμα από το μεγαλύτερο αμφίφιλο TrX-100 είναι πιο μικρές και αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης η ειδική επιφάνεια του υλικού γίνεται η μεγαλύτερη. Ενώ η διάμετρος των αντίστροφων μικυλίων στο μικρότερο τασιενεργό είναι η μικρότερη, λόγω μικρότερης ποσότητας οργανικών υπολειμμάτων. Στο σχετικό στερεό ο ειδικός όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων παίρνουν τη μικρότερη τιμή, επειδή σχηματίζονται στερεά με μικρότερη ειδική επιφάνεια και είναι πιο επιρρεπή στη θερμική σύντηξη αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης. Γενικά, με μείωση του μεγέθους του Triton-X μειώνεται η θερμική σταθερότητα των αντίστοιχων στερεών. Τα προαναφερθέντα βρίσκονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα δεδομένα που παρουσιάζονται στις κατανομές μεγέθους πόρων DFT (Σχήμα 5.3.8).



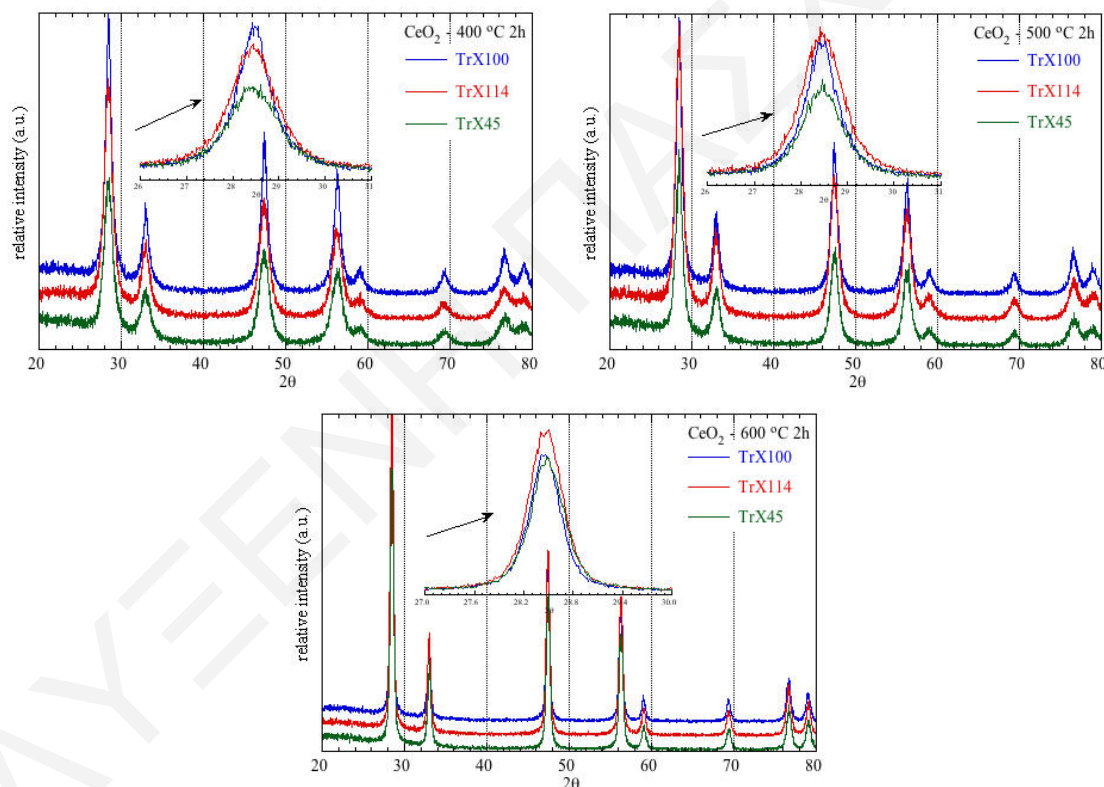
**Σχήμα 5.3.8:** Κατανομές μεγέθους πόρων DFT για τα ήδη πυρωμένα στους 300 °C για 2 h στερεά  $\text{CeO}_2$  που πυρώθηκαν στους 400, 500 και 600 °C με τη χρήση των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικυλίων Triton-X.

Στους 400 °C με μείωση του μήκους της πολικής επιφανειοδραστικής ουράς μειώνεται ευθέως ανάλογα το εμβαδόν της κατανομής μεγέθους των πόρων. Επίσης με αύξηση της

θερμοκρασίας μειώνεται και το ποσοστό του μικροπορώδους δικτύου, καθώς μετατοπίζονται οι κατανομές σε μεγαλύτερες τιμές διαμέτρου πόρων και στους 600 °C οι μικροπόροι απουσιάζουν από όλα τα στερεά.

### 5.3.8 Επίδραση του μεταβαλλόμενου μεγέθους του Triton-X στην κρυσταλλικότητα των σωματιδίων CeO<sub>2</sub> στους 400, 500 & 600 °C

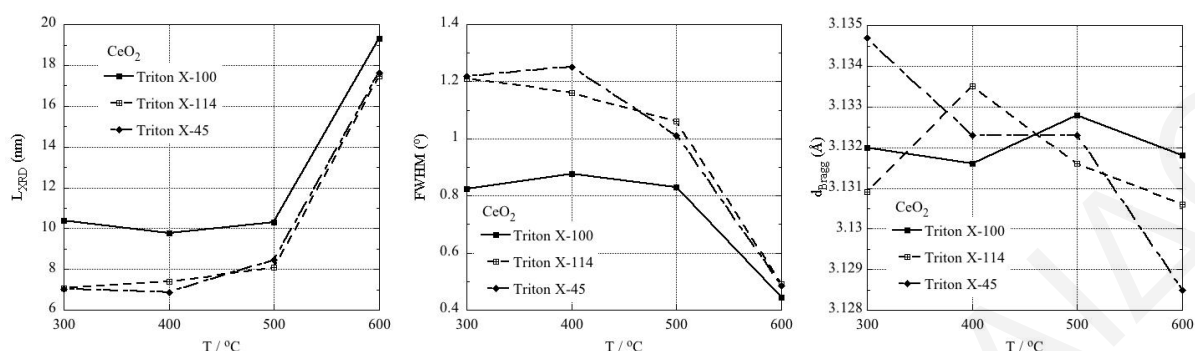
Στο Σχήμα 5.3.9 παρατίθενται τα περιθλασογράμματα ακτίνων X και στο Σχήμα 5.3.10 απεικονίζονται τα συγκριτικά γραφήματα των προπυρωμένων στους 300 °C υλικών από τα τρία διαφορετικά αντίστροφα μικύλια Triton-X μετά από πύρωση τους στους 400, 500 και 600 °C.



**Σχήμα 5.3.9:** Διαγράμματα XRD των προπυρωμένων στους 300 °C για 2 h δειγμάτων CeO<sub>2</sub> που πυρώθηκαν περαιτέρω στους 400, 500 και 600 °C και που λήφθηκαν με τη χρήση των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων Triton-X.

Από την θεμελιώδους τάξης κορυφή των διαγραμμάτων XRD (Σχήμα 5.3.9), τα δεδομένα του Πίνακα 5.3.4 και τα συγκριτικά διαγράμματα του Σχήματος 5.3.10 γίνεται σαφής η επίδραση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της ουράς Triton-X στα

χαρακτηριστικά (κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος, FWHM και  $d_{\text{Bragg}}$ ) της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης.



**Σχήμα 5.3.10:** Επίδραση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της ουράς Triton-X στα χαρακτηριστικά ( $L_{\text{XRD}}$ , FWHM και  $d_{\text{Bragg}}$ ) της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης.

Από τους 300 °C στους 600 °C αυξάνεται η ένταση των κορυφών των σωματιδίων δημήτριας από το ενδιάμεσο (TrX-114), το μεγαλύτερο τασιενεργό (TrX-100) και το μικρότερο αμφίφιλο, το οποίο παρουσιάζει τη μικρότερη ένταση κορυφών.

**Πίνακας 5.3.4:** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων X των ήδη πυρωμένων στους 300 °C για 2 h σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  που πυρώθηκαν περαιτέρω στους 400, 500 και 600 °C από τα τασιενεργά Triton X-100, 114 και 45.

δείγμα	$S_p A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$2\theta_{\text{Bragg}}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{\text{Bragg}}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{\text{XRD}}$ (nm)
$\text{CeO}_2$ TrX-100 400 °C 2h	69.1	28.48	(111)	3.1316	0.8773	9.77
$\text{CeO}_2$ TrX-114 400 °C 2h	110.5	28.46	(111)	3.1335	1.1593	7.39
$\text{CeO}_2$ TrX-45 400 °C 2h	79.6	28.47	(111)	3.1323	1.2498	6.85
$\text{CeO}_2$ TrX-100 500 °C 2h	63.8	28.47	(111)	3.1328	0.8313	10.31
$\text{CeO}_2$ TrX-114 500 °C 2h	74.2	28.48	(111)	3.1316	1.0607	8.08
$\text{CeO}_2$ TrX-45 500 °C 2h	49.1	28.47	(111)	3.1323	1.0111	8.47
$\text{CeO}_2$ TrX-100 600 °C 2h	23.3	28.48	(111)	3.1318	0.4437	19.31
$\text{CeO}_2$ TrX-114 600 °C 2h	24.5	28.49	(111)	3.1306	0.4901	17.48
$\text{CeO}_2$ TrX-45 600 °C 2h	12.9	28.51	(111)	3.1285	0.4861	17.63

Τα στερεά από το TrX-100 παρουσιάζουν το μεγαλύτερο κρυσταλλικό μέγεθος σε όλες τις θερμοκρασίες πύρωσης επειδή στο αντίστοιχο πήκτωμα σχηματίζονται οι μεγαλύτεροι νανοκρυσταλλίτες. Όμως καθώς αυξάνει η θερμοκρασία πύρωσης τόσο μικραίνει η διαφορά μεταβολής του κρυσταλλικού μεγέθους των σωματιδίων ανάμεσα στο στερεό από το μεγαλύτερο σε σχέση με εκείνα του ενδιάμεσου και του μικρότερου επιφανειοδραστικού μορίου. Η καλύτερη θερμική σταθερότητα και ανθεκτικότητα στη σύντηξη που χαρακτηρίζουν

τα στερεά της δημήτριας από το μεγαλύτερο TrX-100 οφείλεται σε δύο παράγοντες: (α) τη μεγαλύτερη ποσότητα οργανικών καταλοίπων που προστατεύουν τα σωματίδια από την έκθεση σε ψηλές θερμοκρασίες επιβραδύνοντας τη συσσωμάτωση τους και (β) τη μεγαλύτερη διάμετρο πυρήνα των αντίστοιχων αντίστροφων μικυλίων και το σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων στο πήκτωμα που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του φαινομένου της σύντηξης τους σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες πύρωσης. Όσο μειώνεται ο αριθμός των αιθυλενοξυομάδων στα αντίστροφα μικύλια τόσο μειώνεται η θερμική σταθερότητα και αυξάνεται η τάση για συσσωμάτωση των αντίστοιχων στερεών αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης.

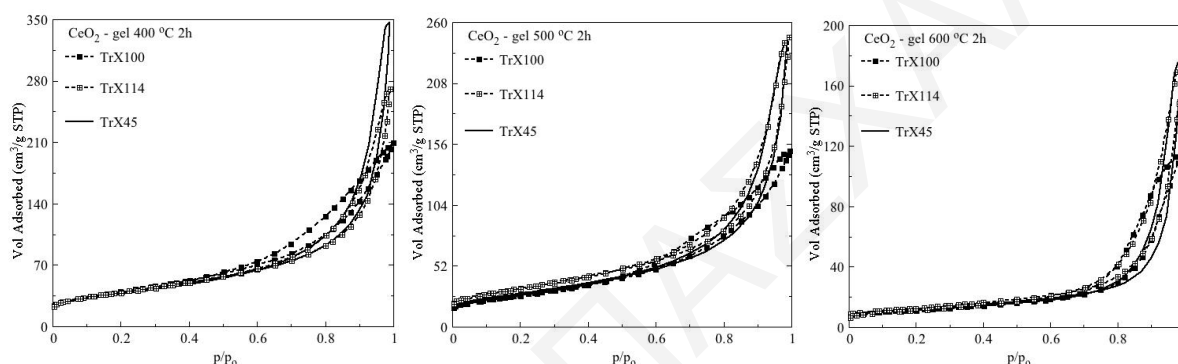
Στο Σχήμα 5.3.10 συνοψίζεται παραστατικά η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στην ενδο-ατομική απόσταση μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων,  $d_{\text{Bragg}}$ . Αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης η  $d_{\text{Bragg}}$  μεταβάλλεται ελάχιστα στο στερεό από το μεγαλύτερο TrX-100 υποδεικνύοντας μεγάλη θερμική σταθερότητα και συνεπώς στους 500 και 600 °C το κρυσταλλικό πλέγμα των στερεών από το μεγαλύτερο TrX-100 έχει τη μεγαλύτερη τιμή  $d_{\text{Bragg}}$ . Με μείωση του μήκους της πολικής τασιενεργής αλυσίδας οι μεταβολές γίνονται μεγαλύτερες υποδεικνύοντας μείωση της θερμικής αντοχής στη σύντηξη.

Ας σημειωθεί ότι στους 500 και 600 °C το υλικό από το ενδιάμεσο τασιενεργό αποτελείται από τα μικρότερα σωματίδια και αυτό αποδίδεται στις ιδιαίτερες αλληλεπιδράσεις της ενδιάμεσης πολικής αλυσίδας με τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις (Σχήμα 5.2.3).

Η διαπλάτυνση των κορυφών XRD και η μικρή πτώση του κρυσταλλικού μεγέθους των σωματιδίων που παρατηρείται στα στερεά από το μεγαλύτερο και μικρότερο τασιενεργό (Σχήμα 5.3.10) από 10.4 και 7.02 nm σε 9.77 και 6.85 nm (Πίνακας 5.3.4), αντίστοιχα, με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης από τους 300 στους 400 °C είναι μάλλον αποτέλεσμα της αποσταθεροποίησης των κυβικών φάσεων παρά της πραγματικής συρρίκνωσης των κρυσταλλιτών. Αυτή η αποσταθεροποίηση ίσως να οφείλεται στη δομική μετάπτωση του οξειδίου του δημητρίου λόγω συμπύκνωσης επιφανειακών υδροξυλομάδων και αποβολής νερού που μπορεί να προκαλέσει μείωση της κρυσταλλικότητας του στερεού (Rouinajaf et al., 2014). Επίσης, ο μειωμένος λόγος του νερού προς το επιφανειοδραστικό, που οδηγεί σε μείωση της διαμέτρου των σταγονιδίων των αντίστροφων μικυλίων, αυξάνει τη σταθεροποιητική επίδραση της μήτρας στα αναπτυσσόμενα σωματίδια και έτσι παρεμποδίζεται η σύντηξη του στερεού κατά την πύρωση από τους 300 στους 400 °C (Nagy and Dékány, 2009). Γενικά, τα αποτελέσματα XRD συμφωνούν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της ισοθερμικής προσρόφησης.

### 5.3.9 Επίδραση της απευθείας πύρωσης των ηηκτωμάτων στους 400, 500 και 600 °C στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων της δημήτριας

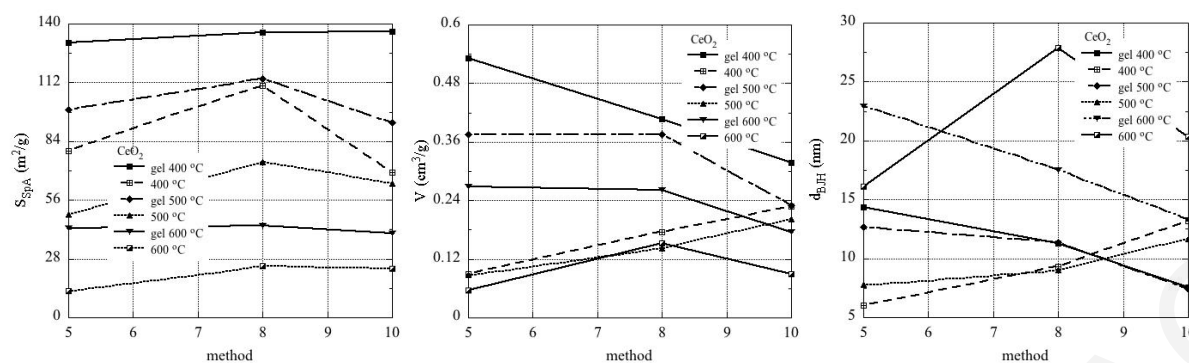
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από την επίδραση της απευθείας πύρωσης των ηηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων Triton-X στο πορώδες των παραγομένων στερεών  $\text{CeO}_2$ . Στο Σχήμα 5.3.11 παρατίθενται οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου των υλικών που προέκυψαν από την απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μεγέθους Triton-X στους 400, 500 και 600 °C, και στο Σχήμα 5.3.12 τα συγκριτικά διαγράμματα επίδρασης της απευθείας και σταδιακής πύρωσης των ήδη προπυρωμένων δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  σε ψηλότερες θερμοκρασίες.



**Σχήμα 5.3.11:** Ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου των υλικών δημήτριας που προέκυψαν από την απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μεγέθους Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h.

Οι ισόθερμοι είναι τύπου II με βρόχο υστέρησης τύπου H3 (Rouquerol et al., 2014) και από τα συγκριτικά γραφήματα φαίνονται αρκετές αλλαγές σε σχέση με τις αντίστοιχες ισόθερμους του Σχήματος 5.3.1. Στους 400 °C η ειδική επιφάνεια αυξάνεται ευθέως ανάλογα με αύξηση του μήκους των αμφιφίλων Triton-X και παίρνει πολύ μεγαλύτερες τιμές (Πίνακας 5.3.5) από ότι στην περίπτωση της πύρωσης στους 400 °C των προπυρωμένων στους 300 °C στερεών. Το στερεό από το μεγαλύτερο τασιενεργό έχει το μεγαλύτερο αριθμό πόρων και τη μικρότερη διάμετρο. Αυτό συμβαίνει επειδή σε αυτή τη θερμοκρασία πύρωσης απομακρύνονται πλήρως τα οργανικά κατάλοιπα και από το εσωτερικό των πόρων. Επιπλέον ο βρόχος υστέρησης και ο ειδικός όγκος πόρων μειώνονται αντιστρόφως ανάλογα με αύξηση του μεγέθους των τασιενεργών. Όμως είναι πολύ μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους της σταδιακής πύρωσης και μάλιστα η διαφορά γίνεται εντονότερη όσο μικραίνει η διάμετρος των αντίστροφων κυκλίων, δηλαδή με μείωση του μήκους των επιφανειοδραστικών πολικών αλυσίδων.





**Σχήμα 5.3.12:** Επίδραση της απευθείας και έμμεσης πύρωσης (πύρωση των προπυρωμένων στους 300 °C δειγμάτων  $CeO_2$  σε ψηλότερες θερμοκρασίες πύρωσης) των πηκτωμάτων από τα Triton-X με διαφορετικό αριθμό επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της τασιενεργής ουράς,  $X = 5, 8$  και  $10$ , στο πορώδες των στερεών  $CeO_2$ .

Επίσης, η μέση διάμετρος των πόρων μεταβάλλεται αντίστροφα από ότι στην περίπτωση της έμμεσης πύρωσης και μειώνεται με αύξηση του μήκους της πολικής τασιενεργής ουράς. Ο βρόχος υστέρησης του μεγαλύτερου τασιενεργού έχει διαφορετικό σχήμα από τους δύο άλλους βρόχους και τείνει να σχηματίζει πλατό στην πίεση κορεσμού που σημαίνει ότι οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των συσσωματωμάτων στο συγκεκριμένο υλικό είναι πιο ισχυρές και για αυτό η διαφορά των μεταβολών των χαρακτηριστικών του πορώδους εδώ είναι πιο μικρή καθώς το στερεό χαρακτηρίζεται από τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα. Γενικά, η θερμική σταθερότητα μειώνεται με μείωση του μήκους της πολικής αλυσίδας του τασιενεργού και το ίδιο συμβαίνει σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες πύρωσης. Για αυτό στην απευθείας πύρωση στους 500 °C το στερεό από το μικρότερο αμφίφιλο παρουσιάζει μικρότερη μέση διάμετρο πόρων από ότι στους 400 °C. Συνοπτικά σε όλες τις θερμοκρασίες πύρωσης υπερτερούν με μεγάλη διαφορά τα υλικά δημήτριας από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων. Αυτό συμβαίνει επειδή στην απευθείας πύρωση τα σωματίδια της δημήτριας προστατεύονται από τα τασιενεργά στα πηκτώματα και διαρκεί λιγότερη ώρα η σύντηξη τους με αποτέλεσμα οι σχισμές μεταξύ των συσσωματωμάτων να είναι μικρότερες. Ας σημειωθεί και εδώ γενικά το στερεό από το ενδιάμεσο τασιενεργό παρουσιάζει λίγο μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από τα υπόλοιπα, λόγω της ιδιαίτερης αλληλεπίδρασης των πολικών επιφανειοδραστικών αλυσίδων του συγκεκριμένου με τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις.

Οι κατανομές μεγέθους πόρων (Σχήμα 5.3.13) στην απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων σε όλες τις θερμοκρασίες γίνονται πιο στενές, μετατοπίζονται σε μικρότερες τιμές διαμέτρου πόρων και το εμβαδόν της κατανομής μειώνεται με αύξηση του μήκους της πολικής αλυσίδας Triton-X.

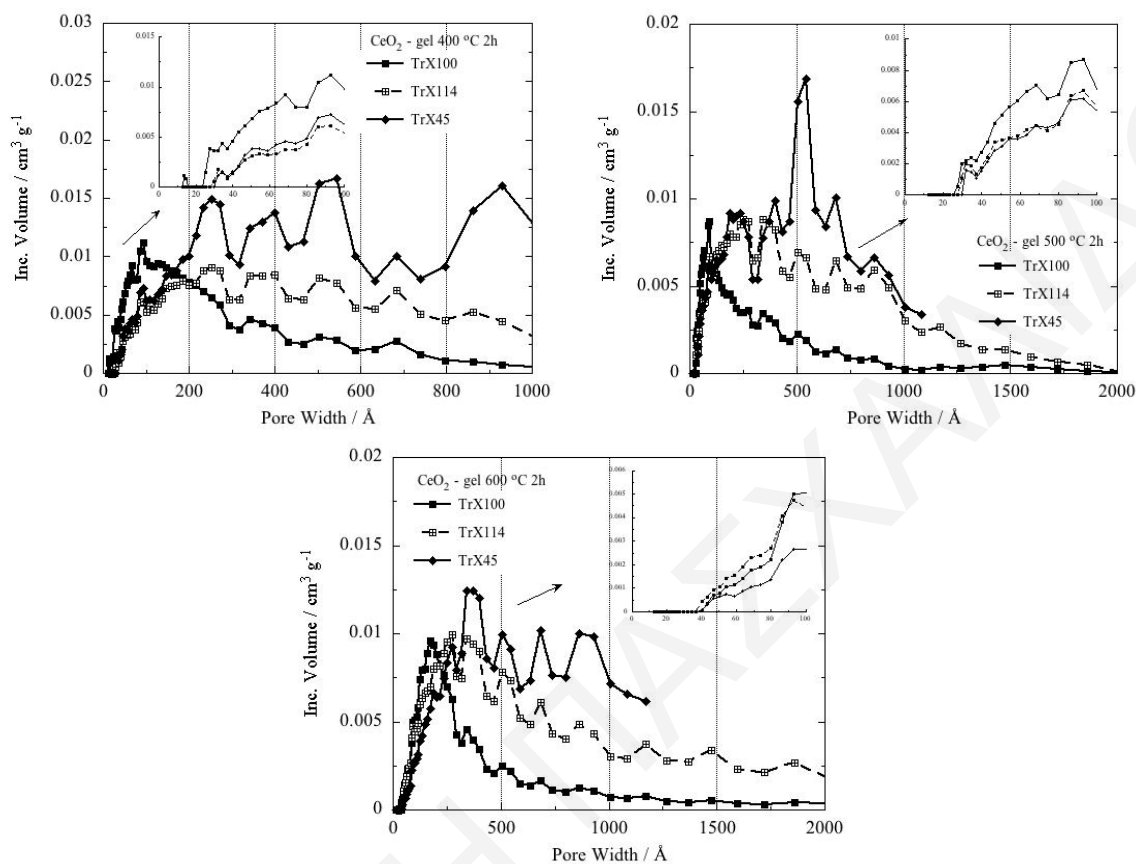
**Πίνακας 5.3.5:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των δειγμάτων δημήτριας που προήλθαν από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μεγέθους Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h.

δείγμα	SpA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Sp</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>BJH</sub> (nm)	d <sub>DFT</sub> (nm)	% microporosity
CeO <sub>2</sub> TrX-100 gel 400 °C 2h	136.3	0.317	7.58	6.84	10.7
CeO <sub>2</sub> TrX-114 gel 400 °C 2h	136.1	0.407	11.27	11.81	-
CeO <sub>2</sub> TrX-45 gel 400 °C 2h	131.1	0.532	14.39	14.69	-
CeO <sub>2</sub> TrX-100 gel 500 °C 2h	92.8	0.23	7.42	7.41	-
CeO <sub>2</sub> TrX-114 gel 500 °C 2h	114	0.376	11.38	11.75	-
CeO <sub>2</sub> TrX-45 gel 500 °C 2h	98.9	0.375	12.65	12.65	-
CeO <sub>2</sub> TrX-100 gel 600 °C 2h	40.3	0.175	13.24	13.61	-
CeO <sub>2</sub> TrX-114 gel 600 °C 2h	44	0.262	17.53	17.23	-
CeO <sub>2</sub> TrX-45 gel 600 °C 2h	42.7	0.269	22.92	23.37	-

Το μέγιστο της κατανομής μετατοπίζεται, επίσης σε χαμηλότερες τιμές με αύξηση του μεγέθους του τασιενεργού και μάλιστα το στερεό από το μεγαλύτερο τασιενεργό TrX-100 παρουσιάζει στενή κατανομή παρόμοια με εκείνη που παρουσιάζουν τα κανονικά μεσοπορώδη. Το φαινόμενο είναι πιο εμφανές στους 600 °C και η σχετική ισόθερμος μοιάζει μάλλον με ισόθερμο τύπου IV με βρόχο υστέρησης τύπου H2 (Masson et al., 2009; Matějová et al., 2015) ή τύπου IV(a) με βρόχο H2(b) (Thommes et al., 2015). Συνεπώς οι συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις της πολικής αλυσίδας του TrX-100 με τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις ευνοούν το σχηματισμό μεσοπορώδους δομής. Αυτό είναι πιο έντονο στα στερεά που λαμβάνονται από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων σε ψηλότερες θερμοκρασίες πύρωσης. Η εμφάνιση της μεσοπορώδους δομής σε στερεά από TrX-100 αναφέρεται και στη βιβλιογραφία (Gu et al., 2007) και ερμηνεύεται με την επικάλυψη των νανοκρυσταλλιτών εντός των αντίστροφων μικυλίων, που δρουν ως μαλακή μήτρα, με τα μόρια του Triton X-100 λόγω της υψηλής ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (Gu et al., 2007). Όσον αφορά το στερεό από το ενδιάμεσο τασιενεργό στους 600 °C παρουσιάζει στενότερη κατανομή μεγέθους πόρων με το μέγιστο της να μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές διαμέτρου πόρου από το αντίστοιχο στους 500 °C.

Επίσης είναι σαφές, ότι μικροπορώδες δίκτυο παρατηρείται μόνο στο στερεό από το μεγαλύτερο τασιενεργό και αυτό περίπου 11% και μόνο στους 400 °C (Πίνακας 5.3.5). Στις υπόλοιπες θερμοκρασίες πύρωσης και σε όλα τα στερεά δεν υπάρχει μικροπορώδες δίκτυο λόγω της συρρίκνωσης του ψευδομεσοπορώδους δικτύου από τη σύντηξη των σωματιδίων. Επιπρόσθετα, στους 400 και 500 °C το υλικό από το μεγαλύτερο αμφίφιλο παρουσιάζει το μεγαλύτερο εμβαδόν κατανομής μεσοπόρων. Στους 600 °C το εμβαδόν κατανομής των πόρων

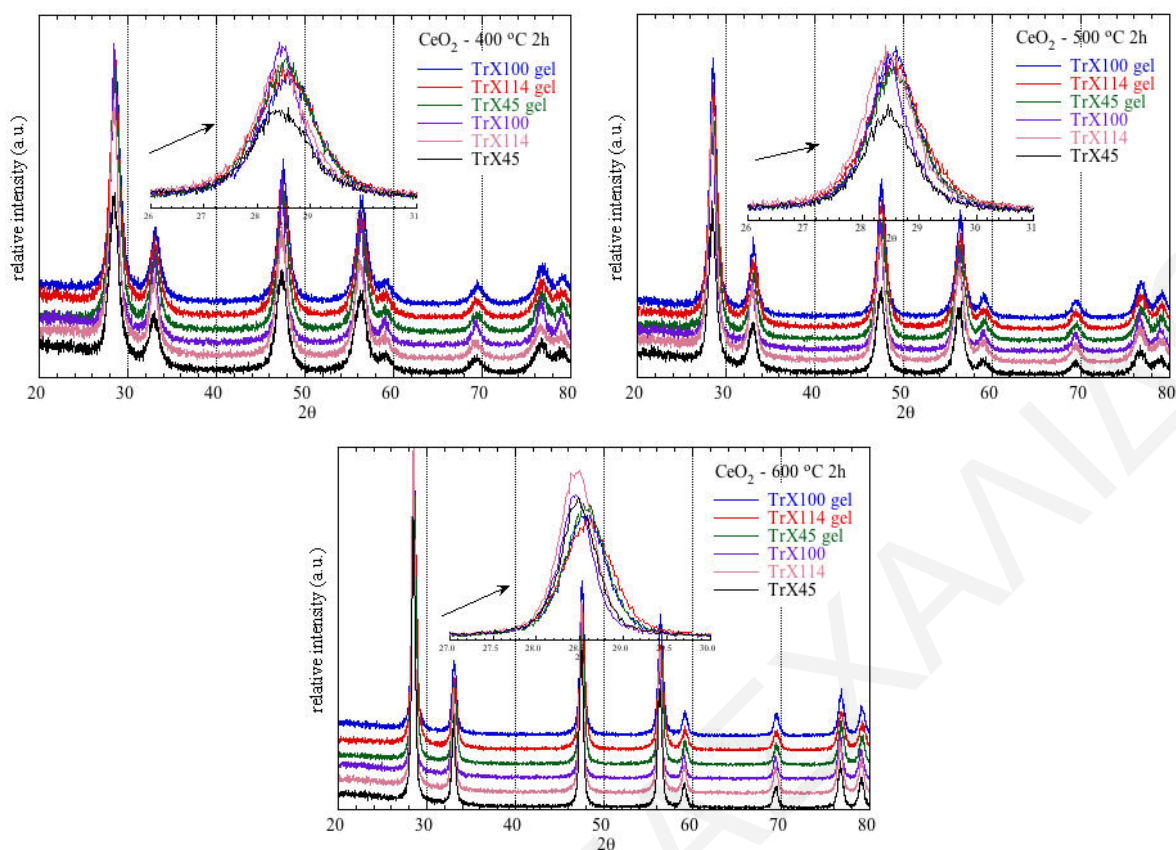
του στερεού από το ενδιάμεσο τασιενεργό έχει συγκρίσιμο μέγεθος με το αντίστοιχο του μεγαλύτερου τασιενεργού.



**Σχήμα 5.3.13:** Κατανομές μεγέθους πόρων των στερεών δημήτριας που παράχθηκαν από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων από τα διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h.

### 5.3.10 Επίδραση της απευθείας πύρωσης των πηκτωμάτων στους 400, 500 και 600 °C στα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων CeO<sub>2</sub>

Στο Σχήμα 5.3.14 φαίνονται τα περιθλασογράμματα των στερεών που λήφθηκαν από την έμμεση και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικυλίων Triton-X στις ψηλότερες θερμοκρασίες πύρωσης.

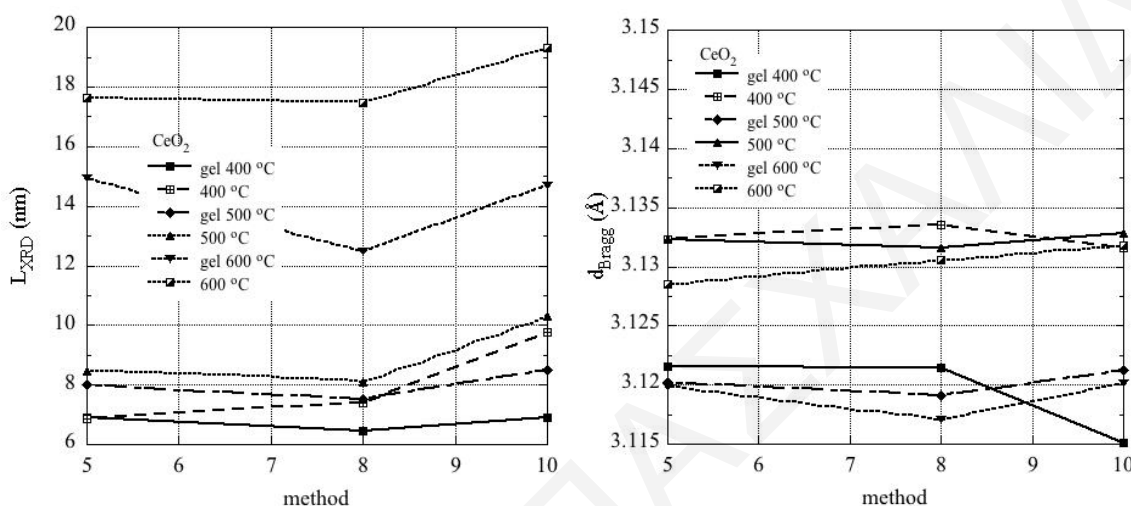


**Σχήμα 5.3.14:** Περιθλασογράμματα XRD των υλικών δημήτριας που προέκυψαν από την απευθείας και έμμεση πύρωση των πηκτωμάτων από τα διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 5.3.15 συγκρίνονται παραστατικά τα χαρακτηριστικά μεγέθη XRD από την έμμεση και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων (Πίνακας 5.3.6). Από τη μεγέθυνση θεμελιώδους τάξης κορυφής του επιπέδου περίθλασης (111) είναι προφανές ότι με την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων στους 400, 500 και 600 °C σταδιακά μειώνονται και διευρύνονται οι κορυφές υποδεικνύοντας ότι με την απευθείας πύρωση προκύπτουν σωματίδια με πολύ μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος.

Επίσης, οι κορυφές των στερεών από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων μετατοπίζονται σε μεγαλύτερες γωνίες  $2\theta$  καθώς τα στερεά αυτά παρουσιάζουν πολύ μικρότερη ενδο-ατομική απόσταση μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων, όπως φαίνεται και στο σχετικό συγκριτικό διάγραμμα  $d_{\text{Bragg}}$  (Σχήμα 5.3.15). Αυτό συμβαίνει επειδή με την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων τα σωματίδια δημήτριας εκτίθενται λιγότερη ώρα σε ψηλές θερμοκρασίες οπότε επιβραδύνεται η σύντηξη και λόγω της αλληλεπίδρασης των πολικών επιφανειοδραστικών αλυσίδων με ανόργανες πρόδρομες ενώσεις κατά την απευθείας πύρωση παράγονται συμπαγή υλικά με καλύτερη διάταξη και διαμόρφωση της κρυσταλλικής δομής, που συνεπάγεται αύξηση αριθμού πόρων και ειδικής επιφάνειας.

Λόγω αυτής της αλληλεπίδρασης το στερεό από το μεγαλύτερο TrX-100 παρουσιάζει πολύ μειωμένη  $d_{\text{Bragg}}$  στους 400 °C ειδικά στην απευθείας πύρωση. Αντιθέτως στους 600 °C το εν λόγω υλικό παρουσιάζει τη μέγιστη  $d_{\text{Bragg}}$  λόγω της μεγαλύτερης θερμικής ανθεκτικότητας στη σύντηξη. Γενικά όμως οι ενδο-ατομικές αποστάσεις  $d_{\text{Bragg}}$  μεταβάλλονται ελάχιστα με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης υποδηλώνοντας τη θερμική σταθερότητα του κρυσταλλικού πλέγματος που χαρακτηρίζει τη δημήτρια (Πίνακας 5.3.6).



**Σχήμα 5.3.15:** Συσχέτιση των χαρακτηριστικών μεγεθών XRD ( $L_{\text{XRD}}$  και  $d_{\text{Bragg}}$ ) με τον αριθμό επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της τασιενεργής αλυσίδας,  $X = 5, 8$  και  $10$ , από την έμμεση και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων από τα Triton X-45, 114 και 100 στους 400, 500 και 600 °C για 2 h.

**Πίνακας 5.3.6:** Δεδομένα XRD των στερεών δημήτριας που προήλθαν από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων από τα διαφορετικού μεγέθους Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h.

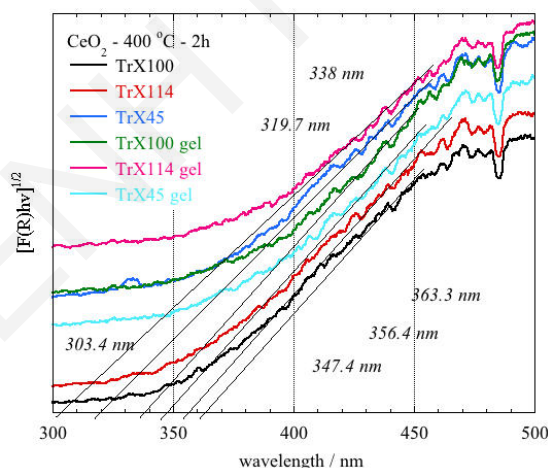
δείγμα	$S_p A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$2\theta_{\text{Bragg}}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{\text{Bragg}}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{\text{XRD}}$ (nm)
CeO <sub>2</sub> TrX-100 gel 400 °C 2h	136.3	28.63	(111)	3.1151	1.2433	6.89
CeO <sub>2</sub> TrX-114 gel 400 °C 2h	136.1	28.57	(111)	3.1215	1.3283	6.45
CeO <sub>2</sub> TrX-45 gel 400 °C 2h	131.1	28.57	(111)	3.1216	1.2375	6.92
CeO <sub>2</sub> TrX-100 gel 500 °C 2h	92.8	28.58	(111)	3.1213	1.009	8.49
CeO <sub>2</sub> TrX-114 gel 500 °C 2h	114	28.6	(111)	3.1191	1.1413	7.51
CeO <sub>2</sub> TrX-45 gel 500 °C 2h	98.9	28.59	(111)	3.1202	1.0681	8.02
CeO <sub>2</sub> TrX-100 gel 600 °C 2h	40.3	28.59	(111)	3.1201	0.583	14.7
CeO <sub>2</sub> TrX-114 gel 600 °C 2h	44	28.62	(111)	3.1171	0.6862	12.49
CeO <sub>2</sub> TrX-45 gel 600 °C 2h	42.7	28.59	(111)	3.1198	0.5748	14.91

Το δείγμα δημήτριας από το μικρότερο αμφίφιλο αν και εμφανίζει τη μικρότερη θερμική σταθερότητα εντούτοις παρουσιάζει το ίδιο κρυσταλλικό μέγεθος στους 400 °C για τη σταδιακή και απευθείας πύρωση του πηκτώματος. Επιπρόσθετα, αν και στην απευθείας

πύρωση τα στερεά από το μικρότερο τασιενεργό χαρακτηρίζονται από μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος εντούτοις παρουσιάζουν κορυφές υψηλότερης έντασης κάτι που υποδεικνύει την καλύτερη καύση της μήτρας και την περαιτέρω απογύμνωση της επιφάνειας των σωματιδίων από τα οργανικά κατάλοιπα. Στην απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων σε όλες τις θερμοκρασίες πύρωσης το κρυσταλλικό μέγεθος μεγαλώνει με την εξής σειρά: TrX-114 < TrX-100 < TrX-45 με εξαίρεση στους 500 °C που έχει ως εξής: TrX-114 < TrX-45 < TrX-100. Τα προαναφερθέντα συμβαδίζουν με την αντίστοιχη ανάλυση του πορώδους των στερεών από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων.

### 5.3.11 Μετρήσεις DRUV-Vis στα στερεά CeO<sub>2</sub> από τη σταδιακή και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων στους 400, 500 και 600 °C

Στο Σχήμα 5.3.15.1 δίνονται τα φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των στερεών CeO<sub>2</sub> από τη σταδιακή και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων των τριών διαφορετικών αμφιφίλων Triton-X στους 400 °C για 2 h και στον Πίνακα 5.3.6.1 συνοψίζονται τα σχετικά δεδομένα για όλες τις θερμοκρασίες πύρωσης.



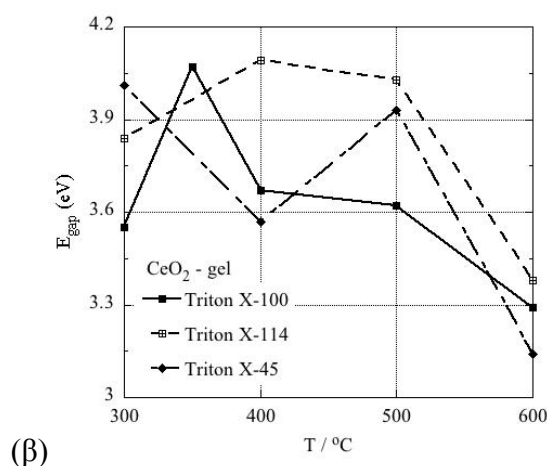
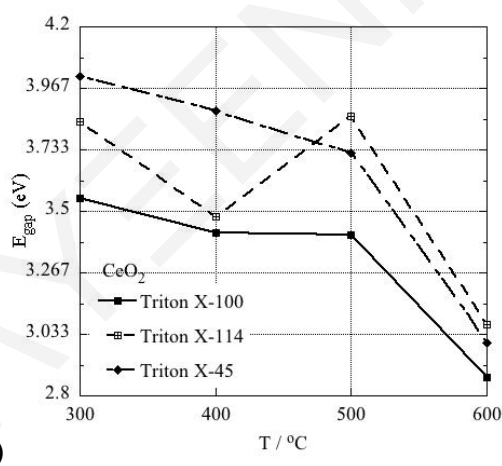
**Σχήμα 5.3.15.1:** Φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των στερεών CeO<sub>2</sub> από τη σταδιακή και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων μέσω των τριών διαφορετικών αμφιφίλων Triton-X στους 400 °C για 2 h.

Τα σωματίδια δημήτριας από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα καθώς είναι μικρότερα στο μέγεθος. Επίσης, το ενεργειακό χάσμα μειώνεται με αύξουσα σειρά του μήκους της υδρόφιλης τασιενεργής ουράς καθώς η αντίστοιχη διάμετρος των αντίστροφων μικυλίων γίνεται μεγαλύτερη με αποτέλεσμα να μεγαλώνει το κρυσταλλικό μέγεθος των σωματιδίων. Συνοπτικά και για σκοπούς σύγκρισης

οι διαφορές του ενεργειακού διάκενου των σωματιδίων δημητριάς από την έμμεση και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων των Triton X-100, 114 και 45 απεικονίζονται στα γραφήματα συσχέτισης του ενεργειακού διάκενου με τη θερμοκρασία πύρωσης στο Σχήμα 5.3.15.2.

**Πίνακας 5.3.6.1:** Δεδομένα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των υλικών CeO<sub>2</sub> από την έμμεση και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων μέσω των τριών διαφορετικών επιφανειοδραστικών Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h.

δείγμα	κορυφή CeO <sub>2</sub> (nm)	ενεργειακό χάσμα CeO <sub>2</sub> (eV)	L <sub>XRD</sub> (nm)
CeO <sub>2</sub> TrX-100 400 °C 2h	363.3	3.42	9.77
CeO <sub>2</sub> TrX-114 400 °C 2h	356.4	3.48	7.39
CeO <sub>2</sub> TrX-45 400 °C 2h	319.7	3.88	6.85
CeO <sub>2</sub> TrX-100 gel 400 °C 2h	338	3.67	6.89
CeO <sub>2</sub> TrX-114 gel 400 °C 2h	303.4	4.09	6.45
CeO <sub>2</sub> TrX-45 gel 400 °C 2h	347.4	3.57	6.92
CeO <sub>2</sub> TrX-100 500 °C 2h	363.7	3.41	10.31
CeO <sub>2</sub> TrX-114 500 °C 2h	321.8	3.86	8.08
CeO <sub>2</sub> TrX-45 500 °C 2h	333.3	3.72	8.47
CeO <sub>2</sub> TrX-100 gel 500 °C 2h	343.2	3.62	8.49
CeO <sub>2</sub> TrX-114 gel 500 °C 2h	308.1	4.03	7.51
CeO <sub>2</sub> TrX-45 gel 500 °C 2h	315.8	3.93	8.02
CeO <sub>2</sub> TrX-100 600 °C 2h	431.6	2.87	19.31
CeO <sub>2</sub> TrX-114 600 °C 2h	404.7	3.07	17.48
CeO <sub>2</sub> TrX-45 600 °C 2h	413.7	3	17.63
CeO <sub>2</sub> TrX-100 gel 600 °C 2h	376.9	3.29	14.7
CeO <sub>2</sub> TrX-114 gel 600 °C 2h	367.1	3.38	12.49
CeO <sub>2</sub> TrX-45 gel 600 °C 2h	395.3	3.14	14.91



**Σχήμα 5.3.15.2:** Επίδραση του μήκους της πολικής τασισενεργής αλυσίδας Triton-X και του τρόπου της πύρωσης (α: σταδιακής και β: απευθείας) των πηκτωμάτων στο ενεργειακό διάκενο των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης.

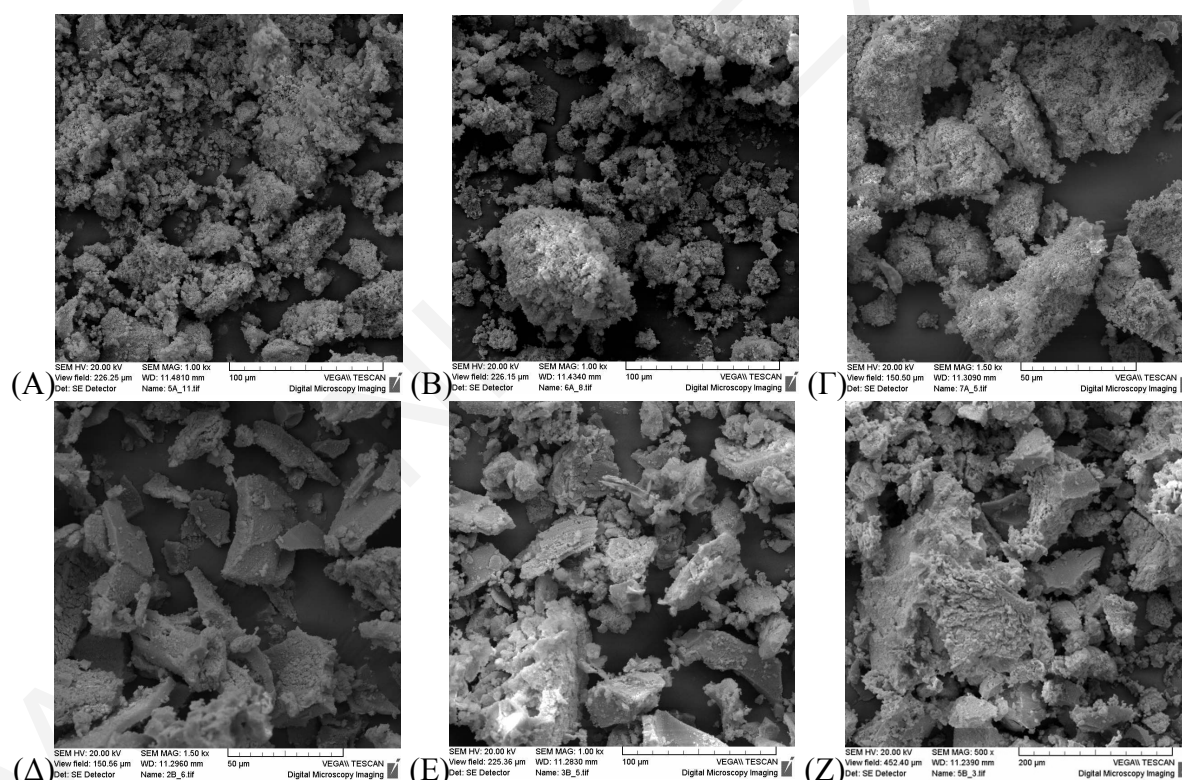
Με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης των δειγμάτων (Σχήμα 5.3.15.1) παρατηρείται κόκκινη μετατόπιση (red-shift) των φασμάτων και η ένταση της απορρόφησης αυξάνεται



αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης και αποδίδεται μάλλον στο γεγονός ότι η κρυσταλλική ανάπτυξη οδηγεί σε ενίσχυση της απορρόφησης (Rounajaf et al., 2014). Από το Σχήμα 5.3.15.2 διαπιστώνεται ότι η τιμή του ενεργειακού χάσματος μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης. Όμως οι τιμές του ενεργειακού χάσματος (Πίνακας 5.3.6.1) κυμαίνονται εντός του εύρους τιμών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (Rounajaf et al., 2014).

### 5.3.12 Εικόνες SEM των υλικών CeO<sub>2</sub> από τη σταδιακή και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων στους 400, 500 και 600 °C

Στο Σχήμα 5.3.15.3 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των στερεών CeO<sub>2</sub> από τη σταδιακή και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων TrX-100, TrX-114 και TrX-45 στους 400 °C για 2 h.

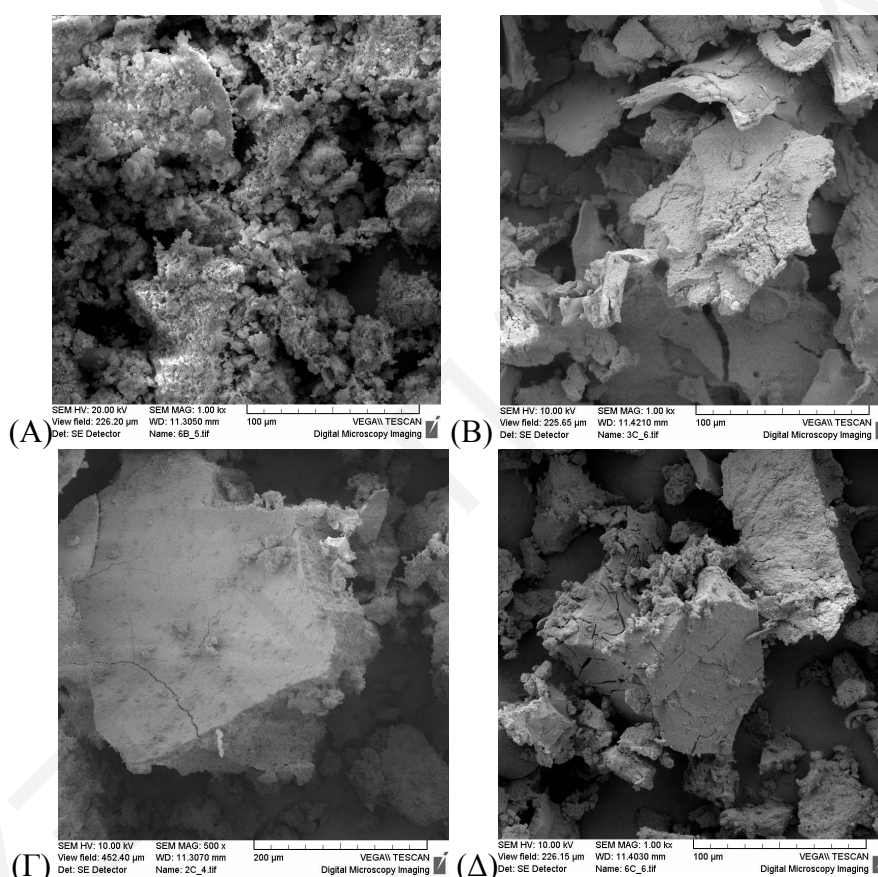


**Σχήμα 5.3.15.3:** Εικόνες SEM των στερεών CeO<sub>2</sub> από τη σταδιακή (A, B και Γ) και απευθείας (Δ, Ε και Ζ) πύρωση των πηκτωμάτων TrX-100, TrX-114 και TrX-45 στους 400 °C για δύο ώρες.

Τα σωματίδια από την έμμεση πύρωση είναι σπογγώδη και έχουν μεγαλύτερο μέγεθος από τα αντίστοιχα στους 300 °C. Όμως η απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων δίνει υλικά που συνίστανται από μικρότερου μεγέθους σωματίδια από ότι η σταδιακή πύρωση των δειγμάτων. Σε ψηλές θερμοκρασίες πύρωσης, στις οποίες ενοείται η σύντηξη και η συσσωμάτωση των



σωματιδίων μειώνεται η ειδική επιφάνεια (Roufnajaf et al., 2014), κάτι που επιβεβαιώνεται και από τα αντίστοιχα αποτελέσματα των μετρήσεων πορώδους και XRD. Επίσης, με αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να ενεργοποιηθεί η διάχυση στην επιφάνεια που οδηγεί σε σχηματισμό πόρων με μορφολογία λαιμού ή διαπλεκόμενων καναλιών και περαιτέρω συσσωμάτωση (Hasanzadeh-Tabrizi et al., 2010). Και στις δύο περιπτώσεις της πύρωσης των δειγμάτων παρατηρείται ότι με μείωση του μήκους της πολικής αλυσίδας του τασιενεργού μειώνεται η θερμική σταθερότητα των αντίστοιχων στερεών και έτσι τα υλικά από το TrX-45 αποτελούνται από μεγαλύτερα συσσωματώματα.

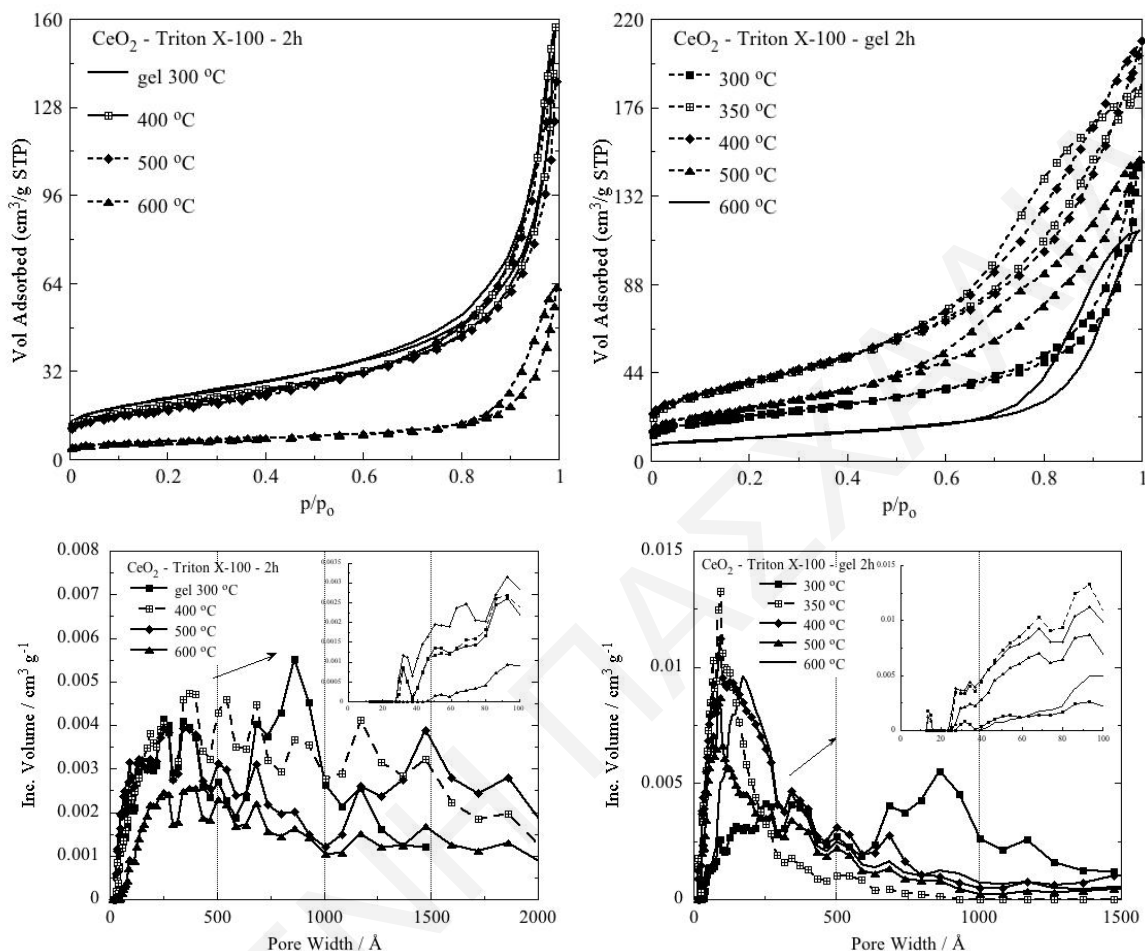


**Σχήμα 5.3.15.4:** Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των σωματιδίων  $CeO_2$  από τη (αριστερά) σταδιακή και (δεξιά) απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων TrX-100 (A και B) και TrX-45 (Γ και Δ) στους  $600^\circ C$  για δύο ώρες.

### 5.3.13 Επίδραση των συνθετικών παραμέτρων και του τρόπου πύρωσης του πηκτώματος από το TrX-100 στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των στερεών $CeO_2$

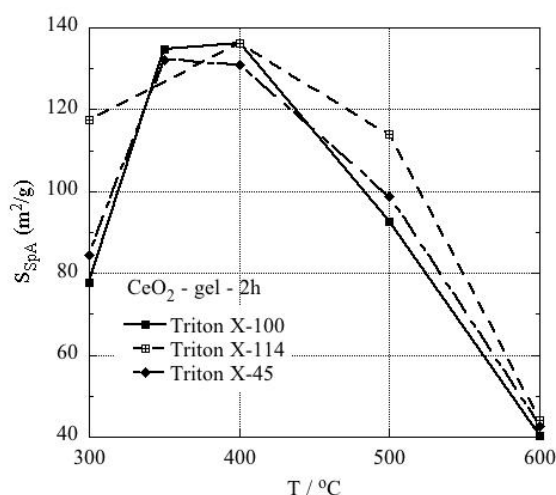
Το στερεό από το μεγαλύτερο Triton X-100 παρουσιάζει περισσότερα χαρακτηριστικά μεσοπορώδων υλικών, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με αντίστοιχα αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης της ερευνητικής ομάδας του Masson (Masson et al., 2009) που

παρασκεύασε δημήτρια με χρήση μεθόδου λύματος-πηκτώματος αντίστροφων μικυλίων TrX-100. Το συγκεκριμένο στερεό παρουσιάζει πολλές και εμφανείς διαφορές από τη σταδιακή και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων σε όλες τις θερμοκρασίες (Σχήμα 5.3.16).



**Σχήμα 5.3.16:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  και κατανομές μεγέθους πόρων των δειγμάτων δημητριας που προέκυψαν από (αριστερά) τη σταδιακή και (δεξιά) απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων από τα αντίστροφα μικύλια Triton X-100 στους 300, 400, 500 και 600 °C για 2 h.

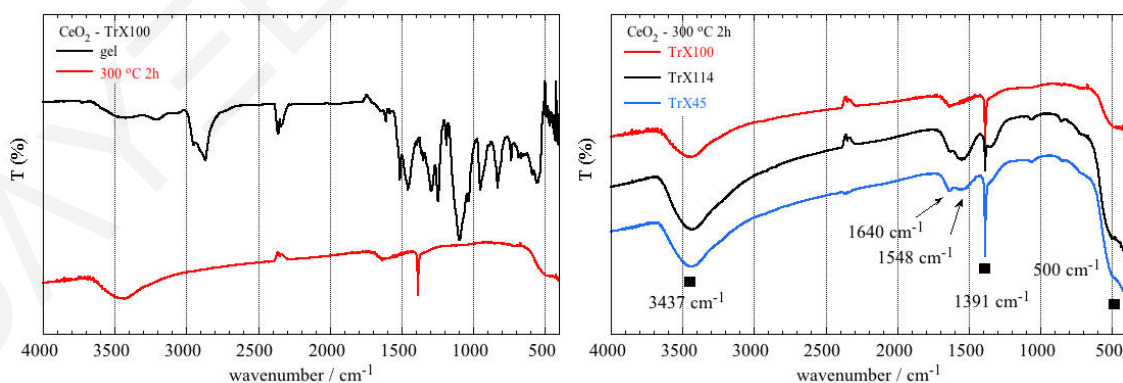
Σύμφωνα με το Σχήμα 5.3.17 αλλάζει ο βρόχος υστέρησης των ισοθερμών, αυξάνεται η ειδική επιφάνεια ( $136.3 \text{ m}^2/\text{g}$  στους 400 °C) και ο ειδικός όγκος πόρων και μειώνεται η μέση διάμετρος των πόρων (μεγαλύτερος αριθμός πόρων με μικρότερη διάμετρο), λόγω αλλαγής στον τρόπο συσσωμάτωσης των πρωτοταγών σωματιδίων και της διαφορετικής διαμόρφωσης του πορώδους δικτύου των στερεών. Οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων γίνονται πολύ πιο στενές, μικραίνει το εμβαδόν τους και μετατοπίζονται κυρίως εντός της μεσοπορώδους περιοχής. Γενικά, τα στερεά παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ποσοστό μεσοπόρων στη δομή στο θερμοκρασιακό εύρος από 350-500 °C όπως φαίνεται και από τις κατανομές με την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων Triton X-100 (Σχήμα 5.3.16).



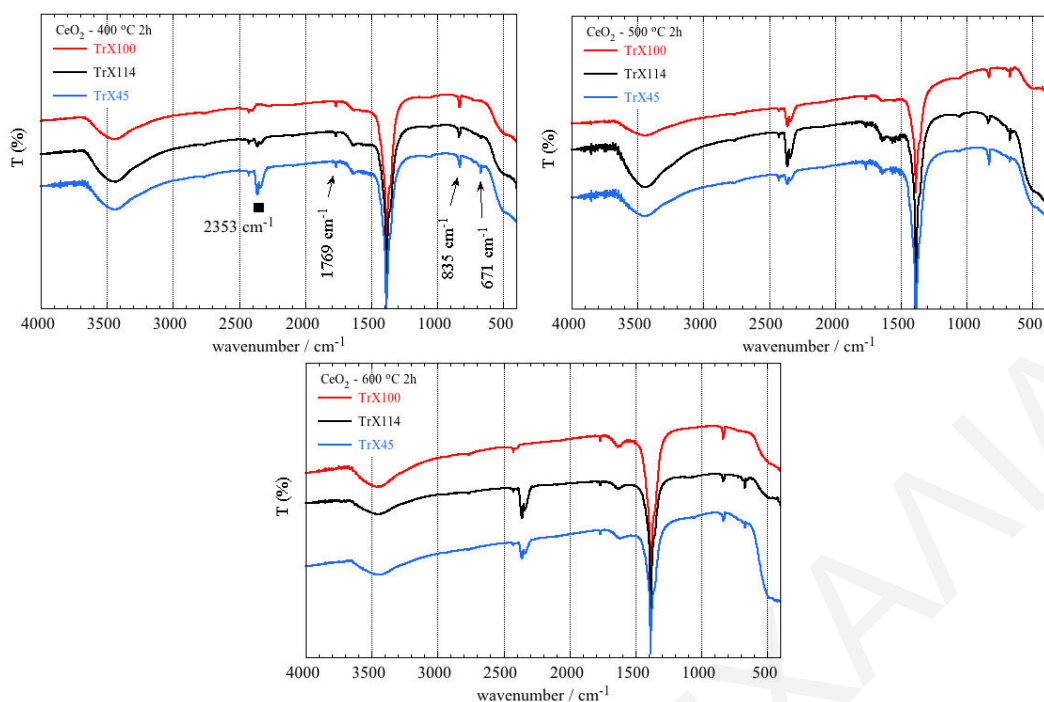
**Σχήμα 5.3.17:** Συσχέτιση της ειδικής επιφάνειας BET με τη θερμοκρασία πύρωσης των στερεών  $\text{CeO}_2$  από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων από τα αντίστοιχα μικύλια Triton X-100, 114 και 45.

### 5.3.14 Μετρήσεις FTIR των στερεών $\text{CeO}_2$

Στα Σχήματα 5.3.18 και 5.3.19 δίνονται τα φάσματα FTIR στο εύρος  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  των στερεών δημήτριας που παρασκευάστηκαν με τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 και πυρώθηκαν στους 300, 400, 500 και 600 °C για 2 h. Στον Πίνακα 5.3.7 αναγράφονται οι κορυφές απορρόφησης των λειτουργικών ομάδων των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  και τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα (Wang et al., 2010; Sreeremya et al., 2012; Sreeremya et al., 2014; Sujana et al., 2008; Ledwa and Kępiński, 2017; Ansari, 2010; Socrates, 2004; Yan and Zhu, 2008; Ketzial and Nesaraj, 2011; Pournajaf et al., 2014).



**Σχήμα 5.3.18:** Υπέρυθρα φάσματα FTIR των στερεών δημήτριας που παρασκευάστηκαν με τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 και πυρώθηκαν στους 300 °C για 2 h. Για σκοπούς σύγκρισης παρατίθεται και το υπέρυθρο φάσμα του πηκτώματος του  $\text{CeO}_2$  από το Triton X-100.



**Σχήμα 5.3.19:** Υπέρυθρα φάσματα των πύρωμένων στους 300 °C στερεών  $\text{CeO}_2$  από τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 που πύρωθηκαν στους 400, 500 & 600 °C για 2 h.

Οι διευρυμένες κορυφές που εμφανίζονται στους  $3437 \text{ cm}^{-1}$  ( $3750 - 3440 \text{ cm}^{-1}$ ) αντιστοιχούν στη δόνηση τάσης της ομάδας  $\text{OH}^-$  του μονοδοντικού  $\text{Ce-OH}$  και τριδοντικού  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , αντίστοιχα (Sreeremya et al., 2012). Η ζώνη που παρατηρείται γύρω στους  $3417 \text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με τη δόνηση τάσης των υδροξυλομάδων των φυσιοροφημένων μορίων του νερού στην επιφάνεια των στερεών (Ansari, 2010). Η διπλή κορυφή στους  $2353 \text{ cm}^{-1}$  ( $2400 \text{ cm}^{-1}$ ) αντιστοιχεί στο προσροφημένο  $\text{CO}_2$  (Ketzial and Nesaraj, 2011). Η ζώνη απορρόφησης ( $1640 - 1548 \text{ cm}^{-1}$ ) που παρατηρείται μόνο στους 300 °C σχετίζεται με τη δόνηση κάμψης δεσμών  $\text{O-H}$  των φυσιοροφημένων μορίων του νερού ή μπορεί να συνδέεται με ίχνη ανθρακικών (Ledwa and Kęriński, 2017). Η πλατιά ζώνη απορρόφησης στους  $1548 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού  $\text{C-O-C}$  της παρα-δι-υποκατεστημένης φαινόλης στο Triton-X (Yan and Zhu, 2008) ή και την ασύμμετρη δόνηση τάσης της ομάδας  $\text{RCOO}^-$  (Sreeremya et al., 2012). Με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης η ζώνη αυτή μειώνεται και στο τέλος εξαφανίζεται γεγονός που δείχνει τη μερική οξείδωση και μετέπειτα την πλήρη καύση των οργανικών καταλοίπων που εγκλωβίστηκαν στους πόρους των δειγμάτων. Η κορυφή στους  $1640 \text{ cm}^{-1}$  που μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης οφείλεται βασικά στην απομάκρυνση μορίων του  $\text{H}_2\text{O}$  από τα στερεά.

Όλα τα υπέρυθρα φάσματα των δειγμάτων παρουσιάζουν μία δυνατή ζώνη απορρόφησης στους  $1391 \text{ cm}^{-1}$  η οποία είναι χαρακτηριστική του  $\text{CeO}_2$  (Yan and Zhu, 2008; Ketzial and Nesaraj, 2011). Όμως, η κορυφή στους  $1391 \text{ cm}^{-1}$  μπορεί και να σχετίζεται με τη δόνηση τάσης

των δεσμών COO, Ce-O-C και Ce-O-Ce (Sreeremya et al., 2012; Sreeremya et al., 2014). Ας σημειωθεί ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης η κορυφή στους 1391  $\text{cm}^{-1}$  από οξεία γίνεται διευρυμένη και αυξάνεται η ένταση της. Το φαινόμενο αυτό γίνεται εντονότερο με μείωση της πολικής τασιενεργής αλυσίδας Triton-X. Ο λόγος είναι ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης συντήκονται περισσότερο τα σωματίδια, σχηματίζονται περισσότεροι δεσμοί Ce-O-Ce. Για τον ίδιο λόγο με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης των στερεών αυξάνεται και η ένταση των κορυφών στους 835 και 671  $\text{cm}^{-1}$  που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών Ce-O και Ce-O-Ce (Πίνακας 5.3.7).

**Πίνακας 5.3.7:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα των φασμάτων FTIR των στερεών δημήτριας από τα τρία διαφορετικά Triton-X στους 300, 400, 500 και 600 °C για 2 h (Wang et al., 2010; Sreeremya et al., 2012; Sreeremya et al., 2014; Socrates, 2004; Sujana et al., 2008; Ledwa and Kępiński, 2017; Ansari, 2010; Yan and Zhu, 2008; Ketzial and Nesaraj, 2011; Pournajaf et al., 2014).

functional group	bibliographical characteristic absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	experimental characteristic absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )
stretching vibration of physisorbed H <sub>2</sub> O or OH <sup>-</sup>	3440	3437
stretching frequency of unidentate Ce-OH	2350	2353
asymmetric stretch of CO <sub>2</sub>	1783	1769
stretching vibration of the hydrogen bonded C=O group	1620	1640
bending vibration of -OH <sup>-</sup>	1540	1548
asymmetric stretching vibration of C-O-C at para-disub phenol or asymmetric stretching vibration of the RCOO <sup>-</sup>	1380	1391
stretching vibration of COO & Ce-O-C or Ce-O-Ce	850	835
stretching vibration of Ce-O	710	671
stretching vibration of the Ce-O-Ce	500	500
stretching vibration of the Ce-O δ(Ce-O...O) stretching mode of vibration	534, 526 & 497	500-400

Οι κορυφές FTIR γύρω στους 1373 και 877  $\text{cm}^{-1}$  είναι παρόμοιες με εκείνες της εμπορική διαθέσιμης δημήτριας και γενικά των υπό μελέτη δειγμάτων (Wang et al., 2010). Η ζώνη στους 1054  $\text{cm}^{-1}$  ανήκει στην πρώτη αρμονική της θεμελιώδους δόνησης των 550  $\text{cm}^{-1}$  (Sreeremya et al., 2012) και η κορυφή στους 710  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στις δονήσεις των δεσμών Ce-O-Ce (Pournajaf et al., 2014). Οι κορυφές που παρατηρούνται στους 534, 526 και 492  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζονται με τη δόνηση τάσης δ(Ce-O...O) (Sujana et al., 2008) και η αδύναμη κορυφή που εμφανίζεται στους 533  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού Ce-O του CeO<sub>2</sub> (Ansari,

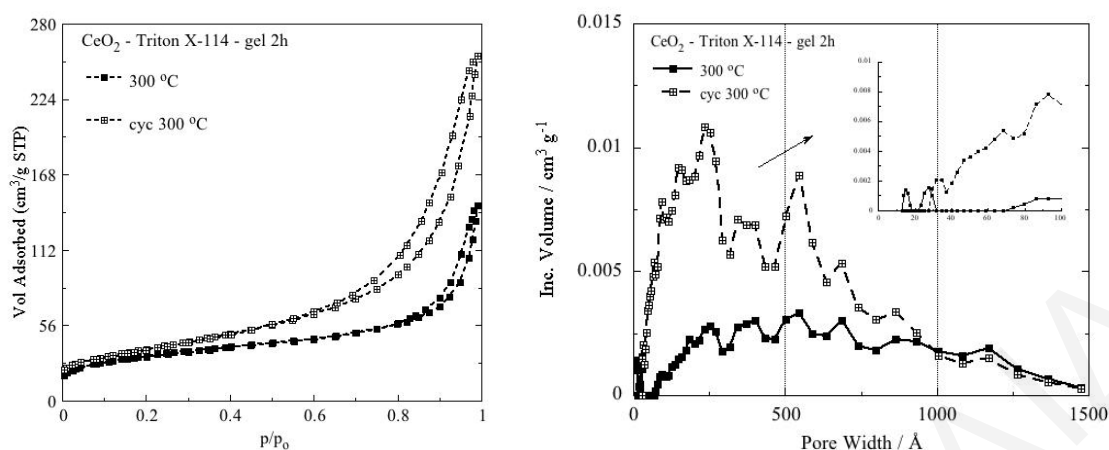
2010). Τέλος, η μικρή αλλά ευδιάκριτη κορυφή στους  $1769\text{ cm}^{-1}$ , που εμφανίζεται μετά από την πύρωση των στερεών στους  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού  $\text{C}=\text{O}$ , που είναι μάλλον αποτέλεσμα της μερικής οξείδωσης της λειτουργικής ομάδας του τασιενεργού που εγκλωβίστηκε στους πόρους της δημήτριας (Yan and Zhu, 2008).

Ας σημειωθεί ότι ήδη από τους  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  εξαφανίζονται οι κορυφές απορρόφησης των λειτουργικών ομάδων των αμφιφίλων Triton-X (Σχήμα 5.3.18) υποδεικνύοντας απομάκρυνση σημαντικού ποσοστού της οργανικής μήτρας. Επίσης, όπως και στην περίπτωση των υλικών της τιτάνιας (Κεφάλαιο 4.2) αυξανόμενου του μήκους της πολικής αλυσίδας του τασιενεργού από το Triton X-45 στο Triton X-100 η ζώνη στο εύρος  $640 - 400\text{ cm}^{-1}$  στενεύει όλο και περισσότερο και μειώνεται η ένταση της. Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε διαφοροποίηση της ενδο-ατομικής απόστασης του δεσμού  $\text{Ce}-\text{O}$  από το ένα σύστημα αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων στο άλλο.

### 5.3.15 Επίδραση της διεργασίας εκχύλισης των πηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων δημήτριας

Η εκχύλιση με κυκλοεξάνιο του πηκτώματος από τη χρήση του ενδιάμεσου επιφανειοδραστικού TrX-114 (Κεφάλαιο 3.1.5) έχει ως στόχο τη μελέτη των επιφανειακών χαρακτηριστικών των στερεών  $\text{CeO}_2$  όταν σημαντική ποσότητα οργανικών υπολειμμάτων απομακρύνεται πριν την πύρωση τους. Οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων DFT των στερεών δημήτριας από την πύρωση των πηκτωμάτων στους  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  για 2 h με και χωρίς την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3.20 και τα αντίστοιχα δεδομένα της ισοθερμικής προσρόφησης και XRD στους Πίνακες 5.3.8 και 5.3.9.

Το δείγμα μετά την εκχύλιση του πηκτώματος με κυκλοεξάνιο παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, ειδικό όγκο πόρων, πολύ μεγαλύτερο βρόχο υστέρησης και ελάχιστα μικρότερη μέση διάμετρο πόρων (Πίνακας 5.3.8). Όλες οι ισόθερμοι είναι τύπου II με βρόχο υστέρησης H3 χαρακτηριστικό για ψευδομεσοπορώδη στερεά με ανομοιομορφους πόρους τύπου σχισμής (Theocharis, 1993; Rouquerol et al., 2014). Επιπρόσθετα, η κατανομή μεγέθους πόρων του υλικού από την εκχύλιση του πηκτώματος είναι πιο στενή, χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο εμβαδόν με το μέγιστο της να μετατοπίζεται σε πιο μεγάλες τιμές διαμέτρου πόρων και δεν έχει μικροπορώδη περιοχή. Τα δεδομένα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα δεδομένα των μετρήσεων XRD (Πίνακας 5.3.9).



**Σχήμα 5.3.20:** Ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου και κατανομές μεγέθους πόρων των στερεών  $CeO_2$  που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων με ή χωρίς την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο από το ενδιάμεσο Triton X-114 στους  $300\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h, αντίστοιχα.

Γενικά, η εκχύλιση της οργανικής φάσης από το πηκτώμα πριν την πύρωση του έχει σαν αποτέλεσμα την ευκολότερη καύση/απομάκρυνση της μήτρας κατά την πύρωση και συνεπώς το σχηματισμό εκτεταμένου ψευδομεσοπορώδους δικτύου και κρυσταλλικού πλέγματος μεγάλης εμβέλειας.

**Πίνακας 5.3.8:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των υλικών δημήτριας(IV) που προήλθαν από την πύρωση των πηκτωμάτων με ή χωρίς την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο από το ενδιάμεσο Triton X-114 στους  $300, 400, 500$  και  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h, αντίστοιχα.

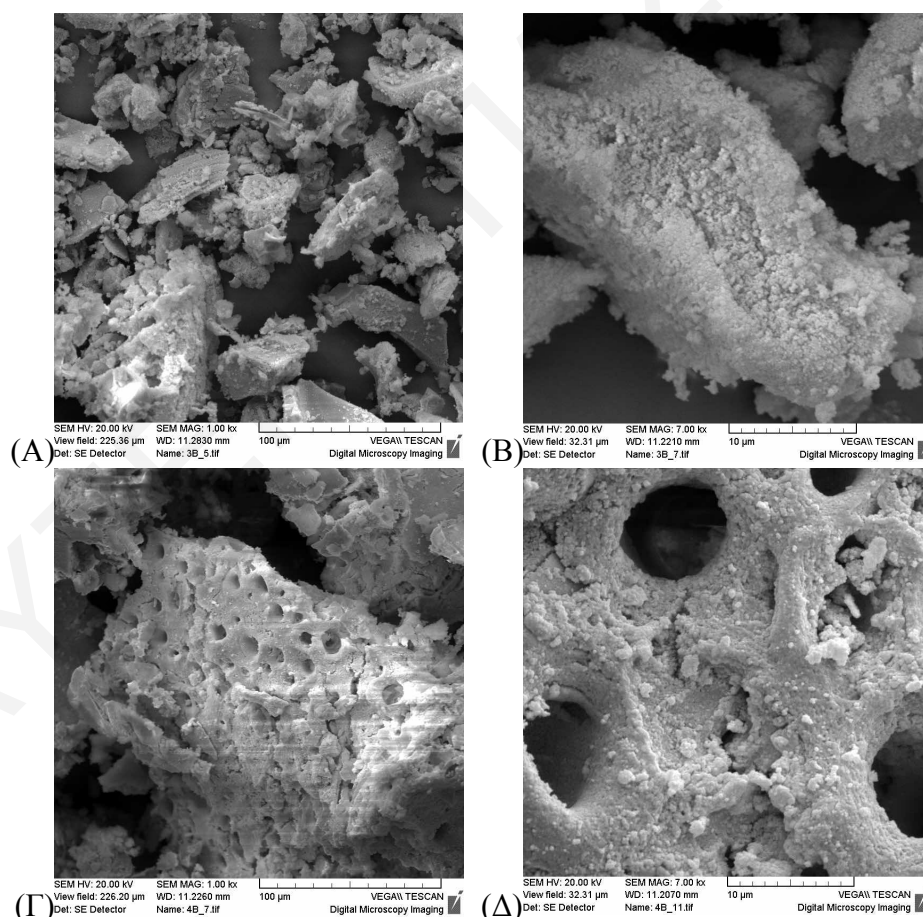
δείγμα	$SpA_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{Sp}$ ( $cm^3/g$ )	$d_{BJH}$ (nm)	$d_{DFT}$ (nm)	% microporosity
$CeO_2$ TrX-114 gel cyc $300\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	133.2	0.39	10.51	14.82	-
$CeO_2$ TrX-114 gel $300\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	117.4	0.199	10.28	9.3	42.4
$CeO_2$ TrX-114 gel cyc $400\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	116.4	0.396	12.45	18.43	-
$CeO_2$ TrX-114 gel $400\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	136.1	0.407	11.27	11.81	-
$CeO_2$ TrX-114 gel cyc $500\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	102.6	0.384	12.54	25.06	-
$CeO_2$ TrX-114 gel $500\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	114	0.376	11.38	11.75	-
$CeO_2$ TrX-114 gel cyc $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	44.2	0.246	18.43	27.11	-
$CeO_2$ TrX-114 gel $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2h	44	0.262	17.53	17.23	-

Η εκχύλιση του πηκτώματος με κυκλοεξάνιο φαίνεται να ευνοεί την καλύτερη αναδιοργάνωση και αναδιάταξη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πολικών αλυσίδων TrX-114 και των ανόργανων πρόδρομων ενώσεων και επομένως στη δημιουργία σωματιδίων  $CeO_2$  με τα βέλτιστα χαρακτηριστικά πορώδους και κρυσταλλικού πλέγματος κατά την καύση της μήτρας στους  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (Πίνακας 5.3.9).

**Πίνακας 5.3.9:** Δεδομένα XRD των στερεών  $CeO_2$  από την πύρωση των πηκτωμάτων με ή χωρίς την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο από το μεσαίο Triton X-114 στους 300, 400, 500 και 600 °C για 2 h.

δείγμα	$SpA_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$2\theta_{Bragg}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{Bragg}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{XRD}$ (nm)
$CeO_2$ TrX-114 gel cyc 300 °C 2h	133.2	28.57	(111)	3.1221	1.2491	6.86
$CeO_2$ TrX-114 gel 300 °C 2h	117.4	28.49	(111)	3.1309	1.2105	7.08
$CeO_2$ TrX-114 gel cyc 400 °C 2h	116.4	28.59	(111)	3.1201	1.2407	6.91
$CeO_2$ TrX-114 gel 400 °C 2h	136.1	28.57	(111)	3.1215	1.3283	6.45
$CeO_2$ TrX-114 gel cyc 500 °C 2h	102.6	28.6	(111)	3.1184	1.0859	7.89
$CeO_2$ TrX-114 gel 500 °C 2h	114	28.6	(111)	3.1191	1.1413	7.51
$CeO_2$ TrX-114 gel cyc 600 °C 2h	44.2	28.58	(111)	3.1206	0.6307	13.59
$CeO_2$ TrX-114 gel 600 °C 2h	44	28.62	(111)	3.1171	0.6862	12.49

Προφανώς η εκχύλιση με κυκλοεξάνιο επιδρά και στην υφή του πηκτώματος που αλλάζει δραματικά και από διαυγές λείο πηκτώμα μετατρέπεται σε ινώδες ίζημα. Επίσης, τα στερεά που παράγονται μετά από πύρωση διαφέρουν σημαντικά (Σχήμα 5.3.21).

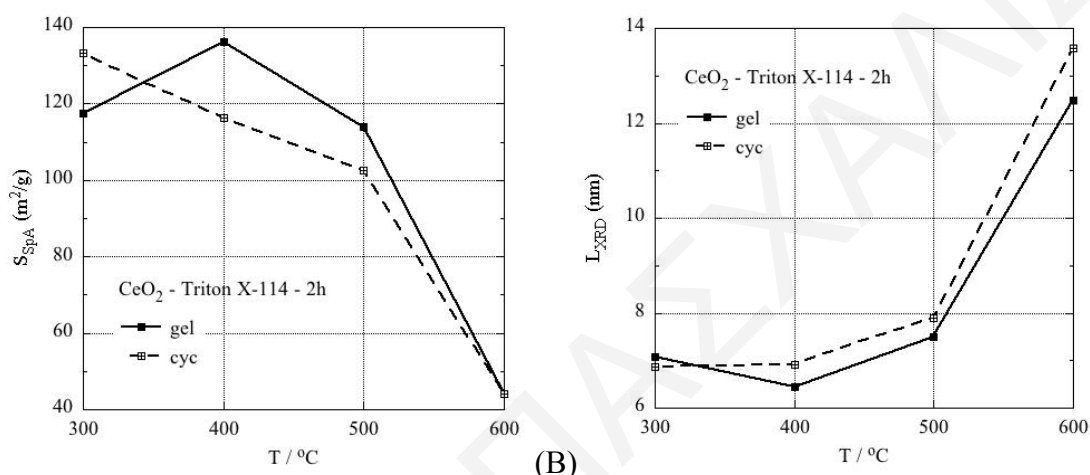


**Σχήμα 5.3.21:** Εικόνες SEM των στερεών  $CeO_2$  που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων με (Γ και Δ) ή χωρίς (Α και Β) την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο από το ενδιάμεσο Triton X-114 στους 400 °C για 2 h σε δύο μεγεθύνσεις 1 kx (αριστερά) και 7 kx (δεξιά).



### 5.3.16 Σύνοψη των αποτελεσμάτων της επίδρασης της εκχύλισης των πηκτωμάτων στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των υλικών τετρασθενούς δημήτριας

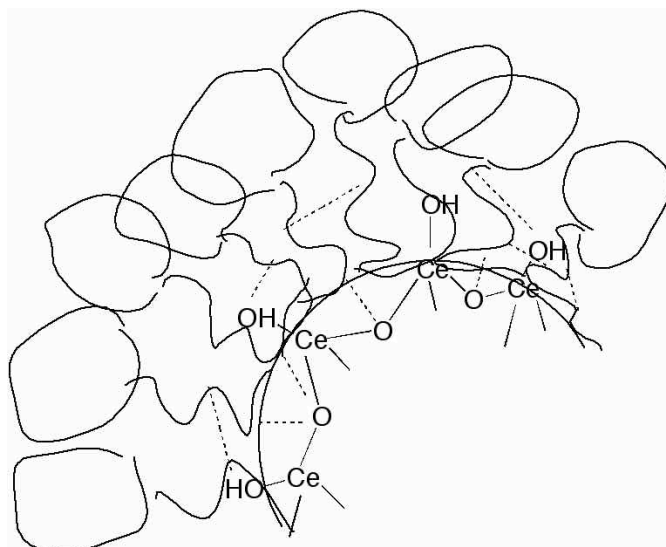
Στο Σχήμα 5.3.22 παρουσιάζονται συγκριτικά γραφήματα της ειδικής επιφάνειας και του κρυσταλλικού μεγέθους συναρτήσει της θερμοκρασίας πύρωσης. Γενικά η απομάκρυνση οργανικής μήτρας από το πηκτώμα έχει σαν αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της θερμικής σταθερότητας των στερεών κατά την πύρωση, την εκτεταμένη σύντηξη τους και την επακόλουθη μείωση της ειδικής τους επιφάνειας (Πίνακες 5.3.8 και 5.3.9).



**Σχήμα 5.3.22:** Συσχέτιση (A) της ειδικής επιφάνειας και (B) του κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους των δειγμάτων  $CeO_2$  με τη θερμοκρασία πύρωσης.

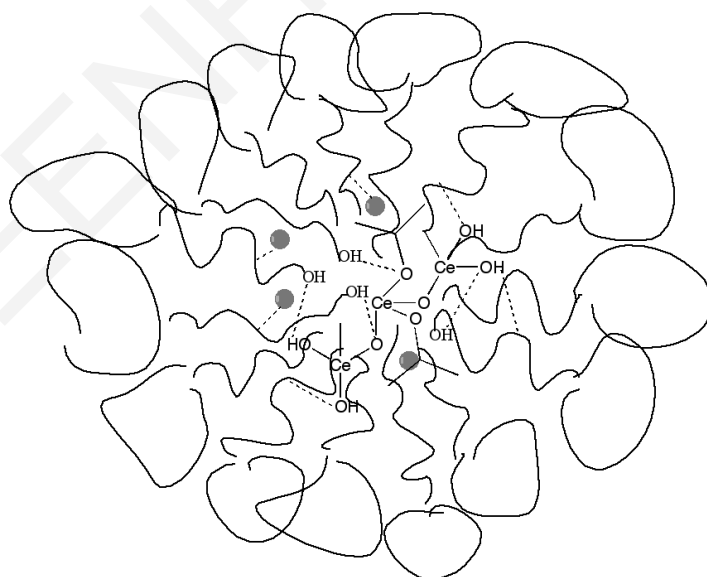
### 5.4 Μηχανισμός σχηματισμού σωματιδίων $CeO_2$ μέσω των αντίστροφων μικυλίων

Ο μηχανισμός πυρήνωσης των νανο-σωματιδίων δημήτριας από την πρόδρομη ένωση  $Ce(O^iPr)_4$  στο εσωτερικό των υδάτινων σταγονιδίων των αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου μεγέθους Triton-X (Jaiswal et al., 2016; Bumajdad et al., 2009; Malik et al., 2012; Khadzhiev et al., 2013) είναι ανάλογος με αυτόν της τιτάνιας που περιγράφεται διεξοδικά στο Κεφάλαιο 4.3. Οι μόνες διαφορές είναι ότι αντί  $Ti(O^iPr)_4$  εδώ χρησιμοποιείται η πρόδρομη ένωση  $Ce(O^iPr)_4$  και επομένως το κρυσταλλικό μέγεθος των δειγμάτων για κάθε σύστημα αντίστροφων μικυλίων διαφέρει εφόσον διαφέρουν και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ανόργανων πρόδρομων ολιγομερών και πολικών τασιενεργών αλυσίδων. Μία επιπρόσθετη διαφορά είναι ότι οι αλληλεπιδράσεις του μεγαλύτερου μήκους πολικής αλυσίδας TrX-100 με τα ανόργανα πρόδρομα ολιγομερή ευνοούν το σχηματισμό της μεσοπορώδους δομής των σωματιδίων  $CeO_2$  (Σχήμα 5.4.1).



**Σχήμα 5.4.1:** Σχηματική παράσταση πιθανών αλληλεπιδράσεων του μεγαλύτερου μήκους πολικής αλυσίδας TrX-100 με τα ανόργανα πρόδρομα ολιγομερή.

Αυτές οι αλληλεπιδράσεις οφείλονται στην αυξημένη επιφανειακή τάση των μορίων του μεγαλύτερου TrX-100 όπως εξηγήθηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5.3. Όπως και στην περίπτωση των στερεών  $TiO_2$  έτσι και εδώ το ενδιάμεσο μήκος της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας (TrX-114) ευνοεί τη βέλτιστη διείσδυση και αλληλεπίδραση των επιφανειοδραστικών ουρών με τα πρόδρομα είδη οδηγώντας στη βέλτιστη διαμόρφωση δικτύου ψευδομεσοπόρων και κρυσταλλικού πλέγματος μεγάλης εμβέλειας (Σχήμα 5.4.2).



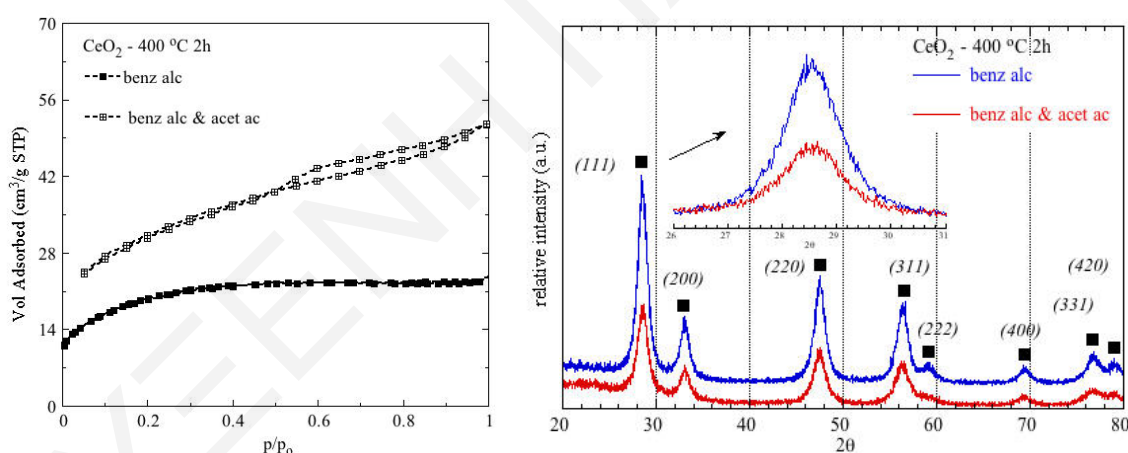
**Σχήμα 5.4.2:** Σχηματική απεικόνιση των ιδιαίτερων αλληλεπιδράσεων των πολικών αλυσίδων του μεσαίου επιφανειοδραστικού Triton X-114 με τα ανόργανα πρόδρομα είδη  $CeO_2$  εξαιτίας των ευνοϊκών συνθηκών που παρέχει το κατάλληλο αυτό μήκος αλυσίδας.

## 5.5 Παρασκευή στερεών CeO<sub>2</sub> χωρίς χρήση μήτρας σε υδατική και μη φάση

Αποσκοπώντας στη σύγκριση των χαρακτηριστικών υφής των νανο-σωματιδίων δημήτριας από την τετρασθενή πρόδρομη ένωση Ce(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> με και χωρίς χρήση της μήτρας, έγινε σύνθεση στερεών CeO<sub>2</sub> σε υδατική και μη-υδατική φάση χωρίς τη χρήση οργανικής μήτρας (Mishra et al., 2018) και οι αντίστοιχες συνθετικές πορείες περιγράφονται στα πειραματικά μέρη 3.1.6 και 3.1.7.

### 5.5.1 Σύγκριση των επιφανειακών ιδιοτήτων των στερεών μέσω διαλυτοθερμικής μεθόδου με και χωρίς τη χρήση ξηρού οξικού οξέος

Στο Σχήμα 5.5.1 παρατίθενται οι ισόθερμοι προσρόφησης N<sub>2</sub> και τα περιθλασογράμματα ακτίνων X των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 400 °C για δύο ώρες που παρασκευάστηκαν μέσω διαλυτοθερμικής μεθόδου σε μη υδατική φάση με χρήση βενζυλικής αλκοόλης και τετρα-ισοπροποξειδίου του δημητρίου και εκείνων που προέκυψαν από την ανάμιξη των δύο προαναφερθέντων αντιδραστηρίων με ξηρό οξικό οξύ.



**Σχήμα 5.5.1:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης N<sub>2</sub> και περιθλασογράμματα ακτίνων X των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> πυρωμένων στους 400 °C για 2 h που παρασκευάστηκαν μέσω διαλυτοθερμικής μεθόδου σε μη υδατική φάση με χρήση βενζυλικής αλκοόλης και τετρα-ισοπροποξειδίου του δημητρίου και εκείνων που προέκυψαν από την ανάμιξη των δύο προαναφερθέντων αντιδραστηρίων με ξηρό οξικό οξύ.

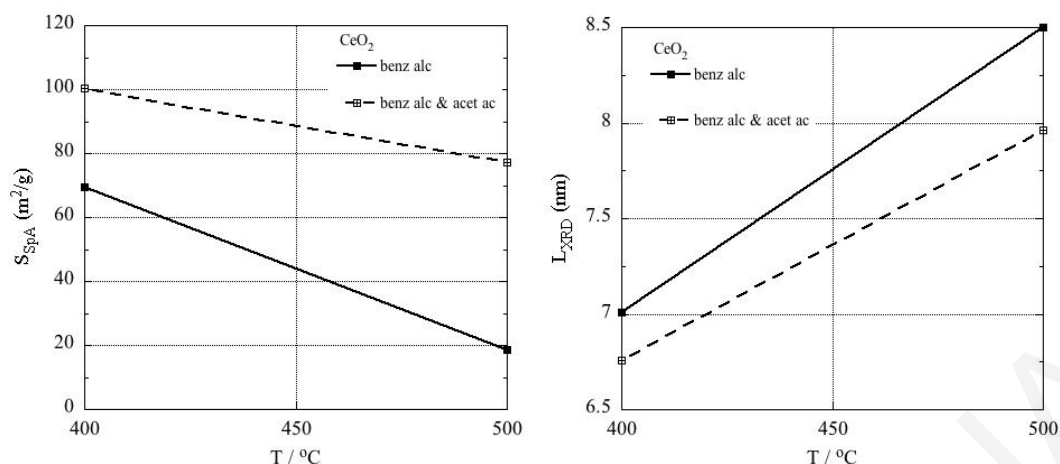
Σύμφωνα και με τα δεδομένα του Πίνακα 5.5.1 το στερεό από τη χρήση βενζυλικής αλκοόλης και παγόμορφου οξικού οξέος δίνει πολύ καλύτερα επιφανειακά αποτελέσματα πορώδους και κρυσταλλικότητας από το δείγμα με τη χρήση μόνο της βενζυλικής αλκοόλης. Συγκεκριμένα, το στερεό αυτό χαρακτηρίζεται από ισόθερμο τύπου I με βρόχο υστέρησης H4 (Liu et al., 2013) ή τύπου I(b) με βρόχο H4 (Thommes et al., 2015), που είναι πολύ μεγαλύτερος από το

βρόχο υστέρησης του υλικού που παράχθηκε χωρίς οξικό οξύ. Και οι δύο βρόχοι υποδεικνύουν ανομοιομορφους πόρους τύπου σχισμής. Ο βρόχος H4 είναι χαρακτηριστικός της ισοθέριμου τύπου I, που χαρακτηρίζει τα στερεά που παράγονται από τη χρήση της βενζυλικής αλκοόλης. Αυτός ο τύπος ισοθέριμου υποδεικνύει γρήγορη αλλαγή του προσροφημένου αζώτου σε χαμηλές σχετικές πιέσεις και ύπαρξη οριακής τιμής (plateau). Η ισοθέριμος αυτή αντιστοιχεί σε μονοστρωματική προσρόφηση και χαρακτηρίζει μικροπορώδη στερεά (Theocharis, 1993; Rouquerol et al., 2014).

**Πίνακας 5.5.1:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης και XRD των στερεών δημήτριας(IV) που πυρώθηκαν στους 400 και 500 °C για 2 h από τις δύο διαφορετικές διαλυτοθερμικές διαδικασίες.

δείγμα	SpA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>sp</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>BJH</sub> (nm)	d <sub>DFT</sub> (nm)	% micro- porosity	
CeO <sub>2</sub> benz alc 400 °C 2h	69.5	0.014	2.39	2.17	60.3	
CeO <sub>2</sub> benz alc 500 °C 2h	18.5	0.007	2.48	2.73	28.3	
CeO <sub>2</sub> benz alc & ac ac 400 °C 2h	100.5	0.076	2.89	4.86	-	
CeO <sub>2</sub> benz alc & ac ac 500 °C 2h	77.3	0.07	3.04	4.97	-	
δείγμα	SpA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	2θ <sub>Bragg</sub> (°)	επίπεδο	d <sub>Bragg</sub> (Å)	FWHM (°)	L <sub>XRD</sub> (nm)
CeO <sub>2</sub> benz alc 400 °C 2h	69.5	28.58	(111)	3.1209	1.2228	7.01
CeO <sub>2</sub> benz alc 500 °C 2h	18.5	28.6	(111)	3.1191	1.0077	8.5
CeO <sub>2</sub> benz alc & ac ac 400 °C 2h	100.5	28.57	(111)	3.1222	1.267	6.76
CeO <sub>2</sub> benz alc & ac ac 500 °C 2h	77.3	28.55	(111)	3.124	1.0766	7.96

Τα σωματίδια CeO<sub>2</sub> από τη χρήση της βενζυλικής αλκοόλης και ξηρού οξικού οξέος δίνουν πιο διευρυμένες και μικρότερης έντασης κορυφές περίθλασης ακτίνων X (Yadav et al., 2017) υποδηλώνοντας ότι είναι πιο μικρά, άμορφα (Πίνακας 5.5.1) και με μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα (μεγαλύτερη τιμή d<sub>Bragg</sub>). Τα προαναφερθέντα συνοψίζονται παραστατικά και στα συγκριτικά γραφήματα της ειδικής επιφάνειας και του κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους συναρτήσει της θερμοκρασίας πύρωσης του Σχήματος 5.5.2.

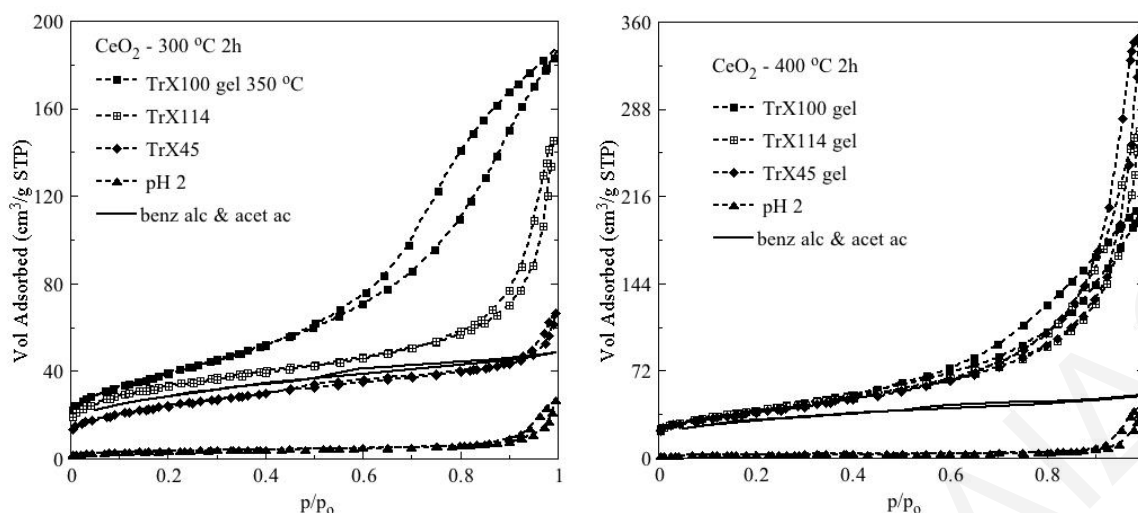


**Σχήμα 5.5.2:** Συσχέτιση της ειδικής επιφάνειας και του κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους με την θερμοκρασία πύρωσης των υλικών  $CeO_2$  από τις διαλυτοθερμικές μεθόδους με χρήση βενζυλικής αλκοόλης και  $Ce(O^iPr)_4$  και εκείνων που προέκυψαν από την ανάμιξη των δύο προαναφερθέντων αντιδραστηρίων με ξηρό οξικό οξύ.

Ας σημειωθεί, ότι η κλίση της ευθείας είναι μεγαλύτερη (αυξανόμενη της θερμοκρασίας πύρωσης) στο δείγμα από τη χρήση μόνο της βενζυλικής αλκοόλης. Συνεπώς, η μελέτη αυτή εστιάζεται στο δείγμα  $CeO_2$  από τη χρήση βενζυλικής αλκοόλης και ξηρού οξικού οξέος. Ο μηχανισμός σύνθεσης αυτών των σωματιδίων δημήτριας μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου με χρήση των προαναφερθέντων οργανικών ενώσεων (Niederberger et al., 2007; Scardi et al., 2010) περιγράφεται στο Κεφάλαιο 4.4.

### 5.5.2 Επίδραση της πορείας σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης στο πορώδες των δειγμάτων $CeO_2$

Στο Σχήμα 5.5.3 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου των στερεών  $CeO_2$  πυρωμένων στους 300 °C και 400 °C για 2 h από τη χρήση των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικυλίων Triton-X μεταβαλλόμενου μεγέθους και μέσω των διαλυτοθερμικών μεθόδων σε υδατική φάση (υδατικά κolloειδή συστήματα σε pH = 2) και μη (βενζυλική αλκοόλη και ξηρό οξικό οξύ σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα) (Niederberger et al., 2007; Walton, 2011).



**Σχήμα 5.5.3:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  των δειγμάτων  $CeO_2$  πυρωμένων στους  $300^\circ C$  και  $400^\circ C$  για 2 h από τη χρήση των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικυλίων Triton-X μεταβαλλόμενου μεγέθους και μέσω των διαλυτοθερμικών μεθόδων σε υδατική και μη-υδατική φάση.

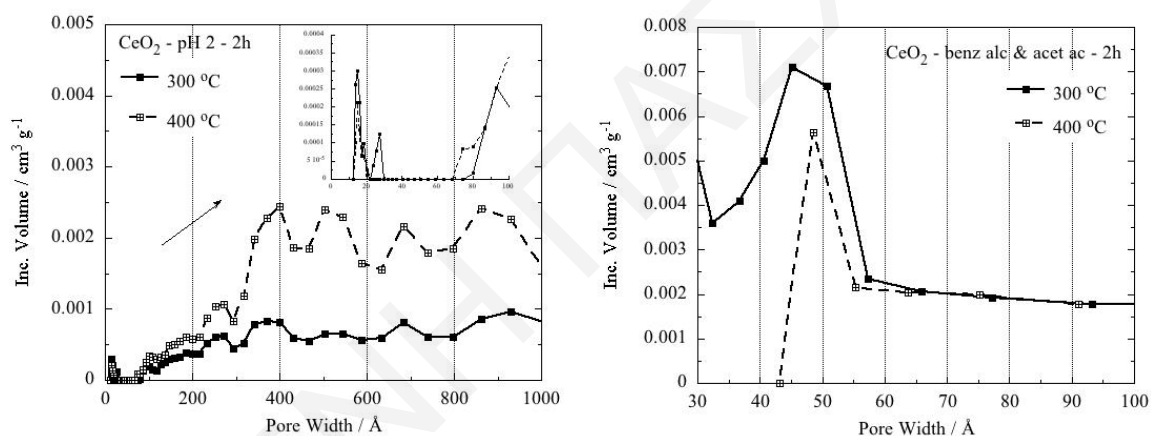
Τα δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης συνοψίζονται στους Πίνακες 5.5.2, 5.3.1 και 5.3.5 και όλες οι ισόθερμοι (εκτός από εκείνη της διαλυτοθερμικής μεθόδου) είναι τύπου II με βρόχο υστέρησης H3, που είναι χαρακτηριστικό για ψευδομεσοπορώδη στερεά με ανομοιομορφους πόρους τύπου σχισμής (Theocharis, 1993; Rouquerol et al., 2014). Τα δείγματα από τη χρήση μήτρας υπερτερούν έναντι εκείνων χωρίς χρήση μήτρας. Συγκεκριμένα, αυτά τα υλικά παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη και ρυθμιζόμενη ειδική επιφάνεια αναλόγως του μήκους του τασιενεργού, μεγαλύτερο βρόχο υστέρησης και επομένως μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων.

**Πίνακας 5.5.2:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών δημητριάς(IV) που πυρώθηκαν στους  $300, 400, 500$  και  $600^\circ C$  για 2 h από τα τρία διαφορετικά Triton-X και τις συνθέσεις σε υδατική (υδατική κολλοειδή συστήματα σε  $pH = 2$ ) και μη-υδατική φάση (βενζυλική αλκοόλη και ξηρό οξικό οξύ σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα).

δείγμα	$SpA_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{Sp}$ ( $cm^3/g$ )	$d_{BJH}$ (nm)	$d_{DFT}$ (nm)	% microporosity
$CeO_2$ pH = 2 $300^\circ C$ 2h	13.1	0.034	16.15	23.37	57.7
$CeO_2$ pH = 2 $400^\circ C$ 2h	10.9	0.059	33.01	37.11	9.1
$CeO_2$ pH = 2 $500^\circ C$ 2h	11.8	0.057	26.86	27.23	12.6
$CeO_2$ pH = 2 $600^\circ C$ 2h	9.9	0.079	33.51	39.52	-
$CeO_2$ benz alc & ac ac $300^\circ C$ 2h	95.2	0.085	3.06	4.52	-
$CeO_2$ benz alc & ac ac $400^\circ C$ 2h	100.5	0.076	2.89	4.86	-
$CeO_2$ benz alc & ac ac $500^\circ C$ 2h	77.3	0.07	3.04	4.97	-
$CeO_2$ benz alc & ac ac $600^\circ C$ 2h	37.9	0.042	3.97	8.57	-

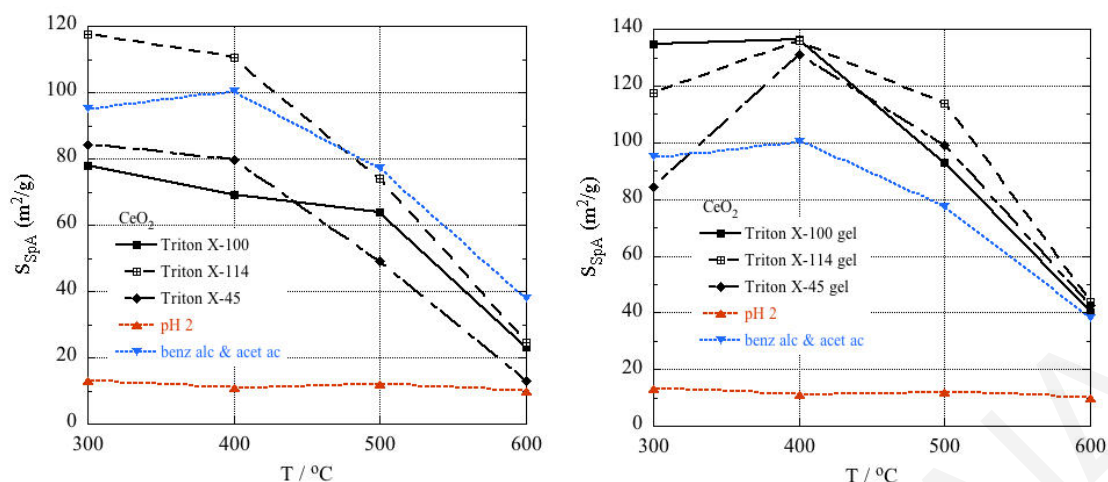
Όμως, τα υλικά από τη διαλυτοθερμική μέθοδο παρουσιάζουν μικρότερη μέση διάμετρο πόρων (Πίνακες 5.5.2, 5.3.1 και 5.3.5) επειδή χρησιμοποιείται μεγαλύτερη θερμοκρασία (150

°C έναντι 30 °C) και υψηλή πίεση κατά τη σύνθεση οπότε δημιουργούνται πιο συμπαγή σωματίδια χωρίς πολλά οργανικά υπολείμματα. Το υλικό από την υδατική φάση (pH = 2 στους 70 °C) παρουσιάζει πολύ μικρή ειδική επιφάνεια, μικρό βρόχο υστέρησης και ειδικό όγκο πόρων και μεγάλη μέση διάμετρο πόρων. Αυτό συμβαίνει επειδή όταν το  $Ce(O^iPr)_4$  προστεθεί σε μεγάλη ποσότητα νερού αμέσως υδρολύεται και καταβυθίζεται απότομα κolloειδές ίζημα (Oh et al., 2010), χωρίς να υπάρχει έλεγχος της ανάπτυξης των σωματιδίων κάτι που γίνεται με τη χρήση αντίστροφων μικυλίων ή με τη χρήση υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Τα προαναφερθέντα συμφωνούν με τα αποτελέσματα των κατανομών μεγέθους πόρων DFT που απεικονίζονται στο Σχήμα 5.5.4 και αφορούν τα υλικά που παρασκευάστηκαν μέσω των διαφορετικών συνθετικών μονοπατιών χωρίς τη χρήση μήτρας. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μεγαλύτερο εμβαδόν κατανομής και πιο στενές κατανομές με το μέγιστο τους να μετατοπίζεται σε μικρότερες τιμές διαμέτρου πόρων στην περίπτωση της διαλυτοθερμικής μεθόδου.



**Σχήμα 5.5.4:** Κατανομές μεγέθους πόρων DFT των δειγμάτων  $CeO_2$  μέσω των συνθετικών μονοπατιών χωρίς τη χρήση μήτρας στους 300 και 400 °C για 2 h.

Όταν τα ηηκτώματα από τα αντίστροφα μικύλια TrX-100, 114 και 45 πυρωθούν στους 400 °C τότε προκύπτουν στερεά που έχουν πολύ καλύτερα χαρακτηριστικά πορώδους (Πίνακες 5.5.2, 5.3.1 και 5.3.5) με μεγάλη διαφορά από τα δείγματα από τις συνθετικές διαδικασίες χωρίς τη χρήση οργανικής μήτρας (Σχήμα 5.5.5).



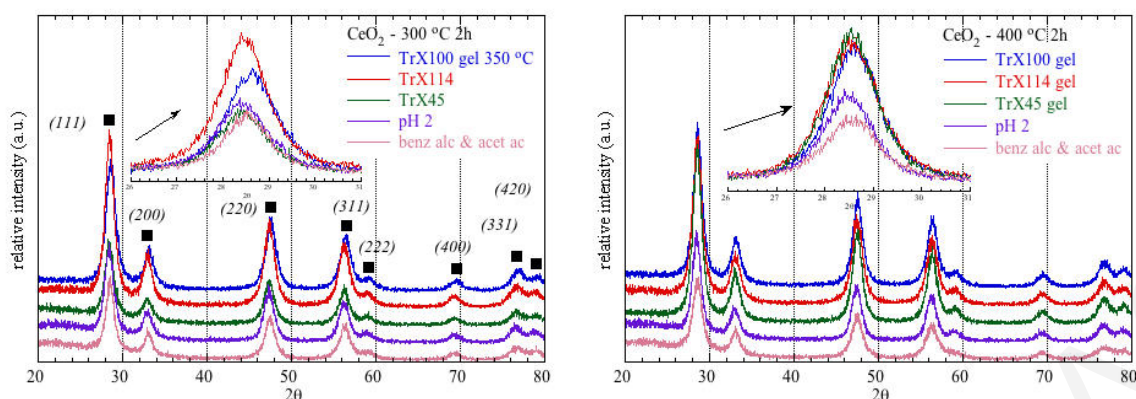
**Σχήμα 5.5.5:** Ειδική επιφάνεια συναρτήσει της θερμοκρασίας πύρωσης των στερεών δημητριάς από τα τρία διαφορετικά Triton-X (έμμεση και απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων) και τις συνθέσεις σε υδατική (υδατικά κολλοειδή συστήματα σε  $pH = 2$ ) και μη-υδατική φάση (βενζυλική αλκοόλη και ξηρό οξικό οξύ σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα).

Από τα δεδομένα γίνεται σαφές ότι τα υλικά με χρήση μήτρας παρουσιάζουν σε χαμηλές θερμοκρασίες πύρωσης μικρές ειδικές επιφάνειες λόγω παρουσίας οργανικών καταλοίπων στους πόρους των στερεών, τα οποία απομακρύνονται αποτελεσματικά μόνο σε υψηλότερες θερμοκρασίες πύρωσης. Όμως η οργανική μήτρα αποτελεί μέσο κατεύθυνσης της δομής των σωματιδίων, ελέγχει το ρυθμό της υδρόλυσης της πρόδρομης ένωσης, παρεμποδίζει το φαινόμενο της σύντηξης σε υψηλές θερμοκρασίες και επιτρέπει τη ρύθμιση των σωματιδίων με επιλογή κατάλληλου μεγέθους και τύπου επιφανειοδραστικών μορίων.

### 5.5.3 Εξέταση των χαρακτηριστικών κρυσταλλικού πλέγματος των σωματιδίων $CeO_2$ βάσει της πορείας σύνθεσης και της θερμοκρασίας πύρωσης

Στο Σχήμα 5.5.6 απεικονίζονται τα διαγράμματα XRD (Ksapabutr et al., 2006) για τα δείγματα  $CeO_2$  πυρωμένα στους 300 °C και 400 °C για 2 h από τη χρήση των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων κυκλίων Triton-X μεταβαλλόμενου μεγέθους και μέσω των διαλυτοθερμικών μεθόδων σε υδατική (υδατικά κολλοειδή συστήματα σε  $pH = 2$ ) και μη-υδατική φάση (βενζυλική αλκοόλη και ξηρό οξικό οξύ σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα).





**Σχήμα 5.5.6:** Διαγράμματα XRD των πυρωμένων σωματιδίων  $CeO_2$  στους 300 και 400 °C για 2 h μέσω των πέντε διαφορετικών συνθετικών πορειών με και χωρίς χρήση μήτρας.

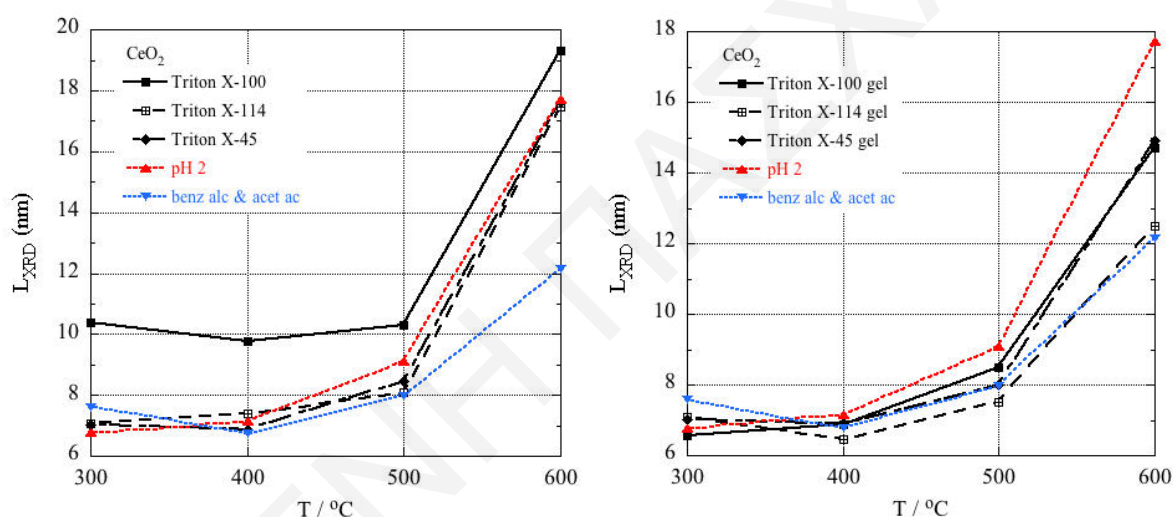
Τα δεδομένα των μετρήσεων XRD συνοψίζονται στους Πίνακες 5.5.3, 5.3.2, 5.3.4 και 5.3.6. Επιπλέον για σκοπούς σύγκρισης στο Σχήμα 5.5.7 συμπεριλαμβάνονται τα γραφήματα συσχέτισης του κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους με τη θερμοκρασία πύρωσης για όλα τα υπό μελέτη στερεά με και χωρίς χρήση μήτρας. Από τα σχετικά δεδομένα είναι σαφές ότι κατά την πύρωση στη θερμοκρασία καύσης της μήτρας το μέγεθος των σωματιδίων μεγαλώνει με την εξής σειρά: Triton-X < solvothermal < pH 2 colloidal systems. Συμπαγή σωματίδια με βέλτιστα χαρακτηριστικά κρυσταλλικού πλέγματος, δηλαδή μείωση της ενδο-ατομικής απόστασης μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων επιτυγχάνεται με τη σειρά: Triton-X < solvothermal < pH 2 colloidal systems. Επίσης, η μεταβολή των κρυσταλλογραφικών παραμέτρων και πορώδους πραγματοποιείται με τη σειρά: solvothermal < Triton-X < pH 2 colloidal systems (Σχήματα 5.5.5 και 5.5.7).

**Πίνακας 5.5.3:** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων X των ξηραμένων και πυρωμένων σωματιδίων  $CeO_2$  στους 300, 400, 500 και 600 °C για 2 h από τις παρασκευές σε υδατική και μη-υδατική φάση.

δείγμα	$S_p A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$2\theta_{Bragg}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{Bragg}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{XRD}$ (nm)
$CeO_2$ pH = 2 dried	-	28.38	(111)	3.1428	0.42	20.39
$CeO_2$ pH = 2 300 °C 2h	13.1	28.44	(111)	3.1358	1.2638	6.78
$CeO_2$ pH = 2 400 °C 2h	10.9	28.51	(111)	3.1286	1.1971	7.16
$CeO_2$ pH = 2 500 °C 2h	11.8	28.47	(111)	3.1327	0.9412	9.1
$CeO_2$ pH = 2 600 °C 2h	9.9	28.49	(111)	3.1308	0.4831	17.73
$CeO_2$ benz alc & ac ac dried	-	28.47	(111)	3.1331	1.06	8.08
$CeO_2$ benz alc & ac ac 300 °C 2h	95.2	28.54	(111)	3.1255	1.1283	7.59
$CeO_2$ benz alc & ac ac 400 °C 2h	100.5	28.57	(111)	3.1222	1.267	6.76
$CeO_2$ benz alc & ac ac 500 °C 2h	77.3	28.55	(111)	3.124	1.0766	7.96
$CeO_2$ benz alc & ac ac 600 °C 2h	37.9	28.56	(111)	3.1228	0.7053	12.15

Τα σωματίδια από τη διαλυτοθερμική μέθοδο (Hosokawa et al., 2011) σχηματίζονται σε συνθήκες αυτοκλείστου αντιδραστήρα με πολύ υψηλή θερμοκρασία (150 °C έναντι 30 °C και 70 °C) και μεγάλη πίεση, οπότε χαρακτηρίζονται από βελτιωμένα χαρακτηριστικά XRD και μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα.

Τα ξηραμένα στερεά από τις μεθόδους χωρίς τη χρήση μήτρας παρουσιάζουν μεγαλύτερο κρυσταλλικό μέγεθος (Πίνακας 5.5.3), το οποίο μειώνεται μετά την πύρωση. Το φαινόμενο αυτό είναι ακόμη πιο έντονο στα στερεά που σχηματίζονται σε υδατική φάση (pH = 2), λόγω της ανομοιογενούς καταβύθισης του ιζήματος και του σχηματισμού κolloειδών σωματιδίων ένεκα της αυξημένης δραστηριότητας του  $Ce(O^iPr)_4$  με το νερό (Zhou et al., 2002). Ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα κατά το σχηματισμό κolloειδών σωματιδίων  $CeO_2$  σε υδατικά συστήματα και pH = 2 περιγράφεται στο Κεφάλαιο 4.4 (Ribot et al., 1991).

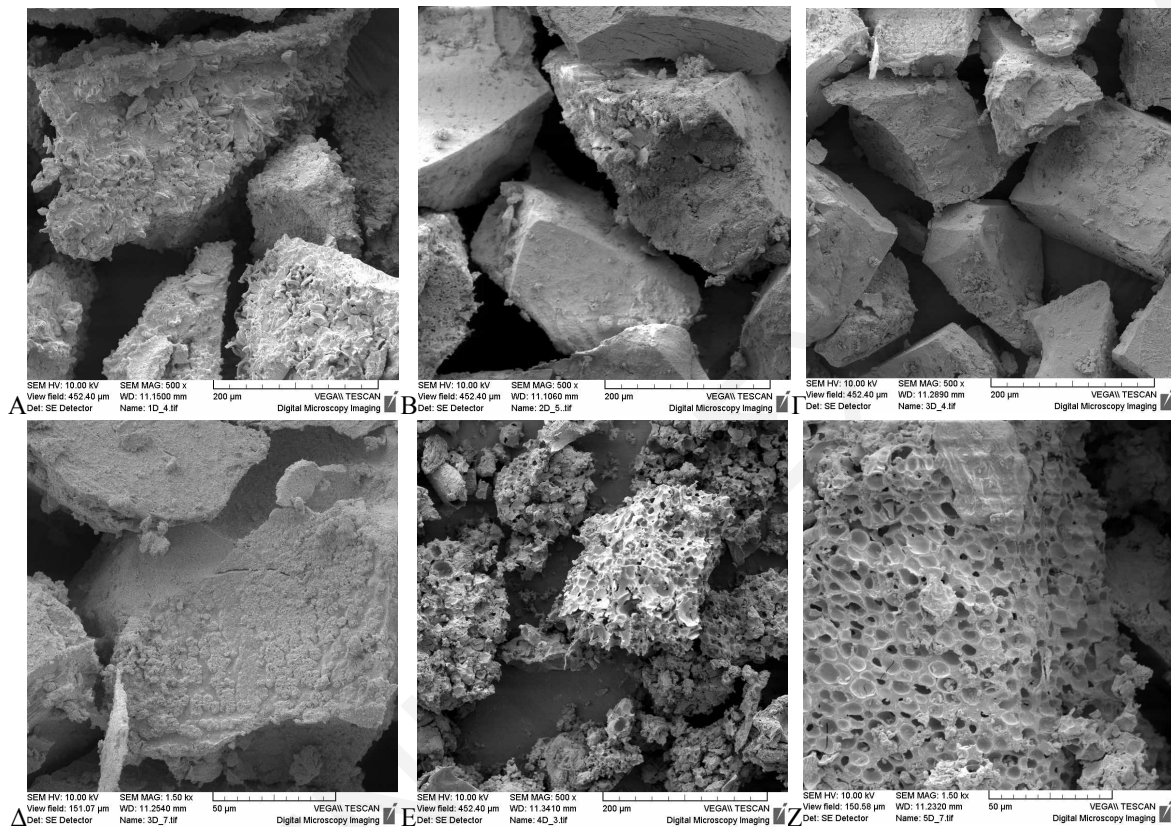


**Σχήμα 5.5.7:** Συγκριτικά διαγράμματα του κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους συναρτήσει της θερμοκρασίας πύρωσης των στερεών δημητριάς από τα τρία διαφορετικά Triton-X (έμμεση και απευθείας πύρωση των ηηκτωμάτων) και τις συνθέσεις σε υδατική και μη-υδατική φάση.

#### 5.5.4 Μελέτες SEM της μορφολογίας των στερεών $CeO_2$

Οι εικόνες SEM για τα υλικά  $CeO_2$  από τις μεθόδους σε υδατική και μη-υδατική φάση χωρίς τη χρήση μήτρας παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.5.8. Το ξηραμένο δείγμα των υδατικών κolloειδών συστημάτων σε pH = 2 αποτελείται από συσσωματώματα με μορφολογία διαπλεκόμενων καναλιών (Hasanzadeh-Tabrizi et al., 2010), που είναι πακεταρισμένα (layer-like morphology) (Ketzial and Nesaraj, 2011) και έχουν σχετικά μεγάλο μέγεθος (Σχήμα 5.5.8 A). Τα δε πυρωμένα στερεά απαρτίζονται από μεγάλα σωματίδια, ενιαία, χωρίς σχισμές και λείες συμπαγείς επιφάνειες (Σχήμα 5.5.8 B, Γ και Δ). Από την άλλη πλευρά, τα πυρωμένα

υλικά από τη διαλυτοθερμική διαδικασία με χρήση βενζυλικής αλκοόλης και ξηρού οξικού οξέος συνίστανται από μικρότερα σωματίδια και είναι σπογγώδη θραύσματα με πολλές σχισμές και οπές (Σχήμα 5.5.8 Ε και Ζ). Τα στερεά από τη χρήση μήτρας αποτελούνται από μικρά σε μέγεθος σωματίδια με ρωγμές και πορώδη μορφολογία (Σχήματα 5.3.15.3 και 5.3.15.4).



**Σχήμα 5.5.8:** Εικόνες SEM των σωματιδίων  $CeO_2$  από το ξηραμένο δείγμα των υδατικών κολλοειδών συστημάτων σε  $pH = 2$  (A), των πυρωμένων στερεών από την ίδια μέθοδο (B, Γ και Δ) και των πυρωμένων υλικών από τη διαλυτοθερμική διαδικασία με χρήση βενζυλικής αλκοόλης και ξηρού οξικού οξέος στους 400 και 600°C (E και Z) σε δύο μεγεθύνσεις των 500 x και 1.5 kx.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΤΕΡΕΑ ΔΗΜΗΤΡΙΑΣ(III) - ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ****6.0 Εισαγωγή**

Μεταξύ των οξειδίων των μετάλλων των σπανίων γαιών η δημήτρια, όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 5.0, είναι το πιο σημαντικό οξείδιο λόγω της εκτεταμένης χημικής και θερμικής σταθερότητας του. Οι βιομηχανικές εφαρμογές που βρίσκει το  $\text{CeO}_2$  είναι στην κατάλυση, σε φωτοκαταλυτικά υλικά, κυψελίδες καυσίμων στερεού οξειδίου, συλλέκτες ελεύθερων ριζών, αισθητήρες αερίων, καλλυντικά υλικά, προσροφητές υπεριώδους ακτινοβολίας, τεχνολογίες απορρύπανσης, οπτικά πρόσθετα κ.ά (Matějová<sup>b</sup> et al., 2015; Verma et al., 2015; Janoš et al., 2017; Mishra et al., 2018). Από την οπτική γωνία της βιοτεχνολογίας, η νανο-κρυσταλλική δημήτρια ενισχύει και κατευθύνει την αντιμικροβιακή δράση λόγω της μη - στοιχειομετρίας των ανιόντων οξυγόνου στο πλέγμα της. Το προαναφερθέν οδηγεί στην ικανότητα του  $\text{CeO}_2$  να παρέχει ή να προσλαμβάνει ανιόντα οξυγόνου βάσει οξειδοαναγωγικών εναλλαγών μεταξύ κατιόντων  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  (Nabih et al., 2011; Soren et al., 2015; Asghar et al., 2017). Τα τελευταία χρόνια η μελέτη πιθανών μονοπατιών για παρασκευή μεσοπορώδους δημήτριας απασχόλησε ευρέως τους επιστήμονες με απώτερο στόχο τη δυνατότητα ρύθμισης του πορώδους της δομής και της υψηλής ειδικής επιφάνειας. Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής και κατόπιν συστηματικής μελέτης της σχετικής βιβλιογραφίας έγινε προσπάθεια πρωτότυπης σύνθεσης και μελέτης της τρισθενούς πρόδρομης ένωσης, τρι-ισοπροποξειδίου του δημητρίου και της ακόλουθης χρήσης της στα αντίστροφα μικρογαλακτώματα Triton-X μεταβαλλόμενου μήκους πολικής τασιενεργής αλυσίδας με τελικό στόχο την παρασκευή νανοσωματιδίων  $\text{CeO}_2^*$  (Bumajdad et al., 2009; Masson et al., 2009). Στα πλαίσια αυτά διεξάγεται συστηματική μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραγόντων στη δομή, την υφή και το πορώδες των παρασκευασθέντων στερεών. Για σκοπούς διάκρισης της δημήτριας από τετρασθενή πρόδρομη ένωση ( $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ) από την αντίστοιχη από τρισθενή πρόδρομη ένωση ( $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) στην πρώτη περίπτωση ονομάζεται κανονικά ως  $\text{CeO}_2$  ενώ στη δεύτερη περίπτωση αναφέρεται ως  $\text{CeO}_2^*$ .

Στο Κεφάλαιο 5 πραγματοποιήθηκε μελέτη και εκτενής χαρακτηρισμός των νανο-κρυσταλλιτών  $\text{CeO}_2$  με τη χρήση της πρόδρομης ένωσης τετρα-ισοπροποξειδίου του δημητρίου, που παρασκευάστηκε επί τούτου στο ερευνητικό μας εργαστήριο και εφαρμογή του με χρήση αντίστροφων μικυλίων ως μήτρα, λόγω των προαναφερθέντων προτερημάτων της εν λόγω μεθόδου έναντι άλλων συνθετικών μεθόδων. Ως εκ τούτου, θα γίνει σύγκριση των δεδομένων των επιφανειακών παραμέτρων των στερεών της δημήτριας με τη χρήση της

τετρασθενούς πρόδρομης ένωσης  $Ce(O^iPr)_4$  με τα αντίστοιχα επιφανειακά αποτελέσματα των υλικών προερχόμενα από την τρισθενή πρόδρομη ένωση  $Ce(O^iPr)_3$ .

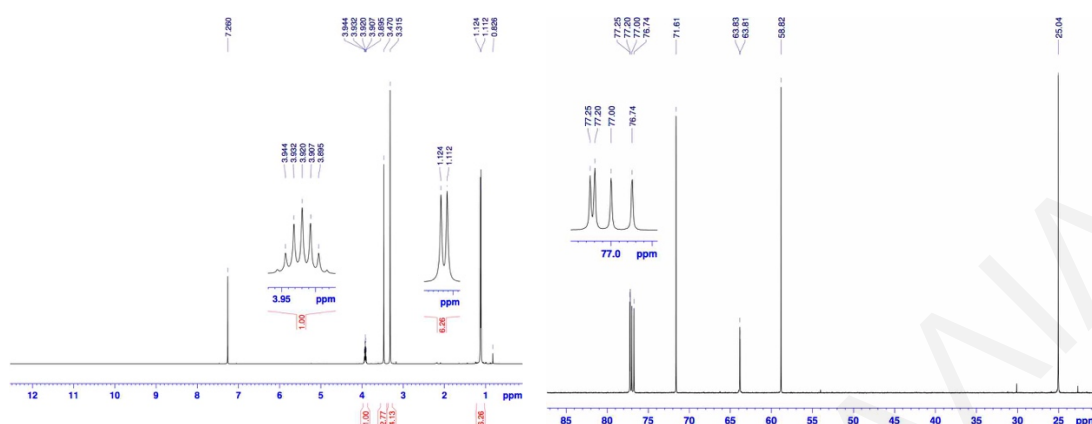
Ανάμεσα στους στόχους της παρούσας μελέτης είναι η σύνθεση σωματιδίων  $CeO_2^*$  και η διερεύνηση των χαρακτηριστικών υφής, δομής, μορφολογίας και πορώδους στερεών που παράχθηκαν από το  $Ce(O^iPr)_3$  με τη χρήση των τριών διαφορετικού μεγέθους αντίστροφων μικυλίων Triton-X και σύγκρισης με τα αντίστοιχα δείγματα που παράχθηκαν από το  $Ce(O^iPr)_4$ . Επιπρόσθετα μελετήθηκε και περιγράφηκε ο μηχανισμός πυρήνωσης των σωματιδίων  $CeO_2^*$  εντός των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων. Οι παράμετροι σύνθεσης που μελετήθηκαν είναι: (α) το μήκος πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του ηλεκτρικά ουδέτερου αμφιφίλου Triton-X, (β) η επίδραση της εκχύλισης του πηκτώματος με κυκλοεξάνιο στο πορώδες του  $CeO_2^*$ , (γ) η θερμοκρασία πύρωσης και (δ) ο τρόπος πύρωσης, δηλαδή είτε απευθείας από το πηκτώμα είτε από το ήδη πυρωμένο δείγμα στη θερμοκρασία αποσάθρωσης της μήτρας.

### 6.1 Χαρακτηρισμός της παρασκευασθείσας πρόδρομης ένωσης $Ce(O^iPr)_3$ με $^1H$ - και $^{13}C$ -NMR και ATR-FTIR

Εξ' όσων έχουμε υπόψη στη βιβλιογραφία δεν υπάρχει κάποια αναφορά για σύνθεση της τρισθενούς πρόδρομης ένωσης τρι-ισοπροποξειδίου του δημητρίου. Επομένως, η μεταλλο-οργανική πρόδρομη ένωση  $Ce(O^iPr)_3$  παρασκευάστηκε επί τούτου στο ερευνητικό μας εργαστήριο και η ταυτοποίηση της έλαβε χώρα φασματοσκοπικά με τις τεχνικές  $^1H$ - και  $^{13}C$ -NMR και FTIR. Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον ανθρακικό σκελετό και ειδικά για τα υδρογόνα και τα άτομα άνθρακα στην πρόδρομη μεταλλο-οργανική ένωση  $Ce(O^iPr)_3$  (Σχήμα 6.1.1) ενώ η υπέρυθη φασματοσκοπία δίνει πληροφορίες για τις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στην πρόδρομη ένωση (Σχήμα 6.1.2).

Η αντίδραση σύνθεσης του  $Ce(O^iPr)_3$  (Κεφάλαιο 3.1.8) είναι ποσοτική καθώς στο αντιδρόν μίγμα μη-υδατικής φάσης παράγεται ίζημα μετατοπίζοντας την ισορροπία διεξοδικά προς την παραγωγή των προϊόντων. Στο φάσμα  $^1H$  NMR (Σχήμα 6.1.1) παρατηρούνται έξι κορυφές εκ των οποίων οι τέσσερις είναι απλές, υπάρχει μία διπλή και μία επταπλή κορυφή, όπως και στην περίπτωση του φάσματος  $^1H$  NMR του  $Ce(O^iPr)_4$  (Σχήμα 5.1.1). Οι ταυτοποιήσεις αυτών των κορυφών καταγράφονται αναλυτικά στον Πίνακα 6.1.1 (Fulmer et al., 2010). Η παρουσία των κορυφών NMR της ισοπροπυλ-ομάδας (μία διπλή, 1.112 & 1.124 ppm και μία επταπλή, 3.883,

3.895, 3.907, 3.92, 3.932, 3.944 & 3.956 ppm) στο αντίστοιχο φάσμα υποδεικνύει την επιτυχή σύνθεση της πρόδρομης ένωσης  $Ce(O^iPr)_3$ .



**Σχήμα 6.1.1:** Φάσματα  $^1H$ - (αριστερά) και  $^{13}C$ -NMR (δεξιά) της παρασκευασθείσας μεταλλο-οργανικής ένωσης ισοπροποξειδίου του δημητρίου(III).

**Πίνακας 6.1.1:** Δεδομένα  $^1H$ - και  $^{13}C$ -NMR για το  $Ce(O^iPr)_3$  σε διαλύτη  $CDCl_3$  (Fulmer et al., 2010).

$^1H$ NMR		$^{13}C$ NMR	
$\delta$ (ppm)	Compound	$\delta$ (ppm)	compound
0.826 single	water (OH)	25.04, 6 C	isopropoxide (CH <sub>3</sub> )
(1.112 & 1.124) doublet, 18 H	isopropoxide (CH <sub>3</sub> )	58.82	DME (CH <sub>3</sub> )
3.315 single	DME (CH <sub>3</sub> )	63.83, 3 C	isopropoxide (CH)
3.47 single	DME (CH <sub>2</sub> )	71.61	DME (CH <sub>2</sub> )
(3.883, 3.895, 3.907, 3.92, 3.932, 3.944 & 3.956) septet, 3 H	isopropoxide (CH)	(76.74, 77, 77.2 & 77.25)	solvent ( $CDCl_3$ ) signals
7.26	solvent ( $CDCl_3$ ) residual signals		

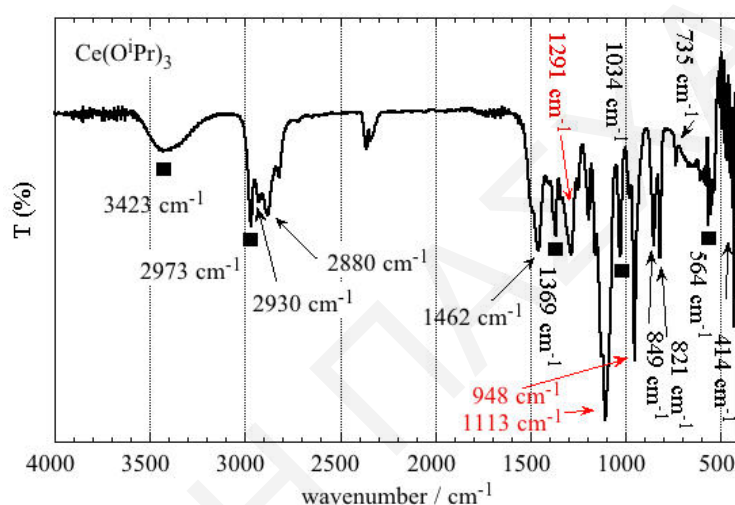
Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με την ερμηνεία των αντίστοιχων του  $Ce(O^iPr)_4$  στο Κεφάλαιο 5.1. Με τη μόνη διαφορά ότι οι χημικές μετατοπίσεις της τρισθενούς μεταλλο-οργανικής ένωσης είναι τοποθετημένες ελάχιστα σε πιο μικρές τιμές  $\delta$  (σε υψηλότερο μαγνητικό πεδίο) από ότι οι αντίστοιχες της τετρασθενούς πρόδρομης ένωσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το τρισθενές κατιόν του δημητρίου είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό από το τετρασθενές επομένως οι ισοπροπυλ-ομάδες περιβάλλονται από πυκνότερο ηλεκτρονιακό νέφος και ως εκ τούτου είναι πιο προστατευμένες. Στο φάσμα  $^1H$  NMR παρατηρούνται και κορυφές που αντιστοιχούν στο 1,2-διμεθοξυαιθάνιο καθώς αυτός ο διαλύτης χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση του ισοπροποξειδίου του νατρίου και του  $Ce(O^iPr)_3$ .

Στο γράφημα  $^{13}C$ -NMR (δεξιά, Σχήμα 6.1.1) υπάρχουν πέντε κορυφές, τέσσερες απλές και μία τετραπλή που αντιστοιχεί σε σήματα του διαλύτη, δευτεριωμένο χλωροφόρμιο. Οι



σχετικές χημικές μετατοπίσεις ( $\delta$ ) των κορυφών αναγράφονται στον Πίνακα 6.1.1 (Fulmer et al., 2010). Συγκεκριμένα, οι χημικές μετατοπίσεις στα 58.82 ppm και 71.61 ppm αποδίδονται στις κορυφές  $^{13}\text{C}$ -NMR του διαλύτη DME. Ας σημειωθεί ότι και εδώ, όπως και στην περίπτωση των χημικών μετατοπίσεων του φάσματος  $^1\text{H}$ -NMR, οι κορυφές του τρισθενούς  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  είναι μετατοπισμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε προηγουμένως. Επίσης, τα φάσματα  $^1\text{H}$ - και  $^{13}\text{C}$ -NMR (Σχήμα 6.1.1) επιβεβαιώνουν ότι η αντίδραση του ισοπροποξειδίου του νατρίου ήταν ποσοτική.

Στο Σχήμα 6.1.2 παρατίθεται το υπέρυθρο φάσμα (FTIR-ATR) της μεταλλο-οργανικής ένωσης ισοπροποξειδίου του δημητρίου(III) στο εύρος 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .



**Σχήμα 6.1.2:** Υπέρυθρο φάσμα της μεταλλο-οργανικής ένωσης ισοπροποξειδίου του δημητρίου(III) στο εύρος 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Η λεπτομερής ταυτοποίηση των κορυφών με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας (Gradeff et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunk et al., 2005) αναγράφεται στον Πίνακα 6.1.2. Οι κορυφές απορρόφησης της τρισθενούς πρόδρομης ένωσης είναι σχεδόν πανομοιότυπες με τις αντίστοιχες του υπέρυθρου φάσματος της τετραθενούς ένωσης (Σχήμα 5.1.2 και Πίνακας 5.1.2) εκτός από τρία ακόλουθα σημεία. (α) Οι μικρές μετατοπίσεις στη θέση και τη σχετική ένταση των κορυφών και των ζωνών απορρόφησης που παρατηρούνται λόγω του ότι το  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  περιέχει μία ισοπροπυλομάδα λιγότερη, (β) η απουσία της κορυφής γύρω στους 1600  $\text{cm}^{-1}$  γεγονός που υποδεικνύει απουσία υγρασίας και ότι η ζώνη απορρόφησης στους 3423  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται αποκλειστικά στη δόνηση τάσης των υδροξυλομάδων της ισοπροπανόλης και (γ) στο υπέρυθρο φάσμα του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  εμφανίζονται επιπλέον τρεις νέες κορυφές στους 1291, 1113 & 948  $\text{cm}^{-1}$  που αποδίδονται στις διάφορες δονήσεις τάσης της ισοπροποξυ-ομάδας (Πίνακας 6.1.2) (Krunk

et al., 2005). Οι δονήσεις αυτές στο μόριο του  $Ce(O^iPr)_3$  που περιέχει μόνο τρεις αντί τέσσερις ισοπροπυλ-ομάδες οφείλονται στη μικρότερη στερεοχημική παρεμπόδιση και επομένως την αύξηση της πιθανότητας επιπρόσθετων δονήσεων.

**Πίνακας 6.1.2:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα FTIR-ATR της πρόδρομης ένωσης  $Ce(O^iPr)_3$  (Gradeff et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunks et al., 2005).

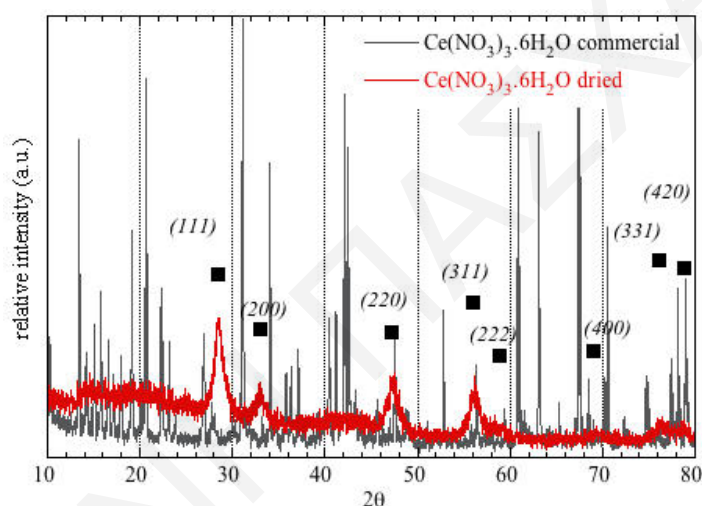
functional group	bibliographical characteristic absorption ( $cm^{-1}$ )	experimental characteristic absorption ( $cm^{-1}$ )
stretching vibration of hydroxyl groups	3500	3423
-C-H elongation vibration	2968	2973
anti-symmetric stretching vibration of -C-H	2930	2930
symmetric stretching vibration of -C-H	2868	2880
bending vibration of -C-H	1480	1462
CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> stretching mode of the isopropoxy group - CH <sub>3</sub> umbrella	1360	1369
stretching mode of the isopropoxy group	1280	1291
stretching mode of the isopropoxy group	1120	1113
stretching conjugated vibration of -C-O	1050	1034
CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> stretching mode of the isopropoxy group	932	948
C-C stretching vibration within the isopropoxy group	< 1000	849
skeletal vibration of the isopropoxy group	841	821
symmetrical skeletal vibration of the isopropoxy group	785	735
skeletal vibration of the isopropoxy group	566	564
stretching vibration of Ce-OR	406	414

Από την αντίδραση του ισοπροποξειδίου του νατρίου και του νιτρικού δημητρίου(III) προέκυψε εκτός από το διαλυμένο  $Ce(O^iPr)_3$  και λευκό ίζημα, που όπως έδειξαν τα σχετικά φάσματα FTIR και τα περιθλασογράμματα XRD και ήταν αναμενόμενο, πρόκειται για το νιτρικό νάτριο. Τα δεδομένα είναι πανομοιότυπα με τα αντίστοιχα των Σχημάτων 5.1.3 & 5.1.4 και η σχετική συζήτηση των αποτελεσμάτων γίνεται εκτενώς στο Κεφάλαιο 5.1.



### 6.1.1 Μελέτη του πρόδρομου άλατος $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XRD και FTIR)

Ας σημειωθεί ότι για την επιτυχή σύνθεση της πρόδρομης ένωσης του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  η διεξοδική ξήρανση του πρόδρομου ανόργανου άλατος εξαένυδρου νιτρικού δημητηρίου ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) είναι απαραίτητη προϋπόθεση, επειδή η παρουσία νερού παρεμποδίζει τη σύνθεση του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  λόγω της άμεσης υδρόλυσης του από τα μόρια του κρυσταλλικού νερού. Η επίτευξη της διεξοδικής ξήρανσης του πρόδρομου άλατος ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) επιβεβαιωνόταν κάθε φορά με μετρήσεις XRD και FTIR του άλατος πριν (λευκό κρυσταλλικό στερεό) και μετά (κίτρινο λεπτόκοκκο άμορφο στερεό) την ξήρανση του σε φούρνο στους  $180^\circ\text{C}$  υπό κενό για 24 ώρες. Τα περιθλασογράμματα του άλατος  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  πριν και μετά την ξήρανση παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.3.



**Σχήμα 6.1.3:** Περιθλασογράμματα XRD του κρυσταλλικού άλατος  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  πριν και μετά την ξήρανση υπό κενό στους  $180^\circ\text{C}$  για 24 ώρες.

Πριν την ξήρανση το άλας παρουσιάζει τις κορυφές περίθλασης του  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Polezhaeva et al., 2008; Singh et al., 2010) ενώ μετά την ξήρανση το ξηραμένο άλας  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  παρουσιάζει εντελώς διαφορετικές κορυφές που αντιστοιχούν στα επίπεδα περίθλασης της κυβικής δομής τύπου φθορίτη (Hamlaoui et al., 2009). Πριν την ξήρανση οι κορυφές είναι πολύ οξείες και μεγάλης έντασης ενώ μετά τη ξήρανση του άλατος επέρχεται μεγάλη διεύρυνση, μείωση της έντασης και μετατόπιση σε μεγαλύτερες τιμές  $2\theta$  των κορυφών. Αυτές οι αλλαγές στις κορυφές περίθλασης υποδεικνύουν αλλαγές στην κρυσταλλική δομή του άλατος μετά την ξήρανση. Στον Πίνακα 6.1.3 καταγράφονται τα αριθμητικά δεδομένα από τις αναλύσεις XRD για το άλας  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  πριν και μετά την ξήρανση.

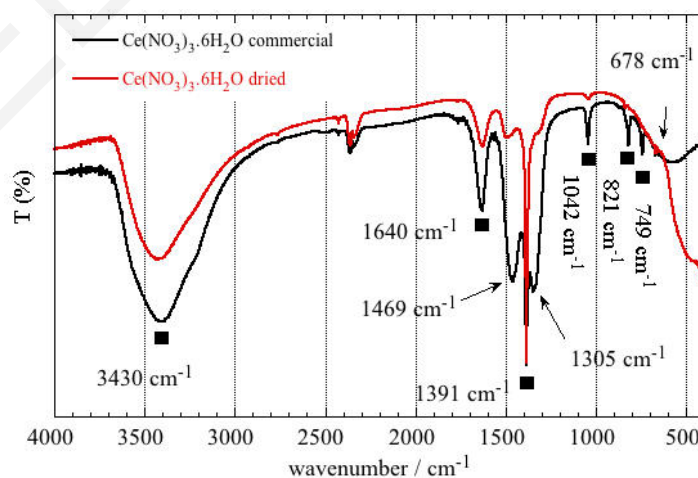
Μελετώντας τα δεδομένα του Πίνακα 6.1.3 παρατηρείται ότι η υψηλότερης έντασης κορυφή μετατοπίζεται σε αρκετά μεγαλύτερες γωνίες  $2\theta$  μετά τη ξήρανση με αποτέλεσμα η

ενδο-ατομική απόσταση μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων,  $d_{\text{Bragg}}$ , να μειώνεται πολύ, μάλλον λόγω της απομάκρυνσης των ενδοπλεγματικών μορίων νερού. Επιπρόσθετα, μετά την ξήρανση η κορυφή διευρύνεται δραματικά υποδεικνύοντας ότι το άλας γίνεται πολύ πιο μικρόκοκκο και άμορφο.

**Πίνακας 6.1.3:** Αριθμητικά δεδομένα από τις μετρήσεις XRD για το άλας  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  πριν και μετά την ξήρανση υπό κενό στους  $180^\circ\text{C}$  για 24 h.

sample	$2\theta_{\text{Bragg}}$ ( $^\circ$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$d_{\text{Bragg}}$ ( $\text{\AA}$ )	$L_{\text{XRD}}$ (nm)
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ commercial	19.08	0.3581	4.649	23.51
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dried	28.54	1.085	3.1248	7.9

Τα υπέρυθρα φάσματα του εξαένυδρου νιτρικού δημητρίου πριν και μετά την ξήρανση του παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.4 και τα αντίστοιχα δεδομένα των κορυφών FTIR αναγράφονται στον Πίνακα 6.1.4 (Hamlaoui et al., 2009; Ozkazanc et al., 2012; Carneiro et al., 2012; Yucel et al., 2013; Miller and Irish, 1967; Socrates, 2004; Vijayakumar et al., 2008; Hernández-Paredes et al., 2008; Singh et al., 2017). Στο σχετικό φάσμα η ζώνη απορρόφησης στους  $3430\text{ cm}^{-1}$  (δόνηση τάσης του κρυσταλλικού νερού) και η κορυφή στους  $1640\text{ cm}^{-1}$  (δόνηση κάμψης του κρυσταλλικού νερού) (Yucel et al., 2013) μειώνονται δραματικά μετά την ξήρανση, πράγμα που σημαίνει ότι κατά την ξήρανση απομακρύνονται τα ενδοπλεγματικά μόρια νερού από το άλας  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Η υψηλής έντασης οξεία κορυφή στους  $1391\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού N-O στο άλας του νιτρικού δημητρίου (Vijayakumar et al., 2008; Hamlaoui et al., 2009; Ozkazanc et al., 2012).



**Σχήμα 6.1.4:** Υπέρυθρα φάσματα του εξαένυδρου νιτρικού δημητρίου πριν και μετά την ξήρανση υπό κενό στους  $180^\circ\text{C}$  για 24 h.

**Πίνακας 6.1.4:** Δεδομένα FTIR του πρόδρομου άλατος  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Hamlaoui et al., 2009; Ozkazanc et al., 2012; Carneiro et al., 2012; Yucel et al., 2013; Miller and Irish, 1967; Socrates, 2004; Vijayakumar et al., 2008; Hernández-Paredes et al., 2008; Singh et al., 2017).

functional group	bibliographical characteristic absorption ( $cm^{-1}$ )	experimental characteristic absorption ( $cm^{-1}$ )
axial stretching vibration of hydroxyl groups of $H_2O$	3543	3430
bending vibration of $-OH^-$ of $H_2O$	1629	1640
asymmetric N-O stretching mode of coordinated nitrate	1472	1469
N-O symmetric stretching vibration in metal nitrates	1384	1391
stretching vibration of the $NO_3^-$ ion	1300	1305
N=O stretching: in plane	1052	1042
N=O stretching: out of plane	816	821
stretching mode of the $NO_3^-$ ion	745	749
N=O in - plane stretching deformation	676	678

Η σχετική ένταση της κορυφής στους  $1391\text{ cm}^{-1}$  αυξάνει μετά την ξήρανση λόγω της απομάκρυνσης του κρυσταλλικού νερού. Επίσης, οι ζώνες απορρόφησης που εμφανίζονται αριστερά και δεξιά της οξείας κορυφής στους  $1391\text{ cm}^{-1}$  και συγκεκριμένα αυτές στους  $1469\text{ cm}^{-1}$  και  $1305\text{ cm}^{-1}$  μειώνονται δραματικά μετά την ξήρανση του άλατος και αποδίδονται στον ασύμμετρο τρόπο δόνησης του δεσμού N-O του συντονισμένου νιτρικού ιόντος (Ozkazanc et al., 2012; Singh et al., 2017) και στη δόνηση τάσης του νιτρικού ιόντος (Carneiro et al., 2012), αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, παρατηρείται μείωση της έντασης και των κορυφών στους  $1042\text{ cm}^{-1}$ ,  $821\text{ cm}^{-1}$ ,  $749\text{ cm}^{-1}$  και  $678\text{ cm}^{-1}$  που σχετίζονται με τη δόνηση τάσης εντός επιπέδου του δεσμού N=O, τη δόνηση τάσης εκτός επιπέδου του δεσμού N=O (Hernández-Paredes et al., 2008; Hamlaoui et al., 2009), τη δόνηση τάσης του νιτρικού ιόντος (Ozkazanc et al., 2012) και την παραμορφωμένη δόνηση τάσης εντός επιπέδου του δεσμού N=O (Singh et al., 2017), αντίστοιχα. Η μείωση των προαναφερθέντων ζωνών και κορυφών οφείλεται κυρίως στη συστολή του κρυσταλλικού πλέγματος, εξαιτίας της απομάκρυνσης των ενδοπλεγματικών μορίων νερού, και επομένως σε αλλαγές στον τρόπο δόνησης των νιτρικών.

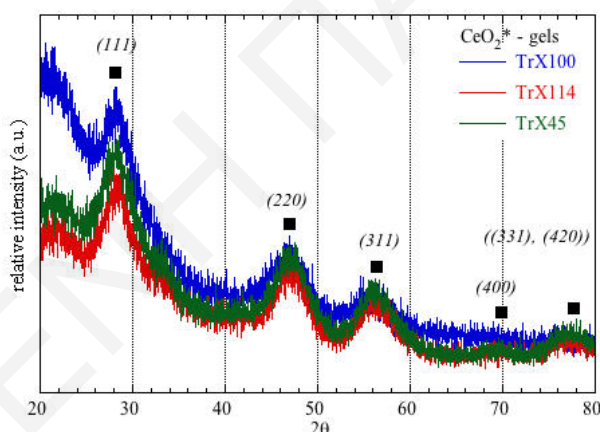
Συνοπτικά, τόσο τα περιθλασογράμματα XRD όσο και τα φάσματα FTIR επιβεβαιώνουν τη διεξοδική ξήρανση του άλατος ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), που είναι ουσιαστικής σημασίας για την επιτυχή σύνθεση της πρόδρομης ένωσης  $Ce(O^iPr)_3$ .

## 6.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των πηκτωμάτων $\text{CeO}_2^*$ μέσω των αντίστροφων μυκλίων Triton-X

Ακολουθεί η παρουσίαση και συζήτηση των πειραματικών δεδομένων για τα πηκτώματα του  $\text{CeO}_2^*$  που παρασκευάστηκαν με τη χρήση της τρισθενούς πρόδρομης ένωσης  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  και των αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων Triton-X μεταβαλλόμενου μήκους. Οι τεχνικές φυσικοχημικού χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των πηκτωμάτων περιγράφονται στο πειραματικό μέρος (Κεφάλαιο 3).

### 6.2.1 Μετρήσεις XRD

Όλες οι κορυφές περίθλασης (Σχήμα 6.2.1) των πηκτωμάτων του  $\text{CeO}_2^*$  από τα τρία διαφορετικά Triton X-100, 114 και 45 και την τρισθενή πρόδρομη ένωση  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  παρουσιάζουν την εδροκεντρωμένη (FCC), συμμετρική και κρυσταλλική δομή τύπου φθορίτη και με ομάδα χώρου Fm-3m (No. 225 - JCPDS No. 34-0394).



**Σχήμα 6.2.1:** Περιθλασογράμματα ακτίνων X των πηκτωμάτων  $\text{CeO}_2^*$  από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μυκλίων Triton-X.

Συγκεκριμένα, οι διευρυμένες κορυφές (μειωμένη κρυσταλλικότητα) τοποθετούνται στις εξής τιμές  $2\theta$ :  $28.12^\circ$ ,  $46.96^\circ$ ,  $56.09^\circ$ ,  $69.57^\circ$  &  $77.1^\circ$  και αντιστοιχούν στα επίπεδα περίθλασης (111), (220), (311), (400) & ((331), (420)) (Bai et al., 2006; Krishnan et al., 2013).

Από τις κορυφές περίθλασης της θεμελιώδους τάξης, που αντιστοιχούν στο κρυσταλλικό επίπεδο (111), και τα σχετικά δεδομένα του Πίνακα 6.2.1 είναι προφανές ότι η κορυφή γίνεται πιο οξεία (μείωση FWHM), με μείωση του μεγέθους της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του Triton-X πράγμα που σημαίνει ότι τα σωματίδια της τρισθενούς δημήτριας στο εσωτερικό των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μυκλίων γίνονται όλο και πιο κρυσταλλικά και

μεγαλώνει το μέγεθος τους. Συγκεκριμένα για τη φθίνουσα σειρά μείωσης της διαμέτρου των αντίστροφων μικυλίων  $\text{TrX-100} > 114 > 45$  το κρυσταλλικό μέγεθος βάσει της εξίσωσης Scherrer (Lotfi and Khorrami, 2016) αυξάνει αντιστρόφως ανάλογα και ισούται με:  $2.56 < 2.85 < 4.97$  nm, αντίστοιχα. Όσο μεγαλώνει το μήκος της πολικής ουράς του Triton-X τόσο αυξάνονται οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις και απώσεις μεταξύ των πολικών αλυσίδων στα αντίστροφα μικύλια, λόγω εντροπικών φαινομένων, οπότε μεγαλώνει και η διάμετρος των πυρήνων των μικυλίων. Μεγαλύτερη διάμετρος σημαίνει ότι υπάρχει περισσότερος διαθέσιμος χώρος και επομένως περισσότερο νερό στον πυρήνα του αντίστροφου μικυλίου. Επειδή η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  είναι σταθερή και η τρισθενής ένωση του Ce χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια ( $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 = 63.23$  mN/m &  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 64.92$  mN/m) (Supakanaritak et al., 2012) παράγεται μεγαλύτερος αριθμός σωματιδίων με μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος.

**Πίνακας 6.2.1:** Δεδομένα XRD για τα πηκτώματα της τρισθενούς δημήτριας από τα τρία διαφορετικού μήκους πολικής αλυσίδας Triton-X.

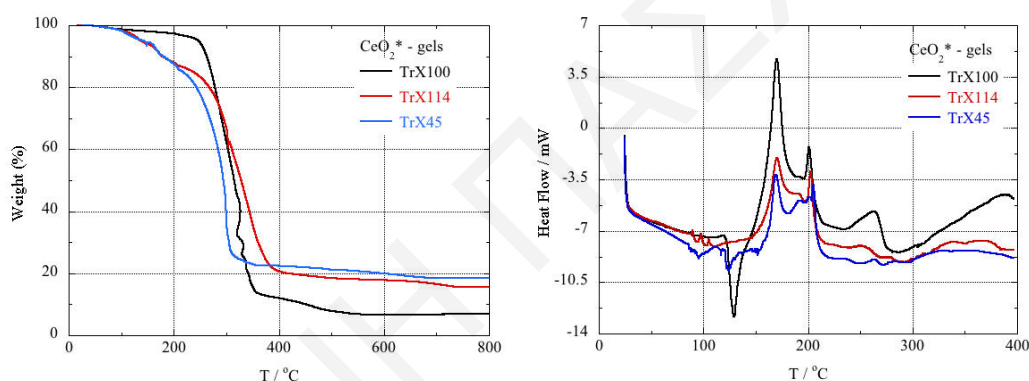
δείγμα - $\text{CeO}_2^*$	$2\theta_{\text{Bragg}}$ (°)	επίπεδο	$d_{\text{Bragg}}$ (Å)	FWHM (°)	$L_{\text{XRD}}$ (nm)
gel TrX-100	29.46	(111)	3.0291	3.36	2.56
gel TrX-114	28.33	(111)	3.1482	3	2.85
gel TrX-45	27.39	(111)	3.254	1.72	4.97

Επίσης, η αύξηση του μεγέθους του τασιενεργού οδηγεί σε μεγαλύτερο βαθμό αλληλεπίδρασης και αλληλοδιείσδυσης των επιφανειοδραστικών πολικών αλυσίδων με τα ανόργανα πρόδρομα ολιγομερή, επειδή τα μόρια Triton X-100 έχουν υψηλή ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια (Gu et al., 2007). Συνεπώς αυξάνεται η σταθεροποιητική αλληλεπίδραση μεταξύ των πολικών ουρών και των πρόδρομων ειδών, γεγονός που ευνοεί το σχηματισμό μεγαλύτερου αριθμού μικρότερων σωματιδίων (Kockrick et al., 2008; Kockrick<sup>b</sup> et al., 2008; Nagy and Dékány, 2009).

Η κορυφή που αντιστοιχεί στο επίπεδο περίθλασης (111) μετατοπίζεται ελάχιστα σε πιο μικρές τιμές  $2\theta$  υποδεικνύοντας αύξηση της ενδο-ατομικής απόστασης ( $d_{\text{Bragg}}$ ) μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων (Marani et al., 2018) με μείωση του μήκους της πολικής τασιενεργής ουράς Triton-X:  $\text{TrX-100} = 3.0291 \text{ \AA} < \text{TrX-114} = 3.1482 \text{ \AA} < \text{TrX-45} = 3.254 \text{ \AA}$  (Πίνακας 6.2.1). Λόγω της μεγαλύτερης τασιενεργής αλυσίδας τα μόρια TrX-100 επιδρούν στην ανάπτυξη των πυρήνων με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα και καθορίζουν σε μεγαλύτερο βαθμό την κρυσταλλικότητα τους οδηγώντας σε σχηματισμό μικρότερων κρυσταλλιτών (Nagy and Dékány, 2009).

### 6.2.2 Αποτελέσματα TGA & DSC

Η θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμεύει στον εντοπισμό της θερμοκρασίας καύσης της μήτρας και έναρξης της κρυσταλλικής ανάπτυξης της δημήτριας, καθώς επίσης και του εντοπισμού ενδόθερμων και εξώθερμων φαινομένων/διεργασιών κατά την πύρωση. Επίσης, τα σχετικά δεδομένα είναι σημαντικά για την αξιολόγηση της επίδρασης του μήκους της πολικής αλυσίδας Triton-X και του επακόλουθου μηχανισμού πυρήνωσης των σωματιδίων  $CeO_2^*$  που σχηματίζονται εντός των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων στα πηκτώματα. Στο Σχήμα 6.2.2 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα TGA και τα αντίστοιχα διαγράμματα DSC, και στον Πίνακα 6.2.2 συνοψίζονται τα αντίστοιχα αριθμητικά δεδομένα για τα τρία διαφορετικά πηκτώματα των αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων Triton-X.



**Σχήμα 6.2.2:** Θερμογραφήματα TGA (αριστερά) και DSC (δεξιά) για τα πηκτώματα  $CeO_2^*$  των τριών αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων Triton X-100, 114 και 45.

Αρχικά και στις τρεις καμπύλες TGA διακρίνεται ένα βήμα απώλειας βάρους στο θερμοκρασιακό εύρος περίπου (27.3 - 194.5) °C με απώλεια μάζας γύρω στα 2 - 4 % εκτός από το μικρότερο TrX45 που στην αντίστοιχη (μπλε) καμπύλη διακρίνονται δύο βήματα μείωσης μάζας (Πίνακας 6.2.2). Το πρώτο βήμα σχετίζεται με την εξάτμιση διαλυτών που εγκλωβίστηκαν στα πηκτώματα όπως είναι το 1,2-διμεθοξυαιθάνιο, το κυκλοεξάνιο, το νερό και η ισοπροπανόλη. Το δεύτερο βήμα απώλειας μάζας στο μικρότερο τασιενεργό αποδίδεται στην καύση της μήτρας στα αρχικά της στάδια (Rebellato et al., 2008; Masson et al., 2009). Λόγω της μικρότερης πολικής αλυσίδας το πηκτώμα από το μικρότερο TrX-45 περιέχει λιγότερα οργανικά κατάλοιπα και επομένως έχει μικρότερο σημείο ανάφλεξης. Στο διάστημα 95 - 129 °C (Σχήμα 6.2.2, Πίνακας 6.2.2) και στα τρία θερμογραφήματα DSC εμφανίζεται μία ενδόθερμη κορυφή, που στο μικρότερο αμφίφιλο είναι διπλή, και υποδεικνύει την πρόσληψη

θερμότητας από το περιβάλλον για την εξάτμιση των διαλυτών (Gu et al., 2007) αλλά και πιθανή έναρξη της αποσάθρωσης της οργανικής μήτρας.

**Πίνακας 6.2.2:** Αποτελέσματα TGA & DSC των πηκτωμάτων  $CeO_2^*$  από τα Triton X-100, 114 και 45.

TGA - δείγμα - $CeO_2^*$	θερμοκρασιακό εύρος ( $^{\circ}C$ )	απώλεια βάρους (%)**
gel Triton X-100	46.1 - 194.5	2.32
	199.6 - 395.7	85.52
	397.4 - 457.1	2.61
	458.9 - 539	2.61
gel Triton X-114	39.2 - 133.1	4.2
	157 - 417.9	68.31
	423 - 566.3	1.84
	585.1 - 738.6	2.36
gel Triton X-45	27.3 - 116	1.99
	119.4 - 172.3	3.61
	174 - 358.2	42.45
	359.9 - 504.9	0.9
	511.7 - 689.1	1.63

\*\* Οι τιμές της απώλειας βάρους είναι κανονικοποιημένες.

DSC - δείγμα - $CeO_2^*$	θερμοκρασιακό εύρος ( $^{\circ}C$ )	θερμοκρασία μεγίστου κορυφής ( $^{\circ}C$ )	ενθαλπία (J/g)	συνολική ενθαλπία καύσης (J/g)
gel Triton X-100	119 - 140.5	129.1	endo: 28.3	exo: 189.2
	142.3 - 190	170	exo: 94.9	
	195.3 - 216.2	201.2	exo: 8.9	
	263.3 - 337.9	280.4	endo: 70.6	
	357.6 - 393.9	383.8	exo: 4.1	
gel Triton X-114	89.2 - 123.8	101.8	endo: 30.4	exo: 203.4
	137.5 - 196.5	170.1	exo: 69.8	
	197.7 - 217.4	202.6	exo: 7.7	
	251.4 - 338.5	293.5	endo: 62.1	
	351 - 386.2	369.2	exo: 9	
gel Triton X-45	85 - 111.3	95.2	endo: 10.9	exo: 177.4
	119 - 136.9	124.2	endo: 9	
	152.4 - 180.4	168.9	exo: 34.4	
	182.2 - 222.2	205.3	exo: 43.5	
	237.7 - 262.7	249.9	endo: 4.2	
	264.5 - 280	270.8	endo: 2.5	
	296.1 - 392.7	327.9	exo: 44.9	

Στις καμπύλες TGA και μεταξύ των θερμοκρασιών  $157^{\circ}C$  και  $417.9^{\circ}C$  (Πίνακας 6.2.2) πραγματοποιείται απότομη και μεγάλη ελάττωση μάζας που αποδίδεται στην αποβολή  $CO_2$  και  $H_2O$ , που είναι προϊόντα της αποσύνθεσης της οργανικής μήτρας, αλλά και οργανικών καταλοίπων από τους οργανικούς διαλύτες (ισοπροπανόλης, 1,2-διμεθοξυαιθανίου κ.ά.), που παγιδεύτηκαν στα παρασκευασθέντα πηκτώματα (Masson et al., 2009; Gu et al., 2007; Khalil et al., 2005). Ας σημειωθεί, ότι η απώλεια μάζας είναι ανάλογη του αριθμού των

επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής αλυσίδας Triton-X. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι το πήκτωμα από το μικρότερο αμφιφίλο TrX-45 καίγεται σε μικρότερες θερμοκρασίες καθώς η αντίστοιχη (μπλε) καμπύλη TGA είναι μετατοπισμένη πιο αριστερά όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2.2. Ας σημειωθεί ότι η καμπύλη TGA του ενδιάμεσου TrX-114 είναι πολύ κοντά σ' εκείνη από το μεγαλύτερο TrX-100 και συνεπώς η καμπύλη του TrX-114 είναι μετατοπισμένη σε ψηλότερες θερμοκρασίες (το ίδιο συμβαίνει και με τις αντίστοιχες κορυφές DSC) υποδεικνύοντας δύσκολη απομάκρυνση της μήτρας. Η δυσκολία στην απομάκρυνση της μήτρας σχετίζεται μάλλον με τις ιδιαίτερες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις πολικές πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδες του TrX-114 με τα ανόργανα πρόδρομα είδη, κάτι που ευνοείται από το συγκεκριμένο μήκος του τασιενεργού, λόγω ευνοϊκών εντροπικών φαινομένων. Για αυτό και η πρώτη κορυφή ενδόθερμης διεργασίας του ενδιάμεσου τασιενεργού είναι μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες δύο άλλες κορυφές (~ 30 J/g) καθώς απαιτείται μεγαλύτερη πρόσληψη ενέργειας για την έναρξη της καύσης της μήτρας.

Στα θερμογραφήματα DSC (Σχήμα 6.2.2, δεξιά) η διαδικασία της αποσύνθεσης της μήτρας δίνει από μία ευρεία κορυφή που συνίσταται από δύο εξώθερμες κορυφές (μία μεγάλη και μία μικρότερη) για κάθε σύστημα αντίστροφων μικυλίων. Οι εξώθερμες κορυφές γύρω στους 170 °C και 200 °C (Πίνακας 6.2.2) αντιστοιχούν στην έκλυση θερμότητας στο περιβάλλον από την καύση των οργανικών υπολειμμάτων και στην οξείδωση του τρισθενούς κατιόντος δημητρίου σε τετρασθενές δημήτριο (Sujana et al., 2008). Επίσης είναι σαφές, ότι η πρώτη εξώθερμη κορυφή μειώνεται ευθέως ανάλογα με τη μείωση του μήκους της υδρόφιλης τασιενεργής αλυσίδας του Triton X και επομένως της ποσότητας των οργανικών καταλοίπων στο αντίστοιχο πήκτωμα (Πίνακας 6.2.2). Από την άλλη πλευρά, η δεύτερη εξώθερμη κορυφή του μικρότερου αμφιφίλου χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ενθαλπία (~ 43.5 J/g) και υποδεικνύει αφενός την ευκολότερη καύση της μήτρας και το χαμηλότερο σημείο ανάφλεξης του πηκτώματος και αφετέρου τη μειωμένη θερμική σταθερότητα του στερεού και την έναρξη της κρυσταλλικής ανάπτυξης των σωματιδίων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σύμφωνα με τα αντίστοιχα δεδομένα από την ανάλυση XRD το συγκεκριμένο πήκτωμα συνίσταται από τα μεγαλύτερα σωματίδια δημητριάς. Επίσης, στις εξώθερμες διεργασίες στο εύρος θερμοκρασιών ~ (170 - 200) °C συγκαταλέγονται και οι διαδικασίες συμπύκνωσης των επιφανειακών υδροξυλομάδων προς σχηματισμό δεσμών Ce-O-Ce με αποβολή νερού και την κρυσταλλική ανάπτυξη των σωματιδίων (Suresh et al., 2013).

Επιπρόσθετα, παρατηρώντας και τα τρία θερμογραφήματα DSC διαπιστώνεται ότι η συνολική ενθαλπία της διπλής εξώθερμης κορυφής στους 170.2 °C (203.4 J/g) της καύσης της οργανικής μήτρας είναι μεγαλύτερη στο πήκτωμα του ενδιάμεσου TrX-114 λόγω των



προαναφερθέντων ιδιαίτερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ ανόργανων ειδών και των ενδιάμεσων πολικών αλυσίδων. Στη συνέχεια ακολουθεί το πήκτωμα από το μεγαλύτερο TrX-100 (170.2 °C & 189.2 J/g) εξαιτίας της καύσης των περισσότερων οργανικών καταλοίπων από τη μακρύτερη πολική ουρά του επιφανειοδραστικού μορίου. Τελευταίο είναι το πήκτωμα από το μικρότερο TrX-45 (169.5 °C & 177.4 J/g) που χαρακτηρίζεται από τη μικρότερη συνολική εξώθερμη ενθαλπία καύσης, λόγω της μικρότερης πολικής τασιενεργής αλυσίδας. Τα προαναφερθέντα επιβεβαιώνονται και από την ανάλογη μετατόπιση στις τιμές των θερμοκρασιακών ευρών που λαμβάνουν χώρα οι εξώθερμες διεργασίες στα γραφήματα TGA και DSC. Τα αποτελέσματα DSC συμφωνούν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τις αναλύσεις TGA και XRD.

Σε όλες τις καμπύλες TGA των πηκτωμάτων εμφανίζονται δύο διαδοχικά, μικρά βήματα απώλειας βάρους (Πίνακας 6.2.2) που οφείλονται στην περαιτέρω συμπύκνωση των επιφανειακών και υπο-επιφανειακών χημειοροφημένων υδροξυλομάδων των στερεών δημήτριας προς σχηματισμό δεσμών Ce-O-Ce και αποβολή νερού. Η τελευταία διεργασία οδηγεί στην κρυσταλλική ανάπτυξη των σωματιδίων στις υψηλές θερμοκρασίες πύρωσης και την περαιτέρω οξειδωση των κατιόντων Ce<sup>3+</sup> προς Ce<sup>4+</sup> (Suresh et al., 2013). Βεβαίως δεν αποκλείεται και η περαιτέρω καύση οργανικών καταλοίπων που εγκλωβίστηκαν στο εσωτερικό των πόρων των στερεών. Το τελευταίο υποδεικνύεται από το γεγονός ότι οι τιμές μείωσης μάζας είναι σχετικά μικρότερες καθώς μειώνεται το μέγεθος του επιφανειοδραστικού μορίου. Ας σημειωθεί ότι τα οργανικά κατάλοιπα στο πήκτωμα από το μικρότερο τασιενεργό καίγονται διεξοδικά σε μικρότερες θερμοκρασίες. Σύμφωνα με τα γραφήματα DSC του Σχήματος 6.2.2 όσο αυξάνεται το μήκος της ουράς του τασιενεργού τόσο αυξάνονται και οι αντίστοιχες κορυφές της διεργασίας (280 - 290 °C) υποδεικνύοντας την αύξηση της δυσκολίας της καύσης και της παγίδευσης περισσότερων οργανικών υπολειμμάτων στο εσωτερικό των πόρων των στερεών με αύξηση του μήκους του τασιενεργού. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι η οργανική μήτρα αλληλοεπιδρά εκτενώς με τα ανόργανα πρόδρομα ολιγομερή και προφανώς παίζει καθοριστικό ρόλο όσον αφορά το πορώδες, τη δομή και τη μορφολογία των παραχθέντων στερεών. Όμως, στην περίπτωση του μικρότερου TrX-45 εμφανίζονται δύο συνεχόμενες μικρές ενδόθερμες κορυφές στους 249.9 και 270.8 °C πράγμα που επιβεβαιώνει τη μειωμένη θερμική σταθερότητα αυτών των σωματιδίων και την πρόσληψη ενέργειας για την επιπρόσθετη σύντηξη τους.

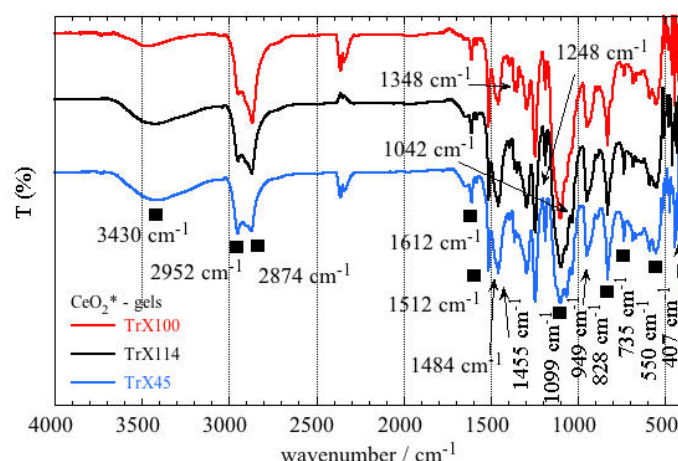
Σε όλα τα θερμογραφήματα DSC μετά την τελευταία ενδόθερμη, που σχετίζεται με την ανάπτυξη των νανο-κρυσταλλιτών δημήτριας, εμφανίζεται μία εξώθερμη κορυφή που αντιστοιχεί στην περαιτέρω συμπύκνωση των υπο-επιφανειακών υδροξυλομάδων προς

παραγωγή νερού και δημιουργία δεσμών Ce-O-Ce (Zhang et al., 2001). Μάλιστα η ενθαλπία της τελευταίας εξώθερμης διεργασίας για τα αντίστροφα μικύλια του μικρότερου TrX-45 είναι πολύ μεγαλύτερη από τις υπόλοιπες δύο (44.9 J/g) και η συγκεκριμένη κορυφή εκτείνεται σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος (296.1 - 392.7 °C) εξαιτίας της προαναφερθείσας μειωμένης θερμικής σταθερότητας αυτών των δειγμάτων. Από την άλλη πλευρά στην καμπύλη TGA του μεγαλύτερου αμφιφίλου (Σχήμα 6.2.2) δεν υπάρχουν άλλες απώλειες μάζας μετά τους 539 °C υποδεικνύοντας τη μεγάλη θερμική σταθερότητα και ανθεκτικότητα στη συσσωμάτωση που χαρακτηρίζουν τα συγκεκριμένα στερεά. Τα αποτελέσματα DSC συμφωνούν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τις αναλύσεις TGA και XRD.

### 6.2.3 Πειραματικά δεδομένα ATR-FTIR

Τα φάσματα ATR-FTIR των ηηκτωμάτων δημήτριας που παρασκευάστηκαν με τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 και της πρόδρομης ένωσης  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  δίνονται στο Σχήμα 6.2.3. Στον Πίνακα 6.2.3 υπάρχουν βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα από την ανάλυση των φασμάτων ATR-FTIR των ηηκτωμάτων δημήτριας με τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton-X (Gradef et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunks et al., 2005; Kluson et al., 2003; Socrates, 2004; Yadav et al., 2017; Sangsefidi et al., 2017). Όπως ήταν αναμενόμενο στα υπέρυθρα φάσματα των ηηκτωμάτων συνυπάρχουν οι κορυφές των λειτουργικών ομάδων της πρόδρομης ένωσης, των ενώσεων Triton-X και του  $\text{CeO}_2^*$ . Η συζήτηση των σχετικών δεδομένων είναι πανομοιότυπη με αυτή των αντίστοιχων ηηκτωμάτων που λήφθηκαν με τη χρήση τετρασθενούς πρόδρομης ένωσης (Κεφάλαιο 5.2) καθότι και τα υπέρυθρα φάσματα είναι πανομοιότυπα μεταξύ τους (Σχήμα 5.2.3) με τη μόνη διαφορά ότι στα υπέρυθρα φάσματα της τρισθενούς δημήτριας η ένταση της κορυφής στους  $3216 \text{ cm}^{-1}$  είναι πολύ πιο μειωμένη και σχεδόν μηδαμινή.

Από τα υπέρυθρα φάσματα ATR-FTIR του Σχήματος 6.2.3 φαίνεται ότι στο εύρος τιμών  $1512 - 1099 \text{ cm}^{-1}$  οι κορυφές για τα τρία διαφορετικά επιφανειοδραστικά διαφέρουν αρκετά αποτελώντας έτσι το χαρακτηριστικό δακτυλικό αποτύπωμα της κάθε τασιενεργής ένωσης (Kluson et al., 2001). Επιπλέον, η ύπαρξη δυνατών ζωνών απορρόφησης στο εύρος  $735 - 550 \text{ cm}^{-1}$  που ανήκουν στην χαρακτηριστική δόνηση τάσης των δεσμών Ce-O-Ce στο κρυσταλλικό πλέγμα του  $\text{CeO}_2^*$ , υποδεικνύει την παρουσία νανο-κρυσταλλιτών δημήτριας στο εσωτερικό των πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων.



**Σχήμα 6.2.3:** Υπέρυθρα φάσματα ATR-FTIR των πηκτωμάτων δημήτριας που παρασκευάστηκαν με τη χρήση των αντιστροφικών μικυλίων Triton X-100, 114 και 45 και της πρόδρομης ένωσης  $Ce(O^iPr)_3$ .

**Πίνακας 6.2.3:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα της ταυτοποίησης των κορυφών των φασμάτων ATR-FTIR των πηκτωμάτων τρισθενούς δημήτριας από τα τρία διαφορετικά Triton-X (Gradeff et al., 1986; Vaartstra et al., 1990; Chandran et al., 2006; Lynch et al., 1964; Zaki and Sheppard, 1983; Krunks et al., 2005; Kluson et al., 2003; Socrates, 2004; Yadav et al., 2017; Sangsefidi et al., 2017).

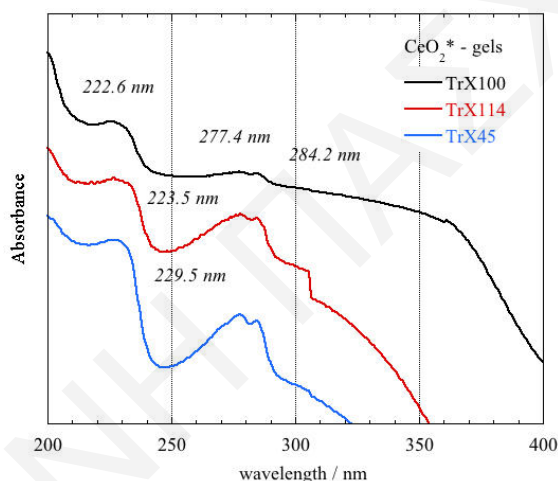
functional group	bibliographical characteristic absorption ( $cm^{-1}$ )	experimental characteristic absorption ( $cm^{-1}$ )
stretching vibration of $H_2O$	3400	3430
anti-symmetric vibration of alkyl chains	2920	2952
symmetric vibration of alkyl chains	2850	2874
bending vibration of $-OH$	1620	1612
stretching vibration of C-O-C at para-disub phenol	1530	1512
bending vibration of $-C-H$	1480	1484
para-disub phenol	1450	1455
stretching vibration of COO & Ce-O-C	1385 & 1280	1348
$CH_3-C-CH_3$ stretching modes of the isopropoxy group	1350	1248
ether linkage	1150	1099
stretching conjugated vibration of $-C-O$	1050	1042
C-C stretching vibration within the isopropoxy group	< 1000	949 & 828
Ce-O-Ce stretching vibration	723	735
stretching vibration of the Ce-O	562	550
stretching vibration of Ce-OR	406	407

Ας τονισθεί ότι, αυτές οι ζώνες απορρόφησης διαφέρουν από αμφίφιλο σε αμφίφιλο και μάλιστα μειώνεται η έντασή τους με μείωση του μήκους της πολικής ουράς του Triton-X, λόγω της διαφορετικής αλληλεπίδρασης των πρόδρομων ολιγομερών με τις υδρόφιλες αλυσίδες των τασιενεργών μορίων. Το τελευταίο σχετίζεται με την κορυφή στους  $1348\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών COO και Ce-O-C. Συνεπώς, όπως ισχύει και για τα πηκτώματα

της τιτάνιας και της τερασθενούς δημήτριας το μήκος της πολυ(αιθυλενοξυ) ουράς του επιφανειοδραστικού καθορίζει με διαφορετικό τρόπο τη μορφολογία του παραχθέντος στερεού.

#### 6.2.4 Μετρήσεις φασματοσκοπίας απορρόφησης UV-Vis

Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis των πηκτωμάτων  $\text{CeO}_2^*$  με τη χρήση αντίστροφων μυκλίων Triton X-100, 114 και 45 και τρι-ισοπροποξειδίου του δημητρίου (Σχήμα 6.2.4) εμφανίζουν μία διευρυμένη ζώνη απορρόφησης μεταξύ 200 και 250 nm, η οποία σχετίζεται μάλλον με τη μεταφορά φορτίου ανάμεσα στα μοριακά τροχιακά  $\text{O}_{2p}$  και  $\text{Ce}_{4f}$  των ηλεκτρονιακών καταστάσεων  $\text{O}^{2-}$  και  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  (Maniglia et al., 2017).



**Σχήμα 6.2.4:** Φάσματα UV-Vis για τα παραχθέντα πηκτώματα του  $\text{CeO}_2^*$  από τα τρία διαφορετικά ηλεκτρικώς ουδέτερα επιφανειοδραστικά.

Επιπρόσθετα, είναι θεωρητικά υπολογισμένο ότι η τιμή της μπλε-μετατόπισης (blue shift), που προκύπτει από τη μείωση του σωματιδιακού μεγέθους είναι αντιστρόφως ανάλογη του τετραγώνου του μεγέθους (Gu et al., 2007). Επομένως στα φάσματα του Σχήματος 6.2.4 παρατηρείται μικρή μετατόπιση σε μικρότερα μήκη κύματος (blue shift) της ζώνης απορρόφησης γύρω στα 230 nm και μείωση του εύρους των κορυφών καθώς αυξάνεται το μήκος της επιφανειοδραστικής αλυσίδας του Triton-X, και προφανώς σχετίζεται με μείωση του σωματιδιακού μεγέθους, όπως δείχνουν και τα δεδομένα του Πίνακα 6.2.4. Το φαινόμενο της μπλε-μετατόπισης θα μπορούσε να είναι αποτέλεσμα του κβαντικού περιορισμού (Gu et al., 2007) και με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων ενισχύεται η απορρόφηση και οι κορυφές γίνονται πιο ισχυρές και οξείες (Maniglia et al., 2017). Τα πειραματικά δεδομένα UV-

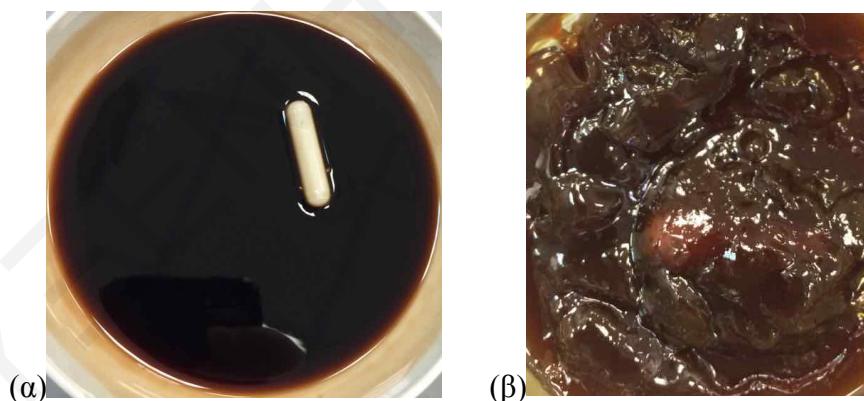
Vis συμφωνούν απόλυτα με τα αποτελέσματα των αντίστοιχων μετρήσεων XRD και FTIR. Από την άλλη πλευρά, οι διπλές κορυφές γύρω στα 277 και 284 nm είναι σχεδόν πανομοιότυπες και αποδίδονται στην πάρα-υποκατεστημένη φαινυλομάδα των υπό μελέτη τασιενεργών (Zhu and Schelly, 1992).

Το ενεργειακό χάσμα (E) υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 4.1.1 στο Κεφάλαιο 4.1 της τιτάνιας. Οι τιμές του ενεργειακού χάσματος που υπολογίσθηκαν σύμφωνα με την προαναφερθείσα εξίσωση παρατίθενται στον Πίνακα 6.2.4 και τα δεδομένα επιβεβαιώνουν ότι με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων αυξάνεται το ενεργειακό διάκενο/χάσμα.

**Πίνακας 6.2.4:** Δεδομένα UV-Vis των πηκτωμάτων δημήτριας(III) από τα τρία διαφορετικά τασιενεργά.

δείγμα	κορυφή CeO <sub>2</sub> * (nm)	κορυφή para-disub phenol (nm)	κορυφή para-disub phenol (nm)	ενεργειακό χάσμα CeO <sub>2</sub> * (eV)	L <sub>XRD</sub> (nm)
gel TrX-100	222.6	277.4	284.2	5.57	2.56
gel TrX-114	223.5	277.4	284.2	5.55	2.85
gel TrX-45	229.5	277.4	284.2	5.41	4.97

Ας σημειωθεί, ότι και τα τρία πηκτώματα του CeO<sub>2</sub>\* που συντέθηκαν μέσω των τριών διαφορετικών επιφανειοδραστικών ενώσεων Triton X-100, 114 και 45 παρουσιάζουν παρόμοια υφή (αυξημένο ιξώδες), διαύγεια και σκούρο καφέ χρώμα (Σχήμα 6.2.5 (α)).



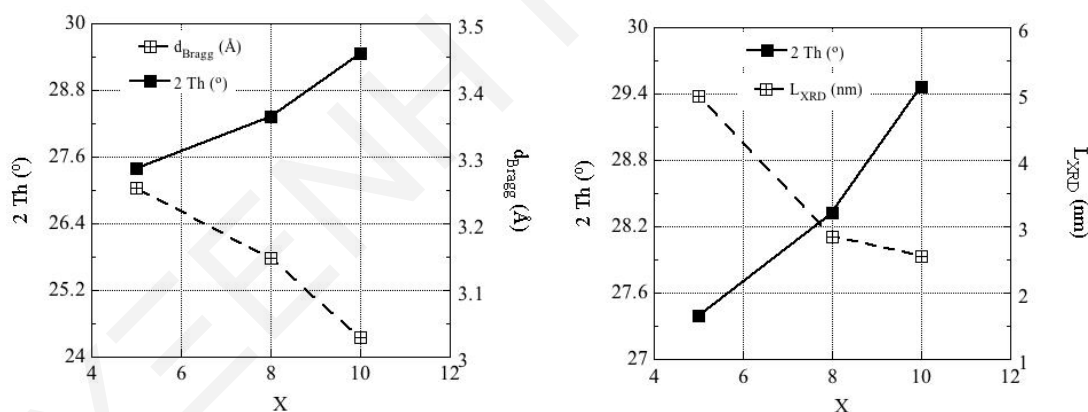
**Σχήμα 6.2.5:** Φωτογραφίες (α) των παρασκευασθέντων πηκτωμάτων CeO<sub>2</sub>\* μέσω της χρήσης των τασιενεργών: Triton X-100, Triton X-114 & Triton X-45 και (β) του πηκτώματος όπου η υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης έγινε έξω από τα αντίστροφα μικύλια, πριν την εισδοχή της στους πυρήνες.

Η μεγάλη διαύγεια που παρατηρείται και στα τρία πηκτώματα (Σχήμα 6.2.5 (α)) οφείλεται στο γεγονός ότι ο σχηματισμός των σωματιδίων της δημήτριας επιτυγχάνεται αποκλειστικά στο εσωτερικό των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων και τα σωματίδια είναι σχετικά μικρά. Αντιθέτως, εάν η υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης λάβει χώρα έξω από τα αντίστροφα μικύλια, πριν την εισδοχή της στους πυρήνες τότε τα πηκτώματα είναι γενικά θολά και με

λασπώδη υφή (Σχήμα 6.2.5 (β)). Όσον αφορά την τιμή του pH στο εσωτερικό των υδατικών πυρήνων των αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων στο προκύπτον λύμα αυτή αναμένεται να είναι σχετικά βασική, λόγω της παρουσίας του τρι-ισοπροποξειδίου του δημητρίου και πιθανόν της παρουσίας ιχνοποσοτήτων του ισοπροποξυ-νατρίου. Το pH του λύματος προσδιορίστηκε με ειδικό πεχαμετρικό χαρτί και βρέθηκε γύρω στα 10 - 11.

### 6.2.5 Σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων των πηκτωμάτων $\text{CeO}_2^*$ από αντίστροφα μικύλια Triton-X και $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$

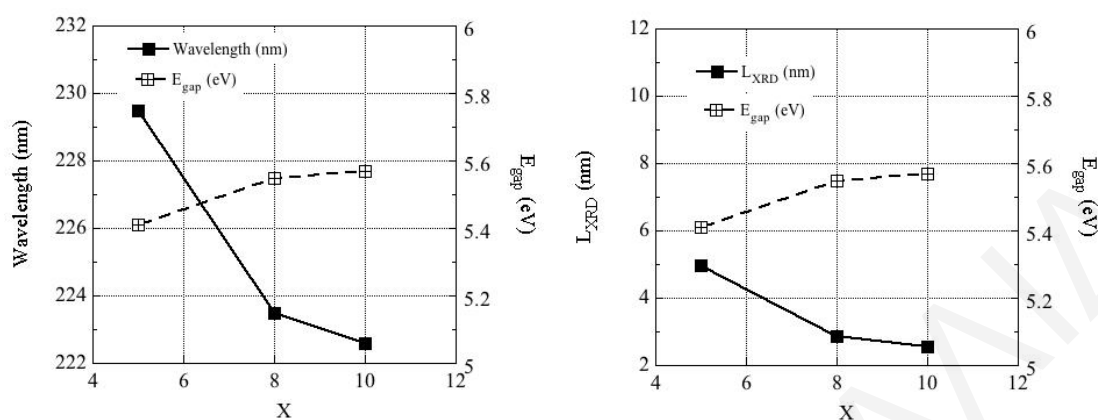
Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις XRD και UV-Vis των υπό μελέτη πηκτωμάτων συνοψίζονται διαγραμματικά στα Σχήματα 6.2.6 και 6.2.7. Στα γραφήματα αυτά συσχετίζεται ο αριθμός των αιθυλενοξυ-ομάδων της υδρόφιλης ουράς των τασιενεργών ουσιών ( $X = 10 > 8 > 5 = \text{Triton X-100} > \text{Triton X-114} > \text{Triton X-45}$ , όπου  $X = \text{επαναλαμβανόμενη ομάδα} = -(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x$ ) με τις διάφορες παραμέτρους/μεγέθη που λήφθηκαν από τις μετρήσεις XRD και UV-Vis όπως είναι η γωνία  $2\theta$ , η ενδο-ατομική απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων ( $d_{\text{Bragg}}$ ), το μέγεθος κρυσταλλίτη ( $L_{\text{XRD}}$ ) των σωματιδίων και το ενεργειακό χάσμα.



**Σχήμα 6.2.6:** Συσχέτιση του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής ουράς των τασιενεργών ( $X$ ) με τη γωνία  $2\theta$ , την ενδο-ατομική απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων ( $d_{\text{Bragg}}$ ) και το μέγεθος του κρυσταλλίτη ( $L_{\text{XRD}}$ ) των σωματιδίων τρισθενούς δημητρίου στα πηκτώματα.

Από το Σχήμα 6.2.6 είναι φανερό ότι όταν μεγαλώνει η γωνία  $2\theta$  μειώνεται η απόσταση μεταξύ διαδοχικών επιπέδων των ατόμων στον κρύσταλλο, σύμφωνα με την εξίσωση Bragg (Marani et al., 2018). Επομένως, με την αύξηση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων ομάδων της πολικής αλυσίδας των επιφανειοδραστικών, αυξάνεται η διάμετρος των υδάτινων πυρήνων των αντίστροφων μικυλίων και ως εκ τούτου μειώνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών του  $\text{CeO}_2^*$  για το λόγο που αναφέρθηκε προηγουμένως. Για αυτό τα σωματίδια στο πηκτώμα από

το Triton X-100 χαρακτηρίζονται από τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα λόγω της καλύτερης συμπαγούς κρυσταλλικής δομής (μικρότερη  $d_{\text{Bragg}}$  και μικρότερο  $L_{\text{XRD}}$ ).



**Σχήμα 6.2.7:** Συνάρτηση του αριθμού των αιθυλενοξυ-ομάδων της πολικής ουράς των αμφιφίλων ( $X$ ) με το μήκος κύματος των μεγίστων των κορυφών, το ενεργειακό διάκενο και το μέγεθος του κρυσταλλίτη των στερεών  $\text{CeO}_2^*$  στο εσωτερικό των αντίστροφων μικυλίων.

Σύμφωνα με το Σχήμα 6.2.7, αυξανόμενου του αριθμού των αιθερικών συνδέσμων της υδρόφιλης τασιενεργής ουράς μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές μήκους κύματος το μέγιστο της κορυφής στο γράφημα UV-Vis (Σχήμα 6.2.4). Αυτό σχετίζεται με αύξηση του ενεργειακού διακενου/χάσματος και μείωση του σωματιδιακού μεγέθους.

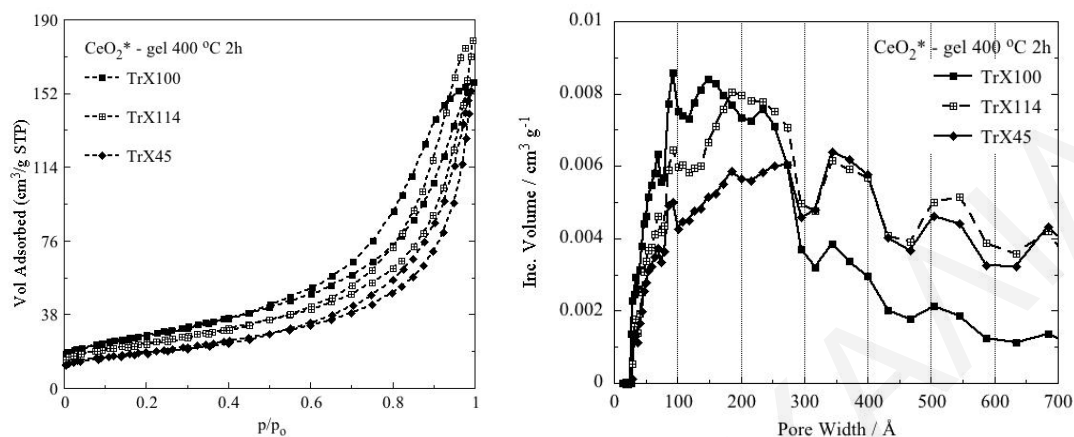
### 6.3 Μελέτη των στερεών $\text{CeO}_2^*$ από τα αντίστροφα μικύλια Triton-X και $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$

Αποσκοπώντας στη μελέτη της επίδρασης του διαφορετικού μήκους της πολικής αλυσίδας του τασιενεργού Triton-X στο πορώδες, τη δομή, τα χαρακτηριστικά υφής και τη μορφολογία των δειγμάτων  $\text{CeO}_2^*$  ακολούθως θα παρουσιασθούν και θα συζητηθούν τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό των στερεών οξειδίου του τρισθενούς δημητρίου με τις μεθόδους φυσικοχημικού χαρακτηρισμού που περιγράφονται στο Κεφάλαιο 3.

#### 6.3.1 Μελέτη πορώδους των δειγμάτων $\text{CeO}_2^*$ στη θερμοκρασία καύσης της μήτρας

Στο Σχήμα 6.3.1 περιγράφεται η επίδραση του διαφορετικού μήκους της πολικής αλυσίδας Triton-X στο πορώδες (ισόθερμοι προσρόφησης  $\text{N}_2$  και αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων DFT (Dombrowski et al., 2000)) των παραγομένων στερεών από την πύρωση των αντίστοιχων πηκτωμάτων στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 ώρες, σύμφωνα με τα αποτελέσματα TGA (Σχήμα 6.2.2) για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας καύσης της μήτρας. Όλες οι ισόθερμοι

είναι τύπου II με βρόχο υστέρησης H3, που είναι χαρακτηριστικός για ψευδομεσοπορώδη στερεά με ανομοιόμορφους πόρους τύπου σχισμής, σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC (Theocharis, 1993; Rouquerol et al., 2014).



**Σχήμα 6.3.1:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων για τα πηκτώματα από τα τρία διαφορετικού μήκους πολικής αλυσίδας επιφανειοδραστικά Triton-X του  $CeO_2^*$  που πυρώθηκαν στους  $400^\circ C$  για 2 h.

Συγκεκριμένα, με αύξηση του μεγέθους της υδρόφιλης τασιενεργής ουράς Triton-X η ισόθερμος τείνει να μοιάσει περισσότερο στην ισόθερμο τύπου IV με βρόχο υστέρησης τύπου H2 που παρουσιάζουν τα κανονικά μεσοπορώδη στερεά με ανομοιόμορφους πόρους σχήματος μελανοδοχείου. Επιπρόσθετα, ο βρόχος τείνει να σχηματίζει πλατό, γεγονός που δείχνει ότι οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των συσσωματωμάτων είναι πιο ισχυρές και ως εκ τούτου είναι πιο δύσκολο να συμπυκνωθεί και άλλο άζωτο στους υπό μελέτη πόρους (Theocharis, 1993).

Σύμφωνα και με τα δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης του Πίνακα 6.3.1 τα στερεά του οξειδίου του τρισθενούς δημητρίου, αυξανόμενου του μεγέθους της επιφανειοδραστικής αλυσίδας, χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, αύξηση του μεγέθους του βρόχου υστέρησης και μείωση της μέσης διαμέτρου των πόρων κατά BJH (Barrett et al., 1951). Όμως, το υλικό από το ενδιάμεσο τασιενεργό TrX-114 παρουσιάζει το μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων και ακολουθεί το δείγμα από το μεγαλύτερο αμφίφιλο TrX-100 και τέλος εκείνο από το μικρότερο TrX-45. Σύμφωνα και με την ανάλυση των αποτελεσμάτων των αντίστοιχων πηκτωμάτων στο Κεφάλαιο 6.2, η χρήση αυξανόμενου μεγέθους Triton-X παράγει αντίστροφα μικύλια με μεγαλύτερη διάμετρο. Εφόσον η συγκέντρωση της τρισθενούς πρόδρομης ένωσης παραμένει η ίδια τότε σχηματίζεται μεγαλύτερος αριθμός μικρότερων σωματιδίων (Kockrick et al., 2008; Kockrick<sup>b</sup> et al., 2008; Nagy and Dékány, 2009). Όπως έχει προαναφερθεί, αυτό οφείλεται αφενός στην τρισθενή πρόδρομη ένωση που έχει μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια από την τετρασθενή πρόδρομη ένωση (Supakanapitak et al., 2012) και αφετέρου στο Triton



X-100 που χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη επιφανειακή τάση και αποτελεσματικότερη αλληλεπίδραση και αλληλοδιείσδυση των τασιενεργών πολικών αλυσίδων με τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις (Gu et al., 2007).

**Πίνακας 6.3.1:** Αριθμητική ανάλυση της ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών δημήτριας(III) που πυρώθηκαν στους 400 °C για 2 h από τα πηκτώματα των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων Triton-X.

δείγμα	Sp <sub>ABET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Sp</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>BJH</sub> (nm)	d <sub>DFT</sub> (nm)	% microporosity
CeO <sub>2</sub> * TrX-100 gel 400 °C 2h	94.8	0.242	8.21	9.28	-
CeO <sub>2</sub> * TrX-114 gel 400 °C 2h	81	0.273	11.19	11.81	-
CeO <sub>2</sub> * TrX-45 gel 400 °C 2h	64.4	0.23	12.11	14.67	-

Όπως έχει προαναφερθεί, με μείωση του μεγέθους του αμφιφίλου μειώνεται η διάμετρος των αντίστροφων μικυλίων και συνεπώς μειώνεται ο διαθέσιμος χώρος εντός του υδάτινου πυρήνα και ως εκ τούτου παράγεται μικρότερος αριθμός σωματιδίων με μεγαλύτερο μέγεθος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται η μέση διάμετρος των πόρων και οι αντίστοιχοι πόροι να σχηματίζονται ουσιαστικά από τα διάκενα/σχισμές μεταξύ των συσσωματωμένων σωματιδίων (Theocharis, 1993). Προφανώς οι διαστάσεις των διάκενων είναι ανάλογες του μεγέθους των συσσωματωμάτων.

Συνεπώς, το στερεό από το μεγαλύτερο Triton X-100 συνίσταται από το μεγαλύτερο αριθμό πόρων με τη μικρότερη διάμετρο και για αυτό χαρακτηρίζεται από το μεγαλύτερο βρόχο υστέρησης και με μεγάλο ειδικό όγκο πόρων. Τέλος στην περίπτωση των αντίστροφων μικυλίων του ενδιαμέσου TrX-114 προκύπτουν στερεά με το μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων, που σύμφωνα με τα δεδομένα TGA και DSC (Σχήμα 6.2.2, Πίνακας 6.2.2) αυτό μάλλον οφείλεται στη βέλτιστη διείσδυση και αλληλεπίδραση των πολικών ενδιάμεσων αλυσίδων Triton X-114 με τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις της τρισθενούς δημήτριας και συνεπώς το σχηματισμό ψευδομεσοπόρων μεγάλης εμβέλειας.

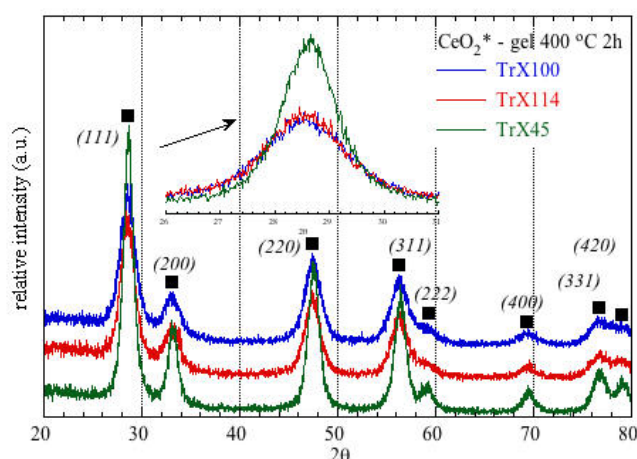
Η ανάλυση της κατανομής μεγέθους πόρων DFT (Σχήμα 6.3.1, δεξιά) δείχνει ότι με αύξηση του μεγέθους του Triton-X η κατανομή στενεύει, το εμβαδόν της κατανομής αυξάνεται και το μέγιστο της μετατοπίζεται σε πιο μικρές τιμές διαμέτρου πόρων (Πίνακας 6.3.1). Συνεπώς τα στερεά από το μεγαλύτερο TrX-100 τείνουν να μοιάσουν μάλλον σε «καθαρά» μεσοπορώδη στερεά. Μικροπορώδες δίκτυο δεν εμφανίζεται πουθενά και ο λόγος είναι ότι στην περίπτωση της τρισθενούς πρόδρομης ένωσης η επιφανειακή ενέργεια είναι μεγαλύτερη οπότε επιτυγχάνεται μεγαλύτερη και πιο έντονη αλληλεπίδραση των υδροφιλικών τασιενεργών αλυσίδων με τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις, όπως υπέδειξαν και οι αντίστοιχες μετρήσεις

TGA και DSC. Έτσι, οι κατανομές της διαμέτρου των πόρων όλων των υπό μελέτη δειγμάτων βρίσκονται σε ένα εύρος τιμών που καλύπτει τη μεσοπορώδη μέχρι και τη μακροπορώδη περιοχή (Sing, 2001).

### 6.3.2 Μετρήσεις XRD των σωματιδίων $\text{CeO}_2^*$ από την πύρωση των πηκτωμάτων στη θερμοκρασία αποσάθρωσης της μήτρας

Για διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής και της επίδρασης του μήκους της πολικής τασιενεργής ουράς Triton-X στα χαρακτηριστικά του κρυσταλλικού πλέγματος και στη θερμική σταθερότητα των παραχθέντων στερεών της δημήτριας από το  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  στο Σχήμα 6.3.2 παρατίθενται τα περιθλασογράμματα ακτίνων X των δειγμάτων που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 h. Οι κορυφές που τοποθετούνται στις τιμές  $2\theta$   $28.55^\circ$ ,  $33.04^\circ$ ,  $47.54^\circ$ ,  $56.23^\circ$ ,  $59.13^\circ$ ,  $69.57^\circ$ ,  $76.81^\circ$  και  $79.13^\circ$  και αντιστοιχούν στα επίπεδα περίθλασης (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) και (420) δείχνουν ότι όλα τα δείγματα αντιστοιχούν σε μία και μόνο συμμετρική φάση του  $\text{CeO}_2$  και δεν παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών με μεταβολή του μεγέθους Triton-X. Το διοξείδιο του δημητρίου κρυσταλλώνεται σε δομή τύπου φθορίτη ( $\text{CaF}_2$ ) με εδροκεντρωμένη κυβική μοναδιαία κυψελίδα (Face Centered Cubic) έχοντας ομάδα σημείου  $Fm\bar{3}m$  (παράμετροι πλέγματος:  $a = b = c = 0.541134 \text{ nm}$ ) [No. 225, JCPDS No. 34-0394] (Yadav et al., 2017) με το θερμοδυναμικά σταθερότερο επίπεδο στο πλέγμα να είναι το (111) (Balavi et al., 2013).

Από τη μεγέθυνση της θεμελιώδους τάξης κορυφής που αντιστοιχεί στο επίπεδο περίθλασης (111) και τα δεδομένα ανάλυσης των μετρήσεων XRD του Πίνακα 6.3.2 διαπιστώνεται ότι με αύξηση του αριθμού των αιθερικών συνδέσμων της υδροφιλικής επιφανειοδραστικής αλυσίδας Triton-X μειώνεται ευθέως ανάλογα η ένταση και αυξάνει το εύρος της κορυφής. Δηλαδή τα δείγματα αποτελούνται από σωματίδια μικρά, άμορφα και με μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα. Όπως έχει συζητηθεί διεξοδικά στο Κεφάλαιο 6.2 των πηκτωμάτων (Πίνακας 6.2.1), με αύξηση του μεγέθους του αμφιφίλου αυξάνεται η διάμετρος των υδάτινων πυρήνων των μικυλίων και επομένως σχηματίζονται σωματίδια με μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος λόγω της αυξημένης επιφανειακής ενέργειας της τρισθενούς πρόδρομης ένωσης και των μορίων του μεγαλύτερου TrX-100.



**Σχήμα 6.3.2:** Περιθλασογράμματα των δειγμάτων  $CeO_2^*$  που προέκυψαν από την πύρωση των πήκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μήκους τασιενεργά Triton-X στους  $400^\circ C$  για 2 ώρες.

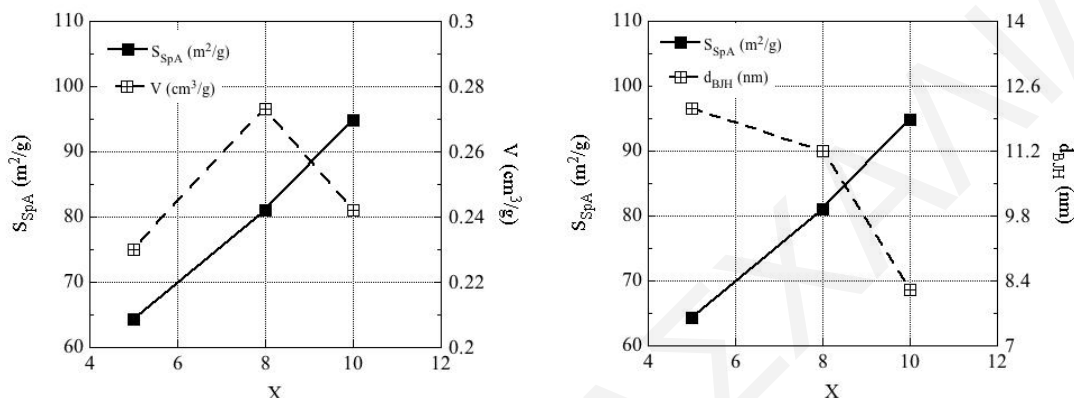
**Πίνακας 6.3.2:** Δεδομένα XRD για τα στερεά δημήτριας(III) που προέκυψαν από την πύρωση των πήκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μήκους αμφίφιλα Triton-X στους  $400^\circ C$  για 2 h.

δείγμα	$SpA_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$2\theta_{Bragg}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{Bragg}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{XRD}$ (nm)
$CeO_2^*$ TrX-100 gel $400^\circ C$ 2h	94.8	28.57	(111)	3.1221	1.805	4.75
$CeO_2^*$ TrX-114 gel $400^\circ C$ 2h	81	28.55	(111)	3.1238	1.6667	5.14
$CeO_2^*$ TrX-45 gel $400^\circ C$ 2h	64.4	28.65	(111)	3.1132	1.2012	7.13

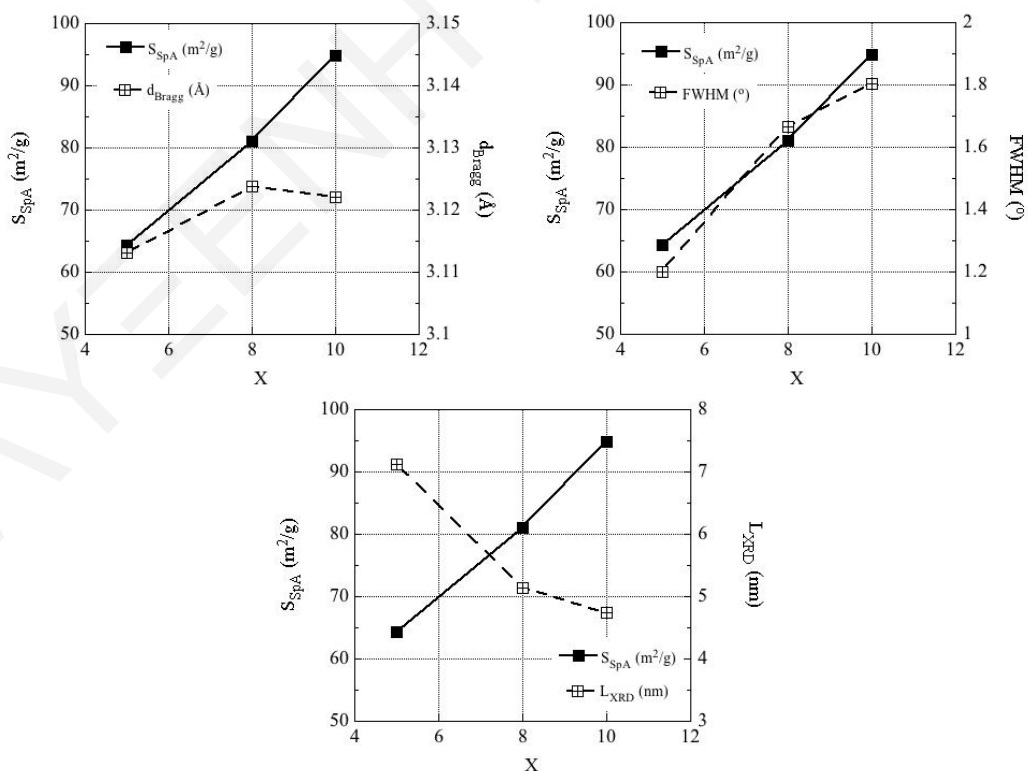
Συνεπώς, με την καύση της οργανικής μήτρας στους  $400^\circ C$  προκύπτουν σωματίδια με μικρότερο μέγεθος καθώς επιβραδύνεται το φαινόμενο της σύντηξης. Η μειωμένη κρυσταλλικότητα των σωματιδίων με αύξηση του μεγέθους του τασιενεργού οφείλεται σε τρεις παράγοντες: (α) στην αυξημένη ποσότητα των οργανικών καταλοίπων που καθυστερούν εκτενή συσσωμάτωση των μικροκρυσταλλιτών, (β) στις αλληλεπιδράσεις των επιφανειοδραστικών πολικών αλυσίδων με τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις και (γ) στο αρχικό μέγεθος των σωματιδίων στο αντίστοιχο πήκτωμα. Είναι προφανές ότι στο πήκτωμα από το μικρότερο TrX-45 δημιουργούνται σωματίδια με το μεγαλύτερο μέγεθος (Πίνακας 6.2.1) και επομένως στους  $400^\circ C$  η σύντηξη μεγαλύτερων σωματιδίων δίνει μεγαλύτερα συσσωματώματα. Επιπρόσθετα, ευνοείται η σύντηξη καθώς τα οργανικά υπολείμματα εδώ είναι τα λιγότερα και τα σωματίδια είναι λιγότερο προστατευμένα και εκτεθειμένα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε ψηλές θερμοκρασίες. Για αυτό και τα σωματίδια του μικρότερου TrX-45 χαρακτηρίζονται από τη μικρότερη ειδική επιφάνεια, το μικρότερο ειδικό όγκο και τη μεγαλύτερη μέση διάμετρο πόρων. Γενικά τα αποτελέσματα XRD έρχονται σε απόλυτη συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της ισοθερμικής προσρόφησης.

### 6.3.3 Σύνοψη αποτελεσμάτων πορώδους και XRD των στερεών $CeO_2^*$ στη θερμοκρασία καύσης της μήτρας

Στα Σχήματα 6.3.3 και 6.3.4 συνοψίζονται τα αποτελέσματα πορώδους και XRD για τα στερεά οξειδίου του τρισθενούς δημητρίου από την πύρωση των πηκτωμάτων στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  και παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα για την επίδραση του μεγέθους του Triton-X σε  $S_{SpA}$ ,  $V_{sp}$ ,  $d_{BJH}$ ,  $d_{Bragg}$ , FWHM και  $L_{XRD}$ .



**Σχήμα 6.3.3:** Σύγκριση του πορώδους (ειδικής επιφάνειας BET, μέσης διαμέτρου πόρων βάσει της μεθόδου BJH και του ειδικού όγκου πόρων) των στερεών  $CeO_2^*$  πυρωμένων στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφων μικυλίων Triton-X με αριθμό επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της τασιενεργής ουράς,  $X = 5, 8$  και  $10$ .

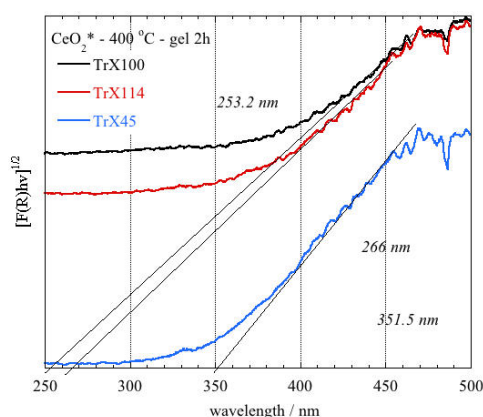


**Σχήμα 6.3.4:** Επίδραση του διαφορετικού μήκους πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας Triton-X ( $X = 5, 8$  και  $10$ ) στα χαρακτηριστικά XRD ( $d_{Bragg}$ , FWHM &  $L_{XRD}$ ) των πυρωμένων στερεών  $CeO_2^*$  στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h.

Από τα γραφήματα των Σχημάτων 6.3.3 και 6.3.4 συμπεραίνεται ότι ο έλεγχος και η ρύθμιση του πορώδους και των χαρακτηριστικών υφής επιτυγχάνεται με επιλογή κατάλληλου μήκους πολυ(αιθυλενοξυ) πολικής ουράς του επιφανειοδραστικού μορίου Triton-X στα αντίστροφα μικύλια που αποτελούν τη μήτρα για το σχηματισμό των σωματιδίων  $\text{CeO}_2^*$ .

### 6.3.4 Μετρήσεις DRUV-Vis των πυρωμένων υλικών στους 400 °C

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης (DRUV-Vis solid state) των νανοσωματιδίων  $\text{CeO}_2^*$  που προέρχονται από την πύρωση των πηκτωμάτων στους 400 °C για 2 h μέσω της χρήσης των τριών διαφορετικών τασιενεργών Triton-X παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.3.4.1. Στα φάσματα αυτά η απορρόφηση,  $F(R)$ , σχετίζεται με την ανάκλαση  $R$  βάσει της εξίσωσης του μοντέλου Kubelka-Munk (Choudhury and Choudhury, 2012). Τα δείγματα απορροφούν στην υπεριώδη περιοχή (253 nm – 352 nm), και αυτό οφείλεται στη μεταφορά φορτίου από τη ζώνη σθένους  $2p$  του ανιόντος  $\text{O}^{2-}$  στη ζώνη  $4f$  του κατιόντος  $\text{Ce}^{4+}$ . Στο  $\text{CeO}_2$ , η ζώνη σθένους συνίσταται από το επίπεδο  $2p$  του  $\text{O}$  με πλάτος των 4 eV και η ζώνη αγωγιμότητας από το επίπεδο  $5d$  του  $\text{Ce}$ . Το επίπεδο  $4f$  του  $\text{Ce}$  εμφανίζεται ανάμεσα σε αυτές τις δύο καταστάσεις και ακριβώς πάνω από το επίπεδο Fermi (Shi et al., 2009). Το φαινόμενο της μπλε-μετατόπισης (Πίνακας 6.3.2.1) πραγματοποιείται με ευθέως ανάλογο τρόπο στα δείγματα με αύξηση της πολικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού καθώς μειώνεται το αντίστοιχο σωματιδιακό μέγεθος για τους λόγους που αναλύθηκαν προηγουμένως. Τα αποτελέσματα DRUV-Vis συμφωνούν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τις μετρήσεις XRD, FTIR και πορώδους.



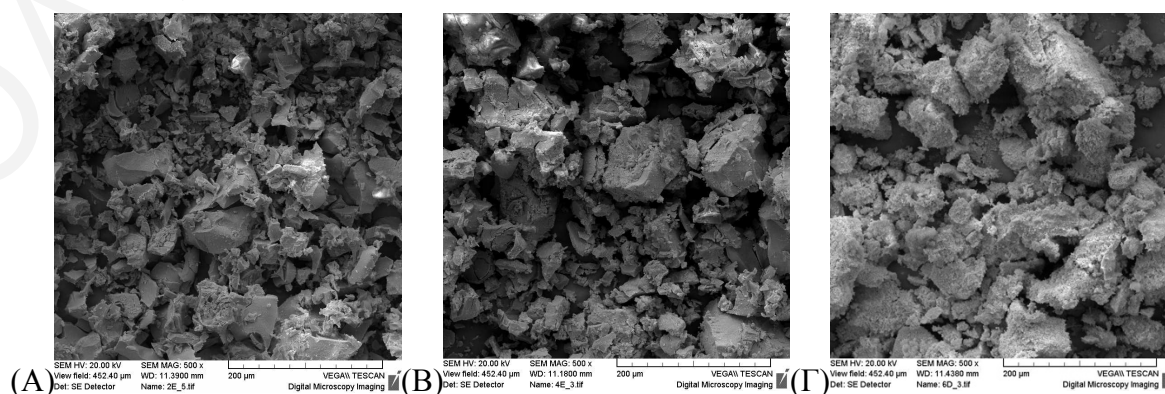
**Σχήμα 6.3.4.1:** Φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των σωματιδίων του οξειδίου του δημητρίου(III) από τη χρήση των τριών διαφορετικών αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 & 45 πυρωμένων στους 400 °C για 2 h.

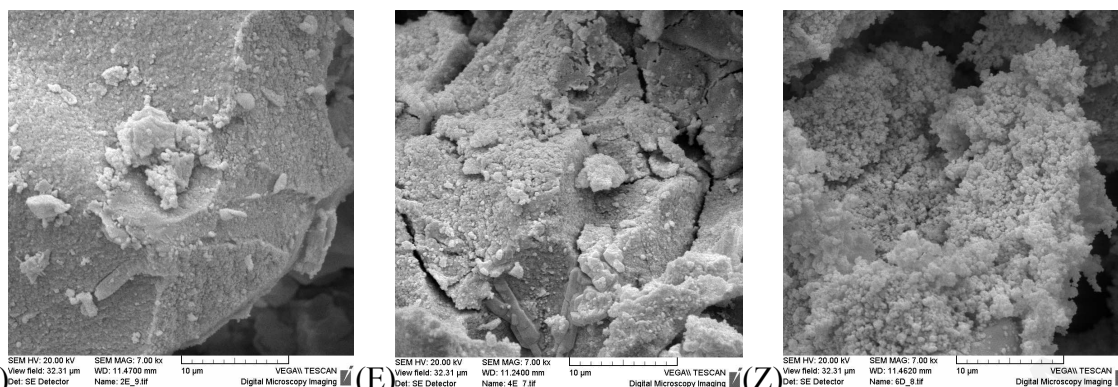
**Πίνακας 6.3.2.1:** Δεδομένα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των στερεών του  $\text{CeO}_2^*$  από τη χρήση των τριών διαφορετικών τασιενεργών Triton X-100, 114 & 45 πυρωμένων στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 h.

δείγμα	κορυφή $\text{CeO}_2^*$ (nm)	ενεργειακό χάσμα $\text{CeO}_2^*$ (eV)	$L_{\text{XRD}}$ (nm)
$\text{CeO}_2^*$ TrX-100 gel $400^\circ\text{C}$ 2h	253.2	4.9	4.75
$\text{CeO}_2^*$ TrX-114 gel $400^\circ\text{C}$ 2h	266	4.66	5.14
$\text{CeO}_2^*$ TrX-45 gel $400^\circ\text{C}$ 2h	351.5	3.53	7.13

### 6.3.5 Εξέταση της υφής των πυρωμένων δειγμάτων στους $400^\circ\text{C}$ με την τεχνική SEM

Οι περιγραφές των εικόνων SEM του Σχήματος 6.3.4.2 των στερεών του  $\text{CeO}_2^*$  από τα Triton X-100, 114 και 45 στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 ώρες έρχονται σε συμφωνία με τις μελέτες ισοθερμικής προσρόφησης, XRD και UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης. Τα σωματίδια και των τριών αμφιφίλων στους  $400^\circ\text{C}$  απαρτίζονται από θραύσματα ακανόνιστων σχημάτων με πολλαπλές πακεταρισμένες λείες επιφάνειες και πολλές ρωγμές (layer-like morphology) (Ketzial and Nesaraj, 2011). Παρατηρώντας τις εικόνες SEM σε μεγέθυνση των 500 x του Σχήματος 6.3.4.2 Α, Β και Γ διαπιστώνεται ότι με μείωση του μεγέθους του Triton-X αυξάνεται το μέγεθος των συσσωρευμένων σωματιδίων. Επιπρόσθετα, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση των 7000 x (Σχήμα 6.3.4.2 Δ, Ε και Ζ), φαίνεται ότι με φθίνουσα σειρά του μήκους της πολικής αλυσίδας του Triton-X η σωματιδιακή επιφάνεια γίνεται πιο σπογγώδης. Ειδικά, το στερεό από το μικρότερο TrX-45 απαρτίζεται από μικρά ομοιόμορφα, συνεχόμενα, σωματίδια με σφαιροειδή μορφολογία (circular morphology) (Ansari, 2010) όπως ακριβώς και στην περίπτωση των σωματιδίων της τετρασθενούς δημήτριας από το μικρότερο TrX-45 (Σχήμα 5.3.5.2 Δ). Προφανώς με μείωση του μεγέθους του τασιενεργού Triton-X μειώνεται η θερμική σταθερότητα με αυξανόμενη τάση για σύντηξη των αντίστοιχων σωματιδίων.

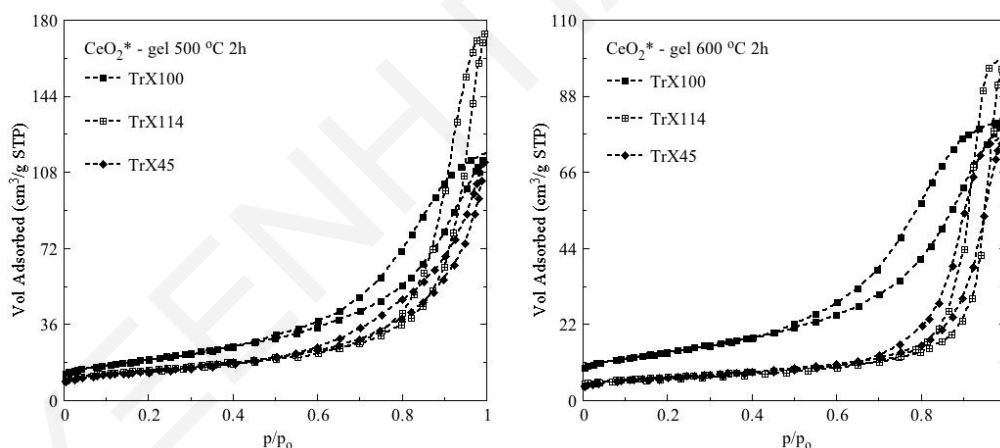




**Σχήμα 6.3.4.2:** Εικόνες SEM των στερεών  $CeO_2^*$  από τα (A & Δ), (B & E) & (Γ και Z) Triton X-100, 114 και 45 στους  $400^\circ C$  για 2 h, αντίστοιχα σε δύο μεγεθύνσεις των 500 x και 7000 x.

### 6.3.6 Επίδραση του διαφορετικού μήκους της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του Triton-X στο πορώδες των στερεών $CeO_2^*$ στους $500$ & $600^\circ C$

Η πύρωση των πηκτωμάτων στους  $500^\circ C$  και  $600^\circ C$  για δύο ώρες αντίστοιχα δίνει στερεά  $CeO_2^*$  των οποίων οι ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου απεικονίζονται στο Σχήμα 6.3.5 με τα αντίστοιχα δεδομένα να συνοψίζονται στον Πίνακα 6.3.3.



**Σχήμα 6.3.5:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  των δειγμάτων  $CeO_2^*$  από την πύρωση των πηκτωμάτων στους  $500$  &  $600^\circ C$  για 2 h με τη χρήση των τριών διαφορετικού μήκους πολικής ουράς επιφανειοδραστικών Triton-X.

Στους  $500^\circ C$  τα στερεά και από τα τρία διαφορετικά συστήματα αντίστροφον κυκλίων εξακολουθούν να χαρακτηρίζονται από ισόθερμους τύπου II με βρόχο υστέρησης H3 ενώ η ισόθερμος του στερεού από το μεγαλύτερο TrX-100 τείνει να μοιάσει περισσότερο με την ισόθερμος μεσοπορώδων στερεών, δηλαδή τύπου IV με βρόχο υστέρησης H2 ή τύπου IV(a) με βρόχο H2(b) (Thommes et al., 2015). Στους  $600^\circ C$  το δείγμα  $CeO_2^*$  από το μεγαλύτερο TrX-100 είναι μεσοπορώδες στερεό με ανομοιομορφους πόρους σχήματος μελανοδοχείου και

επομένως δίνει οριακά ισόθερμο τύπου IV με βρόχο υστέρησης H2 (Rouquerol et al., 2014). Το προαναφερθέν οφείλεται στο γεγονός ότι το μόριο του TrX-100 χαρακτηρίζεται από μεγάλη επιφανειακή ενέργεια όπως αναλυτικά επεξηγήθηκε και στο Κεφάλαιο 5.3 της τετρασθενούς δημήτριας. Επομένως οι συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις και αλληλοδιδεισδύσεις του συγκεκριμένου μήκους πολικής αλυσίδας TrX-100 με τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις ευνοούν το σχηματισμό της μεσοπορώδους δομής των στερεών.

**Πίνακας 6.3.3:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών δημήτριας(III) που πυρώθηκαν στους 500 & 600 °C για 2 h από τα τρία διαφορετικά Triton-X.

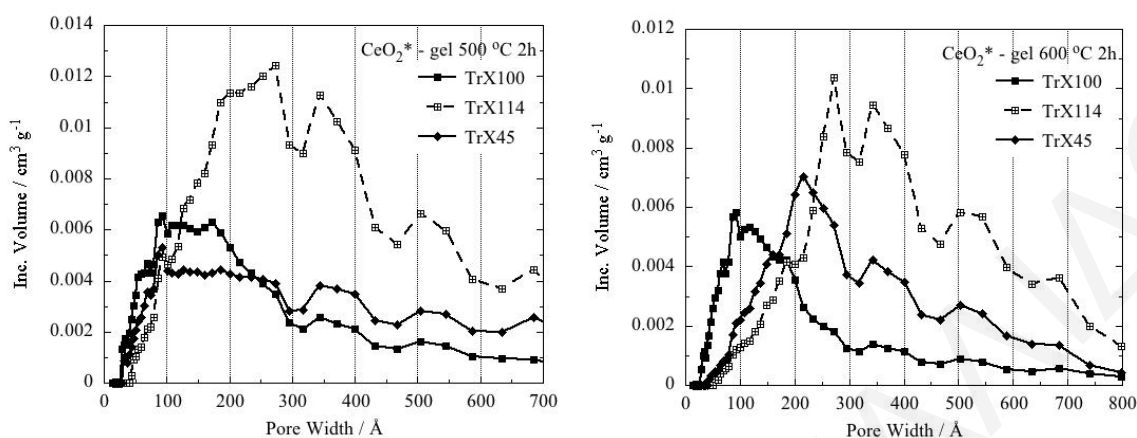
δείγμα	SpA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Sp</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>BJH</sub> (nm)	d <sub>DFT</sub> (nm)	% microporosity
CeO <sub>2</sub> * TrX-100 gel 500 °C 2h	67.2	0.177	8.08	8.77	-
CeO <sub>2</sub> * TrX-114 gel 500 °C 2h	50.5	0.264	17.26	25.13	-
CeO <sub>2</sub> * TrX-45 gel 500 °C 2h	48.2	0.168	11.38	12.65	-
CeO <sub>2</sub> * TrX-100 gel 600 °C 2h	48.8	0.125	7.52	8.68	-
CeO <sub>2</sub> * TrX-114 gel 600 °C 2h	23.6	0.149	20.25	27.23	-
CeO <sub>2</sub> * TrX-45 gel 600 °C 2h	23.3	0.115	14.88	21.69	-

Στους 600 °C το υλικό από το ενδιάμεσο TrX-114 παρουσιάζει ισόθερμο τύπου V με βρόχο υστέρησης H2(b) εφόσον χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλό ποσοστό προσρόφησης σε χαμηλές πιέσεις και δεν υπάρχει σημείο καμπής, B. Ενώ το στερεό από το μικρότερο TrX-45 σε όλες τις θερμοκρασίες πύρωσης των πηκτωμάτων παρουσιάζει ισόθερμο τύπου II με βρόχο υστέρησης H3 (Theocharis, 1993; Brunauer et al., 1938; Thommes et al., 2015). Επιπρόσθετα, και σε αυτές τις δύο ψηλές θερμοκρασίες πύρωσης (500 και 600 °C) με μείωση του μεγέθους του επιφανειοδραστικού Triton-X μειώνονται η ειδική επιφάνεια, ο βρόχος υστέρησης και ο ειδικός όγκος πόρων με τη μεγαλύτερη τιμή V<sub>sp</sub> να αντιστοιχεί στο στερεό από το ενδιάμεσο αμφίφιλο. Μάλιστα τα χαρακτηριστικά πορώδους του στερεού από το μεγαλύτερο TrX-100 υπερτερούν με μεγάλη διαφορά από τα υπόλοιπα εξαιτίας της προαναφερθείσας πολύ μεγαλύτερης θερμικής του σταθερότητας.

Αυξανόμενη της θερμοκρασίας πύρωσης μειώνεται ο ειδικός όγκος πόρων (μείωση του εμβαδού κατανομής, Σχήμα 6.3.6) σε όλα τα δείγματα και η μέση διάμετρος των πόρων παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά σε κάθε υλικό. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και από τα δεδομένα του Πίνακα 6.3.3 στα σωματίδια από το μεγαλύτερο TrX-100 η μέση διάμετρος των πόρων μειώνεται (μετατόπιση του μεγίστου της αντίστοιχης κατανομής σε μικρότερες τιμές) με αύξηση της θερμοκρασίας ενώ σε εκείνα του ενδιάμεσου τασιενεργού αυξάνεται. Το υλικό από το μικρότερο TrX-45 συνίσταται από πόρους μικρότερου ανοίγματος στους 500 °C



και ακολούθως στους 600 °C η μέση διάμετρος των πόρων γίνεται μεγαλύτερη ακόμη και από την αντίστοιχη στους 400 °C.



**Σχήμα 6.3.6:** Κατανομές μεγέθους πόρων DFT των στερεών  $CeO_2^*$  που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων στους 500 και 600 °C για 2 h με τη χρήση των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικυλίων Triton-X.

Το στερεό από το πήκτωμα των αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων του μεγαλύτερου TrX-100 δίνει και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια με μεγάλη διαφορά από τα υπόλοιπα στερεά και η διάμετρος των πόρων μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης διότι δεν επέρχεται κατάρρευση του μεσοπορώδους δικτύου. Αυτό οφείλεται προφανώς στην αυξημένη επιφανειακή ενέργεια των πολικών επιφανειοδραστικών αλυσίδων και της τρισθενούς πρόδρομης ένωσης που έχει σαν αποτέλεσμα την αργή καύση της μήτρας. Έτσι το στερεό χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο αριθμό πόρων με σχετικά μικρή διάμετρο και βέλτιστη διάταξη κανονικών μεσοπόρων μεγάλης εμβέλειας.

Αντιθέτως, στην περίπτωση του στερεού  $CeO_2^*$  που παράχθηκε από τα αντίστροφα μικύλια του ενδιάμεσου TrX-114 επέρχεται κατάρρευση του ψευδομεσοπορώδους δικτύου στις ψηλότερες θερμοκρασίες πύρωσης που οδηγεί σε μεγαλύτερο ειδικό όγκο (πολύ μεγαλύτερο εμβαδόν κατανομής μεγέθους πόρων σε σχέση με τα υπόλοιπα) και μέση διάμετρο πόρων. Αυτό οφείλεται στις ιδιαίτερες αλληλεπιδράσεις των πολικών τασιενεργών ενδιάμεσων αλυσίδων με τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις και εντροπικά φαινόμενα που καθιστούν δύσκολη την απομάκρυνση της μήτρας στους 400 °C. Τα διάκενα μεταξύ των συσσωματωμάτων καταλαμβάνουν μεγαλύτερο χώρο που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των ενεργών κέντρων και επομένως τη μείωση της ποσότητας του προσροφημένου αερίου για αυτό και στους 600 °C το συγκεκριμένο στερεό παρουσιάζει ισόθερμο τύπου V.

Για τα σωματίδια τρισθενούς δημήτριας που προέρχονται από το μικρότερο TrX-45, με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης από τους 400 °C στους 500 °C η μέση διάμετρος των

πόρων μειώνεται ελάχιστα, λόγω της περιορισμένης συρρίκνωσης των πόρων. Όμως, με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης στους 600 °C, το μέγιστο της κατανομής μεγέθους πόρων (Σχήμα 6.3.6) μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος επιτυγχάνεται σε μεγάλο βαθμό το φαινόμενο της συσσωμάτωσης και συνεπώς μεγαλώνουν τα διάκενα μεταξύ των συσσωματωμένων σωματιδίων.

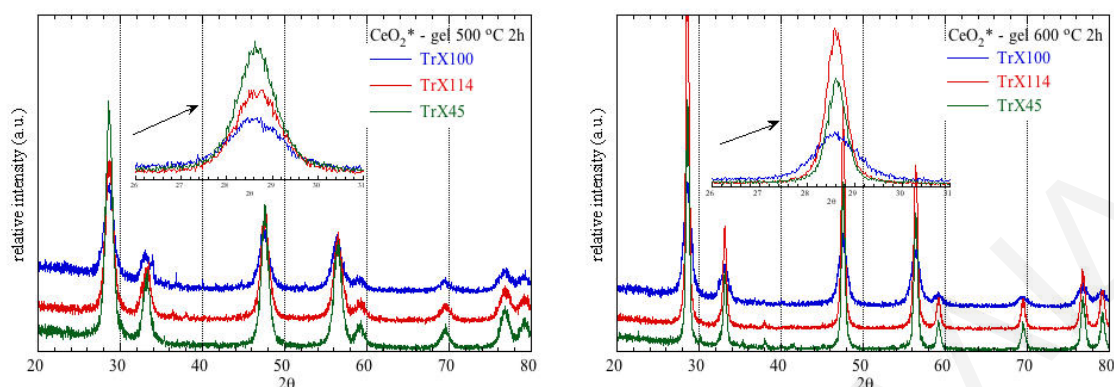
Τα δεδομένα ανάλυσης των ισοθέρμων όλων των πυρωμένων δειγμάτων στους 500 °C και 600 °C συμφωνούν απόλυτα με τα αντίστοιχα δεδομένα των κατανομών μεγέθους πόρων (Σχήμα 6.3.6). Επίσης, οι κατανομές στενεύουν όλο και περισσότερο και εμφανίζεται πιο έντονα το μέγιστο της κορυφής αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης υποδεικνύοντας ότι όλα τα υπό μελέτη σωματίδια τείνουν να μοιάσουν σε μεσοπορώδη στερεά. Το φαινόμενο είναι πιο εμφανές στο υλικό από το μεγαλύτερο TrX-100, όπου το αντίστοιχο μέγιστο της κατανομής μετατοπίζεται σε πιο μικρές διαμέτρους πόρων.

### 6.3.7 Επίδραση του μεταβαλλόμενου μεγέθους του Triton-X στα χαρακτηριστικά XRD των σωματιδίων $\text{CeO}_2^*$ στους 500 και 600 °C

Στο Σχήμα 6.3.7 δίνονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των πυρωμένων στερεών  $\text{CeO}_2^*$  στους 500 °C και 600 °C από τα τρία διαφορετικά πηκτώματα μεταβαλλόμενου μεγέθους Triton-X αντίστροφων μικυλίων. Όλες οι κορυφές σε όλες τις υπό μελέτη θερμοκρασίες πύρωσης αντιστοιχούν στην κυβική δομή τύπου φθορίτη, όπως και στην περίπτωση των 400 °C και δεν πραγματοποιείται καμία μετατόπιση των κορυφών υποδηλώνοντας την ύπαρξη μίας μόνο φάσης στο κρυσταλλικό πλέγμα όλων των δειγμάτων (Li et al., 2012; Zagaynov and Kutsev, 2014).

Από τη μεγέθυνση της θεμελιώδους τάξης κορυφής του επιπέδου περίθλασης (111) στους 500 °C διαπιστώνεται ότι καθώς μειώνεται το μήκος της πολικής αλυσίδας του Triton-X η κορυφή γίνεται πιο οξεία και αυξάνεται η ένταση της υποδηλώνοντας ότι τα σωματίδια γίνονται πιο κρυσταλλικά και μεγαλύτερου μεγέθους (Πίνακας 6.3.4) και προφανώς είναι μειωμένη η αντίστοιχη θερμική σταθερότητα τους. Το στερεό από το μεγαλύτερο TrX-100 χαρακτηρίζεται από τη μεγαλύτερη ενδο-ατομική απόσταση  $d_{\text{Bragg}}$ , λόγω της μεγαλύτερης ανθεκτικότητας του στη σύντηξη ενώ το υλικό από το ενδιάμεσο TrX-114 έχει τη μικρότερη  $d_{\text{Bragg}}$  προφανώς λόγω των ιδιαίτερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ τασιενεργών υδροφιλικών

ουρών και ανόργανων πρόδρομων ενώσεων. Συνεπώς, τα αποτελέσματα XRD συμφωνούν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της ισοθερμικής προσρόφησης και της μελέτης των πηκτωμάτων.



**Σχήμα 6.3.7:** Διαγράμματα XRD των δειγμάτων  $CeO_2^*$  από την πύρωση των πηκτωμάτων στους 500 & 600 °C για 2 h μέσω των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων Triton-X.

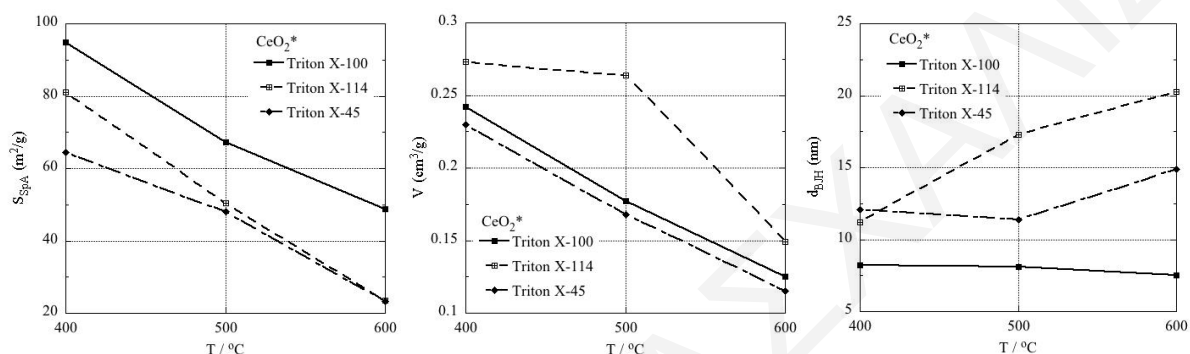
**Πίνακας 6.3.4:** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων X των πρωμένων σωματιδίων  $CeO_2^*$  στους 500 & 600 °C για 2 h από τα τασιενεργά Triton X-100, 114 & 45.

δείγμα	$SrA_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$2\theta_{Bragg}$ ( $^\circ$ )	επίπεδο	$d_{Bragg}$ ( $\text{\AA}$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$L_{XRD}$ (nm)
$CeO_2^*$ TrX-100 gel 500 °C 2h	67.2	28.67	(111)	3.1115	1.3433	6.38
$CeO_2^*$ TrX-114 gel 500 °C 2h	50.5	28.7	(111)	3.1082	1.1525	7.44
$CeO_2^*$ TrX-45 gel 500 °C 2h	48.2	28.68	(111)	3.1104	0.995	8.61
$CeO_2^*$ TrX-100 gel 600 °C 2h	48.8	28.61	(111)	3.1172	1.0725	7.99
$CeO_2^*$ TrX-114 gel 600 °C 2h	23.6	28.62	(111)	3.1164	0.4798	17.86
$CeO_2^*$ TrX-45 gel 600 °C 2h	23.3	28.64	(111)	3.1142	0.4764	17.99

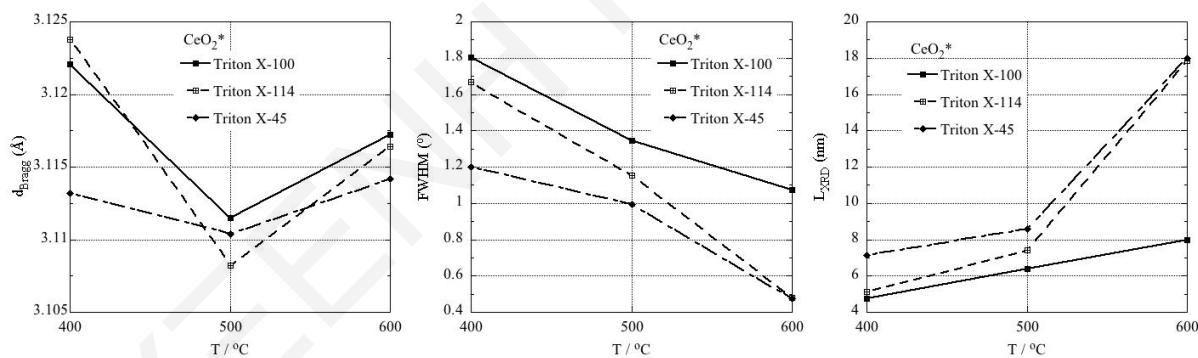
Στη θερμοκρασία πύρωσης των 600 °C φαίνεται ότι η κορυφή της θεμελιώδους τάξης των σωματιδίων  $CeO_2^*$  από το μεγαλύτερο TrX-100 είναι πολύ μικρότερης έντασης και η πιο διευρυμένη από τις υπόλοιπες (Πίνακα 6.3.4), λόγω της υψηλής θερμικής σταθερότητας τους. Από την άλλη πλευρά τα σωματίδια από το ενδιάμεσο TrX-114 παρουσιάζουν τις κορυφές με τη μεγαλύτερη ένταση υποδεικνύοντας μειωμένη θερμική σταθερότητα και αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τη μελέτη του πορώδους. Γενικά, αυξανόμενου του μεγέθους του τασιενεργού η ενδο-ατομική απόσταση μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων αυξάνεται ενώ μειώνεται το κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος. Όλα τα δεδομένα XRD συμφωνούν με τα αντίστοιχα δεδομένα της ισοθερμικής προσρόφησης και υποδεικνύουν ότι το μήκος της πολικής επιφανειοδραστικής ουράς Triton-X καθορίζει το πορώδες και τα χαρακτηριστικά του κρυσταλλικού πλέγματος των στερεών.

### 6.3.8 Σύνοψη των μετρήσεων ισοθερμικής προσρόφησης και XRD των δειγμάτων $\text{CeO}_2^*$ από την πύρωση των ηηκτωμάτων στους 400, 500 και 600 °C

Στα Σχήματα 6.3.8 και 6.3.9 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά πορώδους ( $S_{\text{spA}}$ ,  $V_{\text{sp}}$  &  $d_{\text{BJH}}$ ) και κρυσταλλικού πλέγματος ( $d_{\text{Bragg}}$ ,  $\text{FWHM}$  &  $L_{\text{XRD}}$ ) μέσα από συγκριτικά γραφήματα επίδρασης του διαφορετικού μεγέθους Triton-X αντίστροφων μικυλίων στις παραμέτρους υφής των στερεών  $\text{CeO}_2^*$  που προέκυψαν από την πύρωση των αντίστοιχων ηηκτωμάτων στους 400, 500 & 600 °C για 2 h.



**Σχήμα 6.3.8:** Επίδραση του διαφορετικού μήκους της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας του Triton-X στο πορώδες (ειδική επιφάνεια BET, μέση διάμετρος πόρων βάσει της μεθόδου BJH και ειδικός όγκος πόρων) των πυρωμένων δειγμάτων  $\text{CeO}_2^*$  στους 400, 500 & 600 °C για 2 h.

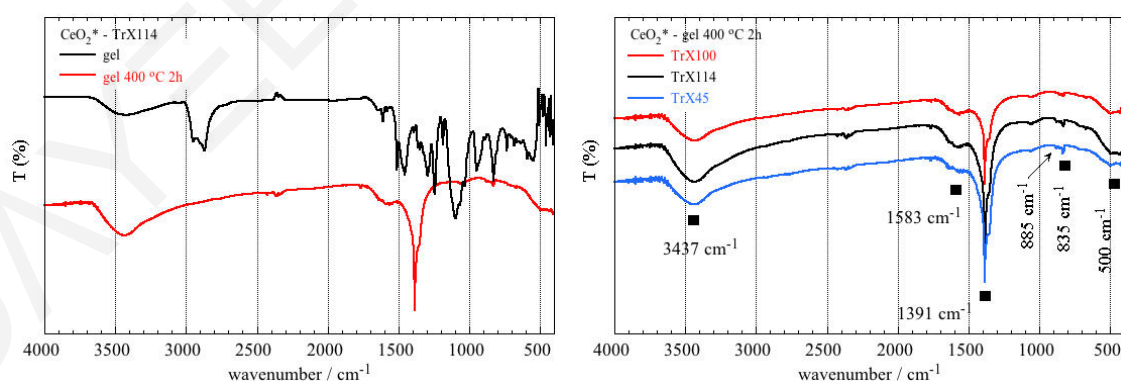


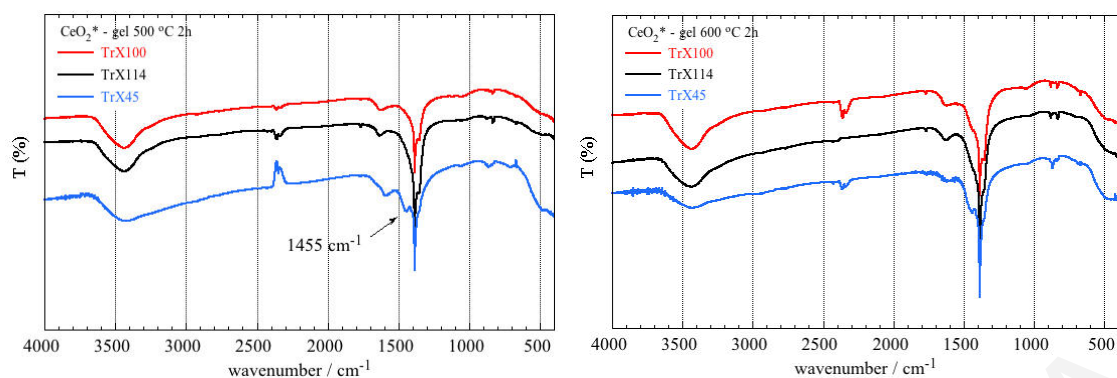
**Σχήμα 6.3.9:** Επίδραση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων αιθυλενοξυ-ομάδων της ουράς Triton-X στα χαρακτηριστικά ( $d_{\text{Bragg}}$ ,  $\text{FWHM}$  &  $L_{\text{XRD}}$ ) της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων  $\text{CeO}_2^*$  αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης.

Από αυτά τα διαγράμματα φαίνεται καθαρά η μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα των σωματιδίων που αντιστοιχούν στο μεγαλύτερο τασιενεργό TrX-100 και η οποία ελαττώνεται με μείωση του μήκους της πολικής τασιενεργής ουράς.

### 6.3.9 Μετρήσεις FTIR των στερεών $\text{CeO}_2^*$

Στο Σχήμα 6.3.10 παρουσιάζονται τα υπέρυθρα φάσματα των στερεών  $\text{CeO}_2^*$  που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων μέσω των τριών διαφορετικών συστημάτων αντίστροφων μικυλίων TrX-100, 114 & 45 στους 400, 500 και 600 °C για 2 h. Η ταυτοποίηση των κορυφών απορρόφησης με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα συνοψίζεται στον Πίνακα 6.3.5 (Wang et al., 2010; Sreeremya et al., 2012; Sreeremya et al., 2014; Sujana et al., 2008; Ledwa and Kępiński, 2017; Ansari, 2010; Socrates, 2004; Yan and Zhu, 2008; Ketzial and Nesaraj, 2011; Pournajaf et al., 2014; Ksapabutr et al., 2006) και οι κορυφές/λειτουργικές ομάδες στα στερεά  $\text{CeO}_2^*$  είναι παρόμοιες με τις αντίστοιχες στο Κεφάλαιο 5.3 εκτός από την εμφάνιση δύο νέων κορυφών στους 1455 και 885  $\text{cm}^{-1}$ . Η μικρή ζώνη στους 1455  $\text{cm}^{-1}$  (κοντά στην κορυφή στους 1391  $\text{cm}^{-1}$ ) που εμφανίζεται μόνο στα δείγματα από το μικρότερο τασιενεργό TrX-45 και στους 500 και 600 °C αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των δεσμών Ce-O-Ce (Ketzial and Nesaraj, 2011). Επιπλέον με μείωση του μεγέθους Triton-X η κορυφή στους 1391  $\text{cm}^{-1}$  (που σχετίζεται με τις δονήσεις του δεσμού Ce-OH και Ce-O-C (Ksapabutr et al., 2006)) γίνεται πιο διευρυμένη και αυξάνεται η ένταση της. Κάτι ανάλογο παρατηρείται και με τη ζώνη στους 500  $\text{cm}^{-1}$  που αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα του κρυσταλλικού πλέγματος των στερεών δημήτριας. Με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης οι κορυφές στους 1391 και 500  $\text{cm}^{-1}$  διευρύνονται και αυξάνει η ένταση τους σε όλα τα υπό μελέτη στερεά. Αυτό σχετίζεται με το σχηματισμό περισσότερων δεσμών Ce-O-Ce με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης, λόγω σύντηξης των σωματιδίων και μείωσης της θερμικής σταθερότητας των στερεών με μείωση της υδρόφιλης επιφανειοδραστικής αλυσίδας.





**Σχήμα 6.3.10:** Φάσματα FTIR των στερεών δημήτριας(III) που παρασκευάστηκαν με τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton X-100, 114 & 45 και πυρώθηκαν στους 400, 500 & 600 °C για 2 h. Για σκοπούς σύγκρισης παρατίθεται και το υπέρυθρο φάσμα του ηλεκτώματος του  $\text{CeO}_2^*$  από το TrX-114.

Για τον ίδιο λόγο αυξάνεται και η ένταση των κορυφών στους  $885 \text{ cm}^{-1}$  (Wang et al., 2010) και  $835 \text{ cm}^{-1}$ , που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών Ce-O και Ce-O-Ce, (Πίνακας 6.3.5) με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης των στερεών. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η αύξηση της έντασης των κορυφών στους  $885$  και  $835 \text{ cm}^{-1}$  καθυστερεί περισσότερο με αύξηση του μεγέθους του αμφιφίλου Triton-X λόγω της αυξανόμενης θερμικής σταθερότητας των αντίστοιχων σωματιδίων  $\text{CeO}_2^*$ . Συνεπώς τα αποτελέσματα FTIR συμφωνούν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα μελετών ισοθερμικής προσρόφησης και XRD για τα στερεά.

Ας σημειωθεί ότι στους  $400^\circ\text{C}$  εξαφανίζονται οι κορυφές απορρόφησης των λειτουργικών ομάδων των αμφιφίλων Triton-X όπως δείχνει το πρώτο υπέρυθρο φάσμα του Σχήματος 6.3.10, υποδεικνύοντας ότι έχει πραγματοποιηθεί η καύση/απομάκρυνση της οργανικής μήτρας. Επίσης, όπως και στις ανάλογες περιπτώσεις των στερεών της τιτάνιας (Κεφάλαιο 4.2) και της τετρασθενούς δημήτριας (Κεφάλαιο 5.3), αυξανόμενου του μήκους της πολικής αλυσίδας του τασιενεργού από το Triton X-45 στο Triton X-100 η ζώνη στο εύρος  $640 - 400 \text{ cm}^{-1}$  στενεύει όλο και περισσότερο και μειώνεται η ένταση της. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη διαφοροποίηση της ενδο-ατομικής απόστασης του δεσμού Ce-O από το ένα σύστημα αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων στο άλλο, λόγω της διαφορετικής αλληλεπίδρασης των υδρόφιλων ουρών των τριών διαφορετικών επιφανειοδραστικών με τις πρόδρομες ανόργανες ενώσεις, της διαφορετικής διαμέτρου των αντίστροφων μικυλίων και της διαθεσιμότητας χώρου στο εσωτερικό του υδάτινου πυρήνα.

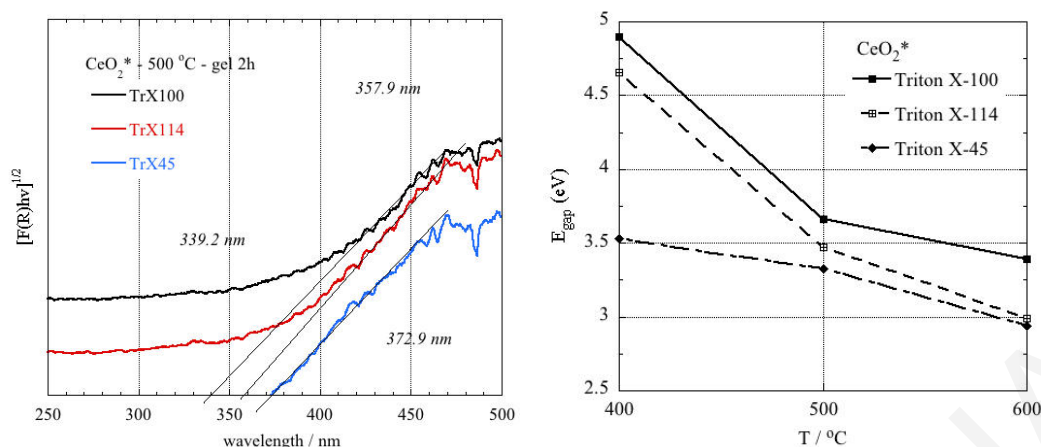
**Πίνακας 6.3.5:** Βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα των φασμάτων FTIR των στερεών  $CeO_2^*$  από τα τρία διαφορετικά Triton-X στους 400, 500 και 600 °C για 2 h (Wang et al., 2010; Sreeremya et al., 2012; Sreeremya et al., 2014; Sujana et al., 2008; Ledwa and Kępiński, 2017; Ansari, 2010; Socrates, 2004; Yan and Zhu, 2008; Ketzial and Nesaraj, 2011; Pournajaf et al., 2014; Ksapabutr et al., 2006).

functional group	bibliographical characteristic absorption ( $cm^{-1}$ )	experimental characteristic absorption ( $cm^{-1}$ )
stretching vibration of physisorbed $H_2O$ or $OH^-$ stretching frequency of unidentate Ce-OH	3440	3437
bending vibration of $-OH^-$ stretching mode of Ce-O-Ce	1620	1583
stretching vibration of COO & Ce-O-C, Ce-OH or Ce-O-Ce	1447	1455
stretching frequency of Ce-O	1380	1391
stretching vibration of Ce-O	884	885
stretching vibration of the Ce-O	850	835
stretching vibration of the Ce-O	500	500
$\delta(Ce-O...O)$ stretching mode of vibration	534, 526 & 497	500 - 400

### 6.3.10 Αποτελέσματα DRUV-Vis των υλικών $CeO_2^*$ στις υπό μελέτη θερμοκρασίες πύρωσης

Τα φάσματα DRUV-Vis solid state (Choudhury and Choudhury, 2012) των στερεών  $CeO_2^*$  (Σχήμα 6.3.10.1) από την πύρωση των πηκτωμάτων μέσω των τριών διαφορετικών αμφιφίλων Triton-X στους 500 °C για 2 h και τα αντίστοιχα δεδομένα του Πίνακα 6.3.5.1 για όλες τις υπό μελέτη θερμοκρασίες πύρωσης βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD, FTIR και της ισοθερμικής προσρόφησης. Για σκοπούς σύγκρισης οι υπολογισμένες τιμές του ενεργειακού διάκενου των στερεών δημήτριας(III) από την πύρωση των πηκτωμάτων των Triton X-100, 114 και 45 παρουσιάζονται στα γραφήματα συσχέτισης του ενεργειακού διάκενου με τη θερμοκρασία πύρωσης (Σχήματος 6.3.10.1, δεξιά). Το ενεργειακό χάσμα μειώνεται με φθίνουσα σειρά του μήκους της υδρόφιλης τασιενεργής ουράς. Επιπρόσθετα, πραγματοποιείται κόκκινη μετατόπιση (red shift) των καμπυλών με παράλληλη μείωση του ενεργειακού χάσματος αυξανομένης της θερμοκρασίας πύρωσης των δειγμάτων (Pournajaf et al., 2014) (Σχήμα 6.3.10.1). Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι η τιμή της ζώνης του ενεργειακού διάκενου εξαρτάται από τη θερμοκρασία πύρωσης και κατ' επέκταση από το κρυσταλλικό μέγεθος των σωματιδίων.





**Σχήμα 6.3.10.1:** Φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των στερεών  $CeO_2^*$  από την πύρωση των πηκτωμάτων μέσω των τριών διαφορετικών αμφιφίλων Triton-X στους 500 °C για 2 h (αριστερά) και γράφημα συσχέτισης του ενεργειακού διάκενου με τη θερμοκρασία πύρωσης για σκοπούς σύγκρισης (δεξιά).

**Πίνακας 6.3.5.1:** Δεδομένα DRUV-Vis solid state των υλικών  $CeO_2^*$  από την πύρωση των πηκτωμάτων μέσω των τριών διαφορετικών επιφανειοδραστικών Triton-X στους 500 & 600 °C για 2 h.

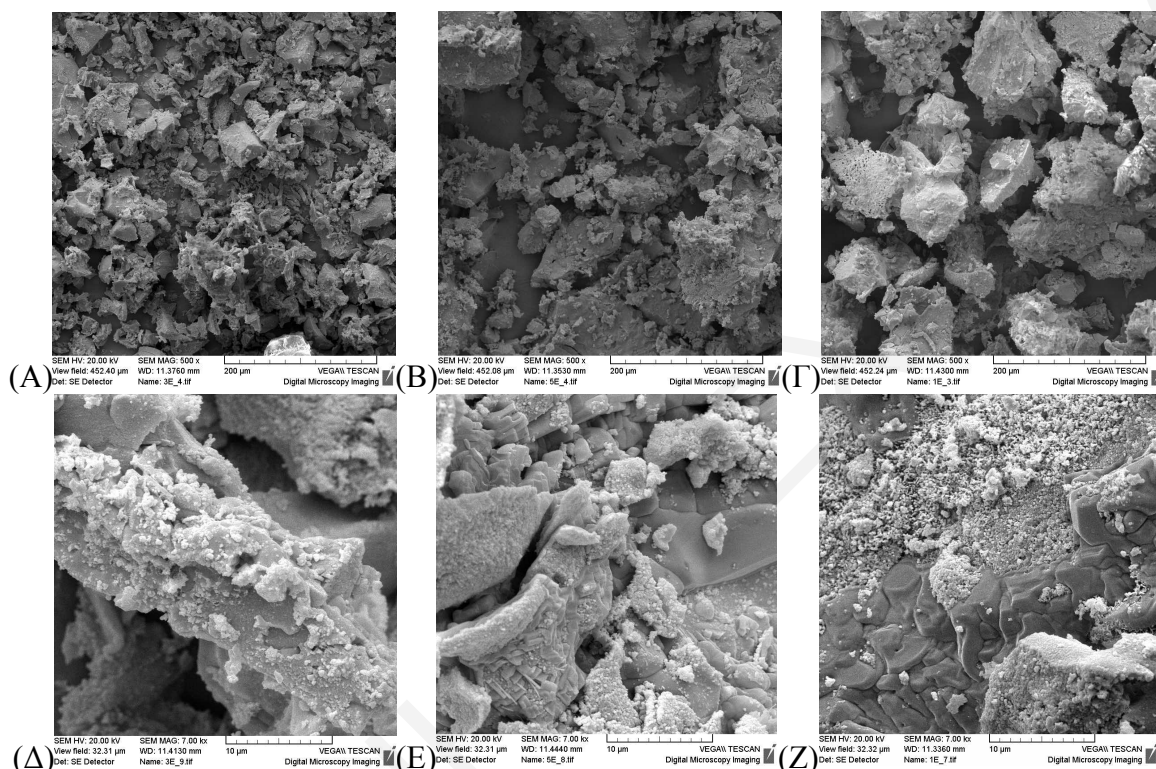
δείγμα	κορυφή $CeO_2^*$ (nm)	ενεργειακό χάσμα $CeO_2^*$ (eV)	$L_{XRD}$ (nm)
$CeO_2^*$ TrX-100 gel 500 °C 2h	339.2	3.66	6.38
$CeO_2^*$ TrX-114 gel 500 °C 2h	357.9	3.47	7.44
$CeO_2^*$ TrX-45 gel 500 °C 2h	372.9	3.33	8.61
$CeO_2^*$ TrX-100 gel 600 °C 2h	366.5	3.39	7.99
$CeO_2^*$ TrX-114 gel 600 °C 2h	414.5	2.99	17.86
$CeO_2^*$ TrX-45 gel 600 °C 2h	421.5	2.94	17.99

### 6.3.11 Εικόνες SEM των δειγμάτων $CeO_2^*$ από την πύρωση των πηκτωμάτων στους 600 °C

Στο Σχήμα 6.3.10.2 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των στερεών  $CeO_2^*$  από την πύρωση των πηκτωμάτων TrX-100, TrX-114 και TrX-45 στους 600 °C για 2 h. Στις εικόνες με μεγέθυνση 500 x (Σχήμα 6.3.10.2 A, B και Γ) παρατηρείται ότι με φθίνουσα σειρά του μεγέθους του τασιενεργού αυξάνεται το μέγεθος των δευτεροταγών σωματιδίων, δηλαδή των συσσωματωμάτων. Επιπλέον εξετάζοντας σε μεγέθυνση 7000 x (Σχήμα 6.3.10.2 Δ, E και Z) πάλι με μείωση του μεγέθους του Triton-X το φαινόμενο της σύντηξης παίρνει μεγαλύτερες διαστάσεις. Τα προαναφερθέντα συμφωνούν και με τα αντίστοιχα αποτελέσματα πορώδους, FTIR, DRUV-Vis solid state και XRD. Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, μπορεί να ενεργοποιηθεί η επιφανειακή διάχυση που οδηγεί στο σχηματισμό μορφολογίας λαιμού ή διαπλεκόμενων καναλιών και περαιτέρω συσσωμάτωση (Hasanzadeh-



Tabrizi et al., 2010). Γενικά, με μείωση του μήκους της πολικής αλυσίδας του αμφιφίλου μειώνεται η θερμική σταθερότητα των αντίστοιχων δειγμάτων και έτσι τα υλικά από το TrX45 αποτελούνται από τα μεγαλύτερα σωματίδια. Έτσι σύμφωνα με τις εικόνες SEM (Σχήμα 6.3.10.2) τα συσσωματώματα από την πύρωση των πηκτωμάτων TrX45 είναι μεγάλα θραύσματα με λείες επιφάνειες και λιγότερες σχισμές καθώς ενονοείται η σύντηξη.

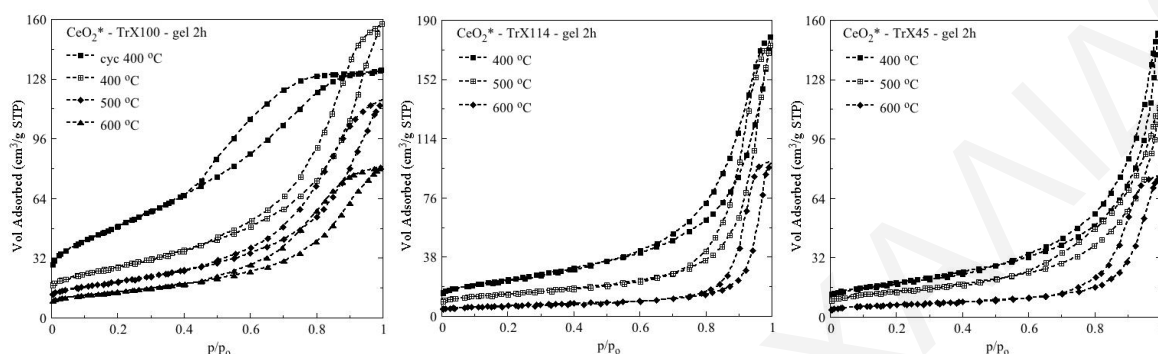


**Σχήμα 6.3.10.2:** Εικόνες SEM των στερεών  $CeO_2^*$  από την πύρωση των πηκτωμάτων (A και Δ), (B και E) και (Γ και Z) Triton X-100, 114 και 45 στους  $600^\circ C$  για 2 h, αντίστοιχα σε δύο μεγεθύνσεις των 500 x και 7000 x.

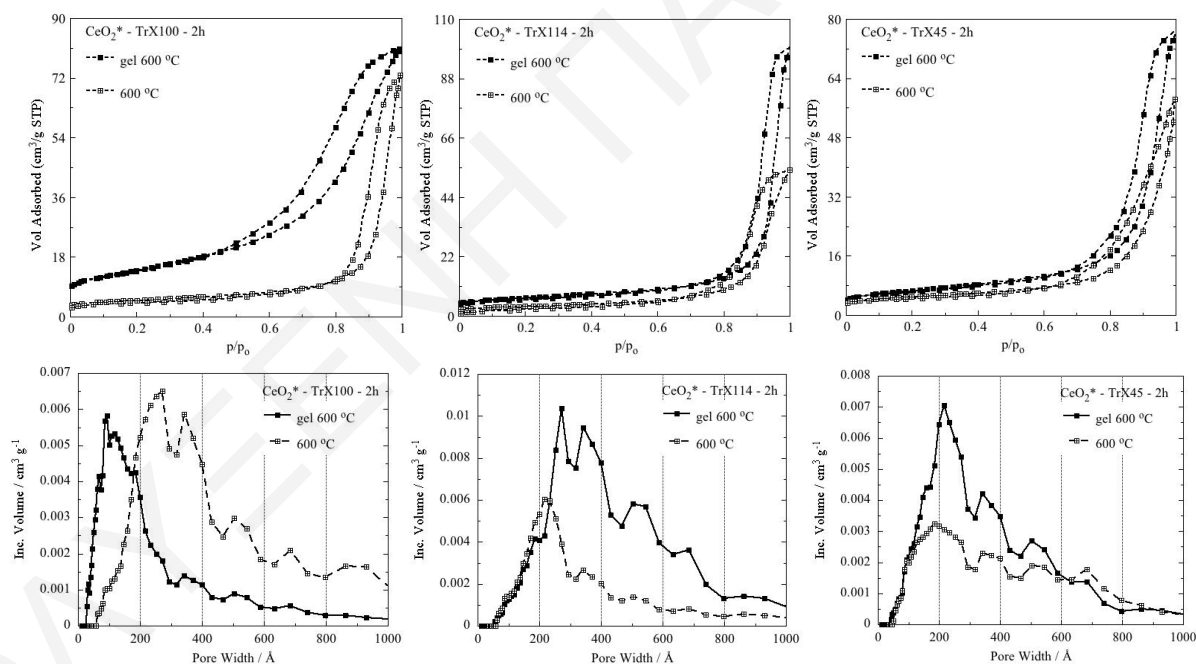
### 6.3.12 Μελέτη των χαρακτηριστικών ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών $CeO_2^*$ στους $600^\circ C$ με σταδιακή πύρωση

Στο Σχήμα 6.3.11 συνοψίζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου των δειγμάτων οξειδίου του Ce(III) αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης για το κάθε αμφίφιλο Triton-X χωριστά. Από τα γραφήματα είναι προφανές ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης και στις τρεις περιπτώσεις των αντίστροφων μικυλίων TrX-100, 114 και 45 η ισόθερμος από τύπου II με βρόχο υστέρησης H3 τείνει να μοιάσει με εκείνη τύπου IV με βρόχο υστέρησης τύπου H2 που αντιστοιχεί στα μεσοπορώδη στερεά. Το φαινόμενο γίνεται πιο έντονο στη θερμοκρασία πύρωσης των  $600^\circ C$  και στην περίπτωση των δειγμάτων από το μεγαλύτερο τασιενεργό TrX-100 λόγω της αυξημένης επιφανειακής ενέργειας του συγκεκριμένου επιφανειοδραστικού

μορίου όπως έχει προαναφερθεί. Συνεπώς για περαιτέρω διερεύνηση τα στερεά  $CeO_2^*$  που προέκυψαν από την πύρωση των τριών διαφορετικών πηκτωμάτων στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (θερμοκρασία καύσης της μήτρας) πυρώθηκαν επιπρόσθετα στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για δύο ώρες και οι αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης  $N_2$  με τις κατανομές μεγέθους πόρων δίνονται στο Σχήμα 6.3.12.



**Σχήμα 6.3.11:** Ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου των υλικών δημήτριας(III) που προέκυψαν από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μεγέθους Triton-X στους  $400$ ,  $500$  και  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για  $2\text{ h}$ , αντίστοιχα.



**Σχήμα 6.3.12:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  και κατανομές μεγέθους πόρων των δειγμάτων  $CeO_2^*$  που προέκυψαν από την απευθείας και σταδιακή πύρωση των πηκτωμάτων από τα αντίστροφα μικύλια Triton X-100, 114 και 45 στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  για  $2\text{ h}$ .

Στα αντίστροφα μικύλια του μεγαλύτερου TrX-100 το στερεό από την απευθείας πύρωση του πηκτώματος στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  δίνει ισόθερμο τύπου IV με βρόχο υστέρησης τύπου H2 ενώ το υλικό από την πύρωση του ήδη πυρωμένου στερεού στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  σε θερμοκρασία πύρωσης των  $600\text{ }^\circ\text{C}$  χαρακτηρίζεται από ισόθερμο τύπου II με βρόχο υστέρησης H3 (Theocharis, 1993;

Rouquerol et al., 2014). Όπως φαίνεται και από τα δεδομένα του Πίνακα 6.3.6 επέρχεται μεγάλη μείωση της ειδικής επιφάνειας και του ειδικού όγκου πόρων αλλά αυξάνεται η μέση διάμετρος πόρων, που σημαίνει ότι τα σωματίδια καθώς εκτίθενται για περισσότερο χρονικό διάστημα σε υψηλές θερμοκρασίες συντήκονται σε μεγαλύτερο βαθμό και επομένως πραγματοποιείται κατάρρευση του μεσοπορώδους δικτύου. Έτσι τα σωματίδια συνίστανται από ψευδομεσοπόρους και μακροπόρους αντί από μεσοπόρους.

**Πίνακας 6.3.6:** Δεδομένα πορώδους των δειγμάτων δημήτριας(III) που προήλθαν από την απευθείας και σταδιακή πύρωση των πηκτωμάτων από τα τρία διαφορετικού μεγέθους Triton-X στους 600 °C για 2 h, αντίστοιχα.

δείγμα	SpA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Sp</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>BJH</sub> (nm)	d <sub>DFT</sub> (nm)
CeO <sub>2</sub> * TrX-100 gel 600 °C 2h	48.8	0.125	7.52	8.68
CeO <sub>2</sub> * TrX-100 600 °C 2h	17.6	0.11	19.34	25.3
CeO <sub>2</sub> * TrX-114 gel 600 °C 2h	23.6	0.149	20.25	27.23
CeO <sub>2</sub> * TrX-114 600 °C 2h	12.7	0.081	13.97	21.69
CeO <sub>2</sub> * TrX-45 gel 600 °C 2h	23.3	0.115	14.88	21.69
CeO <sub>2</sub> * TrX-45 600 °C 2h	17.6	0.085	14.23	18.55

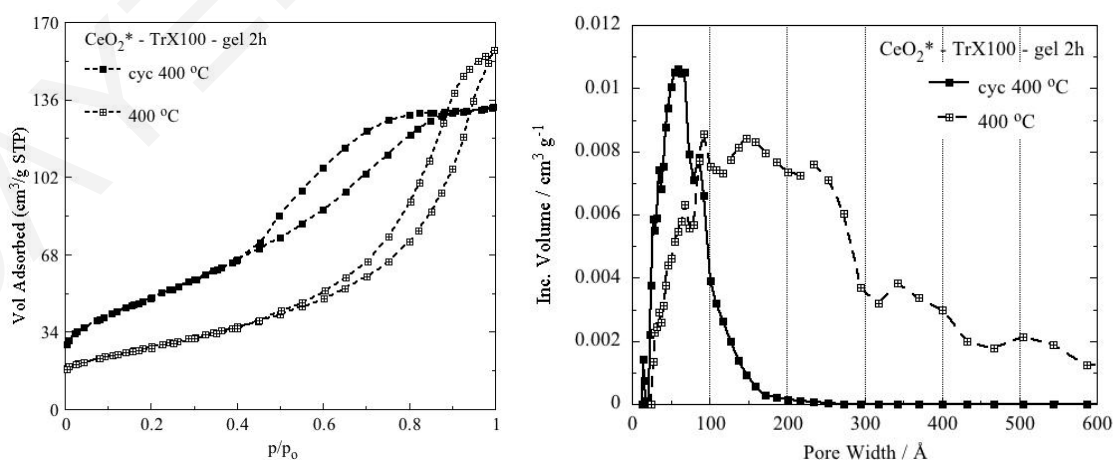
Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση του ενδιάμεσου TrX-114 και τα δύο δείγματα από την απευθείας και σταδιακή πύρωση του αντίστοιχου πηκτώματος παρουσιάζουν ισόθερμο τύπου V με βρόχο υστέρησης H<sub>2</sub>. Όμως το υλικό από την πύρωση στους 600 °C του ήδη πυρωμένου στερεού σε θερμοκρασία καύσης της μήτρας χαρακτηρίζεται από μικρότερο βρόχο υστέρησης που μοιάζει περισσότερο στον τύπο H<sub>2</sub> καθώς παρουσιάζει και πλατό (Theocharis, 1993; Rouquerol et al., 2014). Σύμφωνα και με τα δεδομένα του Πίνακα 6.3.6 επέρχεται μείωση της ειδικής επιφάνειας και του ειδικού όγκου πόρων αλλά επίσης και μείωση της μέσης διαμέτρου πόρων. Αυτό οφείλεται στην εκτεταμένη σύντηξη των σωματιδίων λόγω της δυσκολίας της απομάκρυνσης της μήτρας εξαιτίας των προαναφερθέντων ιδιαίτερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ενδιάμεσων πολικών αλυσίδων και των ανόργανων πρόδρομων ολιγομερών. Για αυτό μειώνεται σημαντικά ο χώρος στα διάκενα μεταξύ των συσσωματωμάτων και περιορίζεται η ποσότητα αζώτου που μπορεί να προσροφηθεί στους πόρους, με αποτέλεσμα η ισόθερμος να είναι τύπου V με τάση για σχηματισμό πλατό και με πολύ χαμηλό ποσοστό προσρόφησης σε χαμηλές πιέσεις και απουσία σημείου καμπής, B.

Τέλος στην περίπτωση των αντίστροφων μικρογαλακτωμάτων του μικρότερου TrX-45 και τα δύο στερεά παρουσιάζουν ισόθερμο τύπου II με βρόχο υστέρησης που τείνει να γίνει H<sub>3</sub> (Theocharis, 1993; Rouquerol et al., 2014). Το αξιοσημείωτο είναι ότι το υλικό από τη σταδιακή πύρωση του πηκτώματος δίνει τέλειο βρόχο υστέρησης τύπου H<sub>3</sub> γεγονός που

σημαίνει ότι επιτεύχθηκε εκτεταμένη συσσωμάτωση των σωματιδίων και κατάρρευση των μεσοπόρων προς σχηματισμό ψευδομεσοπόρων. Αυτό υποδεικνύει τη μειωμένη θερμική σταθερότητα των δειγμάτων  $\text{CeO}_2^*$  από το μικρότερο TrX-45. Συνεπώς, η μήτρα που αποτελείται από τα αντίστροφα μικύλια μεταβαλλόμενου μήκους Triton-X επηρεάζει και καθορίζει τα χαρακτηριστικά υψής των παραγομένων στερεών. Προφανώς και μετά την πύρωση στη θερμοκρασία καύσης της μήτρας η μικρή ποσότητα οργανικών υπολειμμάτων που παραμένει εγκλωβισμένη στο εσωτερικό των πόρων των σωματιδίων είναι καθοριστικής σημασίας για τις ιδιότητες των παραγομένων στερεών.

### 6.3.13 Επίδραση της διεργασίας εκχύλισης των πηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο στις επιφανειακές παραμέτρους των στερεών από τρισθενή δημήτρια

Όπως και στις περιπτώσεις του οξειδίου του τιτανίου (Κεφάλαιο 4.2) και του οξειδίου του τετρασθενούς δημητρίου (Κεφάλαιο 5.3), πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με κυκλοεξάνιο του πηκτώματος από τη χρήση του μεγαλύτερου επιφανειοδραστικού TrX-100. Μετά την εκχύλιση τα δείγματα πυρώθηκαν στους  $400^\circ\text{C}$  για δύο ώρες και ακολούθως χαρακτηρίστηκαν τα στερεά που λήφθηκαν ( $\text{CeO}_2^*$ ) και μελετήθηκε ο ρόλος της εκχύλισης στα επιφανειακά τους χαρακτηριστικά. Οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων DFT των στερεών οξειδίου του  $\text{Ce(III)}$  από την πύρωση των πηκτωμάτων στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 h με και χωρίς την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο προβάλλονται στο Σχήμα 6.3.13 και τα αντίστοιχα αριθμητικά δεδομένα της ισοθερμικής προσρόφησης και περίθλασης ακτίνων X συνοψίζονται στους Πίνακες 6.3.7 και 6.3.8.



**Σχήμα 6.3.13:** Ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου και κατανομές μεγέθους πόρων των στερεών  $\text{CeO}_2^*$  που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων από το μεγαλύτερο Triton X-100 στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 h μετά από ή χωρίς εκχύλιση τους με κυκλοεξάνιο.

Η επίδραση της εκχύλισης του πηκτώματος με κυκλοεξάνιο στο πορώδες του δείγματος είναι σημαντική. Συγκεκριμένα, η ισόθερμος από τύπου II με βρόχο υστέρησης H3 μετατρέπεται σαφώς σε τύπο IV(a) με βρόχο υστέρησης H2(b) και μάλιστα ο βρόχος αλλάζει μορφή και σχηματίζει εκτεταμένο πλατό σε ψηλές σχετικές πιέσεις (Theocharis, 1993; Rouquerol et al., 2014; Thommes et al., 2015). Σύμφωνα και με τα δεδομένα του Πίνακα 6.3.7 η ειδική επιφάνεια γίνεται πολύ πιο μεγάλη, μειώνεται λίγο ο ειδικός όγκος πόρων και η μέση διάμετρος πόρων γίνεται πολύ πιο μικρή.

**Πίνακας 6.3.7:** Δεδομένα ισοθερμικής προσρόφησης των στερεών που προήλθαν από την πύρωση των πηκτωμάτων δημήτριας(III) και από το μεγαλύτερο Triton X-100 στους 400 °C για 2 h μετά από ή χωρίς την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο.

δείγμα	SpA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Sp</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>BJH</sub> (nm)	d <sub>DFT</sub> (nm)	% microporosity
CeO <sub>2</sub> * TrX-100 gel 400 °C 2h	94.8	0.242	8.21	9.28	-
CeO <sub>2</sub> * TrX-100 gel cyc 400 °C 2h	169.3	0.203	3.98	5.88	13.8

Επιπρόσθετα, όπως φαίνεται και στην κατανομή μεγέθους πόρων του Σχήματος 6.3.13 το εμβαδόν της κατανομής στενεύει πολύ και περιορίζεται αποκλειστικά στη μεσοπορώδη περιοχή με το μέγιστο της κατανομής να μετατοπίζεται σε πιο μεγάλες τιμές ειδικού όγκου και σε πολύ πιο χαμηλές τιμές διαμέτρου πόρων. Επίσης, μετά την εκχύλιση του πηκτώματος σχηματίζεται μικροπορώδες δίκτυο (~14 %).

**Πίνακας 6.3.8:** Δεδομένα XRD των σωματιδίων CeO<sub>2</sub>\* από την πύρωση των πηκτωμάτων με ή χωρίς την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο από το μεγαλύτερο Triton X-100 στους 400 °C για 2 h.

δείγμα	SpA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	2θ <sub>Bragg</sub> (°)	επίπεδο	d <sub>Bragg</sub> (Å)	FWHM (°)	L <sub>XRD</sub> (nm)
CeO <sub>2</sub> * TrX-100 gel 400 °C 2h	94.8	28.57	(111)	3.1221	1.805	4.75
CeO <sub>2</sub> * TrX-100 gel cyc 400 °C 2h	169.3	28.56	(111)	3.1227	1.74	4.92

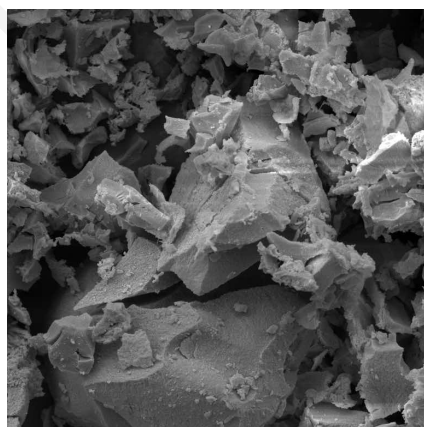
Προφανώς μετά την εκχύλιση η απομάκρυνση της μήτρας κατά την πύρωση είναι πιο αποτελεσματική και αυτό ευνοεί το σχηματισμό μεσοπορώδους/μικροπορώδους δικτύου και κρυσταλλικού πλέγματος μεγάλης εμβέλειας. Η ύπαρξη πλατό υποδηλώνει ότι το στερεό απαρτίζεται μόνο από μεσοπόρους και όχι από ψευδομεσοπόρους επομένως οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των συσσωματωμάτων είναι πολύ πιο ισχυρές και δεν δύναται να συμπυκνωθεί και άλλο άζωτο στους πόρους. Ενώ στην περίπτωση του υλικού που προέρχεται από το πήκτωμα χωρίς την εκχύλιση του με κυκλοεξάνιο η ισόθερμος δεν παρουσιάζει πλατό

και παρουσιάζει πολύ διευρυμένη κατανομή μεγέθους πόρων κάτι που υποδεικνύει την παρουσία ψευδομεσοπόρων.

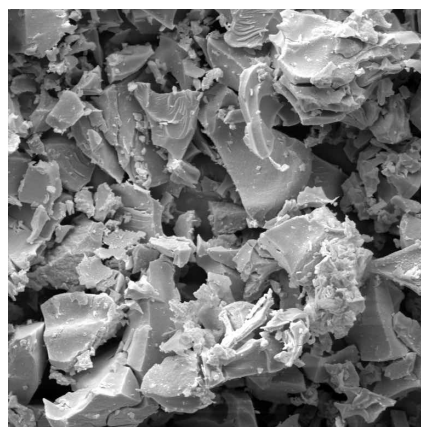
Αν και το στερεό από την εκχύλιση του πηκτώματος με κυκλοεξάνιο χαρακτηρίζεται από μικρότερο ειδικό όγκο πόρων και μεγαλύτερο κρυσταλλικό μέγεθος (Πίνακας 6.3.8) εντούτοις παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια καθώς συνίσταται από μεγαλύτερο αριθμό πόρων και αποκλειστικά στη μεσοπορώδη περιοχή. Όπως προαναφέρθηκε η τρισθενής πρόδρομη ένωση έχει μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια και σε συνδυασμό με τη μεγάλη επιφανειακή τάση που χαρακτηρίζει το μεγαλύτερο αμφίφιλο TgX-100 οι αλληλεπιδράσεις και οι αλληλοδιεισδύσεις ανάμεσα στις πολικές τασιενεργές αλυσίδες και τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις είναι πολύ ισχυρές. Συνεπώς η εκχύλιση του πηκτώματος με κυκλοεξάνιο ευνοεί τη βέλτιστη αναδιοργάνωση και αναδιάταξη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πολικών αλυσίδων TgX-100 και των ανόργανων ενώσεων και συνεπώς το σχηματισμό στερεών  $\text{CeO}_2^*$  με βέλτιστα χαρακτηριστικά πορώδους και κρυσταλλικού πλέγματος κατά την καύση της μήτρας στους  $400^\circ\text{C}$ .

Το κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος μετά από εκχύλιση του πηκτώματος είναι ελάχιστα μεγαλύτερο λόγω της αποτελεσματικότερης συμπίκνωσης των σωματιδίων μετά από την απομάκρυνση μεγάλου ποσοστού της οργανικής μήτρας.

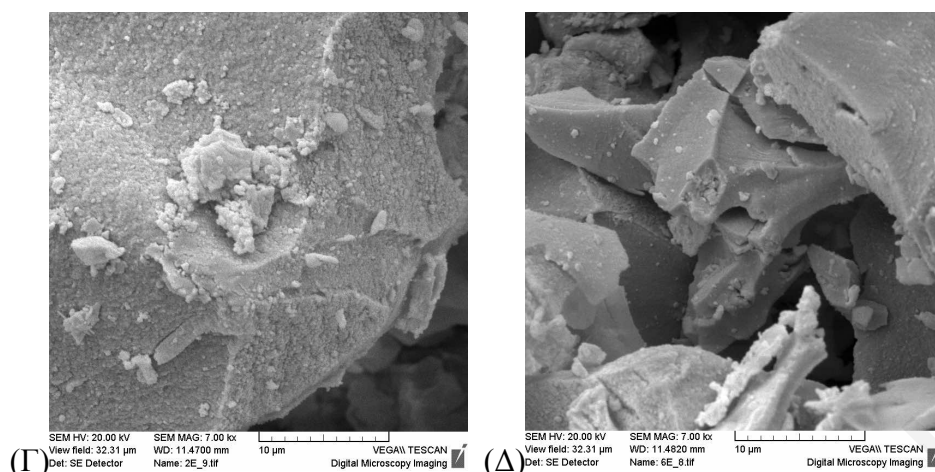
Οι εικόνες SEM στο Σχήμα 6.3.14 που αντιστοιχούν στο δείγμα  $\text{CeO}_2^*$  από την εκχύλιση του πηκτώματος με κυκλοεξάνιο δείχνουν ότι το στερεό αποτελείται από σωματίδια με περισσότερες σχισμές και περισσότερα ακανόνιστα θραύσματα διαφόρων μεγεθών (Ketziar and Nesaraj, 2011). Συγκεκριμένα, στις εικόνες SEM της μεγέθυνσης 7 kx του Σχήματος 6.3.14 Γ και Δ τα σωματίδια  $\text{CeO}_2^*$  από την εκχύλιση του πηκτώματος με κυκλοεξάνιο χαρακτηρίζονται από πιο συμπαγή και λεία επιφάνεια (δηλαδή το ποσοστό σπογγώδους και πορώδους μορφολογίας είναι μικρότερο) καθώς εδώ γίνεται καλύτερη καύση της μήτρας.



(A) SEM HV: 20.00 kV SEM MAG: 1.50 kx View field: 150.92  $\mu\text{m}$  WD: 11.4860 mm Det: SE Detector Name: 2E\_7.tif VEGA\\ TESCAN Digital Microscopy Imaging



(B) SEM HV: 20.00 kV SEM MAG: 1.50 kx View field: 150.62  $\mu\text{m}$  WD: 11.4280 mm Det: SE Detector Name: 6E\_7.tif VEGA\\ TESCAN Digital Microscopy Imaging



**Σχήμα 6.3.14:** Φωτογραφίες SEM των στερεών  $CeO_2^*$  που προέκυψαν από την πύρωση των πηκτωμάτων με (B και Δ) ή χωρίς (A και Γ) την εκχύλιση με κυκλοεξάνιο από το μεγαλύτερο Triton X-100 στους  $400^\circ C$  για 2 h, αντίστοιχα σε δύο μεγεθύνσεις 1.5 kx (πάνω) και 7 kx (κάτω).

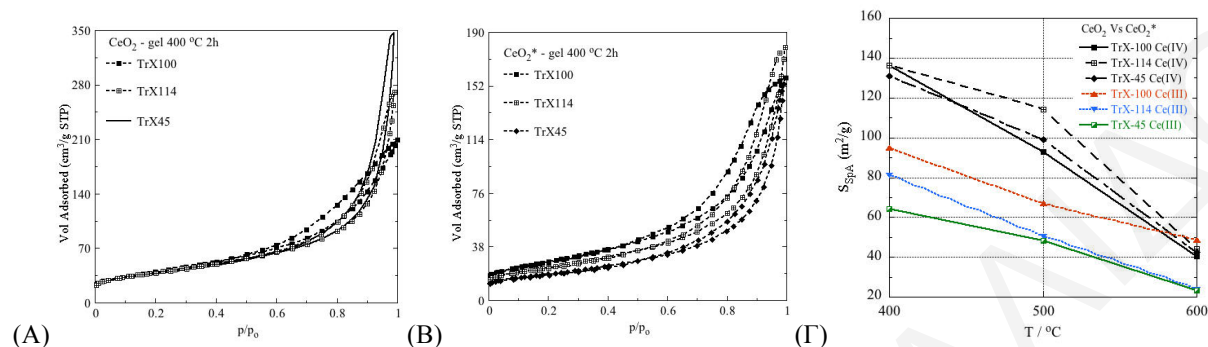
#### 6.4 Μηχανισμός σχηματισμού σωματιδίων $CeO_2^*$ μέσω των αντίστροφων μικυλίων

Ο μηχανισμός πυρήνωσης των νανο-σωματιδίων δημήτριας από την τρισθενή πρόδρομη ένωση  $Ce(O^iPr)_3$  στο εσωτερικό των υδάτινων σταγονιδίων των αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου μεγέθους Triton-X (Jaiswal et al., 2016; Bumajdad et al., 2009; Malik et al., 2012; Khadzhiev et al., 2013; Blin et al., 2016; Chowdhury and Lin, 2011) περιγράφεται αναλυτικά στα Κεφάλαια 4.3 και 5.4. Οι μόνες διαφορές είναι ότι αντί  $Ti(O^iPr)_4$  και  $Ce(O^iPr)_4$  εδώ χρησιμοποιείται η πρόδρομη ουσία  $Ce(O^iPr)_3$  και επομένως το κρυσταλλικό μέγεθος των δειγμάτων για κάθε σύστημα αντίστροφων μικυλίων διαφέρει εφόσον διαφέρουν και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ανόργανων πρόδρομων ενώσεων και πολικών τασιενεργών αλυσίδων. Επιπρόσθετα, αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι πιο ισχυρές από τις αντίστοιχες της τετρασθενούς δημήτριας εξαιτίας της μεγαλύτερης επιφανειακής ενέργειας που χαρακτηρίζει την τρισθενή πρόδρομη ένωση όπως περιγράφηκε και επεξηγήθηκε στα Κεφάλαια 6.2 και 6.3 των πηκτωμάτων και των στερεών οξειδίου του  $Ce(III)$ , αντίστοιχα.

#### 6.5 Σύγκριση των χαρακτηριστικών υφής των δειγμάτων οξειδίων του $Ce(IV)$ και $Ce(III)$ από τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton-X

Στις ισόθερμους του Σχήματος 6.5.1 των στερεών  $CeO_2$  (A) και  $CeO_2^*$  (B) από την πύρωση των αντίστοιχων πηκτωμάτων στους  $400^\circ C$  για 2 h παρατηρείται ότι στην περίπτωση του οξειδίου του  $Ce(IV)$ , η ειδική επιφάνεια αυξάνεται ενώ ο βρόχος υστέρησης, ο ειδικός όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων μειώνονται με αύξηση του μήκους των επιφανειοδραστικών

Triton-X. Αντιθέτως στα δείγματα του  $\text{CeO}_2^*$  ο βρόχος υστέρησης, ο ειδικός όγκος πόρων και η ειδική επιφάνεια αυξάνονται αυξανόμενου του μεγέθους του Triton-X και μειώνεται η μέση διάμετρος των πόρων (Πίνακες 5.3.5 και 6.3.1).

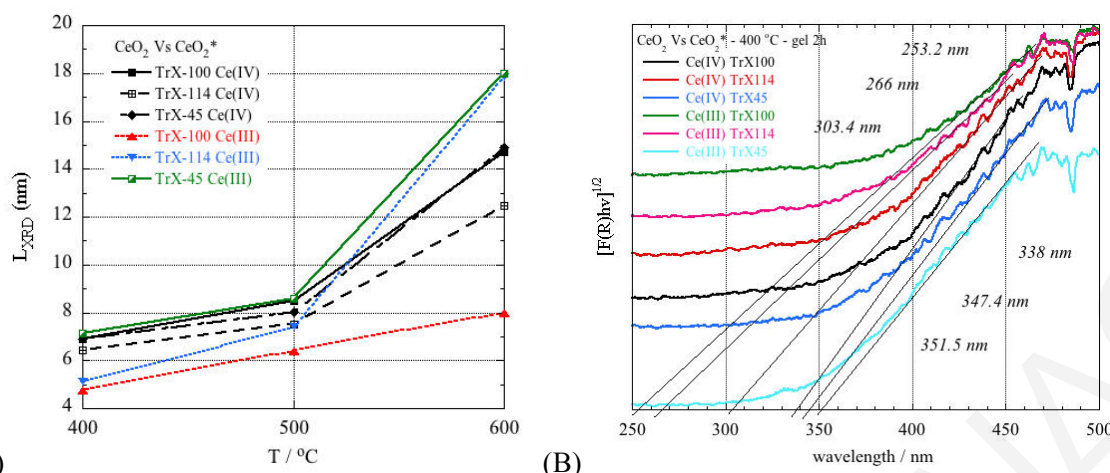


**Σχήμα 6.5.1:** Ισόθερμοι προσρόφησης  $\text{N}_2$  των στερεών  $\text{CeO}_2$  (A) και  $\text{CeO}_2^*$  (B) από την πύρωση των αντίστοιχων πηκτωμάτων στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 h και συγκριτικό διάγραμμα (Γ) συσχέτισης της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων με τη θερμοκρασία πύρωσης.

Όμως, όλες οι ισόθερμοι είναι τύπου II με βρόχο υστέρησης H3 και γενικά τα στερεά από την τετρασθενή πρόδρομη ένωση  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  έχουν πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και πορώδες (Σχήμα 6.5.1 Γ). Τα δείγματα  $\text{CeO}_2^*$  χαρακτηρίζονται από ισόθερμους με πλατό, που είναι τύπου IV(a) με βρόχο υστέρησης H2(b) και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων είναι λιγότερο διευρυμένες (Theocharis, 1993; Rouquerol et al., 2014; Thommes et al., 2015).

Όλες οι κορυφές στα περιθλασογράμματα των Σχημάτων 5.3.14 και 6.3.2 σε όλα τα υλικά  $\text{CeO}_2$  και  $\text{CeO}_2^*$  αντιστοιχούν στην καθαρά εδροκεντρωμένη κυβική δομή του  $\text{CeO}_2$  με ομάδα χώρου: Fm 3 m (Yadav et al., 2017). Από την κορυφή του επιπέδου περίθλασης (111) είναι προφανές ότι αυξανόμενου του μήκους της υδρόφιλης ουράς Triton-X μειώνονται και διευρύνονται σταδιακά οι κορυφές υποδεικνύοντας ότι τα σωματίδια γίνονται πιο μικρά, άμορφα και με μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης το κρυσταλλικό μέγεθος μεγαλώνει με την εξής σειρά:  $\text{TrX-114} < \text{TrX-100} < \text{TrX-45}$  στα δείγματα  $\text{CeO}_2$  ενώ στα υλικά  $\text{CeO}_2^*$ :  $\text{TrX-100} < \text{TrX-114} < \text{TrX-45}$ . Όμως, τα στερεά  $\text{CeO}_2^*$  από το μεγαλύτερο TrX-100 και ενδιάμεσο TrX-114 παρουσιάζουν μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος από τα αντίστοιχα του  $\text{CeO}_2$  (Πίνακες 5.3.6, 6.3.2 και 6.3.4 και Σχήμα 6.5.2 A).





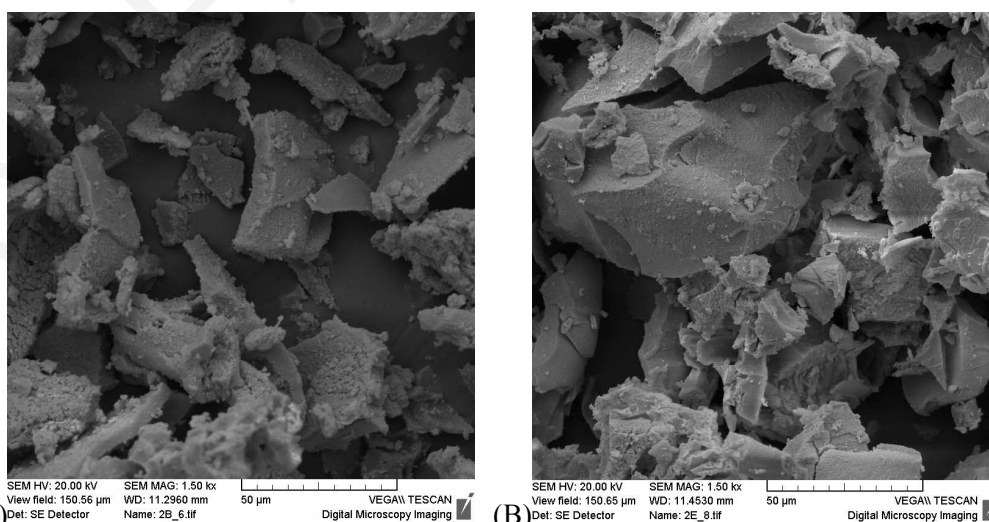
**Σχήμα 6.5.2:** (A) Μεταβολή του κρυσταλλικού μεγέθους των δειγμάτων με τη θερμοκρασία πύρωσης και (B) φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης των στερεών CeO<sub>2</sub> και CeO<sub>2</sub>\* από την πύρωση των αντίστοιχων πηκτωμάτων στους 400 °C για 2 h.

Όπως δείχνουν και τα αποτελέσματα XRD & UV-Vis των Πινάκων 5.2.1, 5.2.4, 6.2.1 και 6.2.4 των αντίστοιχων πηκτωμάτων με αύξηση του μήκους της πολικής τασιενεργής αλυσίδας αυξάνεται η διάμετρος των αντίστροφων μικυλίων και υπάρχει περισσότερος διαθέσιμος χώρος (Kockrick et al., 2008; Kockrick<sup>b</sup> et al., 2008; Nagy and Dékány, 2009). Αλλά στην περίπτωση των οξειδίων του Ce(IV) δημιουργούνται σταδιακά μεγαλύτερα σωματίδια ενώ με χρήση της τρισθενούς πρόδρομης ένωσης Ce(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> σχηματίζονται μικρότερα σωματίδια. Το μέσο σωματιδιακό μέγεθος μεγαλώνει ελαφρώς με αύξηση της επιφανειακής τάσης ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> = 63.23 mN/m και Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O = 64.92 mN/m). Όταν η πρόδρομη ένωση έχει πιο χαμηλή επιφανειακή τάση διασπείρεται πιο εύκολα σε μικρότερα σταγονίδια του μικρογαλακτώματος οδηγώντας στο σχηματισμό μικρότερων σωματιδίων (Supakanaritak et al., 2012; Soren et al., 2015). Η συσσωμάτωση των νανο-σωματιδίων από τρισθενή πρόδρομη ένωση οφείλεται στη συρρίκνωση των εκτεθειμένων κρυσταλλικών επιπέδων με στόχο τη μείωση της επιφανειακής ενέργειας (Liu et al., 2011). Όμως, η τρισθενή πρόδρομη ένωση έχει μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια οπότε τα πρόδρομα ολιγομερή εντός του υδάτινου πυρήνα αλληλεπιδρούν περισσότερο με τις υδρόφιλες ουρές Triton-X σχηματίζοντας μικρότερα σωματίδια (Lee et al., 2012). Η τρισθενής πρόδρομη ένωση έχει μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια και ανισοτροπία από την τετραθενή επειδή το κατιόν Ce(III) έχει μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα (128.3 pm) από το κατιόν Ce(IV) (111 pm) και επομένως η πόλωση του είναι μεγαλύτερη. Για αυτό οι αλληλεπιδράσεις με την οργανική μήτρα βοηθούν στη μείωση της επιφανειακής ενέργειας των αναπτυσσόμενων σωματιδίων (Ushakov et al., 2008; Liu et al., 2011).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η χρήση του νιτρικού αμμωνιακού δημητρίου αποτελεί την πρόδρομη ένωση επιλογής, καθώς οδηγεί σε σωματίδια με τη μέγιστη ειδική επιφάνεια και το μικρότερο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος. Ακολουθούν τα άλατα νιτρικού δημητρίου με έξι νερά και του χλωριούχου δημητρίου με επτά νερά ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 65.35 \text{ mN/m}$ ), με πολύ μικρή διαφορά μεταξύ τους (Supakanaritak et al., 2012). Η μεγάλη διαφορά με το πρώτο οφείλεται στο γεγονός ότι στο πρόδρομο άλας  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  δεν υπάρχουν νερά στο κρυσταλλικό πλέγμα και έτσι διευκολύνεται ο πολυμερισμός και η συμπίκνωση υδροξυλομάδων και επομένως ο σχηματισμός μικρότερων σωματιδίων στερεού. Ενώ όσο αυξάνεται ο αριθμός των συντονισμένων μορίων νερού μειώνεται η ειδική επιφάνεια κάτι που σημαίνει ότι τα ενδοπλεγματικά μόρια νερού ευνοούν το σχηματισμό μεγαλύτερων κρυστάλλων.

Τα προαναφερθέντα (ανάλυση XRD και ισοθερμική προσρόφηση) επιβεβαιώνονται και από τα φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης στερεάς κατάστασης (Choudhury and Choudhury, 2012) των στερεών δημητριάς (Σχήμα 6.5.2 B). Τα δείγματα  $\text{CeO}_2^*$  παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα και απορροφούν σε χαμηλότερα μήκη κύματος καθώς είναι μικρότερα στο μέγεθος (Πίνακες 6.3.2.1 Vs 5.3.6.1).

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM των στερεών  $\text{CeO}_2$  και  $\text{CeO}_2^*$  από την πύρωση των ηλεκτροδίων TrX-100 στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 h (Σχήμα 6.5.3 A και B) διαπιστώνεται ότι τα σωματίδια του οξειδίου του Ce(IV) είναι μεγαλύτερα και ταυτόχρονα πιο πορώδη από εκείνα του Ce(III). Επίσης, όλα τα δείγματα απαρτίζονται από θραύσματα ακανόνιστων σχημάτων με πολλαπλές πακεταρισμένες λείες επιφάνειες και πολλές ρωγμές (layer-like morphology) (Ketzial and Nesaraj, 2011).



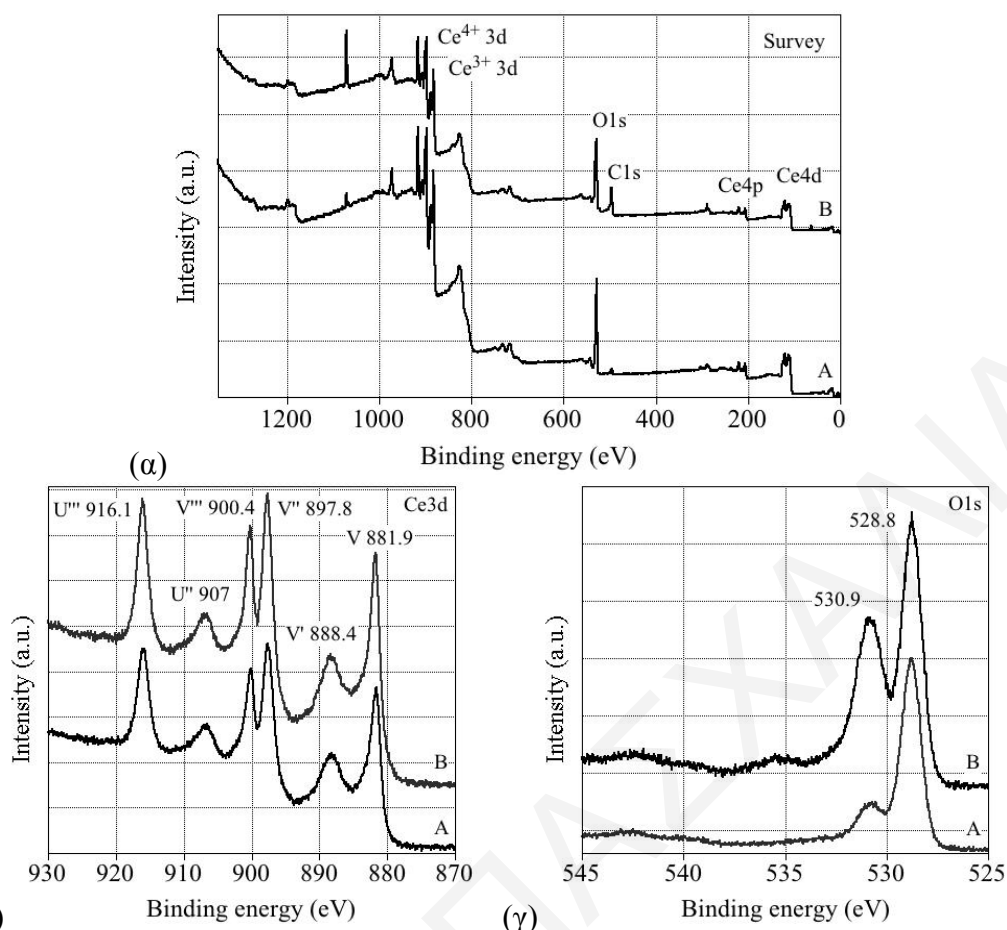
**Σχήμα 6.5.3:** Εικόνες SEM των στερεών  $\text{CeO}_2$  (A) &  $\text{CeO}_2^*$  (B) από την πύρωση των ηλεκτροδίων TrX-100 στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 h.

Όσο αυξάνει η θερμοκρασία πύρωσης τα στερεά  $\text{CeO}_2$  και  $\text{CeO}_2^*$  από το μεγαλύτερο τασιενεργό TrX-100 δίνουν ισόθερμους που τείνουν να μοιάσουν μάλλον σε ισόθερμο τύπου IV(a) με βρόχο υστέρησης τύπου H2(b) (Σχήματα 5.3.16 και 6.3.11) που παρουσιάζουν τα «καθαρά» μεσοπορώδη στερεά.

Το ενδιάμεσο μήκος της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας (TrX-114) ευνοεί τη βέλτιστη διείσδυση και αλληλεπίδραση των τασιενεργών ουρών με τα πρόδρομα είδη οδηγώντας στη βέλτιστη διαμόρφωση δικτύου ψευδομεσοπόρων μεγάλης εμβέλειας και στις δύο περιπτώσεις των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  και  $\text{CeO}_2^*$ . Ως εκ τούτου απαιτείται περισσότερος χρόνος για την καύση της μήτρας. Για αυτό στα θερμογραφήματα TGA η αντίστοιχη καμπύλη είναι μετατοπισμένη σε πιο ψηλές θερμοκρασίες και στα αντίστοιχα θερμογραφήματα DSC (Σχήματα 5.2.2 και 6.2.2) εμφανίζεται μεγαλύτερη κορυφή ενδόθερμης διεργασίας ( $\sim 30 \text{ J/g}$ ).

Τα υπέρυθρα φάσματα ATR - FTIR τόσο των πηκτωμάτων (Σχήματα 5.2.3 και 6.2.3, Πίνακες 5.2.3 και 6.2.3) όσο και των στερεών (Σχήματα 5.3.19 και 6.3.10, Πίνακες 5.3.7 και 6.3.5)  $\text{CeO}_2$  και  $\text{CeO}_2^*$  εμφανίζουν παρόμοιες κορυφές απορρόφησης υποδεικνύοντας την παρουσία διοξειδίου του δημητρίου.

Στα δείγματα οξειδίου του δημητρίου από το μεγαλύτερο τασιενεργό TrX-100 με χρήση της διαφορετικής πρόδρομης ένωσης στους  $400^\circ\text{C}$  λήφθηκαν μετρήσεις φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X (XPS) και Raman για την εξέταση της δομής  $\text{CeO}_2$ . Βασικά η οξειδωτική κατάσταση του  $\text{CeO}_2$  είναι σημαντική παράμετρος της δομής του. Το τετρασθενές Ce βρίσκεται στη μορφή του διοξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ), το οποίο χαρακτηρίζεται από κυβικό πλέγμα τύπου φθορίτη. Ενώ το τρισθενές Ce σχηματίζει το  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  με εξαγωνική δομή. Στο  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ένα ηλεκτρόνιο κάθε κατιόντος καταλαμβάνει τη ζώνη Ce 4f, η οποία είναι άδεια στο  $\text{CeO}_2$  (Verma et al., 2015). Στο Σχήμα 6.5.4α προβάλλονται τα φάσματα XPS επισκόπησης για τα δύο υπό μελέτη δείγματα, τα οποία χαρακτηρίζονται από παρόμοιες κορυφές ατόμων άνθρακα, οξυγόνου και δημητρίου. Συγκεκριμένα στο φάσμα XPS που αντιστοιχεί στο στερεό B από την τρισθενή πρόδρομη ένωση η κορυφή του άνθρακα είναι υψηλότερης έντασης κάτι που δείχνει την παγίδευση περισσότερων οργανικών καταλοίπων στους πόρους του συγκεκριμένου δείγματος, όπως συζητήθηκε στο Κεφάλαιο 6.3 και που συμφωνεί με τα αντίστοιχα αποτελέσματα TGA, DSC και πορώδους.



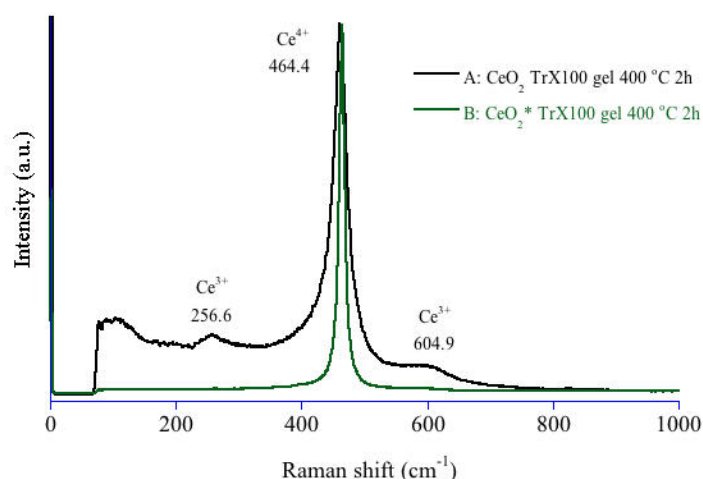
**Σχήμα 6.5.4:** Φάσματα XPS (α) επισκόπησης (β) Ce 3d και (γ) O 1s για τα δείγματα οξειδίου του δημητρίου από το μεγαλύτερο τασιενεργό TrX-100 με χρήση της διαφορετικής πρόδρομης ένωσης A:  $Ce(O'Pr)_4$  και B:  $Ce(O'Pr)_3$  στους  $400^\circ C$  για 2 ώρες.

Στο φάσμα XPS του βασικού επιπέδου Ce 3d του Σχήματος 6.5.4β οι κορυφές ταυτίζονται με τις διάφορες ενεργειακές καταστάσεις της δημητρίας. Συγκεκριμένα, τα σύμβολα V, V', V'' και V''' αποδίδονται στις κορυφές των ενεργειακών καταστάσεων Ce  $3d_{5/2}$  του  $Ce^{4+}$  και τα σύμβολα U, U', U'' και U''' στις κορυφές του Ce  $3d_{3/2}$ . Οι κορυφές ενέργειας δέσμευσης στα 885.01 και 902.4 eV αποδίδονται στο κατιόν  $Ce^{3+}$  (χαρακτηριστικές κορυφές του  $Ce_2O_3$ ) στην επιφάνεια του δείγματος (Óvári et al., 2013). Όμως στα φάσματα του Σχήματος 6.5.4β εμφανίζεται μόνο η κορυφή στα 881.9 eV, που σημαίνει ότι η παρουσία του τρισθενούς Ce είναι περιορισμένη. Επιπρόσθετα, η παρουσία των κατιόντων  $Ce^{3+}$  επιβεβαιώνεται και από την εμφάνιση των κορυφών στα 897.8 και 907 eV που οφείλονται στην οξειδωτική κατάσταση  $Ce^{3+}$  (Σχήμα 6.5.4β). Στην περίπτωση της οξειδωτικής κατάστασης  $Ce^{4+}$  εμφανίζονται και οι τρεις αντίστοιχες κορυφές στα 916.1, 900.4 και 888.4 eV και είναι υψηλότερης έντασης, γεγονός που σημαίνει ότι το κατιόν  $Ce^{4+}$  στα δείγματα είναι το κυρίαρχο, άρα τα υπό μελέτη υλικά είναι βασικά  $CeO_2$ .

Στο Σχήμα 6.5.4γ η κορυφή ενέργειας δέσμευσης στα 528.8 eV (O 1s) σχετίζεται με τις κενές θέσεις ανιόντων οξυγόνου εντός του κρυσταλλικού πλέγματος. Ενώ η κορυφή στα 530.9 eV συνδέεται με τα προσροφημένα νερά στην επιφάνεια των στερεών (Janoš et al., 2017). Παρατηρείται, ότι στο δείγμα Β με τη χρήση της τρισθενούς πρόδρομης ένωσης η κορυφή στα 530.9 eV είναι μεγαλύτερης έντασης. Αυτό συμφωνεί με τα αντίστοιχα αποτελέσματα XRD που υποδεικνύουν μικρότερο σωματιδιακό μέγεθος με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και συνεπώς περισσότερα προσροφημένα μόρια νερού.

Η ζώνη Raman στους  $464.4 \text{ cm}^{-1}$  (Σχήμα 6.5.5) αποδίδεται στον τριπλά εκφυλισμένο τρόπο δόνησης  $F_{2g}$  του δεσμού Ce-O στην κυβική φάση του  $\text{CeO}_2$  (Verma et al., 2015). Αυτή η ζώνη μετατοπίζεται ελαφρώς σε χαμηλότερους κυματάριθμους (κόκκινη μετατόπιση), διευρύνεται, γίνεται ασύμμετρη και μειώνεται η ένταση της εξαιτίας της παρουσίας κενών θέσεων ανιόντων οξυγόνου και της μεταβολής των διατομικών δυνάμεων (Wu et al., 2010) στην περίπτωση του δείγματος Α από την τετρασθενή πρόδρομη ουσία (ύπαρξη μικτών φάσεων στη δομή). Επίσης, στο φάσμα Raman του δείγματος Α από τη χρήση του  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  εμφανίζονται δύο ασθενείς δεύτερης τάξης κορυφές στους  $256.6$  και  $604.9 \text{ cm}^{-1}$ . Η πρώτη κορυφή αποδίδεται στον εγκάρσιο τρόπο δόνησης και η τελευταία στο μη εκφυλισμένο διαμήκη τρόπο δόνησης, λόγω της παρουσίας ατελειών στην κρυσταλλική δομή του στερεού, που προκύπτουν από το σχηματισμό κενών θέσεων ανιόντων οξυγόνου (Avisar and Livneh, 2016).

Η κόκκινη μετατόπιση, η διεύρυνση και η μείωση της έντασης της κορυφής στους  $464.4 \text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}$ ) είναι αποτέλεσμα του κβαντικού περιορισμού, των ατελειών και των παραμορφώσεων στο κρυσταλλικό πλέγμα των νανο-σωματιδίων δημήτριας. Στην περίπτωση της καθαρής κυβικής δομής της δημήτριας, η σκέδαση Raman πρώτης τάξης των κβάντων υπακούει στον κανόνα επιλογής  $k=0$  με την ακόλουθη συμβολή των κβάντων από το κέντρο της ζώνης brillouin. Για αυτό το λόγο λαμβάνεται συμμετρική κορυφή στα αμιγή στερεά  $\text{CeO}_2$  (Aškrabić et al., 2013).



**Σχήμα 6.5.5:** Φάσματα Raman για τα στερεά οξειδίου του δημητρίου από το μεγαλύτερο τασιενεργό TrX-100 με χρήση της διαφορετικής πρόδρομης ένωσης A:  $Ce(O^iPr)_4$  και B:  $Ce(O^iPr)_3$  στους 400 °C για 2 h.

Αντιθέτως, η απόκλιση από τον κανόνα επιλογής  $k=0$  είναι εφικτή μόνο στα αμιγή στερεά  $CeO_2$  εξαιτίας του μικρού σωματιδιακού μεγέθους και του μεγάλου κβαντικού περιορισμού. Επομένως, λόγω αυτής της απόκλισης από τον κανόνα, το φάσμα είναι αποτέλεσμα μίας συνεισφοράς από ολόκληρη τη ζώνη Brillouin με τη δημιουργία ασύμμετρης και διευρυμένης κορυφής Raman συντελώντας στην κόκκινη μετατόπισή της (Verma et al., 2015).

Τα προαναφερθέντα πειραματικά αποτελέσματα Raman για τα δύο υπό μελέτη δείγματα με τη χρήση τετρασθενούς και τρισθενούς πρόδρομης ένωσης συμφωνούν με τις μελέτες του Liu και των συνεργατών του (Liu et al., 2011). Συγκεκριμένα, οι επιστήμονες κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα νανο-σωματίδια  $CeO_2$  από το άλας  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  σε σύγκριση με τις νανο-ράβδους  $CeO_2$  από το  $Ce(NO_3)_3$  παρουσιάζουν μεγαλύτερη παραμόρφωση στο κρυσταλλικό τους πλέγμα, με την ακόλουθη μεγαλύτερη δραστηριότητα για αναγωγή NO. Το προαναφερθέν οι ερευνητές το αποδίδουν σε κβαντικά φαινόμενα σωματιδιακού νανο-μεγέθους που βελτιώνουν την ενδογενή αναγωγικότητα των επιφανειακών οξυγόνων και διευκολύνουν σε μεγάλο βαθμό το σχηματισμό κενών θέσεων ανιόντων οξυγόνου (Liu et al., 2011).

### 6.6 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων $CeO_2$ και $CeO_2^*$ με βιβλιογραφικά δεδομένα

Τα πειραματικά αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας BET και κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους των υπό μελέτη δειγμάτων  $CeO_2$  και  $CeO_2^*$  από τις δύο πρόδρομες ενώσεις  $Ce(O^iPr)_4$  και  $Ce(O^iPr)_3$ , αντίστοιχα, συγκρίνονται με βιβλιογραφικά δεδομένα όπως αυτά συνοψίζονται στον Πίνακα 6.6.1.

**Πίνακας 6.6.1:** Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων ειδικής επιφάνειας BET και κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους των υπό μελέτη δειγμάτων  $CeO_2$  και  $CeO_2^*$  από τις δύο πρόδρομες ενώσεις  $Ce(O^iPr)_4$  και  $Ce(O^iPr)_3$ , αντίστοιχα με βιβλιογραφικά δεδομένα.

Method	Temperature condition (°C)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Particle size (nm)	References
$CeO_2$ TrX-100 gel ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> )	400	136.3	6.89	-
$CeO_2$ TrX-114 gel	400	136.1	6.45	-
$CeO_2$ TrX-45 gel	400	131.1	6.92	-
$CeO_2^*$ TrX-100 gel cyc (Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	400	169.3	4.92	-
$CeO_2^*$ TrX-100 gel	400	94.8	4.75	-
$CeO_2^*$ TrX-114 gel	400	81	5.14	-
$CeO_2^*$ TrX-45 gel	400	64.4	7.13	-
PE/B-b-PEO/cyclohexane/aqueous phase pH 10.7/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O/ ultrasonication bath	400	158	5	Nabih et al., 2011
CTAB/cyclohexane/aqueous phase pH 10.7/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O/ ultrasonication bath	400	164	5	Nabih et al., 2011
Pluronic P123/cyclohexane/ aqueous phase pH 10.7 /Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O/ ultrasonication bath	400	186	5	Nabih et al., 2011
Pluronic PE 6800/cyclohexane/ aqueous phase pH 10.7 /Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O/ ultrasonication bath	400	188	6	Nabih et al., 2011
Ce <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Triton X-100/cyclohexane/n-hexacohol/ Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> hydrous solution/NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> hydrous solution/ nanofibers	400	54.4	3-9	Gu et al., 2007
Ce <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Triton X-100/cyclohexane/n-hexacohol/ Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> hydrous solution/NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> hydrous solution/ nanobelts	400	114.9	3-5	Gu et al., 2007
ME/Toluene/DDABr/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O/ pentanol	400	101.8	4.3	Nagy and Dékány, 2009
ME/Toluene/CTABr/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O/ pentanol	400	112.5	5.9	Nagy and Dékány, 2009
ME/Toluene/OTABr/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O/ pentanol	400	126.7	3.78	Nagy and Dékány, 2009
Double RM: HTAB/n-octane/butanol/ Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O/NaOH	400	127	~ 15	Hadi and Yaacob, 2007
Double RM: heptane/AOT/aqueous cerium(III) nitrate solution/ammonia solution	400	118	9	Bumajdad et al., 2004

Με τη χρήση μεταβαλλόμενου μεγέθους επιφανειοδραστικών μορίων της ίδιας οικογένειας αντίστροφων μικυλίων καθίσταται εφικτή η διαδοχική ρύθμιση και η ενίσχυση του πορώδους



και του σωματιδιακού μεγέθους των παραχθέντων στερεών δημήτριας. Μάλιστα, η χρήση ηλεκτρικώς ουδέτερων τασιενεργών δίνει υλικά με καλύτερα χαρακτηριστικά πορώδους και υφής από εκείνα που προκύπτουν από αντίστροφα μικύλια ηλεκτρικά φορτισμένων αμφιφίλων (κατιονικά και ανιονικά). Η διαπίστωση ότι η χρήση της τετρασθενούς πρόδρομης ένωσης του Ce δίνει στερεά με καλύτερα επιφανειακά, δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά συμφωνεί με τις περισσότερες βιβλιογραφικές παραπομπές του Πίνακα 6.6.1 (Gu et al., 2007; Nagy and Dékány, 2009; Hadi and Yaacob, 2007; Bumajdad et al., 2004). Όμως αυτή η παρατήρηση είναι σχετική διότι συμβάλλουν δύο παράγοντες για την επιτυχή/επιθυμητή σύνθεση των υλικών CeO<sub>2</sub>, που είναι τόσο η χρήση της ιδανικής πρόδρομης ένωσης όσο και η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης με την επιλογή των κατάλληλων αντιδρώντων σε σωστές αναλογίες (Nabih et al., 2011). Ας σημειωθεί ότι, όπως έδειξε και η βιβλιογραφική ανασκόπηση (Κεφάλαιο 2), υπάρχουν ελάχιστες δημοσιεύσεις με χρήση της πρόδρομης ένωσης (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> σε αντίστροφα μικύλια και δεν υπάρχει καμία μελέτη με χρήση των πρόδρομων ενώσεων αλκοξειδίων του δημητρίου σε συστήματα αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου μεγέθους Triton X.

### 6.7 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> και CeO<sub>2</sub><sup>\*</sup>

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν τα οξείδια TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> και CeO<sub>2</sub><sup>\*</sup> από την χρήση των αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου μεγέθους Triton X-100 > 114 > 45 με τις πρόδρομες ενώσεις αλκοξειδίων των μετάλλων Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>, Ce(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> και Ce(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>, αντίστοιχα. Από τη σύγκριση των χαρακτηριστικών τους γενικά φαίνεται ότι με αύξουσα σειρά του μεγέθους του επιφανειοδραστικού μορίου Triton X η διάμετρος των αντίστροφων μικυλίων μεγαλώνει. Όμως το κρυσταλλικό μέγεθος των σωματιδίων στο εσωτερικό των σταγονιδίων των αντίστροφων μικυλίων στα πηκτώματα αυξάνεται στην περίπτωση του CeO<sub>2</sub> από τετρασθενή πρόδρομη ένωση, ενώ μειώνεται στα TiO<sub>2</sub> και CeO<sub>2</sub><sup>\*</sup> από τρισθενή πρόδρομη ουσία (Πίνακες 4.1.1, 5.2.1 και 6.2.1). Η καύση της οργανικής μήτρας πραγματοποιείται στους 300 °C για τα πηκτώματα CeO<sub>2</sub> ενώ στα πηκτώματα TiO<sub>2</sub> και CeO<sub>2</sub><sup>\*</sup> η ολοκλήρωση της διαδικασίας επιτυγχάνεται στους 400 °C (Σχήματα 4.1.4, 5.2.2 και 6.2.2).

Η απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων στους 400 °C για 2 ώρες δίνει στερεά TiO<sub>2</sub> με ισόθερμο τύπου IV(a) με βρόχο υστέρησης H2(b), στερεά CeO<sub>2</sub> που παρουσιάζουν ισόθερμο τύπου II με βρόχο υστέρησης H3 και στερεά CeO<sub>2</sub><sup>\*</sup> που χαρακτηρίζονται από ισόθερμους οριακά τύπου II με βρόχο υστέρησης H3 που τείνουν να μοιάσουν στην ισόθερμο τύπου IV(a)



με βρόχο υστέρησης H2(b) (Σχήματα 4.2.1, 5.3.11 και 6.3.1). Τα υλικά που παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια είναι της δημήτριας από  $Ce(O^iPr)_4$  μετά ακολουθούν εκείνα της τιτάνιας και τέλος της δημήτριας από  $Ce(O^iPr)_3$ . Στην περίπτωση των σωματιδίων  $CeO_2^*$  με μείωση του μήκους της πολικής τασιενεργής αλυσίδας Triton X μειώνεται η ειδική επιφάνεια και αυξάνεται το κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος. Ενώ τα δείγματα  $CeO_2$  και  $TiO_2$  από το ενδιάμεσο αμφίφιλο Triton X-114 συνίστανται από το μικρότερο κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος. Επίσης, παρατηρείται ότι με μεταβολή του μεγέθους Triton X ρυθμίζονται με ανάλογο τρόπο το πορώδες και τα χαρακτηριστικά υψής των δειγμάτων εκτός από τα σωματίδια τιτάνιας από το ενδιάμεσο τασιενεργό TrX-114 που παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από εκείνα του μεγαλύτερου TrX-100 και μικρότερου TrX-45 (Πίνακες 4.2.4, 5.3.6 και 6.3.2).

Σε όλα τα υπό μελέτη δείγματα  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  &  $CeO_2^*$  η εκχύλιση των πηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο δίνει στερεά με βελτιωμένα επιφανειακά χαρακτηριστικά και με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (Πίνακες 4.2.10, 5.3.9 και 6.3.8) (Matějová et al., 2013).

Όσον αφορά τον προτεινόμενο μηχανισμό αλληλεπίδρασης των υδρόφιλων επιφανειοδραστικών ουρών Triton X με τα πρόδρομα ανόργανα oligομερή και στις τρεις περιπτώσεις των δειγμάτων  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  &  $CeO_2^*$  παρατηρείται ότι το ενδιάμεσο μήκος της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας (TrX-114) ευνοεί τη βέλτιστη διείσδυση και αλληλεπίδραση των τασιενεργών ουρών με τα πρόδρομα είδη οδηγώντας στη βέλτιστη διαμόρφωση δικτύου μεσοπόρων μεγάλης εμβέλειας. Γενικά οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολικών τασιενεργών αλυσίδων Triton X και των ανόργανων ειδών είναι πιο ισχυρές στις περιπτώσεις των πηκτωμάτων της τιτάνιας και της δημήτριας από τρισθενή πρόδρομη ένωση (Κεφάλαια 4.3, 5.4 και 6.4).

Οι διαφορές στα στερεά οφείλονται στη διαφορετική ακτίνα Pauling των κατιόντων  $Ti(IV)$  = 75.5 pm,  $Ce(IV)$  = 111 pm και  $Ce(III)$  = 128.3 pm (Haffad et al., 2001). Συγκεκριμένα, με αύξηση της ακτίνας του κατιόντος αυξάνεται η δραστηριότητα της αντίστοιχης ένωσης:  $Ti(O^iPr)_4 < Ce(O^iPr)_4 < Ce(O^iPr)_3$ . Στις περιπτώσεις των πηκτωμάτων τιτάνιας και δημήτριας από τρισθενή πρόδρομη ένωση οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολικών επιφανειοδραστικών αλυσίδων Triton X και ανόργανων ειδών είναι πιο ισχυρές διότι αφενός το άτομο  $Ti(IV)$  έχει μικρή ιοντική ακτίνα, οπότε μειώνονται οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις και αφετέρου το  $Ce(III)$  λόγω της μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας έχει μεγαλύτερη πολωσιμότητα και επομένως το πρόδρομο άλας  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  από το οποίο προέκυψε το  $Ce(O^iPr)_3$  χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια όπως έχει αναλυθεί στο Κεφάλαιο 6.5.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ U(VI) ΣΕ ΤΙΤΑΝΙΑ ΚΑΙ ΔΗΜΗΤΡΙΑ****7.0 Εισαγωγή**

Μελέτες προσρόφησης ουρανίου και άλλων ακτινίδων σε οξείδια μετάλλων ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ) και σε επιφάνειες ορυκτών είναι θεμελιώδους σημασίας για την ανάπτυξη τεχνολογιών απορρύπανσης, με σκοπό την απομάκρυνση και ανάκτηση πολύτιμων στοιχείων από βιομηχανικά υδατικά απόβλητα και για την κατανόηση της συμπεριφοράς και της κινητικότητας (ραδιο)τοξικών στοιχείων στο περιβάλλον (Geckeis et al., 2013; Špendlíková et al., 2017; Kuncham et al., 2017).

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται συστηματική διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων επιφανειακών παραμέτρων (π.χ. ειδική επιφάνεια/ειδικός όγκος πόρων) και χαρακτηριστικών υφής (σωματιδιακό μέγεθος/εξωτερική επιφάνεια) στην προσρόφηση U(VI) σε επιλεγμένα δείγματα  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2$ . Δείγματα τιτάνιας και δημήτριας μεταβαλλόμενης ειδικής επιφάνειας έχουν παρασκευαστεί (Κεφάλαιο 3) και οι επιφανειακές τους ιδιότητες συσχετίζονται με τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα τους σε U(VI).

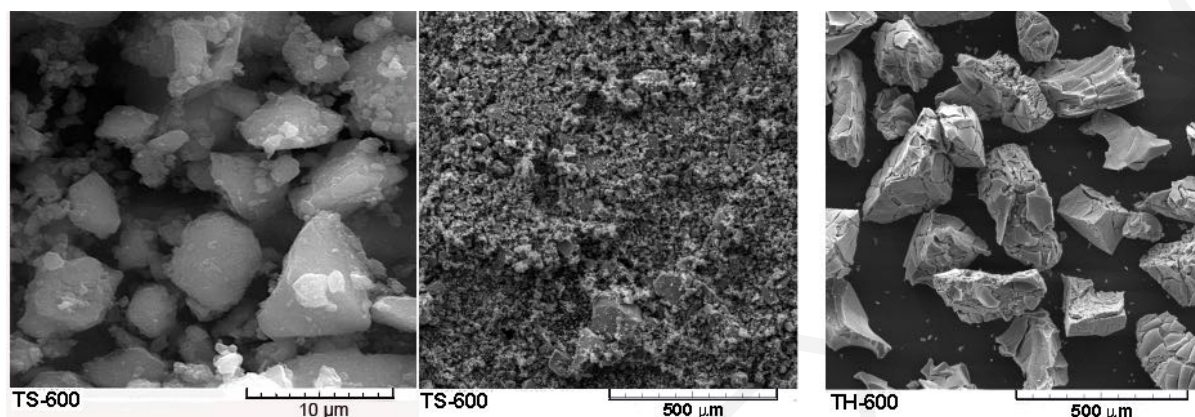
**7.1 Επίδραση των χαρακτηριστικών υφής στην προσρόφηση U(VI) από  $\text{TiO}_2$** 

Τα δείγματα  $\text{TiO}_2$  που διερευνώνται στην παρούσα μελέτη χωρίζονται σε δύο διαφορετικές ομάδες βάσει του κρυσταλλικού σωματιδιακού μεγέθους, το οποίο βασικά εξαρτάται από τη μέθοδο παρασκευής. Σύμφωνα με τις εικόνες SEM (Σχήμα 7.1.1) η χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X οδηγεί σε στερεά  $\text{TiO}_2$  με μεγάλο σωματιδιακό μέγεθος και διάσταση σωματιδίου πέραν των 100  $\mu\text{m}$  (TH), ενώ η διαλυτοθερμική μέθοδος παράγει μικρού μεγέθους σωματίδια με διαστάσεις γενικά κάτω των 20  $\mu\text{m}$  (TS).

Είναι προφανές ότι τα δείγματα TS παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη σωματιδιακή εξωτερική επιφάνεια από τα δείγματα TH, που αναμένεται να επηρεάσει τη συμπεριφορά τους στην προσρόφηση U(VI) (Geckeis et al., 2013). Επιπρόσθετα, για την εκτίμηση του ρόλου της νανο-πορώδους επιφάνειας των στερεών  $\text{TiO}_2$  στην προσρόφηση U(VI), λήφθηκαν ισόθερμοι προσρόφησης  $\text{N}_2$  των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  και αξιολογήθηκαν η ειδική επιφάνεια BET καθώς επίσης ο αντίστοιχος ειδικός όγκος και η μέση διάμετρος πόρων (Špendlíková et al., 2017).

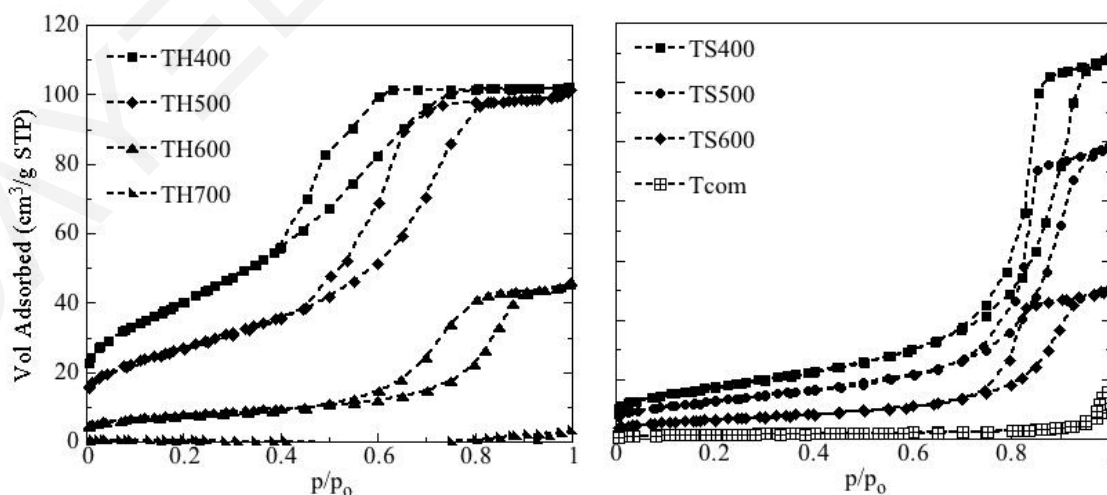
Το Σχήμα 7.1.2 παρουσιάζει τις ισόθερμους προσρόφησης  $\text{N}_2$  των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν με τη χρήση των αντίστροφων μικυλίων Triton X (TH) και τη διαλυτοθερμική (TS) μέθοδο και πυρώθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Για σκοπούς

σύγκρισης, το Σχήμα 7.1.2 συμπεριλαμβάνει επίσης και την ισόθερμο προσρόφησης του εμπορικά διαθέσιμου δείγματος  $\text{TiO}_2$ . Όλες οι ισόθερμοι είναι τύπου IV(a) βάσει της ταξινόμησης IUPAC (Theocharis, 1993), το σχήμα του βρόχου υστέρησης τύπου H2(b) δείχνει την παρουσία πόρων σχήματος μελανοδοχείου και πιο περίπλοκων δομών πόρων, στις οποίες οι επιδράσεις του δικτύου πόρων είναι σημαντικές (Theocharis, 1993; Thommes et al., 2015).



**Σχήμα 7.1.1:** Εικόνες SEM των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  από τη διαλυτοθερμική μέθοδο (TS600) και τη χρήση αντίστροφων μυκκλίων Triton X (TH600) πυρωμένων στους  $600^\circ\text{C}$ .

Επίσης, ο βρόχος υστέρησης της ισόθερμου προσ/εκρόφησης  $\text{N}_2$  που αντιστοιχεί στα δείγματα  $\text{TiO}_2$  από τη διαλυτοθερμική μέθοδο είναι σημαντικά στενότερος από το βρόχο υστέρησης των δειγμάτων με τη χρήση αντίστροφων μυκκλίων. Το γεγονός ότι αυτά τα στερεά παρουσιάζουν μικρότερη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων αποδίδεται στον τρόπο συσσωμάτωσης των πρωτοταγών σωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , που είναι σχετικά μεγάλα (Theocharis, 1993).



**Σχήμα 7.1.2:** Ισόθερμοι προσρόφησης  $\text{N}_2$  των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  από τη χρήση αντίστροφων μυκκλίων Triton X (TH) και τη διαλυτοθερμική μέθοδο (TS) πυρωμένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες και του εμπορικά διαθέσιμου δείγματος  $\text{TiO}_2$ .

Επιπλέον, το μικρό πλατό κοντά στην πίεση συμπίκνωσης ( $p_0$ ) δείχνει ότι οι δυνάμεις συνοχής ανάμεσα στα συσσωματώματα είναι ασθενείς. Αντιθέτως, οι ισόθερμοι των δειγμάτων από τα αντίστροφα μικύλια παρουσιάζουν εκτεταμένο πλατό στην πίεση κορεσμού ( $p_0$ ), επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη ισχυρών δυνάμεων συνοχής ανάμεσα στα πρωτοταγή σωματίδια που σχηματίζουν τους μεσοπόρους (Theocharis, 1993). Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας BET, ειδικού όγκου και μέσης διαμέτρου πόρων συνοψίζονται στον Πίνακα 7.1.1.

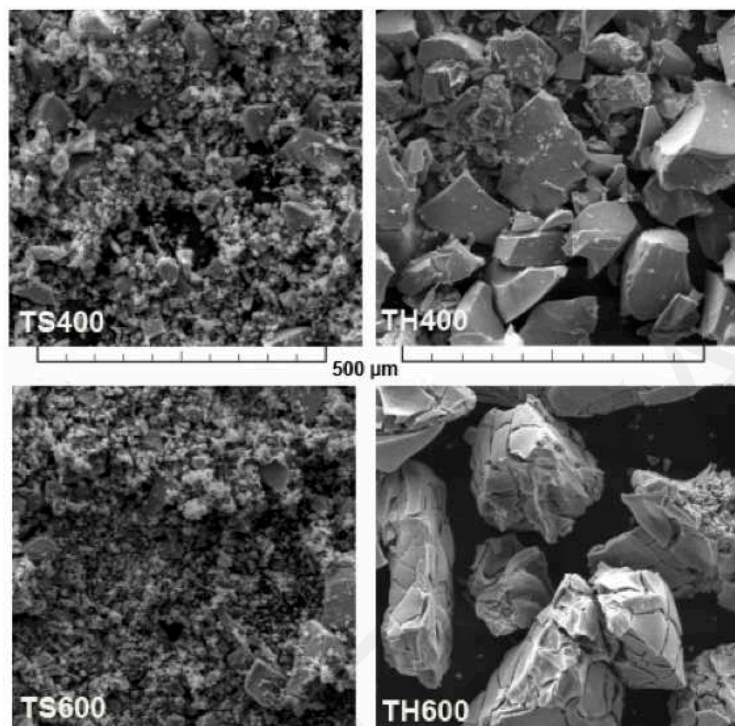
**Πίνακας 7.1.1:** Δεδομένα ειδικής επιφάνειας, ειδικού όγκου και μέσης διαμέτρου πόρων των δειγμάτων  $TiO_2$  από τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X (TH) και τη διαλυτοθερμική μέθοδο (TS) πυρωμένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους κατεργασίας και του εμπορικά διαθέσιμου δείγματος  $TiO_2$ .

TiO <sub>2</sub> sample	BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore Volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore Diameter (nm)
TH400	199.3	0.201	3.1
TH400*	109.7	0.105	3.5
TH400**	52.1	0.074	3.9
TH500	23.6	0.022	3.2
TH600	4.6	0.006	3.0
TH700	0.2	0.000	0.0
TS400	121.1	0.390	10.0
TS500	87.9	0.302	10.5
TS600	45.3	0.154	10.0
T <sub>com</sub>	10.9	0.040	25.0

Σύμφωνα με τις ισόθερμους του Σχήματος 7.1.2 και τα δεδομένα του Πίνακα 7.1.1 η μέθοδος παρασκευής, που καθορίζει ισχυρά το σωματιδιακό μέγεθος, έχει μικρότερη επίδραση στον ειδικό όγκο μεσοπόρων. Η ειδική επιφάνεια BET και ο όγκος πόρων επηρεάζονται πολύ από τη θερμική κατεργασία και αυτό οφείλεται στην κατάρρευση της νανο-πορώδους δομής κατά τη διάρκεια της συμπίκνωσης των επιφανειακών υδροξυλομάδων, που ταυτόχρονα συντελεί στην κρυσταλλική ανάπτυξη των υλικών (Marszewski and Jaroniec, 2013). Αυτό το φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί στα δείγματα που πυρώθηκαν στους 700 °C και στο εμπορικά διαθέσιμο  $TiO_2$ . Ωστόσο, αυτή η διαδικασία είναι περισσότερο ή λιγότερο περιορισμένη στα σωματίδια και επηρεάζει μόνο οριακά την κατανομή μεγέθους σωματιδίων των στερεών  $TiO_2$  όπως δείχνει η ανάλυση SEM (Σχήμα 7.1.3). Από την άλλη πλευρά η μέση διάμετρος πόρων επηρεάζεται ελάχιστα από τη θερμική κατεργασία και καθορίζεται αποκλειστικά από τη μέθοδο παρασκευής.

Προκειμένου να εκτιμηθεί ο ρόλος των χαρακτηριστικών πορώδους και υφής των στερεών  $TiO_2$  στην αποτελεσματικότητα τους για προσρόφηση U(VI), πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης τύπου batch και τα αντίστοιχα δεδομένα παρουσιάζονται σε μορφή

διαγράμματος  $q$  συναρτήσει του  $C_e$  (Σχήμα 7.1.4), όπου  $q$  είναι η ποσότητα U(VI) που προσροφήθηκε στο στερεό ( $\text{g kg}^{-1}$ ) και  $C_e$  η συγκέντρωση του ουρανίου στο διάλυμα σε ισορροπία ( $[\text{U(VI)}]$  σε  $\text{mol l}^{-1}$ ).

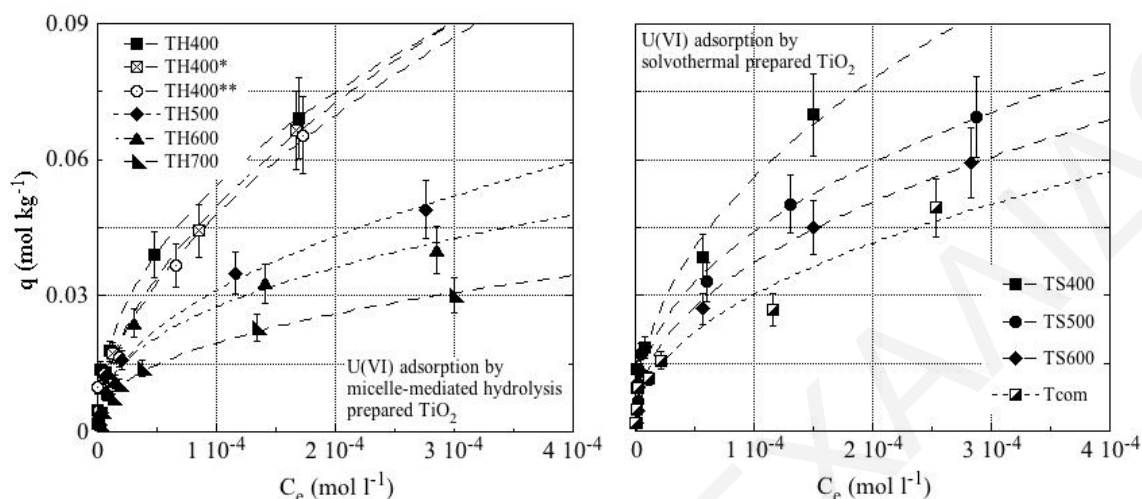


**Σχήμα 7.1.3:** Εικόνες SEM των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  από τη διαλυτοθερμική μέθοδο (TS400 και TS600) και τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X (TH400 και TH600) πυρωμένων στους  $400^\circ\text{C}$  και  $600^\circ\text{C}$ .

Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν με τα μοντέλα ισοθέρμων *Langmuir*, *Freundlich* και με το γραμμικό μοντέλο ( $K_d$ ) και τα αντίστοιχα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 7.1.2. Η ισόθερμος *Langmuir* βασίζεται στις υποθέσεις ότι η προσρόφηση περιορίζεται στη μονοστρωματική επικάλυψη της επιφάνειας και ότι όλα τα ενεργά κέντρα είναι παρόμοια μεταξύ τους και ανεξάρτητα από τα επιφανειακά κέντρα των γειτονικών τους θέσεων. Επιπρόσθετα, η μέγιστη προσροφητική ικανότητα  $q_{\text{max}}$  αναμένεται να συμπίπτει με το μέγιστο αριθμό επιφανειακών ενεργών κέντρων που είναι διαθέσιμα για προσρόφηση. Από την άλλη πλευρά, στο μοντέλο *Freundlich* θεωρείται ότι υπάρχει μεγάλη ετερογένεια στην επιφάνεια και οι αντίστοιχες σταθερές  $K_F$  και  $n$  είναι δείκτες της απόδοσης της προσρόφησης και της ευκολίας της διαδικασίας της προσρόφησης, αντίστοιχα (Reed and Matsumoto, 1993).

Μεταξύ των κλασικών μοντέλων ισοθερμικής προσρόφησης, το μοντέλο *Freundlich* ταιριάζει περισσότερο ( $R^2 > 0.97$ ) με τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύοντας την ύπαρξη διαφορετικών ενεργών κέντρων στην επιφάνεια και το σχηματισμό διαφορετικών συμπλόκων στην επιφάνεια  $\text{TiO}_2$ . Εκτός τούτου, η τιμή του εκθέτη είναι μεγαλύτερη της

μονάδας, θεωρώντας τη δημιουργία μίας κατανομής ενεργών επιφανειακών κέντρων και την εξασθένηση των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα κατιόντα U(VI) και τα άτομα οξυγόνου με την αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας.



**Σχήμα 7.1.4:** Πειραματικά δεδομένα (κουκκίδες) και προσαρμοσμένες ισόθερμοι προσρόφησης Freundlich (διακεκομμένες γραμμές) για την προσρόφηση ουρανίου από δείγματα  $TiO_2$  από τη χρήση μήτρας (TH) και τη διαλυτοθερμική μέθοδο (TS) πυρωμένα σε διαφορετικές θερμοκρασίες, καθώς επίσης και του εμπορικά διαθέσιμου δείγματος  $TiO_2$ . Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 10 ml υδατικών διαλυμάτων με 0.05 g  $TiO_2$ , για  $[U(VI)]_0$  ανάμεσα σε  $10^{-5}$  mol  $l^{-1}$  και  $5 \times 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$ , σε pH 3 και  $T = 23 \pm 2$  °C, 3 μέρες διάρκειας ισορροπίας.

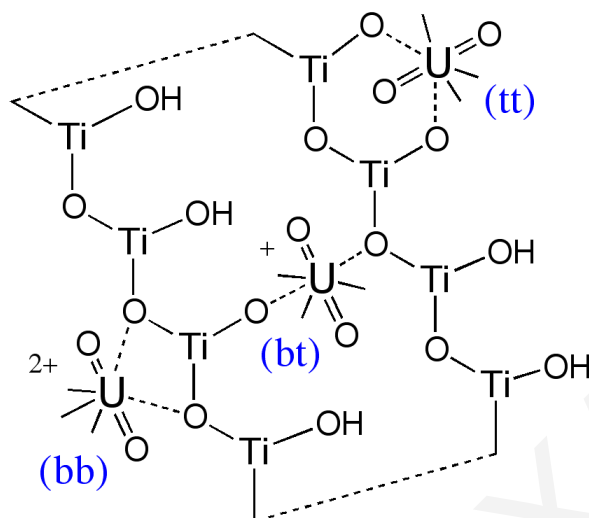
**Πίνακας 7.1.2:** Αποτελέσματα υπολογισμένων σταθερών για τα μοντέλα ισόθερμων Langmuir, Freundlich και  $K_d$ .

Adsorbent	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm			Linear isotherm	
	$q_{max}$ (mmol/g)	K (ml $g^{-1}$ )	$R^2$	n	$K_F$	$R^2$	$K_d$ (ml $g^{-1}$ )	$R^2$
TH400	0.085	22400	0.95	2.2	3.9	0.99	5900	0.93
TH400*	0.083	18100	0.97	1.8	7.5	0.99	3042	0.95
TH400**	0.100	10200	0.94	1.8	7.3	0.97	1650	0.93
TH500	0.054	22500	0.97	2.1	2.2	0.99	1338	0.97
TH600	0.044	28900	0.97	2.5	1.1	0.98	589	0.98
TH700	0.030	22400	0.97	2.5	0.8	0.99	455	0.98
TS400	0.090	18800	0.91	2.1	4.4	0.98	8600	0.98
TS500	0.086	12000	0.93	2.4	2.2	0.99	6615	0.95
TS600	0.075	11200	0.94	2.3	2.2	0.99	5545	0.93
$T_{com}$	0.057	13700	0.88	2.2	2.2	0.97	4418	0.98

Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με φασματοσκοπικές και θεωρητικές μελέτες που αναφέρονται το σχηματισμό διαφορετικών διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων των ιόντων U(VI) (π.χ. δημιουργία συμπλόκων μεταξύ δύο γεφυρωτικών ατόμων οξυγόνου (bb), δύο τερματικών ατόμων οξυγόνου (tt) ή ακόμη και ενός γεφυρωτικού και ενός τερματικού ατόμου οξυγόνου (bt)) (Geckeis et al., 2013; Tan et al., 2010; Den Auwer et al., 2003). Στο Σχήμα 7.1.5



απεικονίζονται σχηματικά οι πιθανές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις επιφανειακές υδροξυλομάδες  $\text{TiO}_2$  και τα κατιόντα ουρανιλίου.

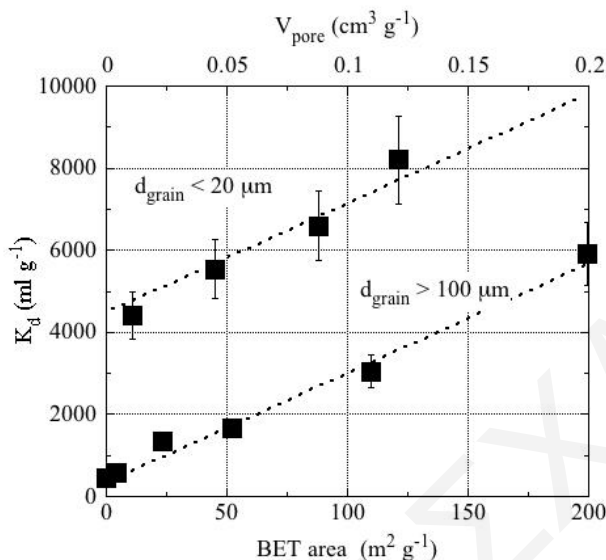


**Σχήμα 7.1.5:** Σχηματική απεικόνιση πιθανών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στις επιφανειακές υδροξυλομάδες  $\text{TiO}_2$  και τα κατιόντα ουρανιλίου.

Εξαιτίας του γεγονότος ότι ο αριθμός των πειραματικών σημείων σε υψηλές συγκεντρώσεις U(VI) είναι περιορισμένος, η αβεβαιότητα των παραμέτρων που λήφθηκαν από τα σύμπλοκα της προσαρμογής των μοντέλων *Langmuir* και *Freundlich* είναι σχετικά υψηλή. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις U(VI) δεν χρησιμοποιήθηκαν για την αποφυγή αντιδράσεων επιφανειακού πολυμερισμού και καταβύθισης (Hadjittofi and Pashalidis, 2015). Συνεπώς, έχει επιλεγεί η συσχέτιση των τιμών των συντελεστών γραμμικής κατανομής ( $K_d$  σε  $\text{mol kg}^{-1}$ ) με τις επιφανειακές παραμέτρους των στερεών για αξιολόγηση της προσροφητικής ικανότητας των υλικών  $\text{TiO}_2$  για U(VI). Οι τιμές  $K_d$  για τα διαφορετικά δείγματα  $\text{TiO}_2$  αντιστοιχούν στην κλίση της γραμμικής περιοχής των ισοθέμων προσρόφησης και συνοψίζονται στον Πίνακα 7.1.2. Αυτές οι τιμές δύναται να υπολογιστούν επίσης ως ο λόγος του ποσού του U(VI) στο στερεό ( $[\text{U(VI)}]_{\text{ads}}$  σε  $\text{mol kg}^{-1}$ ) ως προς το U(VI) που παραμένει στο διάλυμα σε ισορροπία ( $[\text{U(VI)}]_{\text{aq}}$  σε  $\text{mol l}^{-1}$ ),  $K_d = [\text{U(VI)}]_{\text{ads}}/[\text{U(VI)}]_{\text{aq}}$  (σε  $\text{ml g}^{-1}$ ). Οι τιμές  $K_d$  που προσδιορίστηκαν σε αυτή τη μελέτη είναι παρόμοιες με εκείνες της βιβλιογραφίας για στερεά  $\text{TiO}_2$  (Tan et al., 2010; Comarmond et al., 2011). Η συσχέτιση των τιμών μεταξύ του  $K_d$  και της αντίστοιχης ειδικής επιφάνειας BET και του ειδικού όγκου πόρων για τα διαφορετικά υπό μελέτη δείγματα  $\text{TiO}_2$  προβάλλεται γραφικά στο Σχήμα 7.1.6.

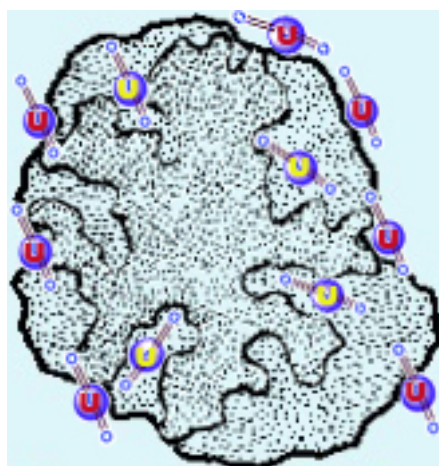
Σύμφωνα με το Σχήμα 7.1.6 υπάρχει γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στις τιμές  $K_d$  και ειδικής επιφάνειας BET/όγκου πόρων κάτι που δείχνει ότι οι μεσοπόροι των στερεών  $\text{TiO}_2$  παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση U(VI) και ότι τα ενεργά κέντρα (υδροξυλομάδες) στην

επιφάνεια τους δύναται να δεσμεύσουν αποτελεσματικά τα ιόντα U(VI) με το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας (Geckeis et al., 2013; Humelnicu et al., 2009; Kaneko et al., 1980; Veliscek-Carolan et al., 2013).



**Σχήμα 7.1.6:** Γράφημα συσχέτισης του συντελεστή κατανομής ( $K_d$ ) της προσρόφησης ουρανίου από  $TiO_2$ , της ειδικής επιφάνειας BET και του ειδικού όγκου πόρων για τα δείγματα  $TiO_2$  με διαφορετικά σωματιδιακά μεγέθη.

Παρομοίως, το σωματιδιακό μέγεθος καθορίζει πολύ ισχυρά την απόδοση προσρόφησης των στερεών  $TiO_2$  για U(VI). Εξάλλου, είναι σαφές ότι τα στερεά με μικρότερο σωματιδιακό μέγεθος προσροφούν σημαντικά μεγαλύτερα ποσά U(VI) και αυτό οφείλεται στην πολύ μεγαλύτερη εξωτερική ειδική επιφάνεια τους. Ο μηχανισμός δέσμευσης είναι παρόμοιος τόσο για την εξωτερική όσο και για την εσωτερική ειδική επιφάνεια BET (Σχήμα 7.1.7).

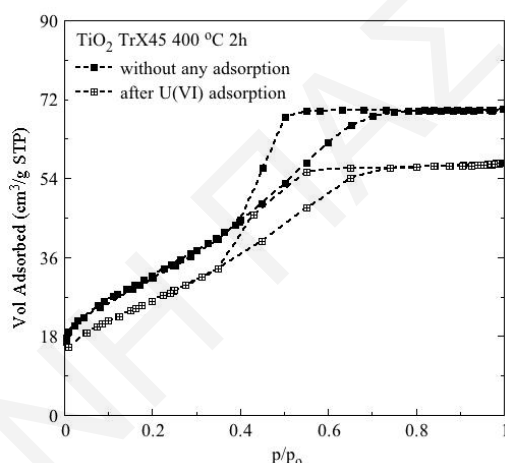


**Σχήμα 7.1.7:** Σχηματική απεικόνιση μηχανισμού δέσμευσης των κατιόντων ουρανιίου στην εξωτερική σωματιδιακή επιφάνεια και στην εσωτερική επιφάνεια.



Η δέσμευση U(VI) γίνεται μέσω του σχηματισμού συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας μεταξύ των επιφανειακών υδροξυλομάδων και των κατιόντων  $UO_2^{2+}$  (Geckeis et al., 2013; Tan et al., 2010; Comarmond et al., 2011; Den Auwer et al., 2003), τα οποία είναι τα κυρίαρχα είδη U(VI) σε pH 3 (Konstantinou and Pashalidis, 2004). Το ποσό των επιφανειακών υδροξυλομάδων είναι ανάλογο της επιφάνειας που είναι διαθέσιμη για τη δέσμευση των ιόντων U(VI) και ως εκ τούτου θερμική κατεργασία των δειγμάτων που οδηγεί στη σταδιακή κατάρρευση της εσωτερικής μεσοπορώδους επιφάνειας συντελεί ανεξαρτήτως του σωματιδιακού μεγέθους, σε σχεδόν παρόμοια μείωση της προσροφητικής ικανότητας.

Για την επιβεβαίωση της προσρόφησης κατιόντων ουρανιλίου στην εσωτερική ειδική επιφάνεια των σωματιδίων τιτάνιας, λήφθηκαν μετρήσεις ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου σε ένα από τα υπό μελέτη δείγματα  $TiO_2$  πριν και μετά την προσρόφηση U(VI) (Σχήμα 7.1.8).

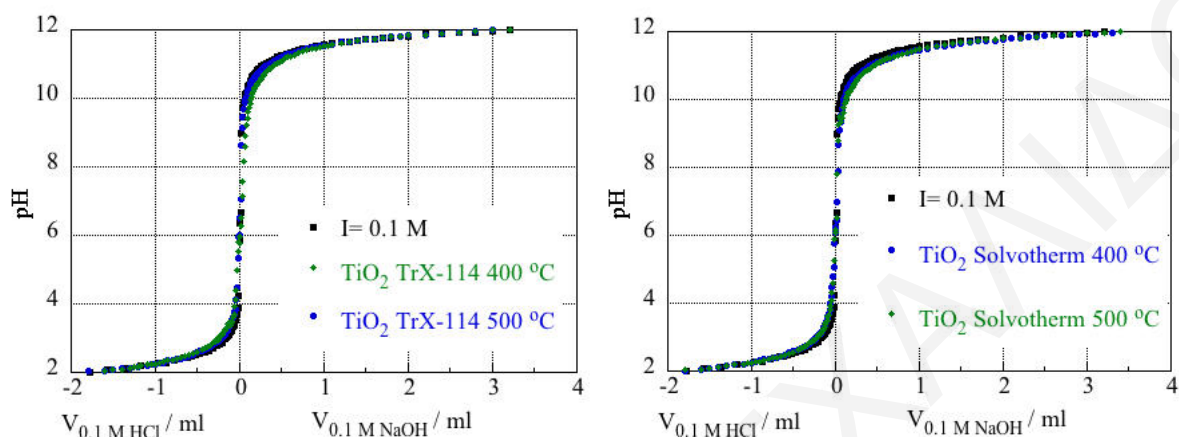


**Σχήμα 7.1.8:** Ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  του δείγματος  $TiO_2$  Triton X-45 στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h πριν και μετά την προσρόφηση ουρανιίου.

Στο δείγμα μετά την προσρόφηση ουρανιίου, μειώνεται η ειδική επιφάνεια από 109.7 σε 96.5  $m^2/g$  και ο ειδικός όγκος πόρων από 0.105 σε 0.1  $cm^3/g$ . Επίσης μειώνεται ο βρόχος υστέρησης της αντίστοιχης ισόθερμου, γεγονός που δείχνει ότι κατιόντα U(VI) δεσμεύονται αποτελεσματικά και από τις επιφανειακές υδροξυλομάδες στο εσωτερικό των πόρων των στερεών  $TiO_2$ .

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν τιτλοδοτήσεις οξέος/βάσεως στα υπό μελέτη δείγματα τιτάνιας με στόχο τη διερεύνηση και τον συσχετισμό του αριθμού των επιφανειακών υδροξυλομάδων, που είναι διαθέσιμες για συμπλοκοποίηση με τα κατιόντα ουρανιλίου, με τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα των δειγμάτων σε U(VI). Τα αποτελέσματα (Πίνακας 7.1.3) δείχνουν ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης υπάρχουν λιγότερες προς τιτλοδότηση

επιφανειακές υδροξυλομάδες. Ο αριθμός των υδροξυλομάδων προσδιορίζεται από το συνολικό όγκο προσθήκης οξέος και βάσεως μέχρι το σημείο τομής της καμπύλης του υπό μελέτη δείγματος με εκείνη του τυφλού διαλύματος (Konstantinou and Pashalidis, 2008; Szekeres and Tombácz, 2012) (Σχήμα 7.1.9).



**Σχήμα 7.1.9:** Καμπύλες τιτλοδότησης οξέος/βάσεως για τα δείγματα  $\text{TiO}_2$  με χρήση μήτρας Triton X-114 και από τη διαλυτοθερμική μέθοδο, στους 400 και 500 °C σε ιοντική ισχύ 0.1 M.

**Πίνακας 7.1.3:** Συνοπτικά αποτελέσματα τιτλοδότησης αιωρημάτων  $\text{TiO}_2$ , που παράχθηκαν με δύο διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης και πυρώθηκαν σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες.

TiO <sub>2</sub> - Triton X-114						
I =	0.01 M		0.1 M		0.5 M	
T (°C) =	400	500	400	500	400	500
$\Delta V_a$ (ml) =	-	-	0.6	0.4	0.6	0.2
$\Delta V_b$ (ml) =	-	-	1.4	0.6	2.6	0.2
$\Delta V_{tot}$ (ml) =	-	-	2.0	1.0	3.2	0.4
TiO <sub>2</sub> - Solvothermal						
$\Delta V_a$ (ml) =	-	-	1.0	1.0	1.1	1.1
$\Delta V_b$ (ml) =	-	-	2.7	2.7	2.6	2.6
$\Delta V_{tot}$ (ml) =	-	-	3.7	3.7	3.7	3.7

Στην περίπτωση του 0.01 M, οι μετρήσεις δεν παρουσιάζουν τόσο καλή συμφωνία με τις υπόλοιπες των μεγαλύτερων ιοντικών ισχύων και αυτό ίσως να οφείλεται στην αλλαγή της ιοντικής ισχύος στο διάλυμα κατά την προσθήκη του σχετικά πυκνού διαλύματος τιτλοδότη (Lützenkirchen et al., 2012). Η σημαντική αλλαγή στην ιοντική ισχύ έχει άμεση επίδραση στη μέτρηση της ενεργότητας των πρωτονίων με το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο υάλου.

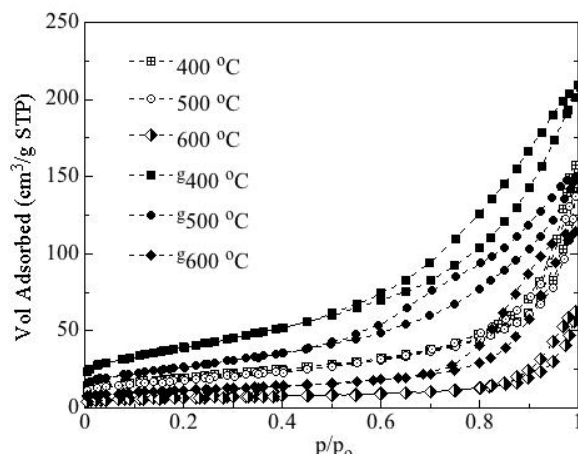
Τα δείγματα της διαλυτοθερμικής μεθόδου παρουσιάζουν μεγαλύτερο αριθμό διαθέσιμων επιφανειακών υδροξυλομάδων, γεγονός που οφείλεται στη σχετικά μικρή διάμετρο των

δευτεροταγών σωματιδίων που σχηματίζονται (Σχήματα 7.1.1 και 7.1.3). Το προαναφερθέν βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειράματα προσρόφησης ουρανίου, τα οποία επίσης δείχνουν ότι η ποσότητα του ουρανίου που προσροφάται από τα υπό μελέτη υλικά της διαλυτοθερμικής μεθόδου είναι σχεδόν διπλάσια (Σχήμα 7.1.6 και Πίνακας 7.1.2).

Επίσης, είναι προφανές ότι η διαφορά του αριθμού των επιφανειακών υδροξυλομάδων μεταξύ των υλικών της διαλυτοθερμικής τεχνικής στους 400 και 500 °C είναι μηδαμινή. Αυτό προφανώς οφείλεται στο γεγονός ότι η εξωτερική επιφάνεια στα στερεά της διαλυτοθερμικής μεθόδου καθορίζει τον αριθμό των επιφανειακών υδροξυλομάδων και συνεπώς την προσροφητική ικανότητα του υλικού, όπως αναλύθηκε προηγουμένως. Επίσης, στα στερεά από τη χρήση μήτρας, κατά την οποία σχηματίζονται σωματίδια με σχετικά μεγάλη διάμετρο (Σχήματα 7.1.1 και 7.1.3), η αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης οδηγεί στη μείωση του αριθμού των επιφανειακών υδροξυλομάδων. Διαπίστωση που σημαίνει ότι η εσωτερική ειδική επιφάνεια καθορίζει την προσροφητική ικανότητα του υλικού.

## 7.2 Επίδραση των επιφανειακών ιδιοτήτων των στερεών CeO<sub>2</sub> στην προσρόφηση U(VI)

Στο Σχήμα 7.2.1 προβάλλονται οι ισόθερμοι προσρόφησης N<sub>2</sub> των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> συντιθέμενων μέσω των αντίστροφων μικυλίων Triton X-100. Τα δείγματα που σημειώνονται με «g» προήλθαν από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων CeO<sub>2</sub> στις αντίστοιχες θερμοκρασίες, ενώ τα δείγματα χωρίς καμία ένδειξη προέκυψαν πρώτα από την πύρωση των πηκτωμάτων στους 300 °C για απομάκρυνση της οργανικής μήτρας και την επακόλουθη πύρωση για δύο ώρες στις σημειωμένες θερμοκρασίες. Όλες οι ισόθερμοι είναι τύπου II σύμφωνα με την ταξινόμηση IUPAC (Theocharis, 1993; Thommes et al., 2015) και ο βρόχος υστέρησης τύπου H3 δείχνει την παρουσία μεσοπόρων ή και κενών διαστημάτων σχήματος σχισμής ανάμεσα στα σωματίδια (Theocharis, 1993). Όμως, αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης οι ισόθερμοι τείνουν να μοιάσουν στην ισόθερμο τύπου IV(a) με βρόχο υστέρησης H2(b). Επιπρόσθετα, η πύρωση οδηγεί στη σταδιακή αύξηση του κρυσταλλικού μεγέθους και στη μείωση της ειδικής επιφάνειας εξαιτίας της επιφανειακής απο-υδροξυλίωσης, που συντελεί στην κρυσταλλική ανάπτυξη και σύντηξη των σωματιδίων. Η κατάρρευση των μεσοπορωδών δομών λόγω της συμπύκνωσης των επιφανειακών υδροξυλομάδων οδηγεί στην αύξηση της κρυσταλλικότητας και επιδρά ισχυρά στην ειδική επιφάνεια BET και στον ειδικό όγκο πόρων των υλικών (Marszewski and Jaroniec, 2013).



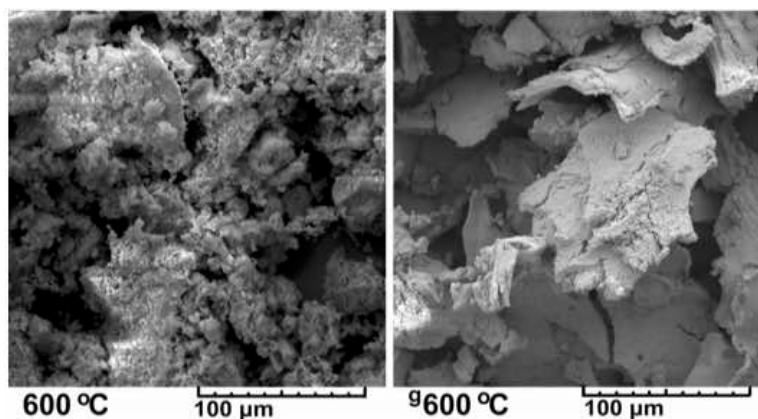
**Σχήμα 7.2.1:** Ισόθερμοι προσρόφησης  $N_2$  των δειγμάτων  $CeO_2$  από τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X-100. Τα δείγματα με τη σημείωση g προήλθαν από την απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων  $CeO_2$ , ενώ τα υπόλοιπα δείγματα πυρώθηκαν στις επιλεγμένες θερμοκρασίες κατόπιν προηγούμενης θερμικής κατεργασίας στους  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Η διαδικασία φαίνεται να παρεμποδίζεται από την ύπαρξη της οργανικής μήτρας κατά την απευθείας πύρωσης των πηκτωμάτων και ως εκ τούτου τα στερεά «g» παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από τα προ-κατεργασμένα δείγματα που έχουν πυρωθεί στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας BET, των αντίστοιχων ειδικού όγκου και μέσης διαμέτρου πόρων, της ειδικής συγκέντρωσης των επιφανειακών υδροξυλομάδων και του κρυσταλλικού μεγέθους (L) προσδιορισμένου από τις μετρήσεις XRD συνοψίζονται στον Πίνακα 7.2.1.

**Πίνακας 7.2.1:** Δεδομένα ειδικής επιφάνειας, ειδικού όγκου, μέσης διαμέτρου πόρων, ειδικής συγκέντρωσης των επιφανειακών υδροξυλομάδων και κρυσταλλικού μεγέθους (L) των δειγμάτων  $CeO_2$  από την απευθείας (με τη σημείωση g) και σταδιακή πύρωση στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.

CeO <sub>2</sub> sample	BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore Volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore Diam. (nm)	n(-OH) (moles/g)	L <sub>XRD</sub> (nm)
<b>400</b>	69.1	0.229	13.2	3.0	9.8
<b>400<sup>g</sup></b>	136.3	0.317	7.6	5.0	6.9
<b>500</b>	63.8	0.202	11.7	3.1	10.3
<b>500<sup>g</sup></b>	92.8	0.23	7.4	3.8	8.5
<b>600</b>	23.3	0.089	20.4	2.0	19.3
<b>600<sup>g</sup></b>	40.3	0.175	13.3	2.3	14.7

Επίσης, η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης και της μεθόδου παρασκευής στις επιφανειακές ιδιότητες επιβεβαιώνονται και από τα δεδομένα των μετρήσεων XRD (L<sub>XRD</sub>, Πίνακας 7.2.1) και τις μελέτες μικροσκοπίας SEM (Σχήμα 7.2.2).

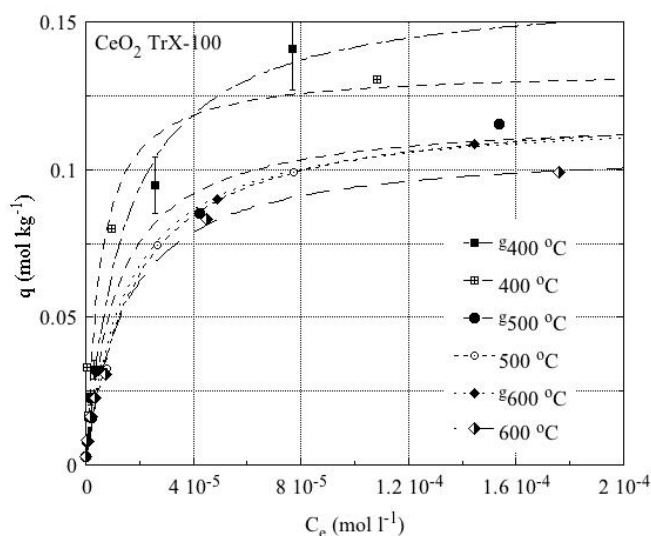


**Σχήμα 7.2.2:** Εικόνες SEM των δειγμάτων  $CeO_2$  από τη χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X-100 και πυρωμένων στους  $600\text{ }^\circ C$  κατόπιν θερμικής προ-κατεργασίας και απευθείας πύρωσης («g»).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα XRD το κρυσταλλικό μέγεθος αυξάνεται συντελώντας στη μείωση της ειδικής επιφάνειας και του αριθμού των επιφανειακών υδροξυλομάδων, ενώ οι εικόνες SEM δείχνουν μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας στα υλικά που πυρώθηκαν κατόπιν της θερμικής προ-κατεργασίας.

Με στόχο την αξιολόγηση της επίδρασης των επιφανειακών χαρακτηριστικών στην απόδοση της προσρόφησης των στερεών  $CeO_2$  σε σχέση με την προσρόφηση U(VI), πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης τύπου batch και τα αντίστοιχα δεδομένα μετατράπηκαν σε γράφημα της μορφής  $q_e = f(C_e)$  (Σχήμα 7.2.3). Τα πειραματικά δεδομένα έχουν προσαρμοστεί στα μοντέλα ισοθέρμων *Langmuir*, *Freundlich* και  $K_d$  (γραμμικό μοντέλο) και τα αντίστοιχα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 7.2.2.

Από τα κλασικά μοντέλα ισοθερμικής προσρόφησης το μοντέλο *Langmuir* περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα υποδεικνύοντας την επικράτηση ενός τύπου συμπλόκου, που σχηματίζεται στις επιφάνειες των σωματιδίων  $CeO_2$ . Αυτό διαφέρει από την προσρόφηση U(VI) σε επιφάνειες  $TiO_2$ , η οποία ακολουθεί το μοντέλο *Freundlich* υποδεικνύοντας τη δημιουργία διαφορετικών επιφανειακών ειδών και το οποίο πιθανόν να αποδίδεται στη σημαντική διαφορά στις ιοντικές ακτίνες ανάμεσα στα κατιόντα Ce(IV) και Ti(IV). Οι ιοντικές ακτίνες Pauling για τα Ti(IV) και Ce(IV) είναι 75.5 pm και 111 pm, αντίστοιχα. Επιπλέον, οι τιμές  $q_{max}$  που υπολογίστηκαν σε αυτή τη μελέτη είναι μικρότερες από εκείνες που δίνονται στη βιβλιογραφία για νανο-σωματίδια  $CeO_2$  (Kuncham et al., 2017; El-Sherif et al., 2017) και σημαντικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές για την προσρόφηση U(VI) σε δείγματα  $TiO_2$ . Το πρώτο οφείλεται στη μεγαλύτερη εξωτερική ειδική επιφάνεια των νανο-κρυσταλλικών υλικών, ενώ το τελευταίο σχετίζεται με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια των στερεών  $CeO_2$  από εκείνων του  $TiO_2$  (Κεφάλαιο 7.1).



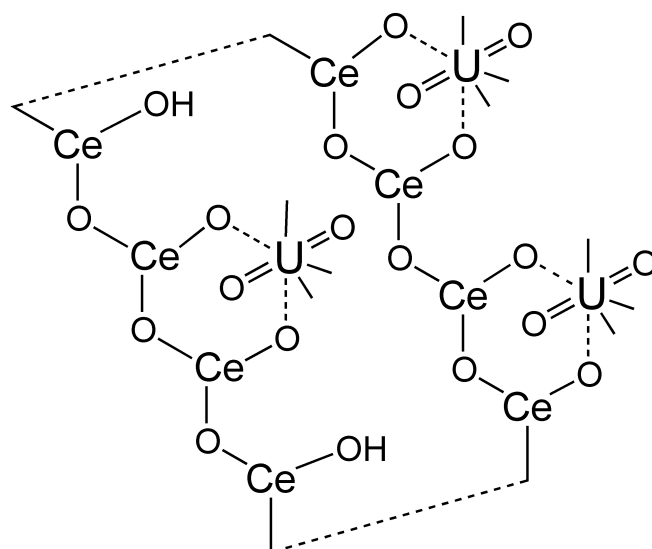
**Σχήμα 7.2.3:** Πειραματικά δεδομένα (κουκκίδες) και προσαρμοσμένες ισόθερμοι προσρόφησης Langmuir (διακεκομμένες γραμμές) για την προσρόφηση ουρανίου από δείγματα  $CeO_2$  από τη χρήση μήτρας και πυρωμένα απευθείας (με τη σημείωση g) ή κατόπιν θερμικής προ-κατεργασίας σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 10 ml υδατικών διαλυμάτων με 0.03 g  $CeO_2$ , για  $10^{-5} \text{ mol l}^{-1} < [U(VI)]_0 < 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , σε pH 3 και  $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  και 3 μέρες διάρκειας ισορροπίας.

**Πίνακας 7.2.2:** Αποτελέσματα σταθερών που προσδιορίστηκαν από τα μοντέλα ισόθερμων Langmuir, Freundlich και Linear στα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης.

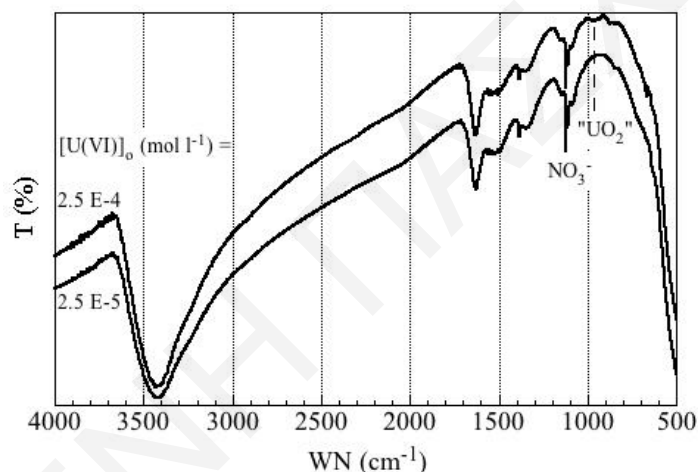
Adsorbent	Langmuir isotherm		Freundlich isotherm		Linear isotherm	
	$q_{\max}$ (mmol/g)	$R^2$	$K_F$	$R^2$	$K_d$ (ml g <sup>-1</sup> )	$R^2$
400	0.134	0.95	2.9	0.92	-	-
400 <sup>g</sup>	0.162	0.99	13.2	0.99	9259	0.94
500	0.122	0.99	8.5	0.99	3597	0.89
500 <sup>g</sup>	0.131	0.98	4	0.97	6888	0.82
600	0.108	0.99	2.4	0.95	3426	0.84
600 <sup>g</sup>	0.109	0.99	2.5	0.94	5704	0.97

Στο Σχήμα 7.2.4 απεικονίζονται σχηματικά οι πιθανές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις επιφανειακές υδροξυλομάδες  $CeO_2$  και στα κατιόντα ουρανιίου. Η επιφανειακή δέσμευση του U(VI) επιβεβαιώνεται επίσης και από τα φάσματα FTIR (Σχήμα 7.2.5). Συγκεκριμένα, αυξανόμενης της συγκέντρωσης U(VI) αυξάνεται η ένταση της μικρής κορυφής στους  $970 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία σχετίζεται με την ασύμμετρη δόνηση τάσης των κατιόντων ουρανιίου (Hadjittofi and Pashalidis, 2015).

Η συσχέτιση των τιμών μεταξύ της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας ( $q_{\max}$ ) και της αντίστοιχης ειδικής επιφάνειας BET των διαφορετικών υπό μελέτη δειγμάτων  $CeO_2$  δίνεται γραφικά στο Σχήμα 7.2.6.

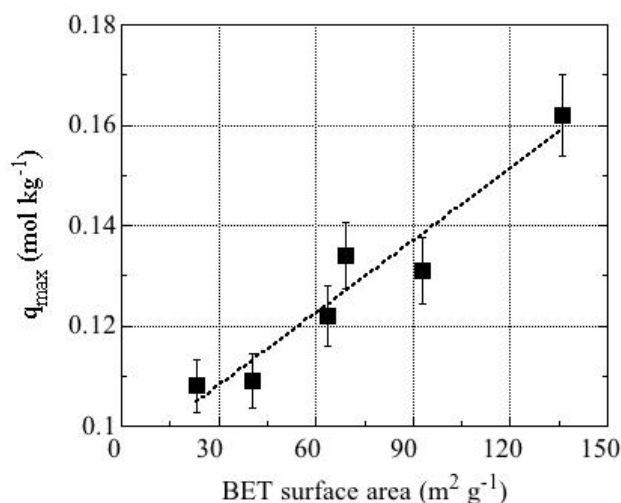


**Σχήμα 7.2.4:** Σχηματική απεικόνιση πιθανών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στις επιφανειακές υδροξυλομάδες  $CeO_2$  και τα κατιόντα ουρανιλίου.



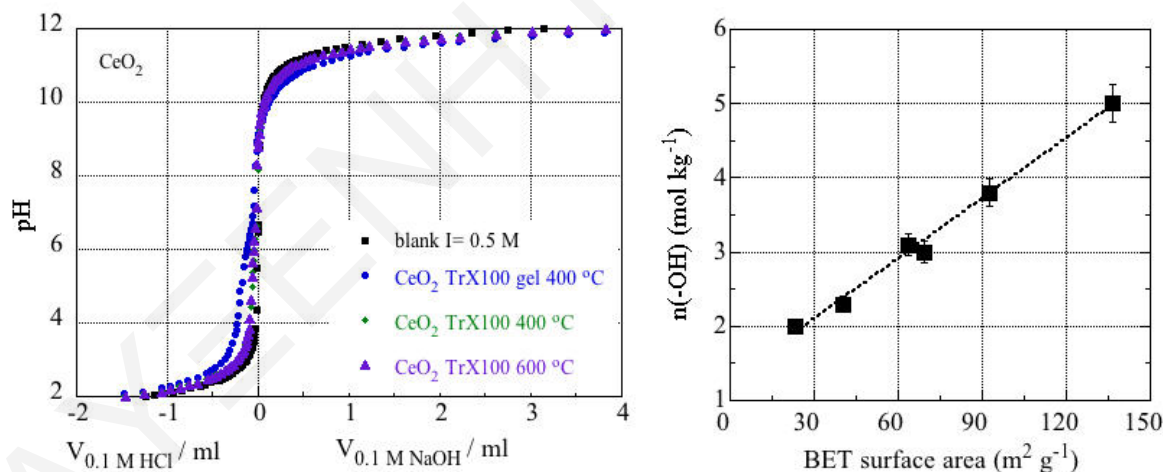
**Σχήμα 7.2.5:** Φάσματα FTIR των στερεών  $CeO_2$  μετά την προσρόφηση U(VI).

Σύμφωνα με το Σχήμα 7.2.6 υπάρχει γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στο  $q_{max}$  και την ειδική επιφάνεια BET/ειδικό όγκο πόρων υποδεικνύοντας ότι το μεσοπορώδες των στερεών  $CeO_2$  παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση U(VI) και ότι τα ενεργά κέντρα (π.χ. υδροξυλομάδες) στην επιφάνεια τους δύναται να δεσμεύσουν αποτελεσματικά τα ιόντα U(VI) με το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία (Geckeis and Rabung, 2008; Kuncham et al., 2017; El-Sherif et al., 2017).



**Σχήμα 7.2.6:** Διάγραμμα μέγιστης προσροφητικής ικανότητας ( $q_{max}$ ) για την προσρόφηση ουρανίου από  $CeO_2$  συναρτήσει της ειδικής επιφάνειας BET των στερεών  $CeO_2$ .

Ο αριθμός των επιφανειακών υδροξυλομάδων είναι ανάλογος της επιφάνειας που είναι διαθέσιμη για δέσμευση του U(VI) (Σχήμα 7.2.7) και ως εκ τούτου η πύρωση των δειγμάτων που οδηγεί στη σταδιακή κατάρρευση της εσωτερικής μεσοπορώδους επιφάνειας συντελεί ανεξαρτήτως του σωματιδιακού μεγέθους σε σχεδόν παρόμοια μείωση της προσροφητικής ικανότητας.



**Σχήμα 7.2.7:** Καμπύλες τιτλοδότησης οξέος/βάσεως για τα δείγματα  $CeO_2$  με χρήση μήτρας Triton X-100 στους 400 και 600 °C σε ιοντική ισχύ 0.5 M και γράφημα γραμμικής συσχέτισης μεταξύ της ειδικής συγκέντρωσης των επιφανειακών υδροξυλομάδων ( $n(-OH)/(mol\ kg^{-1})$ ) που προσδιορίστηκε από τις τιτλοδοτήσεις οξέος/βάσεως και της ειδικής επιφάνειας BET ( $m^2\ g^{-1}$ ) που υπολογίστηκε από την ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση  $N_2$ .



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κυριότερα συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα Διδακτορική Διατριβή συνοψίζονται στη συνέχεια και σχετίζονται με την επίδραση των αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου μεγέθους Triton X στα χαρακτηριστικά υφής των παραχθέντων στερεών τιτάνιας και δημήτριας, τη σύγκριση των επιφανειακών παραμέτρων των προϊόντων με και χωρίς χρήση μήτρας και το ρόλο του πορώδους και των ιδιοτήτων υφής στη μέγιστη προσροφητική ικανότητα των υπό μελέτη δειγμάτων σε U(VI).

Με αύξουσα σειρά του μεγέθους του επιφανειοδραστικού μορίου Triton X αυξάνει η διάμετρος των αντίστροφων μικυλίων. Όμως το κρυσταλλικό μέγεθος των σωματιδίων στο εσωτερικό των σταγονιδίων των αντίστροφων μικυλίων στα πηκτώματα αυξάνει στην περίπτωση του  $\text{CeO}_2$  από τετρασθενή πρόδρομη ένωση και μειώνει στα  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2^*$  από τρισθενή πρόδρομη ένωση.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις TGA και DSC η καύση της οργανικής μήτρας πραγματοποιείται στους  $300^\circ\text{C}$  για τα πηκτώματα  $\text{CeO}_2$  ενώ στα πηκτώματα  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2^*$  η ολοκλήρωση της διαδικασίας επιτυγχάνεται στους  $400^\circ\text{C}$ .

Η απευθείας πύρωση των πηκτωμάτων στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 ώρες δίνει στερεά  $\text{TiO}_2$  με ισόθερμο τύπου IV(a) με βρόχο υστέρησης H2(b), στερεά  $\text{CeO}_2$  που παρουσιάζουν ισόθερμο τύπου II με βρόχο υστέρησης H3 και στερεά  $\text{CeO}_2^*$  που χαρακτηρίζονται από ισόθερμους οριακά τύπου II με βρόχο υστέρησης H3 που τείνουν να μοιάσουν στην ισόθερμο τύπου IV με βρόχο υστέρησης H2. Στις περιπτώσεις των  $\text{CeO}_2$  και  $\text{CeO}_2^*$  αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης τα δείγματα από το μεγαλύτερο TrX-100 δίνουν ισόθερμους που τείνουν να μοιάσουν περισσότερο στην ισόθερμο τύπου IV(a) με βρόχο υστέρησης τύπου H2(b) που παρουσιάζουν τα κανονικά μεσοπορώδη στερεά. Τα υλικά που παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια είναι της δημήτριας από  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  μετά ακολουθούν εκείνα της τιτάνιας και τέλος της δημήτριας από  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ . Στην περίπτωση των σωματιδίων  $\text{CeO}_2^*$  με μείωση του μήκους της πολικής τασιενεργής αλυσίδας Triton X μειώνεται η ειδική επιφάνεια και αυξάνεται το κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος. Ενώ τα δείγματα  $\text{CeO}_2$  και  $\text{TiO}_2$  από το ενδιάμεσο αμφίφιλο Triton X-114 συνιστανται από το μικρότερο κρυσταλλικό σωματιδιακό μέγεθος.

Το στερεό που αντιστοιχεί στο Triton X-100 (με τη μακρύτερη αλυσίδα) παρουσιάζει τη μέγιστη ανθεκτικότητα στη συσσωμάτωση, η οποία μειώνεται με μείωση του μήκους της πολικής τασιενεργής ουράς.

Σε όλα τα υπό μελέτη δείγματα  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  και  $\text{CeO}_2^*$  η εκχύλιση των πηκτωμάτων με κυκλοεξάνιο δίνει στερεά με βελτιωμένα επιφανειακά χαρακτηριστικά και με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια.

Όσον αφορά τον προτεινόμενο μηχανισμό αλληλεπίδρασης των υδρόφιλων επιφανειοδραστικών ουρών Triton X με τα πρόδρομα ανόργανα ολιγομερή και στις τρεις περιπτώσεις των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  και  $\text{CeO}_2^*$  παρατηρείται ότι το ενδιάμεσο μήκος της πολυ(αιθυλενοξυ) αλυσίδας (TrX-114) ευνοεί τη βέλτιστη διεϊσδυση και αλληλεπίδραση των τασιενεργών ουρών με τα πρόδρομα είδη, οδηγώντας στη βέλτιστη διαμόρφωση δικτύου μεσοπόρων μεγάλης εμβέλειας. Γενικά οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολικών τασιενεργών αλυσίδων Triton X και των ανόργανων ειδών είναι πιο ισχυρές στις περιπτώσεις των πηκτωμάτων της τιτάνιας και της δημήτριας από τρισθενή πρόδρομη ένωση.

Στα δείγματα τιτάνιας, οι μήτρες Triton-X αυξανόμενου μεγέθους σταθεροποιούν περισσότερο τη δομή ανατάση παρεμποδίζοντας το μετασχηματισμό της σε ρουτίλιο, που επισυμβαίνει σε  $T > 700$  °C. Το μήκος της αμφίφιλης υδρόφιλης αλυσίδας επιδρά σημαντικά στο πορώδες και στη μορφολογία των παραγομένων στερεών σύμφωνα με τις μελέτες ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης  $\text{N}_2$  και SEM, αντίστοιχα.

Συγκρίνοντας τα στερεά των Ce(IV) και Ce(III) πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και καλύτερο πορώδες δίνουν τα δείγματα από την τετρασθενή πρόδρομη ένωση  $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ . Αυξανόμενου του μήκους της υδρόφιλης ουράς Triton-X τα σωματίδια μικραίνουν, γίνονται δηλαδή πιο άμορφα και μεγαλώνει η θερμική σταθερότητα. Τα στερεά  $\text{CeO}_2^*$  από το μεγαλύτερο TrX-100 και ενδιάμεσο TrX-114 παρουσιάζουν μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος από τα αντίστοιχα του  $\text{CeO}_2$  βάσει της ανάλυσης XRD και DRUV-Vis για στερεά. Τα στερεά τόσο του Ce(IV) όσο και του Ce(III) παρουσιάζουν την κρυσταλλική κυβική δομή του  $\text{CeO}_2$  όπως δείχνουν τα αποτελέσματα XRD, Raman και XPS. Σύμφωνα με τις μελέτες FTIR-ATR και SEM το μήκος της πολυ(αιθυλενοξυ) ουράς του επιφανειοδραστικού καθορίζει με διαφορετικό τρόπο τη μορφολογία και τα χαρακτηριστικά υφής του παραχθέντος στερεού.

Τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι με μεταβολή του μεγέθους Triton X ρυθμίζονται με ανάλογο τρόπο το πορώδες και τα χαρακτηριστικά υφής όλων των υπό μελέτη δειγμάτων (αυξανόμενου του μήκους πολυ(αιθυλενοξυ) πολικής αλυσίδας του Triton X ρυθμίζονται και αυξάνονται με ευθέως ανάλογο τρόπο η ειδική επιφάνεια BET, ο ειδικός όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων). Συνεπώς, τα μικρογαλακτώματα νερού σε λάδι Triton X θα μπορούσαν να χαρακτηρισθούν ως μικρο-αντιδραστήρες για σύνθεση στερεών με καθορισμένο πορώδες και μορφολογία.

Η χρήση αντίστροφων μικυλίων Triton X μεταβαλλόμενου μεγέθους δίνει στερεά  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2$  με ρυθμιζόμενα χαρακτηριστικά πορώδους και υφής έναντι των μεθόδων χωρίς χρήση μήτρας όπως η διαλυτοθερμική μέθοδος με χρήση βενζυλικής αλκοόλης και ξηρού οξικού οξέος, και τα υδατικά κolloειδή συστήματα σε pH 2. Τα δείγματα από τις προαναφερθείσες μεθόδους παρουσιάζουν μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πύρωσης αλλά χαρακτηρίζονται από μειωμένη θερμική σταθερότητα και από σταθερά και μη ρυθμιζόμενα επιφανειακά χαρακτηριστικά.

Η προσρόφηση U(VI) από δείγματα  $\text{TiO}_2$  προσαρμόζεται περισσότερο στην ισόθερμο Freundlich υποδεικνύοντας το σχηματισμό διαφορετικών επιφανειακών συμπλόκων U(VI) στις επιφάνειες  $\text{TiO}_2$ . Οι τιμές του συντελεστή γραμμικής κατανομής ( $K_d$ ) κυμαίνονται μεταξύ 450 και 8600  $\text{ml g}^{-1}$ , που εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά επιφάνειας και υφής του υλικού. Αυτό συμβαδίζει με το γεγονός ότι μικρότερα σωματίδια παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Η απόδοση της προσρόφησης U(VI) από μεσοπορώδη τιτάνια καθορίζεται τόσο από την εσωτερική ειδική επιφάνεια BET, που σχετίζεται με το μεσοπορώδες όσο και από την εξωτερική επιφάνεια που σχετίζεται με το σωματιδιακό μέγεθος. Η πύρωση των στερεών ως τους 700 °C επιδρά σημαντικά στην ειδική επιφάνεια BET και τον ειδικό όγκο πόρων και πολύ λιγότερο στην εξωτερική επιφάνεια.

Η προσρόφηση ουρανίου σε δείγματα δημήτριας προσαρμόζεται καλύτερα στην ισόθερμο Langmuir υποδεικνύοντας την επικράτηση ενός τύπου επιφανειακών ειδών με τις τιμές της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας να κυμαίνονται μεταξύ 0.108 και 0.162  $\text{mmol g}^{-1}$ . Η πύρωση των δειγμάτων μέχρι τους 600 °C οδηγεί στη σταδιακή επιφανειακή απο-υδροξυλίωση που οδηγεί στην κρυσταλλική ανάπτυξη των σωματιδίων με την παράλληλη μείωση της ειδικής επιφάνειας. Η προσροφητική ικανότητα των δειγμάτων μεσοπορώδους δημήτριας σε U(VI) εξαρτάται από την ειδική επιφάνεια που σχετίζεται με το μεσοπορώδες και τον αριθμό των επιφανειακών υδροξυλομάδων που είναι διαθέσιμες για συμπλοκοποίηση με τα κατιόντα ουρανιίου.

**ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Κατόπιν της ολοκλήρωσης της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, προτείνονται οι ακόλουθες μελέτες, οι οποίες θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν στα πλαίσια άλλων διδακτορικών διατριβών, ή διατριβών μάστερ:

- ✓ Ρύθμιση της διαμέτρου των υδάτινων σταγονιδίων των αντίστροφων μικυλίων και του σωματιδιακού μεγέθους των στερεών εντός των υδάτινων πυρήνων με μεταβολή του λόγου νερού προς επιφανειοδραστικής ουσίας και ανάλυση/μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των υδρόφιλων τασιενεργών αλυσίδων Triton X με τα ανόργανα πρόδρομα ολιγομερή με δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), μικρής γωνίας σκέδαση ακτίνων X (SAXS) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης υψηλής ανάλυσης (HRTEM).
- ✓ Σύνθεση και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός οξειδίων των μετάλλων  $ZrO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  και  $CeO_2^*$  μέσω αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου και μεγαλύτερου μεγέθους Triton X και τη χρήση άλλων πρόδρομων ενώσεων όπως είναι το ισοβουτοξείδιο ή ισοπεντοξείδιο των αντίστοιχων μετάλλων και άλλων ομόλογων ενώσεων και η ακόλουθη σύγκριση των χαρακτηριστικών υφής των παραχθέντων στερεών με εκείνα της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.
- ✓ Σύνθεση και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός οξειδίων των μετάλλων  $ZrO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  και  $CeO_2^*$  μέσω αντίστροφων μικυλίων μεταβαλλόμενου μεγέθους άλλων ηλεκτρικώς ουδέτερων, κατιονικών ή και ανιοντικών τασιενεργών μορίων και τη χρήση ισοπροποξειδίου των αντίστοιχων μετάλλων και η ακόλουθη σύγκριση των επιφανειακών παραμέτρων των συντιθέμενων δειγμάτων με εκείνα της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.
- ✓ Εφαρμογή εξελιγμένων φασματοσκοπικών τεχνικών, π.χ. Raman, EXAFS, για τον χαρακτηρισμό των επιφανειακών ειδών όλων των υπό μελέτη οξειδίων των μετάλλων με U(VI) σε μοριακό επίπεδο.
- ✓ Περαιτέρω διερεύνηση της προσρόφησης U(VI), Ra(II) και άλλων ραδιονουκλιδίων στα υπό μελέτη οξειδία μετάλλων, σε πραγματικά δείγματα επιφανειακών και υπόγειων νερών, τα οποία είναι επιρρυπασμένα με U(VI) ή και άλλα ραδιονουκλίδια. Επίσης, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος με τη χρήση α-φασματοσκοπίας και χαρακτηρισμός των επιφανειακών ειδών με χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών απορρόφησης ακτίνων X.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Akilavasan J., Wijeratne K., Moutinho H., Al-Jassim M., Alamoud A.R.M., Rajapakse R.M.G., Bandara J. Hydrothermally synthesized titania nanotubes as a promising electron transport medium in dye sensitized solar cells exhibiting a record efficiency of 7.6% for 1-D based devices. *J Mater Chem A* 2013, 1, 5377-5385.
- Al-Omair N.A., Reda S.M., Al-Hajri F.M. Triton Facilitated Spherical TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Advantage in a Dye-Sensitized Solar Cell. *Adv Mater Phys Chem* 2014, 4, 29-32.
- Andersson M., Österlund L., Ljungström S., Palmqvist A. Preparation of Nanosize Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> by Hydrothermal Treatment of Microemulsions and Their Activity for Photocatalytic Wet Oxidation of Phenol. *J Phys Chem B* 2002, 106, 10674-10679.
- Ansari A.A. Optical and structural properties of sol-gel derived nanostructured CeO<sub>2</sub> film. *J Semicond* 2010, 31, 053001: 1-5.
- Antoniou S., Pashalidis I., Gessner A., Kumke M.U. Spectroscopic investigations on the effect of humic acid on the formation and solubility of secondary solid phases of Ln<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. *J Rare Earth* 2011, 29, 516-521.
- Anukunprasert T., Saiwan C., Bartolomeo E.D., Traversa E. Nanostructured TiO<sub>2</sub>-based mixed metal oxides prepared using microemulsions for carbon monoxide detection. *J Electroceram* 2007, 18, 295-303.
- ASAP 2010 Accelerated Surface Area and Porosimetry System Operator's Manual, USA 1996.
- Asghar M.S.A., Sabri M.M., Tian Z., Möbus G. In-situ irradiation of cerium precursors in TEM to study nanocrystal formation. *J Phys Conf Ser* 2017, 902, 012003: 1-4.
- Aškračić S., Dohčević-Mitrović Z.D., Araújo V.D., Ionita G., de Lima Jr M.M., Cantarero A. F-centre luminescence in nanocrystalline CeO<sub>2</sub>. *J Phys D Appl Phys* 2013, 46, 495306: 1-9.
- Aspinall H.C., Bacsa J., Jones A.C., Wrench J.S., Black K., Chalker P.R., King P.J., Marshall P., Werner M., Davies H.O., Odedra R. Ce (IV) complexes with donor-functionalized alkoxide ligands: improved precursors for chemical vapor deposition of CeO<sub>2</sub>. *Inorg Chem* 2011, 50, 11644-11652.
- Attipa C., Theocharis C.R. Investigation of the Synthesis and Properties of Ternary V-Cu-Ce Oxides of Composition V<sub>x</sub>Cu<sub>x</sub>Ce<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub>. *Adsorpt Sci Technol* 2009, 27, 811-820.
- Avisar D., Livneh T. The Raman-scattering of A-type Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Vib Spectrosc* 2016, 86, 14-16.
- Bagheri S., Shameli K., Hamid S.B.A. Synthesis and Characterization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles Using Egg White Solution via Sol-Gel Method. *J Chem* 2012, 2013, 1-5.
- Bagshaw S.A., Prouzet E., Pinnavaia T.J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science* 1995, 269, 1242-1244.
- Bai J., Xu Z., Zheng Y., Yin H. Shape control of CeO<sub>2</sub> nanostructure materials in microemulsion systems. *Mater Lett* 2006, 60, 1287-1290.
- Balavi H., Samadianian-Isfahani S., Mehrabani-Zeinabad M., Edrissi M. Preparation and optimization of CeO<sub>2</sub> nanoparticles and its application in photocatalytic degradation of Reactive Orange 16 dye. *Powder Technol* 2013, 249, 549-555.
- Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J Am Chem Soc* 1951, 73, 373-380.
- Beranek R., Kisch H. Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified TiO<sub>2</sub>. *Photochem Photobiol Sci* 2008, 7, 40-48.
- Bhattacharyya K., Wu W., Weitz E., Vijayan B.K., Gray K.A. Probing Water and CO<sub>2</sub> Interactions at the Surface of Collapsed Titania Nanotubes Using IR Spectroscopy. *Molecules* 2015, 20, 15469-15487.
- Blin J.L., Stébé M.J., Lebeau B. Hybrid/porous materials obtained from nano-emulsions. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2016, 25, 75-82.
- Bogush G.H., Zukoski IV C.F. Uniform Silica Particles: An Aggregative Growth Model. *J Colloid Interface Sci* 1991, 142, 19-39.
- Bonato M., Ragnarsdottir K.V., Allen G.C. Removal of uranium(VI), lead(II) at the surface of TiO<sub>2</sub> nanotubes studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Water Air Soil Pollut* 2012, 223, 3845-3857.
- Bouras P., Stathatos E., Lianos P., Tsakiroglou C. Photodegradation of Basic Blue by highly efficient

- nanocrystalline titania films. *Appl Catal B* 2004, 51, 275-281.
- Bourikas K., Kordulis C., Lycourghiotis A. Titanium dioxide (anatase and rutile): surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts. *Chem Rev* 2014, 114, 9754-9823.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 1938, 60, 309-319.
- Bumajdad A., Eastoe J., Mathew A. Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems. *Adv Colloid Interface Sci* 2009, 147-148, 56-66.
- Bumajdad A., Zaki M.I., Eastoe J., Pasupulety L. Microemulsion-based synthesis of CeO<sub>2</sub> powders with high surface area and high-temperature stabilities. *Langmuir* 2004, 20, 11223-11233.
- Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Rev* 2005, 105, 1025-1102.
- Carneiro J., Tedim J., Fernandes S.C.M., Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., Gandini A., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Chitosan-based self-healing protective coatings doped with cerium nitrate for corrosion protection of aluminum alloy 2024. *Prog Org Coat* 2012, 75, 8-13.
- Carp O., Huisman C.L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog Solid State Chem* 2004, 32, 33-177.
- Castrejón-Sánchez V.H., Camps E., Camacho-López M. Quantification of phase content in TiO<sub>2</sub> thin films by Raman spectroscopy. *Superficies y Vacío* 2014, 27, 88-92.
- Castro A.L., Nunes M.R., Carvalho A.P., Costa F.M., Florêncio M.H. Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity. *Solid State Sci* 2008, 10, 602-606.
- Chandran K., Nithya R., Sankaran K., Gopalan A., Ganesan V. Synthesis and characterization of sodium alkoxides. *Bull Mater Sci* 2006, 29, 173-179.
- Chen D., Xu R. Solvothermal synthesis and characterization of PbTiO<sub>3</sub> powders. *J Mater Chem* 1998, 8, 965-968.
- Chen S., Cao T., Gao Y., Li D., Xiong F., Huang W. Probing Surface Structures of CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and Cu<sub>2</sub>O Nanocrystals with CO and CO<sub>2</sub> Chemisorption. *J Phys Chem C* 2016, 120, 21472-21485.
- Chen X., Mao S.S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem Rev* 2007, 107, 2891-2959.
- Cheng T., Zhang G., Xia Y., Ji Q., Xiao Y., Wang X., Wang M., Liu R., Qiu B., Chen G., Chen H., Sun Z., Meng J.Q., Liu Z., Xiao T., Sun L.D., Yan C.H., Cheng Y.J. Template-free synthesis of titania architectures with controlled morphology evolution. *J Mater Sci* 2016, 51, 3941-3956.
- Chin S., Park E., Kim M., Jung J. Photocatalytic degradation of methylene blue with TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by a thermal decomposition process. *Powder Technol* 2010, 201, 171-176.
- Choudhury B., Choudhury A. Ce<sup>3+</sup> and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Mater Chem Phys* 2012, 131, 666-671.
- Chowdhury I.H., Bose P., Naskar M.K. A facile synthesis of mesoporous titania cubes and their photocatalytic application. *J Alloys Compd* 2016, 668, 56-64.
- Chowdhury S., Lin K.S. Synthesis and characterization of 1D ceria nanomaterials for CO oxidation and steam reforming of methanol. *J Nanomater* 2011, 2011, 1-16.
- Clegg I.M., Everall N.J., King B., Melvin H., Norton C. On-line analysis using Raman spectroscopy for process control during the manufacture of titanium dioxide. *Applied Spectroscopy* 2001, 55, 1138-1150.
- Colomer M.T., Velasco M.J., Jurado J.R. Synthesis and thermal evolution of TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> xerogels. *J Sol-Gel Sci Technol* 2006, 39, 211-222.
- Comarmond M.J., Payne T.E., Harrison J.J., Thiruvoth S., Wong H.K., Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Müller K., Foerstendorf H. Uranium sorption on various forms of titanium dioxide - influence of surface area, surface charge, and impurities. *Environ Sci Technol* 2011, 45, 5536-5542.
- Czerwinski F., Szpunar J.A. The nanocrystalline ceria sol-gel coatings for high temperature applications. *J Sol-Gel Sci Technol* 1997, 9, 103-114.
- Das D., Nath D.N. Temperature-dependent magnetic field effect study on exciplex luminescence: Probing the triton X-100 reverse micelle in cyclohexane. *J Phys Chem B* 2007, 111, 11009-11015.
- Datta S., Torrente-Murciano L. Nanostructured faceted ceria as oxidation catalyst. *Curr Opin Chem Eng* 2018, 20, 99-106.

- Dědková K., Matějová L., Matějová K., Peikertová P., Mamulová Kutlákova K., Kukutschová J. Study of the Antibacterial Activity of Cerium Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *Nanocon* 2013, 10, 16-18.
- Den Auwer C., Drot R., Simoni E., Conradson S.D., Gailhanou M., De Leon J.M. Grazing incidence XAFS spectroscopy of uranyl sorbed onto TiO<sub>2</sub> rutile surfaces. *New J Chem* 2003, 27, 648-655.
- Deorsola F.A., Vallauri D. Study of the process parameters in the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanospheres through reactive microemulsion precipitation. *Powder Technol* 2009, 190, 304-309.
- Dhakshinamoorthy A., Pitchumani K. Clay-supported ceric ammonium nitrate as an effective, viable catalyst in the oxidation of olefins, chalcones and sulfides by molecular oxygen. *Catal Commun* 2009, 10, 872-878.
- Dharma J., Pisal A. *UV-Vis/NIR Spectrometer*. Perkin Elmer Application Notes. United Kingdom 2009.
- Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surf Sci Rep* 2003, 48, 53-229.
- Dombrowski R.J., Hyduke D.R., Lastoskie C.M. Pore Size Analysis of Activated Carbons from Argon and Nitrogen Porosimetry Using Density Functional Theory. *Langmuir* 2000, 16, 5041-5050.
- Donegá C.M., Liljeroth P., Vanmaekelbergh D. Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals. *Small* 2005, 1, 1152-1162.
- Eastoe J., Hollamby M.J., Hudson L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. *Adv Colloid Interface Sci* 2006, 128-130, 5-15.
- El-Sherif R.M., Lasheen T.A., Jebriil E.A. Fabrication and characterization of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanoparticles for rapid removal of uranium ions from industrial waste solutions. *J Mol Liq* 2017, 241, 260-269.
- Evans W.J., Deming T.J., Olofson J.M., Ziller J.W. Synthetic and structural studies of a series of soluble cerium (IV) alkoxide and alkoxide nitrate complexes. *Inorg Chem* 1989, 28, 4027-4034.
- Farmer V.C. *Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society. London, United Kingdom 1974.
- Fournier J.A., Carpenter W., De Marco L., Tokmakoff A. Interplay of Ion-Water and Water-Water Interactions within the Hydration Shells of Nitrate and Carbonate Directly Probed with 2D IR Spectroscopy. *J Am Chem Soc* 2016, 138, 9634-9645.
- François N., Ginzberg B., Bilmes S.A. Parameters involved in the sol-gel transition of titania in reverse micelles. *J Sol-Gel Sci Technol* 1998, 13, 341-346.
- Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J Environ Manage* 2011, 92, 407-418.
- Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H., Gottlieb H.E., Nudelman A., Stoltz B.M., Bercaw J.E., Goldberg K.I. NMR chemical shifts of trace impurities: common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. *Organometallics* 2010, 29, 2176-2179.
- Ganguli D. Sol-gel processing of materials for electronic and related applications. *Bull Mater Sci* 1992, 15, 421-430.
- Geckeis H., Lützenkirchen J., Polly R., Rabung T., Schmidt M. Mineral-water interface reactions of actinides. *Chem Rev* 2013, 113, 1016-1062.
- Geckeis H., Rabung T. Actinide geochemistry: From the molecular level to the real system. *J Contam Hydrol* 2008, 102, 187-195.
- Gradeff P.S., Schreiber F.G., Mauermann H. Preparation of ceric alkoxides in glycol ethers. *J Less-Common Met* 1986, 126, 335-338.
- Gu F., Wang Z., Han D., Shi C., Guo G. Reverse micelles directed synthesis of mesoporous ceria nanostructures. *Mater Sci Eng B* 2007, 139, 62-68.
- Guillou N., Nistor L.C., Fuess H., Hahn H. Microstructural studies of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> produced by gas condensation. *Nanostruct Mater* 1997, 8, 545-557.
- Guo C.W., Cao Y., Xie S.H., Dai W.L., Fan K.N. Fabrication of mesoporous core-shell structured titania microspheres with hollow interiors. *Chem Commun* 2003, 6, 700-701.
- Gupta S.M., Tripathi M. A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route. *Cent Eur J Chem* 2012, 10, 279-294.
- Hadi A., Yaacob I.I. Novel synthesis of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> by mechanochemical and water-in-oil microemulsion methods. *Mater Lett* 2007, 61, 93-96.
- Hadjittofi L., Pashalidis I. Uranium sorption from aqueous solutions by activated biochar fibres investigated by FTIR spectroscopy and batch experiments. *J Radioanal Nucl Chem* 2015, 304, 897-904.



- Hafez H.S. Synthesis of highly-active single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanorods and its application in environmental photocatalysis. *Mater Lett* 2009, 63, 1471-1474.
- Haffad D., Chambellan A., Lavalley J.C. Propan-2-ol transformation on simple metal oxides TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>. *J Mol Catal A Chem* 2001, 168, 153-164.
- Hamlaoui Y., Pedraza F., Remazeilles C., Cohendoz S., Rébéré C., Tifouti L., Creus J. Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions: Part I. Electrochemical and analytical characterisation. *Mater Chem Phys* 2009, 113, 650-657.
- Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci* 2011, 46, 855-874.
- Hasanzadeh-Tabrizi S.A., Mazaheri M., Aminzare M., Sadmezhaad S.K. Reverse precipitation synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanopowder. *J Alloy Compd* 2010, 491, 499-502.
- Hernández-Alonso M.D., Hungría A.B., Martínez-Arias A., Coronado J.M., Conesa J.C., Soria J., Fernández-García M. Confinement effects in quasi-stoichiometric CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys* 2004, 6, 3524-3529.
- Hernández-Paredes J., Glossman-Mitnik D., Esparza-Ponce H.E., Alvarez-Ramos M.E., Duarte-Moller A. Band structure, optical properties and infrared spectrum of glycine–sodium nitrate crystal. *J Mol Struct* 2008, 875, 295-301.
- Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Fröba M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Angew Chem Int Ed* 2006, 45, 3216-3251.
- Hosokawa S., Shimamura K., Inoue M. Solvothermal synthesis of ceria nanoparticles with large surface areas. *Mater Res Bull* 2011, 46, 1928-1932.
- Huang Y., Cai Y., Qiao D., Liu H. Morphology-controllable synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanocrystals. *Particuology* 2011, 9, 170-173.
- Humelnicu D., Popovici E., Dvininov E., Mita C. Study on the retention of uranyl ions on modified clays with titanium oxide. *J Radioanal Nucl Chem* 2009, 279, 131-136.
- Huo<sup>a</sup> Q., Margolese D.I., Ciesla U., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Leon R., Petroff P.M., Schüth F., Stucky G.D. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature* 1994, 368, 317-321.
- Huo<sup>b</sup> Q., Margolese D.I., Ciesla U., Demuth D.G., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Firouzi A., Chmelka B.F. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chem Mater* 1994, 6, 1176-1191.
- Inaba R., Fukahori T., Hamamoto M., Ohno T. Synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> particles in reverse micelle systems and their photocatalytic activity for degradation of toluene in gas phase. *J Mol Catal A Chem* 2006, 260, 247-254.
- Instruction manual FTIR-8400/8900, Operation Guide, Shimadzu, Corporation, Analytical Instruments Division, Kyoto, Japan 2000.
- Irish D.E., Davis A.R. Interactions in aqueous alkali metal nitrate solutions. *Can J Chem* 1968, 46, 943-951.
- Jaffrezic-Renault N., Andrade-Martins H. Study of the retention mechanism of uranium on titanium oxide. *J Radioanal Chem* 1980, 55, 307-316.
- Jaiswal S., Mondal R., Paul D., Mukherjee S. Investigating the micellization of the Triton-X surfactants: A non-invasive fluorometric and calorimetric approach. *Chem Phys Lett* 2016, 646, 18-24.
- Janoš P., Henych J., Pfeifer J., Zemanová N., Pilařová V., Milde D., Opletal T., Tolasz J., Malý M., Štengl V. Nanocrystalline cerium oxide prepared from a carbonate precursor and its ability to breakdown biologically relevant organophosphates. *Environ Sci Nano* 2017, 4, 1283-1293.
- Johnson M. Detergents: Triton X-100, Tween-20, and More. *Mater Methods* 2013, 3, 163.
- Jolivet J.P. *De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes*. InterEdition/CNRS: Paris 1994.
- Kahlweit M. Complex fluids. Weakly to strongly structured mixtures. *Ber Bunsenges Phys Chem* 1994, 98, 490-497.
- Kahlweit M. Microemulsions. *Annu Rep Prog Chem Sect C* 1999, 95, 89-115.
- Kamruddin M., Ajikumar P.K., Nithya R., Tyagi A.K., Raj B. Synthesis of nanocrystalline ceria by thermal decomposition and soft-chemistry methods. *Scr Mater* 2004, 50, 417-422.



- Kaneko S., Okuda S., Nakamura M., Kubo Y. Adsorption of Uranium Ion in Sea Water on Coprecipitated Silica-Titania Gel. *Chem Lett* 1980, 9, 1621-1624.
- Kang M. Synthesis of Fe/TiO<sub>2</sub> photocatalyst with nanometer size by solvothermal method and the effect of H<sub>2</sub>O addition on structural stability and photodecomposition of methanol. *J Mol Catal A Chem* 2003, 197, 173-183.
- Keswani R.K., Ghodke H., Sarkar D., Khilar K.C., Srinivasa R.S. Room temperature synthesis of titanium dioxide nanoparticles of different phases in water in oil microemulsion. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2010, 369, 75-81.
- Ketzial J.J., Nesaraj A.S. Synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by chemical precipitation and the effect of a surfactant on the distribution of particle sizes. *J Ceram Process Res* 2011, 12, 74-79.
- Khadzhiev S.N., Kadiev K.M., Yampolskaya G.P., Kadieva M.K. Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media. *Adv Colloid Interface Sci* 2013, 197-198, 132-145.
- Khalil K.M.S., Elkabee L.A., Murphy B. Preparation and characterization of thermally stable porous ceria aggregates formed via a sol-gel process of ultrasonically dispersed cerium (IV) isopropoxide. *Microporous Mesoporous Mater* 2005, 78, 83-89.
- Khan M.H., Warwick P., Evans N. Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid. *Chemosphere* 2006, 63, 1165-1169.
- Khomane R.B. Microemulsion-mediated sol-gel synthesis of mesoporous rutile TiO<sub>2</sub> nanoneedles and its performance as anode material for Li-ion batteries. *J Colloid Interface Sci* 2011, 356, 369-372.
- Kim C.S., Moon B.K., Park J.H., Chung S.T., Son S.M. Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in toluene by a solvothermal route. *J Cryst Growth* 2003, 254, 405-410.
- Kim E.J., Hahn S.H. Microstructure and photoactivity of titania nanoparticles prepared in nonionic W/O microemulsions. *Mater Sci Eng A* 2001, 303, 24-29.
- Kluson P., Kacer P., Cajthaml T., Kalaji M. Preparation of titania mesoporous materials using a surfactant-mediated sol-gel method. *J Mater Chem* 2001, 11, 644-651.
- Kluson P., Kacer P., Cajthaml T., Kalaji M. Titania Thin Films and Supported Nanostructured Membranes Prepared by the Surfactant Assisted Sol-Gel Method. *Chem Biochem Eng* 2003, 17, 183-190.
- Kočí K., Obalová L., Matějová L., Plachá D., Lacný Z., Jirkovský J., Šolcová O. Effect of TiO<sub>2</sub> particle size on the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. *Appl Catal B* 2009, 89, 494-502.
- Kockrick E., Krawiec P., Petasch U., Martin H.P., Herrmann M., Kaskel S. Porous CeO<sub>x</sub>/SiC Nanocomposites prepared from Reverse Polycarbosilane-Based Microemulsions. *Chem Mater* 2008, 20, 77-83.
- Kockrick<sup>b</sup> E., Schrage C., Grigas A., Geiger D., Kaskel S. Synthesis and catalytic properties of microemulsion-derived cerium oxide nanoparticles. *J Solid State Chem* 2008, 181, 1614-1620.
- Konstantinou M., Pashalidis I. Competitive sorption of Cu(II), Eu(III) and U(VI) ions on TiO<sub>2</sub> in aqueous solutions - a potentiometric study. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2008, 324, 217-221.
- Konstantinou M., Pashalidis I. Speciation and spectrophotometric determination of uranium in seawater. *Mediterr Mar Sci* 2004, 5, 5-17.
- Koutentis P.A., Koyioni M., Michaelidou S.S. Synthesis of [(4-Chloro-5H-1, 2, 3-dithiazol-5-ylidene) amino] azines. *Molecules* 2011, 16, 8992-9002.
- Krishnan A., Sreeremya T.S., Murray E., Ghosh S. One-pot synthesis of ultra-small cerium oxide nanodots exhibiting multi-colored fluorescence. *J Colloid Interface Sci* 2013, 389, 16-22.
- Krunks M., Oja I., Tõnsuaadu K., Es-Souni M., Gruselle M., Niinistö L. Thermoanalytical study of acetylacetonate-modified titanium (IV) isopropoxide as a precursor for TiO<sub>2</sub> films. *J Therm Anal Cal* 2005, 80, 483-488.
- Ksapabutr B., Gulari E., Wongkasemjit S. Sol-gel derived porous ceria powders using cerium glycolate complex as precursor. *Mater Chem Phys* 2006, 99, 318-324.
- Kuncham K., Nair S., Durani S., Bose R. Efficient removal of uranium(VI) from aqueous medium using ceria nanocrystals: an adsorption behavioural study. *J Radioanal Nucl Chem* 2017, 313, 101-112.
- Ledwa K.A., Kępiński L. Dispersion of ceria nanoparticles on  $\gamma$ -alumina surface functionalized using long chain carboxylic acids. *Appl Surf Sci* 2017, 400, 212-219.
- Lee G.H., Zuo J.M. Growth and Phase Transformation of Nanometer-Sized Titanium Oxide Powders

- Produced by the Precipitation Method. *J Am Ceram Soc* 2004, 87, 473-479.
- Lee L.H., Chen W.C. High-refractive-index thin films prepared from trialkoxysilane-capped poly (methyl methacrylate)-titania materials. *Chem Mater* 2001, 13, 1137-1142.
- Lee M.S., Park S.S., Lee G.D., Ju C.S., Hong S.S. Synthesis of TiO<sub>2</sub> particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity. *Catal Today* 2005, 101, 283-290.
- Lee S.S., Zhu H., Contreras E.Q., Prakash A., Puppala H.L., Colvin V.L. High temperature decomposition of cerium precursors to form ceria nanocrystal libraries for biological applications. *Chem Mater* 2012, 24, 424-432.
- Li H., Wang G., Zhang F., Cai Y., Wang Y., Djerdj I. Surfactant-assisted synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles and their application in wastewater treatment. *RSC Adv* 2012, 2, 12413-12423.
- Li R., Zhu J., Zhou W., Cheng X., Li Y. Thermal compatibility of Sodium Nitrate/Expanded Perlite composite phase change materials. *Appl Therm Eng* 2016, 103, 452-458.
- Li Z.J., Huang Z.W., Guo W.L., Wang L., Zheng L.R., Chai Z.F., Shi W.Q. Enhanced photocatalytic removal of uranium(VI) from aqueous solution by magnetic TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its graphene composite. *Environ Sci Technol* 2017, 51, 5666-5674.
- Liatsou I., Pashalidis I., Oezaslan M., Dosche C. Surface characterization of oxidized biochar fibers derived from *Luffa Cylindrica* and lanthanide binding. *J Environ Chem Eng* 2017, 5, 4069-4074.
- Lim C.S., Ryu J.H., Kim D.H., Cho S.Y., Oh W.C. Reaction morphology and the effect of pH on the preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by a sol-gel method. *J Ceram Process Res* 2010, 11, 736-741.
- Litwinowicz A.A., Takami S., Hojo D., Aoki N., Adschiri T. Hydrothermal Synthesis of Cerium Oxide Nanoassemblies through Coordination Programming with Amino Acids. *Chem Lett* 2014, 43, 1343-1345.
- Liu L., Cao Y., Sun W., Yao Z., Liu B., Gao F., Dong L. Morphology and nanosize effects of ceria from different precursors on the activity for NO reduction. *Catal Today* 2011, 175, 48-54.
- Liu W., Feng L., Zhang C., Yang H., Guo J., Liu X., Zhang X., Yang Y. A facile hydrothermal synthesis of 3D flowerlike CeO<sub>2</sub> via a cerium oxalate precursor. *J Mater Chem A* 2013, 1, 6942-6948.
- Liyong H.E., Yumin S.U., Lanhong J., Shikao S.H.I. Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review. *J Rare Earth* 2015, 33, 791-799.
- Look J.L., Bogush G.H., Zukoski C.F. Colloidal Interactions during the Precipitation of Uniform Submicrometre Particles. *Faraday Discuss Chem Soc* 1990, 90, 345-357.
- Look J.L., Zukoski C.F. Alkoxide-Derived Titania Particles: Use of Electrolytes to Control Size and Agglomeration Levels. *J Amer Ceram Soc* 1992, 75, 1587-1595.
- Look J.L., Zukoski C.F. Colloidal Stability and Titania Precipitate Morphology: Influence of Short-Range Repulsions. *J Amer Ceram Soc* 1995, 78, 21-32.
- Lopez T., Sanchez E., Bosch P., Meas Y., Gomez R. FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of TiO<sub>2</sub> sol-gel. *Mater Chem Phys* 1992, 32, 141-152.
- Lotfi R., Khorrami S.A. Calcination temperature and molar ratio effects of nanosized CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized within reverse micelles of surfactant/cyclohexane/water microemulsion. *J Ceram Process Res* 2016, 17, 942-946.
- Lu B., Li Z., Kawamoto K. Synthesis of mesoporous ceria without template. *Mater Res Bull* 2013, 48, 2504-2510.
- Lützenkirchen J., Preočanin T., Kovačević D., Tomišić V., Lövgren L., Kallay N. Potentiometric titrations as a tool for surface charge determination. *Croat Chem Acta* 2012, 85, 391-417.
- Lynch C.T., Mazdiyasi K.S., Smith J.S., Crawford W.J. Infrared Spectra of Transition Metal Alkoxides. *Anal Chem* 1964, 36, 2332-2337.
- Mahshid S., Ghamsari M.S., Askari M., Afshar N., Lahuti S. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *Semicond Phys Quantum Electron Optoelectron* 2006, 9, 65-68.
- Malik M.A., Wani M.Y., Hashim M.A. Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. *Arabian J Chem* 2012, 5, 397-417.
- Maniglia R., Reed K.J., Texter J. Reactive CeO<sub>2</sub> nanofluids for UV protective films. *J Colloid Interface Sci* 2017, 506, 346-354.

- Marani D., Moraes L.P.R., Gualandris F., Sanna S., De Florio D.Z., Esposito V., Fonseca F.C. Nucleation front instability in two-dimensional (2D) nanosheet gadolinium-doped cerium oxide (CGO) formation. *Cryst Eng Comm* 2018, 20, 1405-1410.
- Marco L.D., Manca M., Giannuzzi R., Malara F., Melcarne G., Ciccarella G., Zama I., Cingolani R., Gigli G. Novel Preparation Method of TiO<sub>2</sub>-Nanorod-Based Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells with Improved Light-Harvesting Efficiency. *J Phys Chem C* 2010, 114, 4228-4236.
- Marszewski M., Jaroniec M. Toward tunable adsorption properties, structure, and crystallinity of titania obtained by block copolymer and scaffold-assisted templating. *Langmuir* 2013, 29, 12549-12559.
- Masson S., Holliman P., Kalaji M., Kluson P. The production of nanoparticulate ceria using reverse micelle sol-gel techniques. *J Mater Chem* 2009, 19, 3517-3522.
- Matějová L., Cajthaml T., Matěj Z., Benada O., Klusůň P., Šolcová O. Super/subcritical fluid extractions for preparation of the crystalline titania. *J Supercrit Fluids* 2010, 52, 215-221.
- Matějová L., Kočí K., Reli M., Čapek L., Hospodková A., Peikertová P., Matěj Z., Obalová L., Wach A., Kuśtrowski P., Kotarba A. Preparation, characterization and photocatalytic properties of cerium doped TiO<sub>2</sub>: on the effect of Ce loading on the photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Appl Catal B* 2014, 152-153, 172-183.
- Matějová L., Matěj Z., Fajgar R., Cajthaml T., Šolcová O. TiO<sub>2</sub> powders synthesized by pressurized fluid extraction and supercritical drying: effect of water and methanol on structural properties and purity. *Mater Res Bull* 2012, 47, 3573-3579.
- Matějová L., Šihor M., Brunátová T., Ambrožová N., Reli M., Čapek L., Obalová L., Kočí K. Microstructure-performance study of cerium-doped TiO<sub>2</sub> prepared by using pressurized fluids in photocatalytic mitigation of N<sub>2</sub>O. *Res Chem Intermed* 2015, 41, 9217-9231.
- Matějová L., Valeš V., Fajgar R., Matěj Z., Holý V., Šolcová O. Reverse micelles directed synthesis of TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxides and investigation of their crystal structure and morphology. *J Solid State Chem* 2013, 198, 485-495.
- Matějová<sup>b</sup> L., Brunátová T., Daniš S. TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> prepared by using pressurized and supercritical fluids: effect of processing parameters and cerium amount on (micro)structural and morphological properties. *Res Chem Intermed* 2015, 41, 9243-9257.
- Miller F.A., Wilkins C.H. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Anal Chem* 1952, 24, 1253-1294.
- Miller J.T., Irish D.E. Infrared and Raman spectra of the cerium (IV) ion – nitrate ion – water system. *Can J Chem* 1967, 45, 147-155.
- Mishra P.K., Saxena A., Rawat A.S., Dixit P.K., Kumar R., Rai P.K. Surfactant-Free One-Pot Synthesis of Low-Density Cerium Oxide Nanoparticles for Adsorptive Removal of Arsenic Species. *Environ Prog Sustain Energy* 2018, 37, 221-231.
- Mori Y., Okastu Y., Tsujimoto Y. Titanium dioxide nanoparticles produced in water-in-oil emulsion. *J Nanopart Res* 2001, 3, 219-225.
- Mukherjee S.T., Bedekar V., Patra A., Sastry P.U., Tyagi A.K. Study of agglomeration behavior of combustion-synthesized nano-crystalline ceria using new fuels. *J Alloys Compd* 2008, 466, 493-497.
- Nabih N., Schiller R., Lieberwirth I., Kockrick E., Frind R., Kaskel S., Weiss C.K., Landfester K. Mesoporous CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by an inverse miniemulsion technique and their catalytic properties in methane oxidation. *Nanotechnology* 2011, 22, 135606: 1-11.
- Nagpal V.J., Davis R.M., Riffle J.S. In situ steric stabilization of titanium dioxide particles synthesised by a sol-gel process. *Colloids Surf* 1994, 87, 25-31.
- Nagy K., Dékány I. Preparation of nanosize cerium oxide particles in W/O microemulsions. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2009, 345, 31-40.
- Natile M.M., Galenda A., Glisenti A. Effect of the Preparation Procedure on the Surface Properties of Nanosized Ceria Powders. *Surf Sci Spectra* 2008, 14, 8-18.
- Niederberger M., Bartl M.H., Stucky G.D. Benzyl Alcohol and Titanium Tetrachlorides - A Versatile Reaction System for the Nonaqueous and Low-Temperature Preparation of Crystalline and Luminescent Titania Nanoparticles. *Chem Mater* 2002, 14, 4364-4370.
- Niederberger M., Garnweitner G., Ba J., Polleux J., Pinna N. Nonaqueous synthesis, assembly and formation mechanisms of metal oxide nanocrystals. *Int J Nanotechnol* 2007, 4, 263-281.
- Noh J., Yi M., Hwang S., Im K.M., Yu T., Kim J. A facile synthesis of rutile-rich titanium oxide

- nanoparticles using reverse micelle method and their photocatalytic applications. *J Ind Eng Chem* 2016, 33, 369-373.
- Nursam N.M., Tan J.Z.Y., Wang X., Li W., Xia F., Caruso R.A. Mesoporous Nitrogen-Modified Titania with Enhanced Dye Adsorption Capacity and Visible Light Photocatalytic Activity. *ChemistrySelect* 2016, 1, 4868-4878.
- Ocean Optics, DH-2000 Deuterium-Halogen Light Source, Installation and Operation Manual, USA 2017.
- Oh M.H., Nho J.S., Cho S.B., Lee J.S., Singh R.K. Novel method to control the size of well-crystalline ceria particles by hydrothermal method. *Mater Chem Phys* 2010, 124, 134-139.
- Ohya T., Nakayama A., Shibata Y., Ban T., Ohya Y., Takahashi Y. Preparation and characterization of titania thin films from aqueous solutions. *J Sol-Gel Sci Technol* 2003, 26, 799-802.
- Óvári L., Calderon S.K., Lykhach Y., Libuda J., Erdöhelyi A., Papp C., Kiss J., Steinrück H.P. Near ambient pressure XPS investigation of the interaction of ethanol with Co/CeO<sub>2</sub> (111). *J Catal* 2013, 307, 132-139.
- Ozkazanc E., Zor S., Ozkazanc H., Guney H.Y., Abaci U. Synthesis, characterization and dielectric behavior of (ES)-form polyaniline/cerium(III)-nitrate-hexahydrate composites. *Mater Chem Phys* 2012, 133, 356-362.
- Pal N., Bhaumik A. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic - inorganic hybrid and purely organic solids. *Adv Colloid Interface Sci* 2013, 189, 21-41.
- Pal N., Paul M., Bera A., Basak D., Bhaumik A. Synthesis, characterization and enhanced photoconductivity from a mesoporous titania on dye doping. *Anal Chim Acta* 2010, 674, 96-101.
- Papoutsis D., Lianos P., Yianoulis P., Koutsoukos P. Sol-gel derived TiO<sub>2</sub> microemulsion gels and coatings. *Langmuir* 1994, 10, 1684-1689.
- Park J., Joo J., Kwon S.G., Jang Y., Hyeon T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angew Chem Int Ed* 2007, 46, 4630-4660.
- Parra R., Góes M.S., Castro M.S., Longo E., Bueno P.R., Varela J.A. Reaction Pathway to the Synthesis of Anatase via the Chemical Modification of Titanium Isopropoxide with Acetic Acid. *Chem Mater* 2008, 20, 143-150.
- Patil N.N., Shukla S.R. Elucidation of degradation mechanism of reactive blue 171 dye by ceric ammonium nitrate. *Environ Prog Sustain Energy* 2016, 35, 1254-1264.
- Patra S., Andriamiadamanana C., Tulodziecki M., Davoisne C., Taberna P.L., Sauvage F. Low-temperature electrodeposition approach leading to robust mesoscopic anatase TiO<sub>2</sub> films. *Sci Rep* 2016, 6, 1-7.
- Paul B.K., Moulik S.P. Uses and applications of microemulsions. *Curr Sci* 2001, 80, 990-1001.
- Pinjari D.V., Pandit A.B. Room temperature synthesis of crystalline CeO<sub>2</sub> nanopowder: advantage of sonochemical method over conventional method. *Ultrason Sonochem* 2011, 18, 1118-1123.
- Pinna N., Niederberger M. Surfactant-Free Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanostructures. *Angew Chem Int Ed* 2008, 47, 5292-5304.
- Polezhaeva O.S., Yaroshinskaya N.V., Ivanov V.K. Formation mechanism of nanocrystalline ceria in aqueous solutions of cerium(III) nitrate and hexamethylenetetramine. *Inorg Mater* 2008, 44, 51-57.
- Pournajaf R., Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Jafari M. Reverse microemulsion synthesis of CeO<sub>2</sub> nanopowder using polyoxyethylene(23)lauryl ether as a surfactant. *Ceram Int* 2014, 40, 8687-8692.
- Prasad K., Pinjari D.V., Pandit A.B., Mhaske S.T. Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol-gel technique. *Ultrason Sonochem* 2010, 17, 409-415.
- Prodromou M. *Προσρόφηση βαρέων και ραδιοτοξικών μετάλλων σε ακατέργαστα και χημικά τροποποιημένα παραπροϊόντα βιομάζας*. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου 2015.
- Pucci A., Pinna N. Non-aqueous Sol-Gel Routes to Metal Oxide Nanocrystals under Solvothermal Conditions: Review and Case Study on Doped Group IV Metal Oxides. *Z Naturforsch B* 2010, 65, 1015-1023.
- Qian Y. Solvothermal synthesis of nanocrystalline III-V semiconductors. *Adv Mater* 1999, 11, 1101-1102.
- Rahul R., Jha U., Sen G., Mishra S. A novel polymeric flocculant based on polyacrylamide grafted inulin: Aqueous microwave assisted synthesis. *Carbohydr Polym* 2014, 99, 11-21.

- Rajalakshmi K., Jeyalakshmi V., Krishnamurthy K.R., Viswanathan B. Photocatalytic reduction of carbon dioxide by water on titania: Role of photophysical and structural properties. *Indian J Chem Sect A* 2012, 51, 411-419.
- Rani S., Roy S.C., Paulose M., Varghese O.K., Mor G.K., Kim S., Yoriya S., LaTempa T.J., Grimes C.A. Synthesis and applications of electrochemically self-assembled titania nanotube arrays. *Phys Chem Chem Phys* 2010, 12, 2780-2800.
- Rebellato J., Natile M.M., Glisenti A. Influence of the synthesis procedure on the properties and reactivity of nanostructured ceria powders. *Appl Catal A* 2008, 339, 108-120.
- Reed B.E., Matsumoto M.R. Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions. *Sep Sci Technol* 1993, 28, 2179-2195.
- Reli M., Ambrožová N., Šihor M., Matějová L., Čapek L., Obalová L., Matěj Z., Kotarba A., Kočí K. Novel cerium doped titania catalysts for photocatalytic decomposition of ammonia. *Appl Catal B* 2015, 178, 108-116.
- Ribot F., Toledano P., Sanchez C. Hydrolysis-condensation process of  $\beta$ -diketonates-modified cerium(IV) isopropoxide. *Chem Mater* 1991, 3, 759-764.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Llewellyn P., Maurin G. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press 2014.
- Sajfírtová M., Cerhová M., Dřínek V., Daniš S., Matějová L. Preparation of nanocrystalline titania thin films by using pure and water-modified supercritical carbon dioxide. *J Supercrit Fluids* 2016, 117, 289-296.
- Sangsefidi F.S., Nejadi M., Verdi J., Salavati-Niasari M. Green synthesis and characterization of cerium oxide nanostructures in the presence carbohydrate sugars as a capping agent and investigation of their cytotoxicity on the mesenchymal stem cell. *J Clean Prod* 2017, 156, 741-749.
- Savva I., Kalogirou A.S., Achilleos M., Vasile E., Koutentis P.A., Krasia-Christoforou T. Evaluation of PVP/Au nanocomposite fibers as heterogeneous catalysts in indole synthesis. *Molecules* 2016, 21, 1218-1230.
- Scanning Electron Microscope, Vega 3 SEM, Instructions for use Manual, Tescan, Brno, Czech Republic 2011.
- Scardi P., Leoni M., Müller M., Di Maggio R. In situ size-strain analysis of nanocrystalline ceria growth. *Mater Sci Eng A* 2010, 528, 77-82.
- Schubert K.V., Strey R., Kline S.R., Kaler E.W. Small angle neutron scattering near Lifshitz lines: Transition from weakly structured mixtures to microemulsions. *J Chem Phys* 1994, 101, 5343-5355.
- Sen A., Stecher H.A., Rheingold A.L. Synthesis, structure, and reactivity of homoleptic cerium(IV) and cerium(III) alkoxides. *Inorg Chem* 1992, 31, 473-479.
- Shi L., Li C., Chen A., Zhu Y., Fang D. Morphology and structure of nanosized TiO<sub>2</sub> particles synthesized by gas-phase reaction. *Mater Chem Phys* 2000, 66, 51-57.
- Shi S., Ke X., Ouyang C., Zhang H., Ding H., Tang Y., Zhou W., Li P., Lei M., Tang W. First-principles investigation of the bonding, optical and lattice dynamical properties of CeO<sub>2</sub>. *J Power Sources* 2009, 194, 830-834.
- Shu J., Wu K., Shao L., Lin X., Li P., Shui M., Wang D., Long N., Ren Y. Nano/micro structure ammonium cerium nitrate tetrahydrate/carbon nanotube as high performance lithium storage material. *J Power Sources* 2015, 275, 458-467.
- Simonsen M.E., Søgaard E.G. Sol-gel reactions of titanium alkoxides and water: influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products. *J Sol-Gel Sci Technol* 2010, 53, 485-497.
- Sing K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2001, 187-188, 3-9.
- Sing K.S., Everett D., Haul R.A., Moscou L., Pierotti R., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting Physisorption Data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl Chem* 1985, 57, 603-619.
- Singh K., Kumar R., Chowdhury A. Synergistic effects of ultrasonication and ethanol washing in controlling the stoichiometry, phase-purity and morphology of rare-earth doped ceria nanoparticles. *Ultrason Sonochem* 2017, 36, 182-190.



- Singh V., Karakoti A., Kumar A., Saha A., Basu S., Seal S. Precursor dependent microstructure evolution and nonstoichiometry in nanostructured cerium oxide coatings using the solution precursor plasma spray technique. *J Am Ceram Soc* 2010, 93, 3700-3708.
- Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons, London 2004.
- Šolcová O., Matějová L., Klusoň P., Matěj Z., Strýhal Z., Pavlík J., Cajthaml T. Preparation and Characterization of Thin Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Layers. *In Sol-Gel Methods for Materials Processing*. Springer Netherlands 2008, 441-446.
- Šolcová O., Matějová L., Topka P., Musilová Z., Schneider P. Comparison of textural information from argon (87 K) and nitrogen (77 K) physisorption. *J Porous Mater* 2011, 18, 557-565.
- Song K.C., Pratsinis S.E. Synthesis of bimodally porous titania powders by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide. *J Mater Res* 2000, 15, 2322-2329.
- Soren S., Bessoi M., Parhi P. A rapid microwave initiated polyol synthesis of cerium oxide nanoparticle using different cerium precursors. *Ceram Int* 2015, 41, 8114-8118.
- Sparks D.L. Toxic metals in the environment: the role of surfaces. *Elements* 2005, 1, 193-197.
- Špendlíková I., Němec M., Steier P., Keçeli G. Sorption of uranium on freshly prepared hydrous titanium oxide and its utilization in determination of <sup>236</sup>U using accelerator mass spectrometry. *J Radioanal Nucl Chem* 2017, 311, 447-453.
- Sreeremya T.S., Krishnan A., Mohamed A.P., Hareesh U.S., Ghosh S. Synthesis and characterization of cerium oxide based nanofluids: An efficient coolant in heat transport applications. *Chem Eng J* 2014, 255, 282-289.
- Sreeremya T.S., Thulasi K.M., Krishnan A., Ghosh S. A novel aqueous route to fabricate ultrasmall monodisperse lipophilic cerium oxide nanoparticles. *Ind Eng Chem Res* 2012, 51, 318-326.
- Stathatos E., Lianos P., Monte F.D., Levy D., Tsiourvas D. Formation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Reverse Micelles and Their Deposition as Thin Films on Glass Substrates. *Langmuir* 1997, 13, 4295-4300.
- Steed J.W., Atwood J.L. *Supramolecular Chemistry*. Wiley (2<sup>nd</sup> edition), United Kingdom 2009.
- Strydom C.A., van Vuuren C.P.J. The thermal decomposition of cerium(III) nitrate. *J Therm Anal* 1987, 32, 157-160.
- Sui X., Chu Y., Xing S., Yu M., Liu C. Self-organization of spherical PANI/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in reverse micelles. *Colloid Surface A* 2004, 251, 103-107.
- Sujana M.G., Chattopadhyay K.K., Anand S. Characterization and optical properties of nano-ceria synthesized by surfactant-mediated precipitation technique in mixed solvent system. *Appl Surf Sci* 2008, 254, 7405-7409.
- Sun C., Li H., Chen L. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy Environ Sci* 2012, 5, 8475-8505.
- Supakanapitak S., Boonamnuayvitaya V., Jarudilokkul S. Synthesis of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> particles by different emulsion methods. *Mater Charact* 2012, 67, 83-92.
- Suprabha T., Roy H.G., Thomas J., Kumar K.P., Mathew S. Microwave-assisted synthesis of titania nanocubes, nanospheres and nanorods for photocatalytic dye degradation. *Nanoscale Res Lett* 2009, 4, 144-152.
- Suresh R., Ponnuswamy V., Mariappan R. Effect of annealing temperature on the microstructural, optical and electrical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by chemical precipitation method. *Appl Surf Sci* 2013, 273, 457-464.
- Suresh R., Ponnuswamy V., Mariappan R. Effect of solvent and substrate temperature on morphology of cerium oxide thin films by simple nebuliser spray pyrolysis technique. *Mater Technol Adv Perform Mater* 2015, 30, 12-22.
- Suzuki J., Komatsuzawa H., Sugai M., Ohta K., Kozai K., Nagasaka N., Suginaka H. Effects of various types of Triton X on the susceptibilities of methicillin-resistant staphylococci to oxacillin. *FEMS Microbiol Lett* 1997, 153, 327-331.
- Swapna M.V., Haridas K.R. Sonochemical Synthesis and Morphological Study of Nanocrystalline Rutile TiO<sub>2</sub>. *The Chemist* 2015, 88, 1-6.
- Szekeres M., Tombácz E. Surface charge characterization of metal oxides by potentiometric acid-base titration, revisited theory and experiment. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2012, 414, 302-313.

- Tan X., Fang M., Wang X. Sorption speciation of lanthanides/actinides on minerals by TRLFS, EXAFS and DFT studies: a review. *Molecules* 2010, 15, 8431-8468.
- Tanev P.T., Pinnavaia T.J. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves. *Science* 1995, 267, 865-867.
- Teschner D., Woosch A., Röder T., Matusek K., Paál Z. Ceria as a new support of noble metal catalysts for hydrocarbon reactions: chemisorption and catalytic studies. *Solid State Ionics* 2001, 141-142, 709-713.
- Theocharis C.R. The Measurement of Mesoporosity. *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids*. Kluwer Academic Publishers 1993, 400, 3-18.
- Theocharis C.R., Attipa C., Hapeshi E., Tillirou A., Kokkinofa R. Study of the Crystallization of Nanoporous Mixed Metal Oxide Phases. *Adsorpt Sci Technol* 2008, 26, 643-650.
- Thermal Advantage Universal Analysis Operator's Manual, TA Instruments, New Castle, DE, USA 2002.
- Thermogravimetric Analyzer Instruction Manual, TGA-50, Shimadzu Corporation, Testing & Weighing Equipment Division, Kyoto Japan 1989.
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 2015, 87, 1051-1069.
- Tillirou A.A., Theocharis C.R. Synthesis and Characterization of Mesoporous Cerium Oxide Prepared Using an Organic Base and a Templating Agent. *Adsorpt Sci Technol* 2008, 26, 687-692.
- Tsevis A., Spanos N., Koutsoukos P.G., Van der Linde A.J., Lyklema J. Preparation and characterization of anatase powders. *J Chem Soc Faraday Trans* 1998, 94, 295-300.
- Tsunekawa S., Wang J.T., Kawazoe Y., Kasuya A. Blueshifts in the ultraviolet absorption spectra of cerium oxide nanocrystallites. *J Appl Phys* 2003, 94, 3654-3656.
- Tykva R., Din K.S., Pavel C.C., Cecal A., Popa K. Contribution to the external surface of a titanium-rich sand (Abou-Khashaba, Egypt) in the uranium uptake processes. *J Radioanal Nucl Chem* 2009, 279, 811-816.
- Uekawa N., Endo N., Ishii K., Kojima T., Kakegawa K. Characterization of Titanium Oxide Nanoparticles Obtained by Hydrolysis Reaction of Ethylene Glycol Solution of Alkoxide. *J Nanotechnol* 2012, 2012, 1-8.
- Ushakov N.M., Yurkov G.Y., Gorobinskii L.V., Popkov O.V., Kosobudskii I.D. Nanocomposites based on the cerium oxide nanoparticles and polyethylene matrix: Syntheses and properties. *Acta Mater* 2008, 56, 2336-2343.
- Usman M.R., Noviyanti A.R., Eddy D.R. Photocatalytic Degradation of Diazinon Using Titanium Oxide Synthesized by Alkaline Solvent. *Indones J Chem* 2017, 17, 22-29.
- UV-2401PC, UV-Vis Recording Spectrophotometer Manual, Shimadzu 2013.
- Vaartstra B.A., Huffman J.C., Gradeff P.S., Hubert-Pfalzgraf L.G., Daran J.C., Parraud S., Yunlu K., Caulton K.G. Alcohol adducts of alkoxides: intramolecular hydrogen bonding as a general structural feature. *Inorg Chem* 1990, 29, 3126-3131.
- Vajedi F.S., Dehghani H. Synthesis of titanium dioxide nanostructures by solvothermal method and their application in preparation of nanocomposite based on graphene. *J Mater Sci* 2016, 51, 1845-1854.
- Veliscek-Carolan J., Jolliffe K.A., Hanley T.L. Selective sorption of actinides by titania nanoparticles covalently functionalized with simple organic ligands. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013, 5, 11984-11994.
- Verma R., Samdarshi S.K., Bojja S., Paul S., Choudhury B. A novel thermophotocatalyst of mixed-phase cerium oxide (CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) homocomposite nanostructure: Role of interface and oxygen vacancies. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2015, 141, 414-422.
- Vijayakumar T., Joe I.H., Nair C.P.R., Jayakumar V.S. Non-bonded interactions and its contribution to the NLO activity of Glycine Sodium Nitrate – A vibrational approach. *J Mol Struct* 2008, 877, 20-35.
- Vivero-Escoto J.L., Chiang Y.D., Wu K.C.W., Yamauchi Y. Recent progress in mesoporous titania materials: adjusting morphology for innovative applications. *Sci Technol Adv Mater* 2012, 13, 1-9.
- Vorkapic D., Matsoukas T. Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides. *J Amer Ceram Soc* 1998, 81, 2815-2820.

- Walton R.I. Solvothermal synthesis of cerium oxides. *Prog Cryst Growth Charact Mater* 2011, 57, 93-108.
- Wang A.Q., Golden T.D. Electrochemical Formation of Cerium Oxide/Layered Silicate Nanocomposite Films. *J Nanotechnol* 2016, 2016, 1-7.
- Wang G., Mu Q., Chen T., Wang Y. Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by a facile method at room temperature. *J Alloys Compd* 2010, 493, 202-207.
- Wang W.N., Lenggono I.W., Terashi Y., Kim T.O., Okuyama K. One-step synthesis of titanium oxide nanoparticles by spray pyrolysis of organic precursors. *Mater Sci Eng B* 2005, 123, 194-202.
- West A.R. *Basic Solid State Chemistry*. Wiley, India 1988.
- Womack M.D., Kendall D.A., MacDonald R.C. Detergent effects on enzyme activity and solubilization of lipid bilayer membranes. *Biochim Biophys Acta Biomembr* 1983, 733, 210-215.
- Wu X., Jiang Q.Z., Ma Z.F., Fu M., Shanguan W.F. Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation. *Solid State Commun* 2005, 136, 513-517.
- Wu Z., Li M., Howe J., Meyer III H.M., Overbury S.H. Probing defect sites on CeO<sub>2</sub> nanocrystals with well-defined surface planes by Raman spectroscopy and O<sub>2</sub> adsorption. *Langmuir* 2010, 26, 16595-16606.
- Xiao H., Ai Z., Zhang L. Nonaqueous sol-gel synthesized hierarchical CeO<sub>2</sub> nanocrystal microspheres as novel adsorbents for wastewater treatment. *J Phys Chem C* 2009, 113, 16625-16630.
- XRD-6000 Shimadzu X-Ray Diffractometer Instruction Manual Standard Software, Shimadzu Corporation, Research & Development Department Analytical Measuring Instruments Division, Hadano, Kanagawa, Japan 2015.
- XWin-NMR, Software Manual, Bruker Analytik GmbH, Billerica, MA, USA 1997.
- Yadav L.S.R., Lingaraju K., Prasad B.D., Kavitha C., Banuprakash G., Nagaraju G. Synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles: Photocatalytic and antibacterial activities. *Eur Phys J Plus* 2017, 132, 239-248.
- Yan B., Zhu H. Controlled synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles using novel amphiphilic cerium complex precursors. *J Nanopart Res* 2008, 10, 1279-1285.
- Yang K., Zhu J., Zhu J., Huang S., Zhu X., Ma G. Sonochemical synthesis and microstructure investigation of rod-like nanocrystalline rutile titania. *Mater Lett* 2003, 57, 4639-4642.
- Yin L., Wang Y., Pang G., Koltypin Y., Gedanken A. Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles - effect of additives and quantum size effect. *J Colloid Interface Sci* 2002, 246, 78-84.
- Yin S., Fujishiro Y., Wu J., Aki M., Sato T. Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. *J Mater Process Technol* 2003, 137, 45-48.
- Yin S., Zhang Q., Saito F., Sato T. Preparation of Visible Light-Activated Titania Photocatalyst by Mechanochemical Method. *Chem Lett* 2003, 32, 358-359.
- Youping C., Hongqi S., Wanqin J., Nanping X. Effect of preparation conditions on visible photocatalytic activity of titania synthesized by solution combustion method. *Chin J Chem Eng* 2007, 15, 178-183.
- Yu J., Liu S., Ju H. Glucose sensor for flow injection analysis of serum glucose based on immobilization of glucose oxidase in titania sol-gel membrane. *Biosens Bioelectron* 2003, 19, 401-409.
- Yu J., Zhang L., Cheng B., Su Y. Hydrothermal preparation and photocatalytic activity of hierarchically sponge-like macro-/mesoporous titania. *J Phys Chem C* 2007, 111, 10582-10589.
- Yu J.G., Su Y.R., Cheng B. Template-free fabrication and enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro-/mesoporous titania. *Adv Funct Mater* 2007, 17, 1984-1990.
- Yuan Q., Duan H.H., Li L.L., Sun L.D., Zhang Y.W., Yan C.H. Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials. *J Colloid Interface Sci* 2009, 335, 151-167.
- Yucel S., Ozdemir Z.O., Kesgin C., Terzioglu P., Unlu S., Erdogan Y., Pusat K. Swelling Behavior and Cytotoxicity of Maleic Acid Grafted Chitosan. *World Acad Sci Eng Technol* 2013, 7, 232-235.
- Zagaynov I.V., Kutsev S.V. Formation of mesoporous nanocrystalline ceria from cerium nitrate, acetate or acetylacetonate. *Appl Nanosci* 2014, 4, 339-345.
- Zaki M.I., Sheppard N. An infrared spectroscopic study of the adsorption and mechanism of surface reactions of 2-propanol on ceria. *J Catal* 1983, 80, 114-122.
- Zhang C., Meng F., Wang L., Zhang M., Ding Z. Morphology-selective synthesis method of gear-like CeO<sub>2</sub> microstructures and their optical properties. *Mater Lett* 2014, 130, 202-205.



- Zhang H., Li P., Hui N., Liang J., Ding Y., Liu T. The microstructure and methane catalytic combustion of ceria composite materials modified with tourmaline particles. *J Alloys Compd* 2017, 712, 567-572.
- Zhang J., Ju X., Wu Z.Y., Liu T., Hu T.D., Xie Y.N., Zhang Z.L. Structural characteristics of cerium oxide nanocrystals prepared by the microemulsion method. *Chem Mater* 2001, 13, 4192-4197.
- Zhao G., Utsumi S., Kozuka H., Yoko T. Photoelectrochemical properties of sol-gel-derived anatase and rutile TiO<sub>2</sub> films. *J Mater Sci* 1998, 33, 3655-3659.
- Zhou X.D., Huebner W., Anderson H.U. Processing of nanometer-scale CeO<sub>2</sub> particles. *Chem Mater* 2003, 15, 378-382.
- Zhou X.D., Huebner W., Anderson H.U. Room-temperature homogeneous nucleation synthesis and thermal stability of nanometer single crystal CeO<sub>2</sub>. *Appl Phys Lett* 2002, 80, 3814-3816.
- Zhu D., Schelly Z.A. Investigation of the Microenvironment in Triton X-100 Reverse Micelles in Cyclohexane, Using Methyl Orange as a Probe. *Langmuir* 1992, 8, 48-50.
- Zielinska-Jurek A., Reszczyńska J., Grabowska E., Zaleska A. Nanoparticles preparation using microemulsion systems. In: Najjar R, editor. *Microemulsions - An Introduction to Properties and Applications*. Rijeka: InTech 2012, 229-250.
- Zubieta C.E., Soltero - Martínez J.F.A., Luengo C.V., Schulz P.C. Preparation, characterization and photoactivity of TiO<sub>2</sub> obtained by a reverse microemulsion route. *Powder Technol* 2011, 212, 410-417.